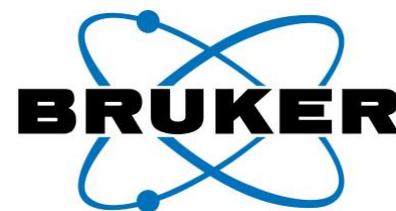


Réunion annuelle du Groupe Français d'Etude des Composés d'Insertion

14 -17 mars 2022
Le Lazaret, Sète
France

The background of the lower half of the page features a collage of overlapping circles in various shades of blue and grey. A central, semi-transparent dark grey circle contains the text "Livre des Résumés" in white. Behind this circle is a photograph of a white sailboat docked at a pier, with a body of water and a hilly coastline in the background.

Livre
des
Résumés



COMITÉS SCIENTIFIQUES ET D'ORGANISATION	7
BUREAU DU GFECI2022	7
PROGRAMME	9
LISTE DES POSTERS	17
RESUMES DES COMMUNICATIONS ORALES	19
RESUMES DES POSTERS	89
LISTE DES PARTICIPANTS	137

Nicolas Louvain, Université de Montpellier, ICGM, France

Laure Monconduit, Université de Montpellier, ICGM, France

Lorenzo Stievano, Université de Montpellier, ICGM, France

Pierre-Emmanuel Lippens, Université de Montpellier, ICGM, France

Romain Berthelot, Université de Montpellier, ICGM, France

Laurent Aldon, Université de Montpellier, ICGM, France

Moulay Sougrati, Université de Montpellier, ICGM, France

Bernard Fraisse, Université de Montpellier, ICGM, France

Julien Fullenwarth, Université de Montpellier, ICGM, France

Mélissa Clarac, Université de Montpellier, ICGM, France

Oumaima Hatim, Université de Montpellier, ICGM, France

Armando Avila, Université de Montpellier, ICGM, France

Phuong Nam Le Pham, Université de Montpellier, ICGM, France

Claire Hérold, Université de Lorraine, IJL, France (Présidente)

Nicolas Dupré, Université de Nantes, IMN, France (Vice-Président)

Marie Guignard, Université de Bordeaux, ICMCB, (Trésorière)

Nicolas Louvain, Université de Montpellier, ICGM, France (Secrétaire)

Rita Baddour-Hadjean, Université Paris-Est Créteil, ICMPE, France

Guillaume Rogez, Université de Strasbourg, IPCMS, France

Lundi 14 mars 2022

15:00 - 20:00 Accueil des participants

20:00 *Dîner*

08:40 - 09:00 Présentation du GFECI 2022
N. Louvain, Université de Montpellier, ICGM, France

Chair : Dr. Laure Monconduit, ICGM – CNRS, Montpellier, France

09:00 - 09:40 **Présentation invitée** **p19**
Connaitre intimement le matériau développé, pour optimiser ses propriétés à l'électrode positive de batteries Métal-ion
L. Croguennec - Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, France

09:40 - 10:00 **Oral** **P21**
Nouveaux oxydes lamellaires riches en lithium comme matériaux d'électrode positive dans les batteries Li-ion
V. Saibi, ICMCB-CNRS, Bordeaux, France

10:00 - 10:20 **Oral** **P23**
Étude de l'ordre local dans les systèmes Li_xMoO_2 et Na_xMoO_2 par analyse PDF operando au cours de l'intercalation électrochimique d'ions alcalins
M. Guignard, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, Bordeaux, France

10:20 - 10:40 **Oral** **P25**
Operando characterisation of lithiation heterogeneities in Li-ion cathode materials at the particle and electrode scale
Q. Jacquet, CEA - IRIG, Grenoble

10:40 - 11:20 **Pause**

Chair : Dr. Romain Berthelot, ICGM – CNRS, Montpellier, France

11:20 - 11:40 **Oral** **P27**
Bronzes de tungstène AxWO_3 ($A=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) comme matériau d'électrode de systèmes de stockage à haute puissance
O. Crosnier, Polytech Nantes/IMN, Nantes, France

11:40 - 12:00 **Oral** **P29**
Impact of hard carbon properties on the performance of K-ion batteries
L. Larbi, Institut de science de matériaux de Mulhouse, Mulhouse, France

12:00 – 12:20 **Oral** **P31**
Optimisation de la formulation d'électrode afin d'améliorer les performances du graphite dans les batteries K-ion
B. Larhrib, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau, France

12:20 – 12:40 **Oral** **P33**
Combiner chimie et électrochimie pour étudier l'autodécharge des composés $\text{K}_x\text{VPO}_4\text{F}_{1-y}\text{O}_y$ pour batteries K-ion
R. Wernet, CNRS-ICMCB, Bordeaux, France

12:40 - 14:00 **Repas**

Chair: Dr. Guillaume Rogez, ICGM – CNRS, Montpellier, France

14:00 - 14:40 **Présentation invitée** **P35**
Diffusion mechanisms in clays: coupling quasi-elastic neutron scattering and molecular dynamics simulations
V. Marry, Phenix, Paris, France

14:40 - 15:00 **Oral** **P37**
Investigation of the Electrochemical Activation of CO₂ on FeTSP based-hybrids LDH and LSH
A. Tarhini, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, Clermont-Ferrand, France

15:00 – 15:20 **Oral** **P39**
Méthodes de détermination de la constante de temps de diffusion à partir de la mesure de la réponse à un échelon de potentiel
N. Murer, BioLogic SAS, Seyssinet-Pariset, France

15:20 - 15:40 **Oral** **P41**
Les fluorures de fer comme matériaux d'électrodes positives pour batteries au lithium
R. Porhiel, LEPMI, ICCF, Grenoble, France

15:40 - 16:20 **Pause**

Chair: Prof. Virginie Marry, PHENIX, Paris, France

16:20 - 17:00 **Expression des partenaires**

17:00 - 17:20 **Oral** **P43**
Optimisation d'anodes à base de silicium et étude des interfaces électrodes / collecteurs nus et revêtus
C. Meyssonier, IMN, Nantes, France

17:20 - 17:40 **Oral** **P45**
Augmentation de la teneur en Si dans les composites Si/C utilisés comme électrode négative de batteries Li-ion : rêve ou réalité ?
M. Gutierrez, LRCS, Amiens, France

17:40 - 18:00 **Oral** **P47**
Caractérisation operando de la première lithiation de nanoparticules de Silicium par diffusion de neutrons aux petits angles
G. Paradol, CEA – IRIG, SyMMES, Grenoble, France

18:00 - 18:20 **Communications Flash**

18:20 - 20:00 **Session Posters**

20:00 **Dîner**

Chair : Dr. Nicolas Louvain, ICGM – Université de Montpellier, Montpellier, France

- 08:40 - 09:20** **Présentation invitée** **P49**
Cristallochimie des composés de structure NASICON, électrolytes solides et électrodes pour batteries Na-Ion
C. Masquelier, Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides, Amiens, France
- 09:20 - 09:40** **Oral** **P51**
Étude structurale et chimique de composés d'intercalation graphite-baryum
L. Speyer, Institut Jean Lamour, Nancy, France
- 09:40 - 10:00** **Oral** **P53**
Mécanismes de mobilité de l'ion fluor dans les électrolytes solides à base d'étain
B. Mercadier, Laboratoire de réactivité et chimie du solide (LRCS) - Laboratoire de Physicochimie des Electrolytes et Nanosystèmes Interfaciaux (PHENIX), Paris
- 10:00 - 10:20** **Oral** **P55**
Interfacial chemistry of $Li_3V_2(PO_4)_3$ cathode and $Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$ solid electrolyte for solid state battery application
H. Raj, CRISMAT – CNRS, Amiens, France

10:25 - 11:00 **Pause**

Chair : Dr. Sébastien Cahen, Institut Jean Lamour, Amiens, France

- 11:00 - 11:20** **Oral** **P57**
Microsupercapacitors: Fundamentals and applications
T. Brousse, Nantes Université, CNRS, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel – IMN, Nantes, France
- 11:20 - 11:40** **Oral** **P59**
Amélioration de la stabilité électrochimique de la spinelle haut potentiel $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ par un enrobage de surface riche en aluminium
G. Courbaron, ICMCB/Renault, Bordeaux, France
- 11:40 - 12:00** **Oral** **P61**
Analyse de la surface de positives nickel-rich à différentes échelles par approche multi-technique
A. Laurita, Nantes Université, CNRS, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, Nantes, France
- 12:00 - 12:20** **Oral** **P63**
Influence des conditions de synthèse sur l'ordre Mn/Ni de spinelles $LiMn_{2-x}Ni_xO_4$ ($0.38 \leq x \leq 0.50$)
N. Emery, ICMPE, Paris, France

13:40 - 17:00	Excursion/Temps libre	
	Chair: Dr. Laurence Croguennec, ICMCB, Bordeaux, France	
17:00 - 17:40	Présentation invitée <i>TIAMAT: From academic research to proof of concept and commercialization</i> J. Abou-Rjeily , TIAMAT Energy, Amiens, France	P65
17:40 - 18:00	Oral <i>Suivi des mécanismes d'insertion operando : est-ce toujours fiable ?</i> M. Gauthier , CEA Saclay/ NIMBE-LEEL, Paris, France	P67
18:00 - 18:20	Oral <i>Famille $A_3Ti_5NbO_{14}$ avec A=H, Li, Na, K : insertion et échange ionique</i> A. Neveu , CRISMAT, Caen, France	P69
18:20 - 18:40	Oral <i>Synthèse et étude de matériaux d'électrodes positives organiques dépourvues de métaux critiques</i> M. Nicolas , CEA, Grenoble, France	P71
19:00 - 20:00	Assemblée Générale et Remise des prix	
20:00	Dîner festif	

Chair: Prof. Christian Masquelier, LRSC, Amiens, France

- 08:40 - 09:20 **Présentation invitée** **P73**
Intercalation d'alcalins et d'alcalino-terreux dans le graphite : aspects fondamentaux et appliqués.
S. Cahen, Institut Jean Lamour, Nancy, France
- 09:20 - 09:40 **Oral** **P75**
Utilisation des tanins comme précurseurs de carbones durs pour électrodes négatives de batteries sodium-ion
H. Tonnoir, LRCS, Amiens, France
- 09:40 - 10:00 **Oral** **P77**
Hard carbons from bio-sourced precursors: a green alternative for Na-ion battery anodes
A. Beda, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), Mulhouse, France
- 10:00 - 10:20 **Oral** **P79**
Highlighting of strong interactions between electrolyte and carbon black in porous composites electrodes: a broad band dielectric study from 40 Hz to 10 GHz
J.C. Badot, IRCP, Chimie Paris Tech, Université PSL, Paris, France

10:20 - 11:00 **Pause**

Chair: Prof. Lorenzo Stievano, ICGM- Université de Montpellier, Montpellier, France

- 11:00 – 11:20 **Oral** **P81**
Recyclage de batteries Li-ion : réflexion sur la régénération directe des matériaux d'électrode type NMC
M. Bolmont, LRCS, Amiens, France
- 11:20 - 11:40 **Oral** **P83**
Conversion à l'état solide d'oxyde de métaux de transition lithiés en sulfates pour le recyclage des batteries Li-ion
L. Hamitouche, Sorbonne université, Paris, France
- 11:40 - 12:00 **Oral** **P85**
Mécanismes de fluoration d'un oxyde de manganèse MnO
S. de Windt, Université Clermont Auvergne, Clermont-Ferrand, France
- 12:00 - 12:20 **Oral** **P87**
Étude en demi-cellule d'électrode négative en vue d'un nouveau concept de batterie protonique avec électrolyte liquide ionique
J. Monnier, ICMPE, Paris, France
- 12 :20 -12:30 **Mot de conclusion**

12:20 **Repas**

Mardi 15 mars 2022

Nom	Prénom	Titre	Organisation	Poster #	Page #
Aldon	Laurent	<i>Corrélations 2D, analyse statistique de données in situ et operando</i>	ICGM - CNRS, Montpellier, France	1	P89
Avila-Cardenas	Armando	<i>Structure of Laser Pyrolysis and High-energy Ball-Milling SiGe based alloys for LIBs</i>	ICGM - CNRS, Montpellier, France	2	P91
Benincasa	Louise	<i>Nouveaux matériaux d'électrode positive de structure de type post-spinelle pour les batteries au sodium</i>	ICMCB/CNRS, Bordeaux, France	3	P93
Bodart	Jérôme	<i>Le spray drying comme méthode de synthèse versatile des matériaux de cathodes polyanioniques à base de phosphate pour batteries Na-ion et K-ion</i>	GREENMat, Université de Liège, Liège, Belgique	4	P95
Chenevrier	Pascale	<i>Etude operando des mécanismes de lithiation/délithiation dans des électrodes composites nanofils de silicium/graphite en fonction de la nature et morphologie des constituants</i>	CEA, Grenoble, France	5	P97
Clarac	Mélissa	<i>Chromatographie en phase vapeur (GC-MS) pour l'étude d'électrolytes de batteries à ions lithium - un atout pour GANDALF</i>	ICGM-CNRS, Montpellier, France	6	P99
Degors	Marine	<i>Silicium recyclé issu de l'industrie photovoltaïque comme électrode dans les batteries Li-ion</i>	ICGM-CNRS, Montpellier, France	7	P101
Deville	Quentin	<i>Influence de la voie de synthèse sur la structure et les performances électrochimiques d'un matériau de structure de type « rocksalt » désordonnée : $\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$</i>	ICMCB/CNRS, Bordeaux, France	8	P103
Djafer	Sabrina	<i>Amélioration des performances électrochimiques des batteries au lithium métal à travers l'utilisation de mousse de nickel revêtue de MOF à base de zinc</i>	ICGM-CNRS, Montpellier, France	9	P105
Doublet	Célia	<i>Investigating Li-ion batteries negative electrode swelling processes using electrochemical dilatometer</i>	LEPMI, Grenoble, France	10	P107
Fauchier-Magnan	Adrien	<i>Influence of the electrode engineering in solid state batteries</i>	LEPMI, Grenoble, France	11	P109

Goubard	Nicolas	$La_{1-x}Pb_xMnO_{3\pm\delta}$: matériaux pseudocapacitifs magnétorésistifs	Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, Nantes, France	12	P111
Guy	Jean-Baptiste	Influence du procédé de fabrication d'électrodes de batterie sur les caractéristiques d'électrodes et les performances électrochimiques.	CEA LITEN, Grenoble, France	13	P113
Hatim	Oumaima	L'effet de la fluoration de surface sur les matériaux d'électrodes positives pour les batteries Li-ion	ICGM - CNRS, Montpellier, France	14	P115
Magri	Vagner	Pyrolysis of Layered Double Hydroxides Intercalated with Carboxymethylcellulose: implications to the synthesis of carbon-based nanocomposites	Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, Clermont-Ferrand, France	15	P117
Mumba Mpanga	Eunice	Alkali shuffling in honeycomb layered oxides	ICGM - CNRS, Montpellier, France	16	P119
Oney	Gozde	Contrôle de la Morphologie et de l'Ordre dans $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ de Structure Spinelle	ICMCM/CNRS, Bordeaux, France	17	P121
Pechberty	Clément	Protection d'électrode à base d'alliage pour de meilleures batteries au Mg	ICGM - CNRS, Montpellier, France	18	P123
Poiteau	Gilles	Structures à tunnels comme matériaux d'électrodes pour la technologie sodium-ion	ICMCM/CNRS, Bordeaux, France	19	P125
Raspado	Loris	Étude de carbones durs obtenus par pyrolyse sous pression pour batteries sodium-ion	Institut Jean Lamour (CNRS – Université de Lorraine), Nancy, France	20	P127
Rogez	Guillaume	Hydroxydes Simples Lamellaires pour la catalyse de l'électroréduction du CO_2	IPCMS, Strasbourg, France	21	P129
Sagot	Armance	Nouveaux matériaux d'électrode positive pour les batteries K-ions	CRISMAT, Caen, France	22	P131
Singh	Shashwat	Orthorhombic $FeSO_4OH$ hydroxysulfate as a cathode material for Li ion batteries	CRISMAT, Caen, France	23	P133
Taviot-Gueho	Christine	Investigation about iron(III) incorporation into layered double hydroxides: compositional and structural properties of $Mg_2Fe_yAl_{(1-y)}(OH)_6Cl$ and $Zn_2Fe_yAl_{(1-y)}(OH)_6Cl$	Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF), Clermont-Ferrand, France	24	P135

Connaitre intimement le matériau développé pour optimiser ses propriétés à l'électrode positive de batteries Métal-ion

Laurence Croguennec,^{a,b*} Dany Carlier,^{a,b} Jacob Olchowka,^{a,b} François Weill,^{a,b}
Emmanuel Petit,^{a,b} Antonella Iadecola,^b Emmanuelle Suard,^c François Fauth,^d
Jean-Noël Chotard,^{e,b} et Christian Masquelier,^{e,b}

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

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

^c Institut Laue-Langevin, 71 avenue des Martyrs, 38042 Grenoble, France

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

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

* Laurence.Croguennec@icmcb.cnrs.fr

Nous montrerons à travers quelques exemples (LiMO_2 , $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-y}\text{O}_y$, $\text{LiVPO}_4\text{F}_{1-y}\text{O}_y$...) que les propriétés (potentiel redox, réversibilité, rapidité de charge et de décharge etc.) des matériaux d'électrode positives pour batteries peuvent être modulées en jouant notamment sur leur compositions anioniques et cationiques et sur leur structure cristalline. Nous illustrerons comment une approche de chimiste du solide permet de proposer des composés nouveaux, et d'identifier des mécanismes électrochimiques originaux afin de développer des matériaux optimisés pour les batteries.

En effet, les réactions d'intercalation et de désintercalation d'ions alcalins (Li^+ , Na^+ , ...) mises en jeu dans les générateurs électrochimiques ont le plus souvent lieu à des températures modérées, dans des conditions hors équilibre thermodynamique propices à l'obtention de phases métastables. La résolution de l'ensemble des problèmes inhérents au fonctionnement d'une électrode nécessite bien sûr la caractérisation fine du matériau initial qui, bien qu'étant absolument indispensable, ne constitue en fait que la première étape. En effet, lors des réactions d'intercalation / désintercalation, des modifications structurales, électroniques, texturales et de surface, parfois irréversibles, peuvent se produire et altérer les performances du matériau et donc du système électrochimique. L'intime connaissance de tous ces processus est essentielle à la compréhension et à l'optimisation d'un système et requiert notamment de développer des expériences aux grands instruments, *in situ* et/ou *operando*, en diffraction et spectroscopie d'absorption des rayons X et en diffraction des neutrons.

Nouveaux oxydes lamellaires riches en lithium comme matériaux d'électrode positive dans les batteries Li-ion

Valentin Saibi,^{a*} Laurent Castro,^b Claude Delmas,^a Marie Guignard^a

^a Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCM-CNRS), 87 Avenue du Dr. Albert Schweitzer, 33608 Pessac, France

^b Toyota Motor Europe, Zaventem, Belgique

* valentin.saibi@icmcb.cnrs.fr

Les oxydes lamellaires de métaux de transition riches en lithium $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ sont étudiés en tant que matériaux d'électrode positive dans les batteries lithium-ion. Généralement décrits selon un empilement oxygéné de type O3 (Fig.1-c), ils ont d'abord suscité un intérêt certain en raison de leur grande capacité spécifique (supérieure à 300 mAh/g dans le cas de $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$) obtenue par des réactions supplémentaires d'oxydoréduction de l'oxygène¹. Toutefois, leur application pratique est en partie rendue difficile par des chutes continues de capacité et de tension lors du cyclage. Ces inconvénients proviennent principalement de la transformation de la phase O3 vers une configuration de type spinelle par migration irréversible des cations de métaux de transition vers les sites des ions lithium.

Dans ce contexte, diverses solutions ont été élaborées afin de supprimer ces transitions structurales (coating, gradient de concentration, dopage...). Dans notre cas, une approche plus fondamentale par modification intrinsèque de la structure du matériau a donné lieu à de nouveaux oxydes lamellaires riches en lithium et dépourvus de cobalt, dont l'empilement oxygéné est plutôt de type O2 (Fig.1-b). L'étude de ces matériaux montre qu'il est possible d'obtenir de grandes capacités réversibles de l'ordre de 225-250 mA.h/g sans perte importante de capacité ou de tension à l'issue d'une vingtaine de cycles². En effet, la réversibilité de la migration des cations de métaux de transition peut être nettement améliorée dans cette structure grâce au partage simultané de faces et d'arrêtes entre les octaèdres MO_6 et les octaèdres LiO_6 ³. Cependant, ces phases O2 sont métastables et ne peuvent pas être obtenues par synthèse directe. On réalise alors une réaction d'échange ionique à partir d'un oxyde lamellaire au sodium de formule générale $\text{P2-Na}_y[\text{Li},\text{M}]\text{O}_2$ dans lequel les ions sodium occupent des sites interstitiels prismatiques (Fig.1-a).

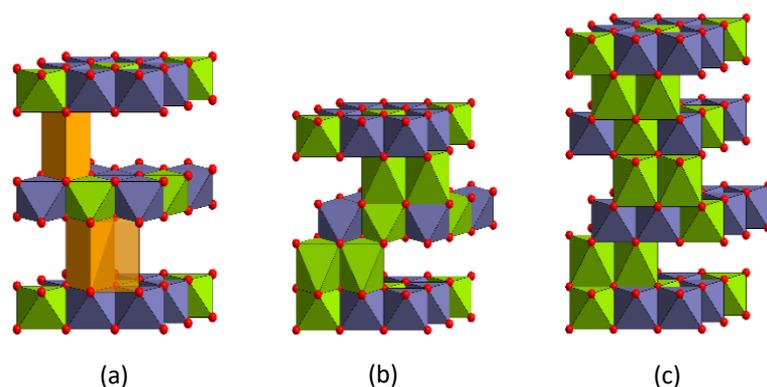


Figure 1 - Structures de type (a) P2, (b) O2 et (c) O3 dans les oxydes lamellaires $\text{A}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$, constitués de prismes NaO_6 (orange), d'octaèdres LiO_6 (vert) et d'octaèdres MO_6 (violet)

Lors de la réaction d'échange ionique, les feuillets $(\text{Li},\text{M})\text{O}_2$ glissent les uns par rapport aux autres pour donner naissance à des sites interstitiels octaédriques que le lithium peut alors occuper⁴. Ces glissements de feuillets $(\text{Li},\text{M})\text{O}_2$ ne sont vraisemblablement pas collaboratifs et donnent lieu à des défauts d'empilement. Afin de mieux comprendre la structure fautée de ces nouveaux oxydes lamellaires au lithium obtenus par échange ionique, des diagrammes de diffraction des rayons X ont été simulés à l'aide du programme FAULTS (Fig.2). Leur comparaison avec le diffractogramme expérimental a montré que le glissement des feuillets $(\text{Li},\text{M})\text{O}_2$ les uns par rapport aux autres est effectivement très peu collaboratif.

Néanmoins, il est apparu que certaines translations conduisant à un environnement particulier pour les ions lithium sont privilégiées.

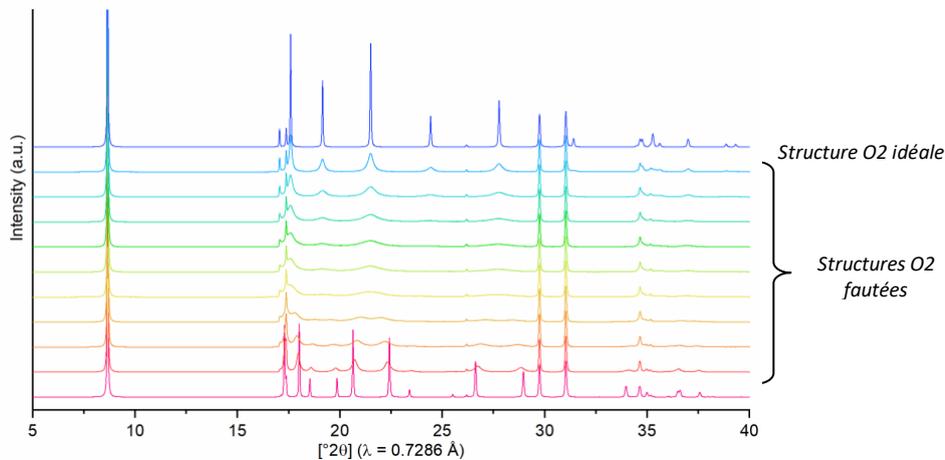


Figure 2 - Ces simulations réalisées sur Faults mettent en évidence l'impact des fautes d'empilement sur l'allure des diagrammes de diffraction des rayons X des oxydes lamellaires de type O₂

Les performances électrochimiques des matériaux O₂-Li_xM_{1-y}O₂ récupérés après échange ionique sont ensuite évaluées face à une électrode négative de lithium métal au cours du cyclage galvanostatique de demi pile-bouton à C/20. Les résultats expérimentaux sont encourageants car la réversibilité d'intercalation des ions lithium est accrue (Fig.3-a), permettant de maintenir des capacités spécifiques élevées (Fig.3-b).

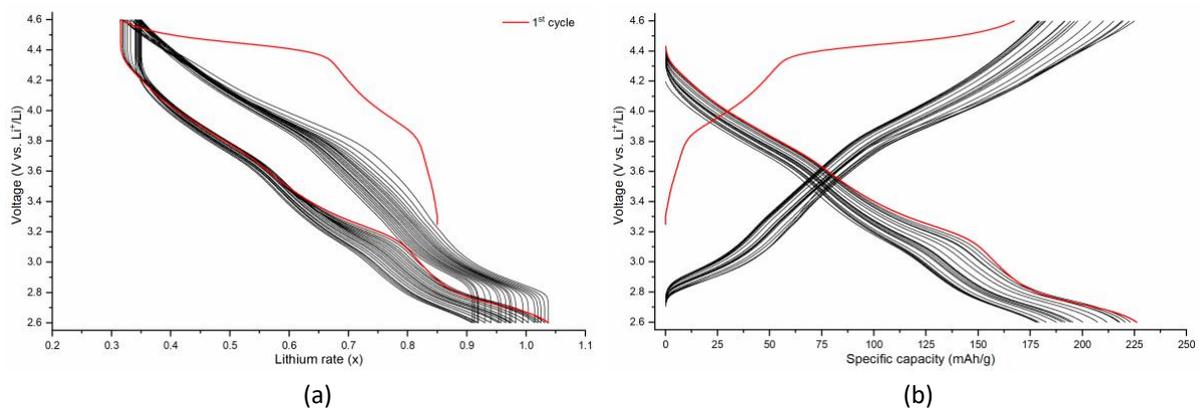


Figure 3 - Les matériaux d'électrode positive de type O₂ présentent une meilleure réversibilité d'intercalation et des capacités spécifiques supérieures à 200 mAh/g entre [2.6V-4.6V] vs. Li⁺/Li

Références

- (1) Koga, H.; Croguennec, L.; Ménétrier, M.; Mannesiez, P.; Weill, F.; Delmas, C. Different Oxygen Redox Participation for Bulk and Surface: A Possible Global Explanation for the Cycling Mechanism of Li_{1.20}Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}O₂. *Journal of Power Sources* **2013**, *236*, 250–258.
- (2) de Boisse, B. M.; Jang, J.; Okubo, M.; Yamada, A. Cobalt-Free O₂-Type Lithium-Rich Layered Oxides. *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165* (16), A3630–A3633.
- (3) Eum, D.; Kim, B.; Kim, S. J.; Park, H.; Wu, J.; Cho, S.-P.; Yoon, G.; Lee, M. H.; Jung, S.-K.; Yang, W.; Seong, W. M.; Ku, K.; Tamwattana, O.; Park, S. K.; Hwang, I.; Kang, K. Voltage Decay and Redox Asymmetry Mitigation by Reversible Cation Migration in Lithium-Rich Layered Oxide Electrodes. *Nat. Mater.* **2020**, *19* (4), 419–427.
- (4) Yabuuchi, N.; Hara, R.; Kajiyama, M.; Kubota, K.; Ishigaki, T.; Hoshikawa, A.; Komaba, S. New O₂/P₂-Type Li-Excess Layered Manganese Oxides as Promising Multi-Functional Electrode Materials for Rechargeable Li/Na Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4* (13), 1301453.

Etude de l'ordre local dans les systèmes Li_xMoO_2 et Na_xMoO_2 par analyse des fonctions de distribution de paires (PDF) *operando* au cours de l'intercalation électrochimique d'ions alcalins

Marie Guignard,^{a*} Matthew R. Suchomei^a

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

* marie.guignard@icmcb.cnrs.fr

La (dés)intercalation électrochimique d'ions alcalins dans une batterie est une technique très performante pour déterminer les diagrammes de phase dans les systèmes lamellaires $\text{MO}_2\text{-AMO}_2$ (où A est un ion alcalin et M est un ion métal de transition 3d ou 4d) en combinant la diffraction des rayons X *in situ* et l'électrochimie. Dans les systèmes $\text{MoO}_2\text{-AMO}_2$ (A = Li ou Na), de nombreuses transitions de phase se produisent lors de la désintercalation des ions alcalins. Nous avons proposé que ces transitions de phase provenaient en partie du réarrangement des atomes de molybdène dans les feuillets $(\text{MoO}_2)_n$ formés d'octaèdres MoO_6 .^{1,2}

Afin de valider cette hypothèse, nous avons réalisé des expériences d'analyse des fonctions de distribution de paires (PDF) *operando* lors du cyclage de batteries utilisant les phases $\text{A}_{2/3}\text{MoO}_2$ comme 2 matériaux d'électrode positive dans des batteries. Ces expériences ont été réalisées sur la ligne de lumière XPDF (I15-1) du synchrotron Diamond. L'analyse PDF issue des données de diffusion des rayons X étant particulièrement sensible aux éléments lourds, elle s'est montrée tout à fait pertinente pour suivre l'évolution des longueurs de liaisons Mo-Mo au cours de l'intercalation et la désintercalation des ions alcalins dans chacun des systèmes Li_xMoO_2 et Na_xMoO_2 .

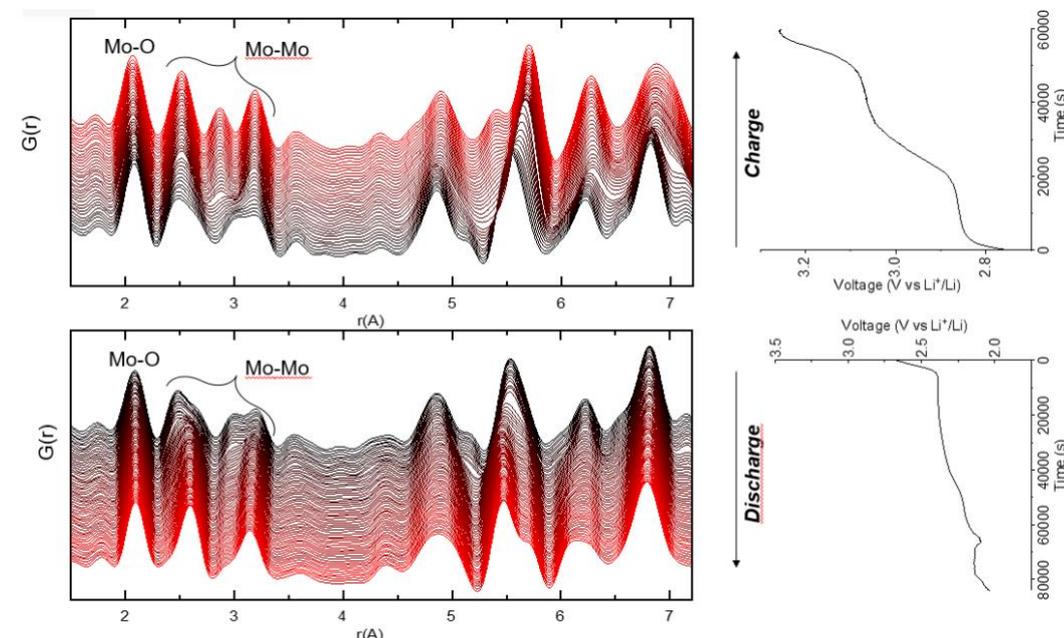


Figure 1 : Fonctions de distribution de paires $G(r)$ enregistrées *operando* au cours de l'intercalation et la désintercalation électrochimique du lithium dans Li_xMoO_2

Les figures 1 et 2 montrent l'évolution des fonctions de distribution de paires $G(r)$ au cours du cyclage des batteries permettant l'intercalation et la désintercalation des ions lithium dans Li_xMoO_2 et des ions sodium dans Na_xMoO_2 , respectivement. L'analyse des $G(r)$ pour des distances interatomiques comprises entre 2.4 Å et 3.3 Å, largement dominées par les distances Mo-Mo, montre clairement que ces distances évoluent continuellement au cours du cyclage. Cela indique que les atomes de molybdène se déplacent légèrement du centre de leur octaèdre MoO_6 pour former des « clusters » de molybdène.

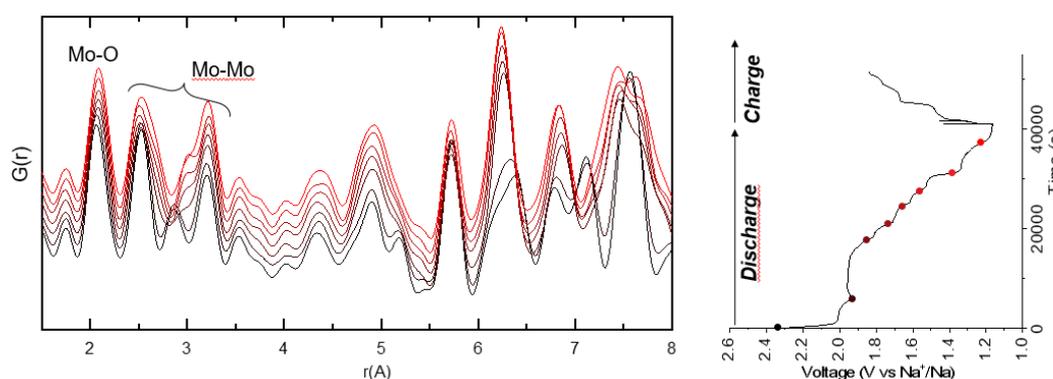


Figure 2 : Fonctions de distribution de paires $G(r)$ enregistrées operando au cours de l'intercalation et la désintercalation électrochimique du sodium dans Na_xMoO_2

Nous avons identifié plusieurs types de « clusters » selon le taux d'alcalins, i.e. selon le degré d'oxydation moyen des ions molybdène. A titre d'exemple, la figure 3 illustre les chaînes en « zig-zag » de molybdène se formant dans $\text{Li}_{0.5}\text{MoO}_2$ et $\text{Na}_{0.5}\text{MoO}_2$ (Figure 3(a)) et les clusters de type « diamant » stabilisant la structure du composé NaMoO_2 (Figure 3 (b)).

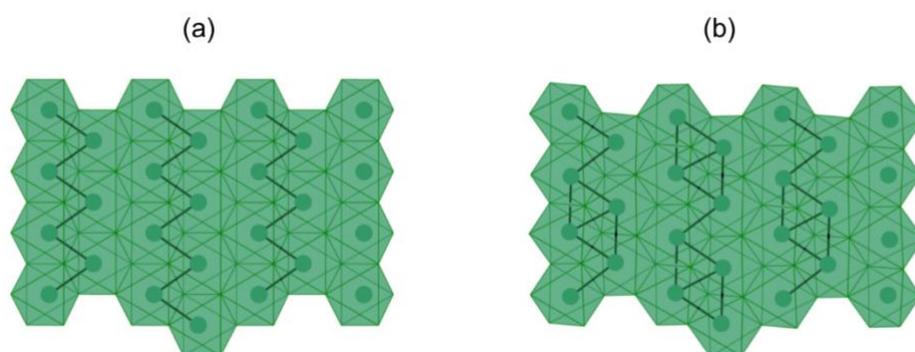


Figure 3 : projection d'un feuillet $(\text{MoO}_2)_n$ formé d'octaèdres MoO_6 connectés les uns aux autres par arête commune. Seuls les atomes de molybdène sont visibles. Les traits noirs représentent les liaisons Mo-Mo courtes (inférieures à 2.8 Å) dans (a) $\text{Na}_{0.5}\text{MoO}_2$ et (b) NaMoO_2

Références

1. Vitoux, L., Guignard, M., Suchomel, M. R., Pramudita, J. C., Sharma, N., Delmas, C. The Na_xMoO_2 Phase Diagram ($1/2 \leq x < 1$): An Electrochemical Devil's Staircase. *Chem. Mater.* **2017**, 29 (4), 7243-7254.
2. Vitoux, L., Guignard, M., Darriet, J., Delmas, C.. *J. Mater. Chem. A* . **2018**, 6 (30), 14651-14662.

Operando characterisation of lithiation heterogeneities in Li-ion cathode materials at the particle and electrode scale

Quentin Jacquet,^{a,b*} Alice J. Merryweather,^{a,c} Christoph Schnedermann,^c Clare P. Grey,^a Akshay Rao,^c Lukas Helfen,^d Marta Mirolo,^e Samuel Tardif,^b Claire Villevieille,^f Sandrine Lyonard^b

^a Yusuf Hamied Department of Chemistry, University of Cambridge, Cambridge, UK.

^b Univ. Grenoble Alpes, CEA, CNRS, IRIG-SyMMES, 38000 Grenoble, France

^c Cavendish Laboratory, University of Cambridge, Cambridge, UK.

^d Institut Laue-Langevin (ILL), BP 156, 71 Avenue des Martyrs, 38042 Grenoble, France

^e European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), CS 40220, 71 Avenue des Martyrs, 38043 Grenoble, France

^f Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000 Grenoble, France

* quentin.jacquet@cea.fr

Mastering fast charging of high energy density Li-ion batteries is key to accelerate market penetration of electric vehicles (EV). This will be achieved by better understanding lithium concentration heterogeneities developing under high current densities, due to limited Li charge transfer rate or diffusion. Operando characterization techniques are needed to examine the fundamental limits to rate performance in working batteries at the particle-scale and electrode-scale.

Particle scale characterisation

Advanced operando synchrotron-based and electron microscopy measurements can probe the length and timescales required to examine individual particles providing chemical and structural information. However, such techniques are costly, time-intensive, can suffer from beam-induced sample degradation, and often require highly specialized cell geometries. Although underused in battery research, optical microscopy techniques can overcome many of these disadvantages. Here we introduce a simple laboratory-based, optical interferometric scattering (iSCAT) microscope to resolve nanoscopic lithium-ion dynamics in battery materials.¹ iSCAT uses elastic scattering of visible light to achieve fast acquisition times and high sensitivity without beam damage (Figure 1a). We study Li_xCoO_2 (LCO, $0 < x < 1$), the archetypal layered cathode material which adopts the rhombohedral $\alpha\text{-NaFeO}_2$ structure. Despite being almost ubiquitous in portable electronics, the dynamics of phase transitions in LCO are not well understood for instance, the reported lithium-ion diffusion coefficients vary over six orders of magnitude and the degree of compositional heterogeneity within single particles is little explored.

Following the cycling of individual Li_xCoO_2 particles within an electrode matrix, the solid solution, biphasic and lithium ordering transitions are clearly resolved and correlated to the ensemble electrochemistry. Mechanistically, we identified a preference for a shrinking core mechanism for delithiation and an intercalation wave mechanism for lithiation during the biphasic transition (Figure 1b). These observations were rationalized in terms of the differences in lithium diffusivity in the two phases, with support from phase field modelling. Single-particle C-rates and phase boundary velocities were extracted to show that individual particles are capable of sustaining much higher C-rates than the overall C-rate of the electrode, highlighting the inherent high-rate capabilities of LCO. Additionally, we observed the real-time formation and destruction of domains in monoclinic $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$.

Electrode scale characterisation

Operando characterisation of Li heterogeneities at the electrode scale requires techniques capable of quantifying lithium concentration with micron size resolution in solid (electrodes) and liquid (electrolytes) phases within minutes². Along that line, we report correlated operando high-resolution neutron imaging (NI) and depth resolved micro-X-ray diffraction ($\mu\text{-XRD}$) on a $\text{LiNiO}_2/\text{graphite}$ full cell using the same operando cell. Neutrons are strongly absorbed by ${}^6\text{Li}$, hence neutron imaging offers the unique opportunity to track Li concentration in both liquid and solid phases with a 5 micron resolution and in minutes at D50/NeXT (ILL). Similar resolution is achieved with $\mu\text{-XRD}$ (ID31-ESRF) having the advantage of monitoring local crystal

structure evolution and hence Li content with a greater accuracy. Using a standardized cell, shown Figure 1c, for both experiments circumvent the well-known issue of limited reproducibility over different cell designs especially at high cycling rate, and hence, allows a direct comparison of the data sets to achieve a better description of Li heterogeneities. In a nutshell, neutron imaging shows substantial Li heterogeneities in the graphite electrode at C/5, C and 5C, but with different characteristics depending on the C-rate. Regarding the LiNiO₂ electrode, much weaker concentration gradients at the limit of neutron imaging resolution can be observed at C or 5C. A more accurate determination of Li concentration in LiNiO₂ using cell parameters determined from μ -XRD is performed. Lithiation gradients at C are found to be generally weak and maximum at the high-voltage H2-H3 biphasic transition.

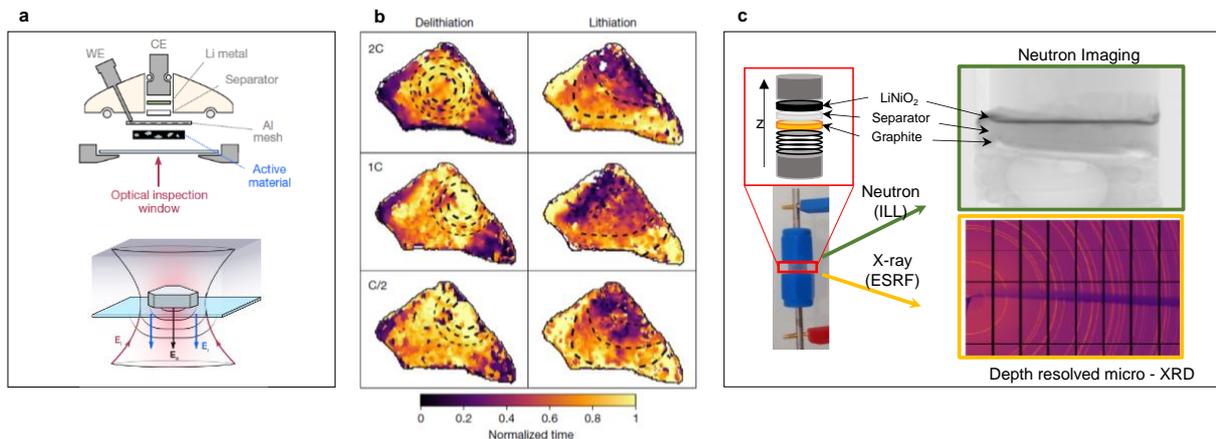


Figure 1 : a) top - Geometry of the optical microscopy half-cell with the laser coming through the optical window, bottom - Schematic diagram of iSCAT signal generation (E_i , E_r , and E_s being the incident, reflected and scattering light). b) Progression of the metal-insulator phase boundary through the active particle during the biphasic transition, for delithiation (left column) and lithiation (right column). The colour scale represents the time at which each pixel experienced the phase boundary, as a fraction of the total duration of the biphasic transition. c) Representation of the correlated NI and μ -XRD experiment with a picture of the standardized cell, a schematic of the cell stack, a typical neutron imaging of the cell and a 2D diffraction pattern of the LNO electrode.

References

- (1) Merryweather, A. J.; Schnedermann, C.; Jacquet, Q.; Grey, C. P.; Rao, A. Operando Optical Tracking of Single-Particle Ion Dynamics in Batteries. *Nature* **2021**, *594* (7864), 522–528. <https://doi.org/10.1038/s41586-021-03584-2>.
- (2) Tardif, S.; Dufour, N.; Colin, J.-F.; Gébel, G.; Burghammer, M.; Johannes, A.; Lyonnard, S.; Chandresris, M. Combining Operando X-Ray Experiments and Modelling to Understand the Heterogeneous Lithiation of Graphite Electrodes. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9* (7), 4281–4290. <https://doi.org/10.1039/D0TA10735B>.

Bronzes de tungstène A_xWO_3 (A=Li, Na, K) comme matériau d'électrode de systèmes de stockage à haute puissance

Julio César Espinosa-Angeles, ^{a,b} Olivier Crosnier, ^{a,b,*} Eric Quarez, ^a Camille Douard ^{a,b} et Thierry Brousse ^{a,b}

^a Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), CNRS – Université de Nantes
44300 Nantes, France

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

* olivier.crosnier@univ-nantes.fr

L'oxyde de tungstène WO_3 est un matériau largement étudié en raison de ses propriétés électrochromes, photochromiques et catalytiques et présente une grande diversité de polymorphes. Parmi eux, on trouve la phase métastable du bronze hexagonal (h- WO_3) qui ne peut pas être obtenue par une simple transformation par traitement thermique [1]. Cette structure possède un cadre rigide de tungstène-oxygène constitué de couches contenant des octaèdres WO_6 qui partagent des sommets, disposés en anneaux à six chaînons. Les couches sont empilées le long de l'axe [001], ce qui donne lieu à des tunnels unidimensionnels susceptibles d'accueillir différents cations alcalins tels que Li^+ , Na^+ et K^+ [2]. La synthèse de ces bronzes de tungstène hexagonaux en présence de métaux alcalins conduit à la formation de composés qui présentent des différences structurales. Celles-ci sont par exemple un agencement différent des atomes occupant les tunnels, la présence ou l'absence de molécules d'eau et la formation d'octaèdres de tungstène réguliers ou déformés. Cette arrangement structural peut alors donner lieu à des propriétés électrochimiques intéressantes lorsque cette phase hexagonale de WO_3 est utilisée comme matériau d'électrode pour les dispositifs de stockage d'énergie [3].

Dans ce travail, des oxydes de tungstène hexagonaux avec la formule générale A_xWO_3 (A= Li, Na, ou K et $0 < x < 0.33$) ont été synthétisés par voie hydrothermale, à 180°C pendant 24h. Les matériaux ont été caractérisés par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage et à transmission, spectroscopie d'absorption X et par mesure de surface spécifique BET. Par exemple, Li_xWO_3 présente une morphologie de type nano-nodule (Figure 1a) où l'on observe la croissance d'anneaux hexagonaux empilés le long de la direction c, (la structure vue de la direction c est montrée dans la Figure 1 b)). Le comportement électrochimique des matériaux synthétisés a été étudié dans différents électrolytes aqueux tels que $LiNO_3$ (5M et 1M), Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , et K_2SO_4 (0.5 M), pour lesquels des capacités spécifiques de $\sim 70 C g^{-1}$, $\sim 49 C g^{-1}$, $\sim 41 C g^{-1}$, $\sim 24 C g^{-1}$ et $\sim 13 C g^{-1}$ ont été obtenues pour Li_xWO_3 lorsqu'il est cyclé à 2 mV.s⁻¹.

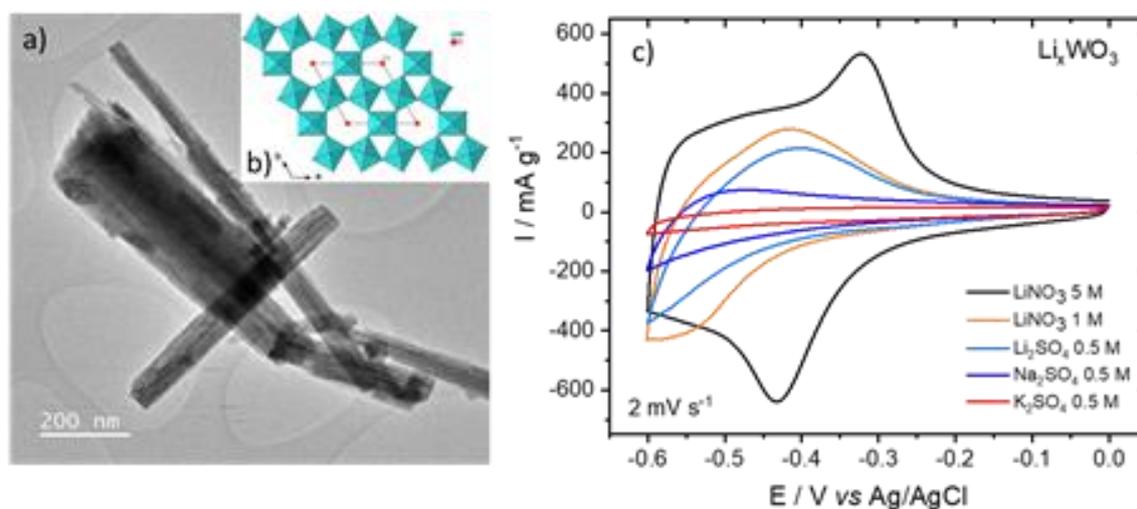


Figure 1 : a) image MET de Li_xWO_3 , b) structure cristallographique montrant les anneaux hexagonaux, et c) voltammogrammes entre -0.6V et 0V par rapport à Ag/AgCl de Li_xWO_3 dans différents électrolytes aqueux obtenus à $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Les voltammogrammes obtenus dans les différents électrolytes sont présentés dans la Figure 1 c). Lors de la présentation, le comportement électrochimique et les mécanismes de stockage de charge de ces bronzes de tungstène seront présentés, à l'aide de techniques de caractérisation avancées telles que la spectroscopie d'absorption des rayons X *operando* (ligne de faisceau Rock du synchrotron Soleil, France).

Références

1. H. Zheng *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, 2175–2196.
2. T. Gao, B. P. Jelle, *J. Phys. Chem. C.* **2013**, 117, 13753–13761.
3. P. A. Shinde, S. C. Jun, *ChemSusChem.* **2020**, 13, 11–3

Hard carbons from bio-sourced precursors: a green alternative for Na-ion battery anodes

Adrian Beda,^{a,b*} Angel Manuel Escamilla-Pérez,^a Loïc Simonin,^c Camélia Matei Ghimbeu,^{a,b,d}

^a Université de Haute-Alsace, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), CNRS,
UMR 7361, F-68100 Mulhouse, France

^b Université de Strasbourg, F-67081 Strasbourg, France

^c Université Grenoble Alpes, CEA, LITEN, DEHT, LM 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble cedex 9, France

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

* adrian.beda@uha.fr

Na-ion batteries present a promising alternative to Li-ion batteries which dominate the energy storage market. A major challenge of this technology lies in the development of anode materials because graphite, the main anode used in Li-ion batteries, intercalates only small amounts of Na. Hard carbons (HCs) on the other hand, are interesting anode candidates, being able to reach specific capacities around 300 mAh·g⁻¹. This is possible due to its disorder complex structure combining graphitic domains and micropores, being recognized as a non-graphitizable carbon². Moreover, they can be synthesized from a large number of bio-sourced precursors (i.e., cellulose, carbohydrates, bio-wastes, plants, etc)³, offering thus the possibility to develop eco-friendly anodes.

In this context, a series of hard carbons were obtained from natural polyphenols, by using different vegetal extracts. More precisely, five natural tannin based-polyphenols (Catechu-C, Chestnut-CH, Myrobalan-M and two Mimosa extracts-MC and MG) were selected to synthesize hard carbons following a single pyrolysis process at 1500°C, under Ar. Their carbon content, morphology, structure and texture were studied by several complementary techniques including EDX, TGA, SEM, HR-TEM, XRD, Raman, N₂/CO₂ adsorption. Finally, HCs electrochemical performance were evaluated versus Na metal, in coin cells.

The precursors lead to a high carbon yield of 35-44%, and the obtained hard carbons have disordered structures (Figure 1a). Presence of some residual inorganic compounds was observed (< 6 wt.%), inherently induced by the parent precursor, leading to different degrees of graphitization. The materials exhibit however a typical hard carbon structure with large interlayer spacing (d_{002} between 3.55 Å and 3.67 Å). N₂ (Figure 1b) and CO₂ physisorption assays revealed the presence of a low volume of meso-, micro- and ultra-micropores and very low specific surface areas (by N₂ < 7 m²·g⁻¹ and by CO₂ < 24 m²·g⁻¹).

The electrochemical performance showed a high initial Coulombic efficiency (~ 85%), which reached 100% after a few cycles. Myrobalan- and Mimosa-based hard carbons exhibited reversible capacities of approximately 304 mAh·g⁻¹ when cycled at C/10 (C=372 mA·g⁻¹), whereas Catechu- and Chestnut-derived hard carbons exhibited reversible capacities of 280 mAh·g⁻¹ (Figure 1c). The slightly lower performance might be related to the presence of impurities, localized graphitic domains and slightly lower d_{002} values.

Besides a higher capacity delivered, the electrochemical behavior of Myrobalan- and Mimosa-based hard carbons is very stable when passing to higher current rates (i.e., 1C), while the capacity decreases for the other two hard carbons (Figure 1d).

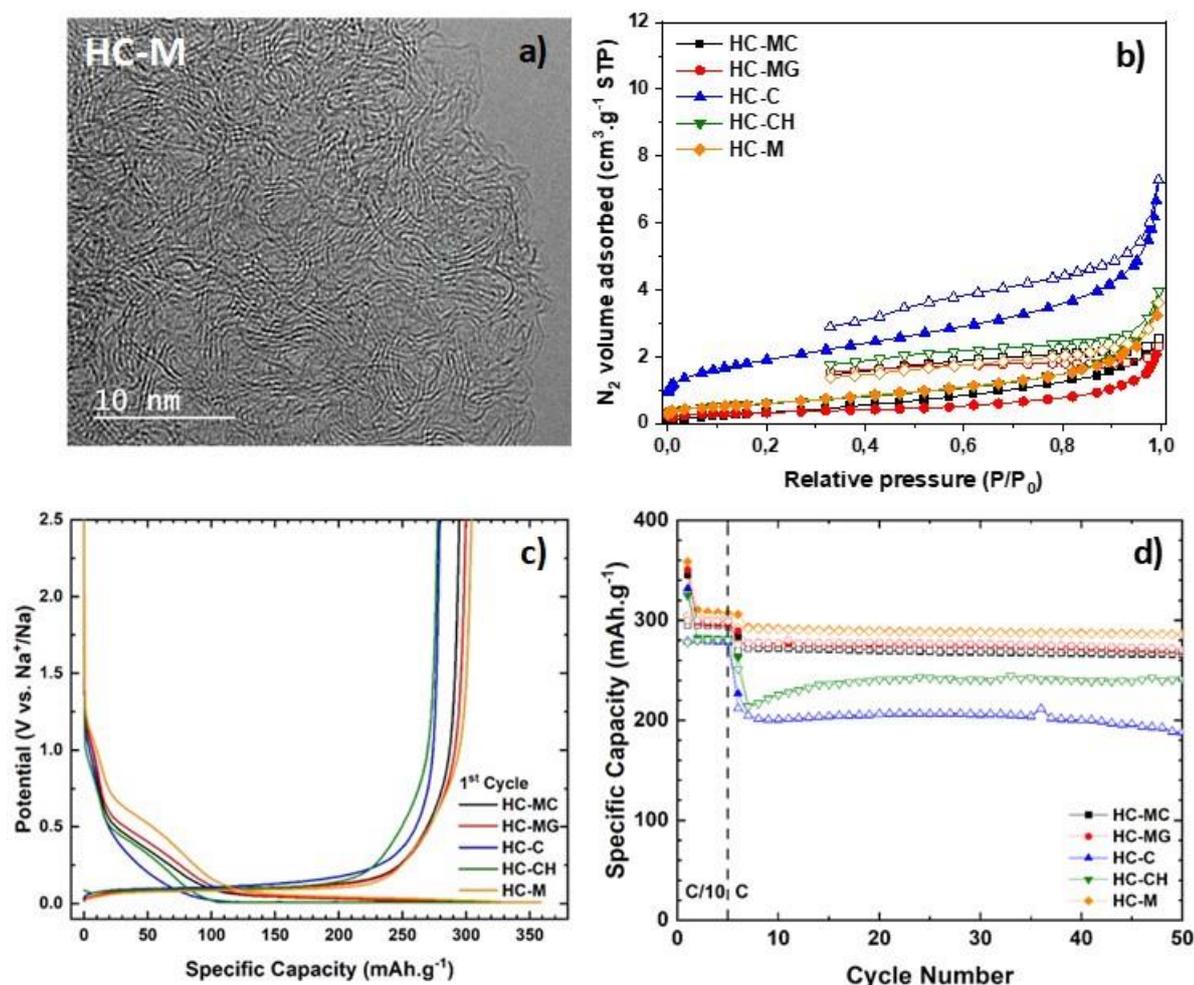


Figure 1: a) HR-TEM image of myrobalan derived HC; b) N_2 adsorption-desorption isotherms of the five HC materials; c) Charge/discharge profiles of the hard carbons at a current density of $37.2 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ (1st cycle); d) Cycling performance of the hard carbons at a current density of $372 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ ($37.2 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ for the first 5 cycles).

Our study revealed that among the five natural polyphenols approached, the best performance was achieved for materials with low impurity levels, a more disordered structures and low specific surface areas (i.e., Myrobalan and Mimosa-derived hard carbons). In addition, the electrochemical behavior of the materials is in accordance with the adsorption-intercalation mechanism for Na^+ storage.

This simple approach provides new possibilities for the use of vegetal extracts with tannins as electrode materials for SIBs, as they provide a reliable, natural, renewable, nontoxic, and low-cost resource for hard carbon production.

The authors are grateful for the financial support from the European Union's Horizon 2020 Program.

References

- (1) Thompson, M.; Xia, Q.; Hu, Z.; Zhao, X. S. A Review on Biomass-Derived Hard Carbon Materials for Sodium-Ion Batteries. *Mater. Adv.* **2021**, *2* (18), 5881–5905. <https://doi.org/10.1039/D1MA00315A>.
- (2) Matei Ghimbeu, C.; Górká, J.; Simone, V.; Simonin, L.; Martinet, S.; Vix-Guterl, C. Insights on the Na^+ Ion Storage Mechanism in Hard Carbon: Discrimination between the Porosity, Surface Functional Groups and Defects. *Nano Energy* **2018**, *44*, 327–335. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.12.013>.
- (3) Górká, J.; Vix-Guterl, C.; Matei Ghimbeu, C. Recent Progress in Design of Biomass-Derived Hard Carbons for Sodium Ion Batteries. *C* **2016**, *2* (4), 24.

Optimisation de la formulation d'électrode afin d'améliorer les performances du graphite dans les batteries K-ion

Badre Larhrib^{a,*}, Laure Monconduit^{b,c}, Hervé Martinez^{a,c}, Lénaïc Madec^{a,c}

^a Université de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, CNRS, IPREM, Pau, France

^b ICGM, Université de Montpellier, CNRS, Montpellier (France)

^c Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie, CNRS FR3459, Amiens, France

* Badre.Larhrib@univ-pau.fr

Les batteries potassium-ion sont considérées comme des systèmes potentiels de stockage d'énergie en raison de la forte abondance du potassium (2,1 % en masse de la croûte terrestre) [1], du faible potentiel standard du couple K^+/K et du faible rayon de Stokes de K^+ (3,6 Å contre 4,8 et 4,6 Å pour Li^+ et Na^+) dans du carbonate de propylène. Ainsi, des batteries K-ion de fortes densités de puissance et d'énergie sont attendues [2]. De plus, comme pour les batteries Li-ion et contrairement aux batteries Na-ion, l'intercalation électrochimique réversible des ions K^+ dans le graphite (Gr) a été démontrée expérimentalement par Komaba et al. [3] en 2015, permettant son utilisation comme matériau anodique dans les batteries K-ion.

Les paramètres des électrodes de graphite qui impactent leurs performances électrochimiques sont la porosité, la quantité de noir de carbone (CB) et la nature du/des liant(s) et leurs quantités. L'objectif de cette étude est donc l'optimisation de la formulation des électrodes de Gr en suivant la démarche présentée dans la figure 1.

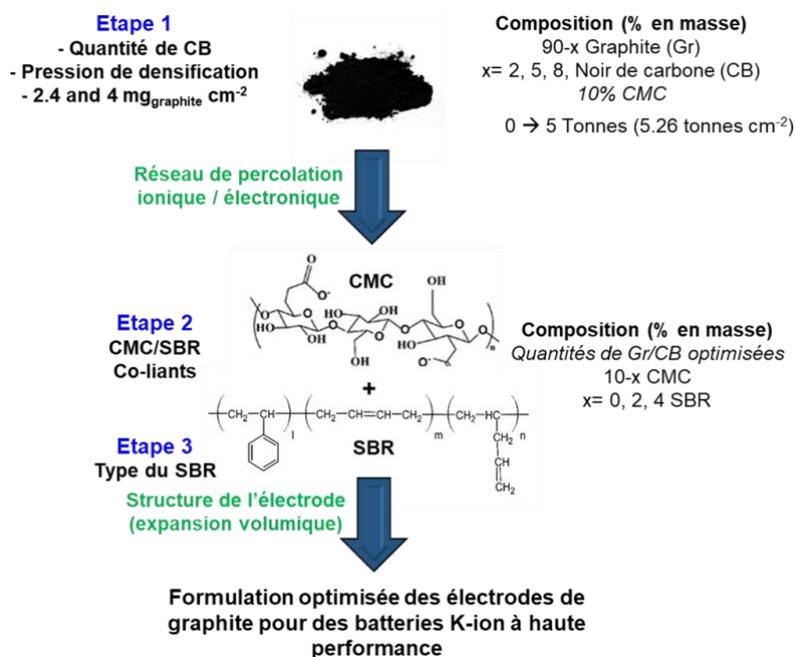


Figure 1 : Représentation schématique de l'approche suivie dans ce travail pour optimiser les électrodes de graphite pour les batteries K-ion.

Dans la première étape, la quantité de carboxyméthylcellulose (CMC) a été maintenue constante (10 % en masse) tandis que les proportions Gr/CB (% en masse) ont varié comme suit : 88/2, 85/5 et 82/8. Pour chaque composition, deux charges (2,4 et 4 mg_{graphite} cm⁻²) ont été préparées avec différentes pressions de calandrage uniaxial (1, 2, 3, 4 et 5 tonnes, soit 1,05, 2,10, 3,18, 4,21 et 5,26 tonnes cm⁻², respectivement) afin d'obtenir des réseaux de percolation ionique(porosité)/électronique optimaux. Dans un deuxième temps, l'effet d'un copolymère de butadiène-styrène- (SBR) comme co-liant de la CMC sur la structure et les propriétés mécaniques de l'électrode a été évalué (Figure 1). Pour ce faire, les valeurs optimales des teneurs de Gr/CB, la charge en graphite et la pression de calandrage ont été sélectionnées et seuls les ratios en

CMC/SBR ont été modifiés : 10/0, 8/2, 6/4 (% en masse). Une troisième étape a consisté à utiliser un SBR (Synthomer) différent avec des proportions en CMC/SBR optimisées précédemment afin d'évaluer son impact et plus précisément la teneur des groupes fonctionnels sur les performances électrochimiques. L'influence des deux SBR sur l'expansion volumique des électrodes (liée au Gr) a également été évaluée après cyclage.

Finalement, la présence d'un liant binaire (CMC/SBR) a permis d'obtenir une grande élasticité, qui permet de contenir l'expansion volumique de l'électrode de graphite, tout en améliorant les performances électrochimiques (rétention de capacité, tenue en puissance, polarisation, et efficacité coulombique). Par exemple, les cellules K/graphite utilisant le meilleur SBR délivrent jusqu'à 256 mAh g⁻¹ à 5C en dépotassiation avec une polarisation inférieure à 0.3 V. Aussi, la rétention de capacité est très bonne (240 mAh g⁻¹ après 55 cycles à des régimes de potassiation-dépotassiation de C/5-1C) grâce à la faible expansion volumique (11% comparée à 24% sans SBR après 35 cycles). Enfin, l'intérêt du SBR comme co-liant des électrodes en graphite sera démontré dans des cellules complètes KVPO₄F_{0.5}O_{0.5}//graphite à densité d'énergie élevée (avec une charge massique élevée des électrodes).

Références

1. Su, D.; McDonagh, A.; Qiao, S.; Wang, G. High-Capacity Aqueous Potassium-Ion Batteries for Large-Scale Energy Storage. *Adv. Mater.* **2017**, *29* (1), 1604007. <https://doi.org/10.1002/adma.201604007>.
2. Hosaka, T.; Kubota, K.; Hameed, A. S.; Komaba, S. Research Development on K-Ion Batteries. *Chem. Rev.* **2020**, *120* (14), 6358–6466. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00463>.
3. Komaba, S.; Hasegawa, T.; Dahbi, M.; Kubota, K. Potassium Intercalation into Graphite to Realize High-Voltage/High-Power Potassium-Ion Batteries and Potassium-Ion Capacitors. *Electrochemistry Communications* **2015**, *60*, 172–175. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2015.09.002>.

Combiner chimie et électrochimie pour étudier l'autodécharge des composés $K_xVPO_4F_{1-y}O_y$ pour batteries K-ion

Romain Wernert,^{a,b,c,*} Antonella Iadecola,^c Laure Monconduit,^{b,c} Dany Carlier,^{a,c} Laurence Croguennec.^{a,b}

^a Université de Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, ICMCB UMR CNRS #5026, Pessac, F-33600, France

^b ICGM, Université de Montpellier, CNRS, ENSCM, 34095 Montpellier, France

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

* romain.wernert@icmcb.cnrs.fr

Parmi les matériaux d'électrodes positives pour batteries K-ion, le composé $KVPO_4F$ se démarque par sa capacité théorique de $131 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ et par son potentiel électrochimique très élevé de $4,3 \text{ V vs K}^+/\text{K}$.^{1,2} Ces propriétés lui confèrent une densité d'énergie massique théorique de $570 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ à l'échelle du matériau, identique à celle du matériau LiFePO_4 largement commercialisé. Cependant, en pratique la capacité réversible est de seulement $105 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, correspondant à la désinsertion de $0,8 \text{ K}^+$ par unité formulaire (Figure 1). Cette limite se traduit par une baisse de $100 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ de la densité d'énergie comparée à la valeur attendue. L'origine du phénomène, qu'elle soit intrinsèque au matériau (changement de phase bloquant les canaux 1D..) ou bien cinétique, n'a pas été élucidée à ce jour.³

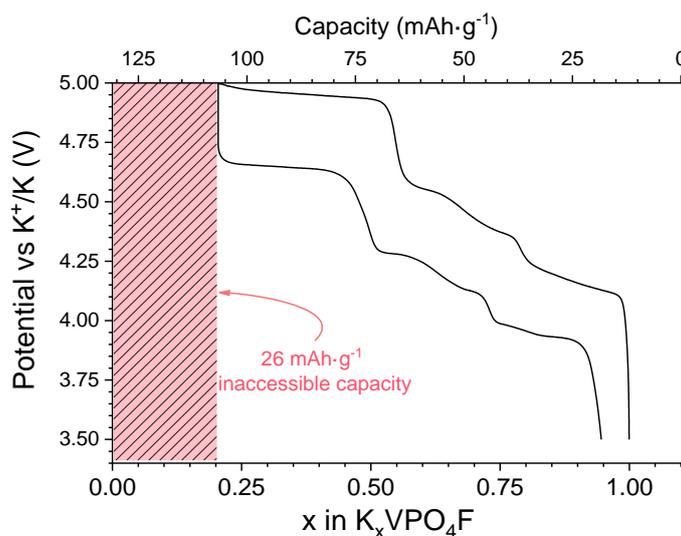


Figure 1 : Courbe de cyclage de $KVPO_4F$ à C/20 vs K métal. La zone rouge correspond à la capacité manquante non accessible électrochimiquement.

Pour répondre à ces interrogations, nous avons en premier lieu synthétisé le composé K_0VPO_4F par désintercalation chimique de $KVPO_4F$. Nous avons montré que la structure cristalline est conservée et qu'il n'y a pas d'impossibilité thermodynamique d'atteindre la composition totalement désintercalée à partir de $KVPO_4F$. Cette nouvelle phase a également été étudiée par spectroscopie d'absorption X au seuil K du vanadium, ainsi que par résonance magnétique nucléaire du ^{31}P qui confirment le degré d'oxydation +4 de la phase K_0VPO_4F .

Dans un second temps, le matériau désintercalé a été exposé par immersion dans un mélange de solvants EC:DEC (1:1)_v d'une part, et dans l'électrolyte (0.8 M KPF_6 dans EC:DEC) d'autre part. Nous montrons que le volume de maille augmente significativement lors du contact avec l'électrolyte (Figure 2). Cela suggère la réinsertion d'ions K^+ simultanément avec la réduction partielle du vanadium, que les spectres XAS sont venus confirmer.

Enfin, nous montrerons quels sont les impacts de cette réactivité sur l'activité électrochimique, nous étendrons l'étude au composé $KVPO_4F_{0.5}O_{0.5}$ et conclurons quant au mécanisme réactionnel. Cette étude démontre également l'intérêt de combiner les méthodes chimiques et électrochimiques d'insertion/désinsertion d'éléments alcalins pour mieux étudier les matériaux de batteries aux frontières de leur domaine de stabilité.

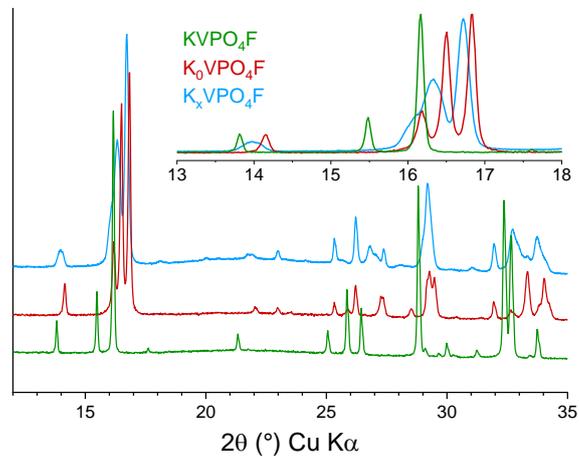


Figure 2 : Diffractogrammes des composés $KVPO_4F$, K_0VPO_4F désintercalé chimiquement, et K_xVPO_4F après contact avec l'électrolyte.

Références

1. Fedotov, S. S.; Khasanova, N. R.; Samarin, A. Sh.; Drozhzhin, O. A.; Batuk, D.; Karakulina, O. M.; Hadermann, J.; Abakumov, A. M.; Antipov, E. V. $AVPO_4F$ (A = Li, K): A 4 V Cathode Material for High-Power Rechargeable Batteries. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (2), 411–415.
2. Kim, H.; Seo, D.-H.; Bianchini, M.; Clément, R. J.; Kim, H.; Kim, J. C.; Tian, Y.; Shi, T.; Yoon, W.-S.; Ceder, G. A New Strategy for High-Voltage Cathodes for K-Ion Batteries: Stoichiometric $KVPO_4F$. *Adv. Energy Mater.* 2018, *8* (26), 1801591.
3. Caracciolo, L.; Madec, L.; Petit, E.; Gabaudan, V.; Carlier, D.; Croguennec, L.; Martinez, H. Electrochemical Redox Processes Involved in Carbon-Coated $KVPO_4F$ for High Voltage K-Ion Batteries Revealed by XPS Analysis. *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167* (13), 130527

Diffusion mechanisms in clays: coupling quasi-elastic neutron scattering and molecular dynamics simulations

Virginie Marry

Phenix, Paris

Les argiles sont des matériaux lamellaires poreux présentant des propriétés d'adsorption et de rétention remarquables, qui en font de bons candidats pour des applications environnementales telles que la dépollution des eaux ou le stockage des déchets (radioactifs, CO₂). La structure poreuse du matériau évoluant en fonction de l'humidité relative et de l'argile considérée, les propriétés de rétention des espèces mobiles sont fortement influencées par le comportement du fluide dans le milieu. Pour mieux comprendre les interactions spécifiques à l'interface argile/eau, on peut étudier le système à l'aide des simulations moléculaires classiques, qui permettent d'obtenir une description détaillée des phénomènes à l'échelle de l'atome, à la condition que les interactions interatomiques (ou champ de force) ne soient correctement décrites. Au cours de mon exposé, je montrerais comment les propriétés dynamiques de l'eau peuvent être obtenues, à la fois par dynamique moléculaire et par diffusion quasiélastique de neutrons, et comment la couplage modélisation/expérience permet à la fois d'interpréter les expériences et de définir la limite de validité des simulations.

Investigation of the Electrochemical Activation of CO₂ on FeTSPP based-hybrids LDH and LSH.

Ali Tarhini^{a*}, Juan Aguirre^c, Mélanie Guyot^b, Cyrille Costentin^b, Sylvie Chardon^b, Guillaume Rogez^c,
Vanessa Prevot^a, Christine Mousty^a

^a Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, Clermont-Ferrand.

^b Département de Chimie Moléculaire, Grenoble.

^c Institut de physique et chimie des matériaux de Strasbourg, Strasbourg

* ali.tarhini@etu.uca.fr

At a time when the global population and its industrial activities are increasing, greenhouse gas emissions into the atmosphere are also increasing. The production of carbon dioxide (CO₂), which is considered harmful to the environment, has motivated the search for sustainable methods to reduce CO₂. Molecular catalysts such as iron (III) tetraphenyl porphyrins (FeTPP) showed an efficient electro-transformation of CO₂ to CO in both organic and aqueous media. This macromolecule involves a metal center with a multivalent oxidation state which plays an essential role in coordinating the CO₂ and/or decreasing the required potential for the conversion into different valuable molecules¹⁻². Therefore, in this study, the possibility of developing a heterogeneous electrocatalytic system to enhance the catalytic durability and efficiency of FeTPP towards the electrochemical reduction of CO₂ was investigated. The intercalation of tetrakis-(4-sulfonato-phenyl)-porphyrin-iron (III) (FeTSPP) in layered double hydroxides (LDH)³ and layered simple hydroxides (LSH)⁴ was then carried out and their electrochemical behavior was compared. In particular electrocatalytic properties of these hybrids materials towards CO₂ reduction was investigated.

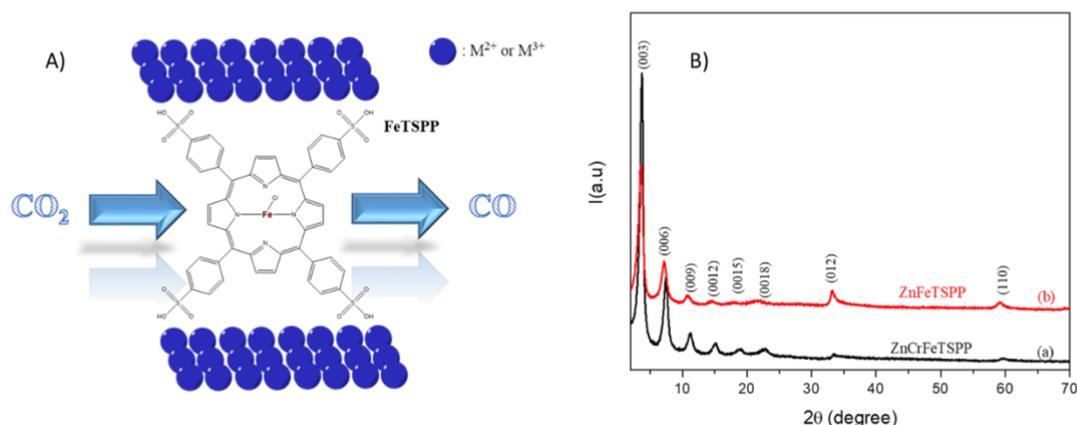


Figure 1: A) Schematic presentation of transformation of CO₂ to CO under the action of the electrochemical activity of FeTSPP B) X-ray diffractograms of ZnCrFeTSPP (black) and ZnFeTSPP (red).

LDHs, are a versatile class of lamellar compounds described by the general formula $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot nH_2O$ where M²⁺ and M³⁺ are divalent and trivalent metals ions, respectively, and Aⁿ⁻ represents an n-valent anion. On the other hand, LSHs differ from LDH in the fact that they are composed of only divalent transition-metal ions. One of the remarkable characteristics of the latter is that the interlayer anionic species is coordinated to the metals of the inorganic layers, in contrast to LDH for which the major driving force behind intercalation of guest molecules in the interlayer spaces is related to electrostatic interactions. These two families of layered materials are characterized by their exchangeable interlayer anion that allows the intercalation of various valuable anionic molecules for different applications.

In the present project, financed by the French Agency ANR (CALHYCO2 - ANR-19-C05-0015), ZnCrFeTSPP LDH and ZnFeTSPP LSH hybrid phases were prepared by the co-precipitation method at a constant pH respectively 6.3 and 7.3. The structural characteristics of the synthesized hybrids were carried out by XRD (Figure 1-B) evidencing an interlayered distance of 23.8 Å and 25.2 Å respectively. These values are in good

agreement with the intercalation of the macrocycle in between the layer. Modified electrodes involving the two hybrid layered phases were prepared by solvent casting on GCE and the electroactivity of the Fe^{III}/Fe^{II} in ZnCrFeTSPP was measured by cyclic voltammetry (CV) in different electrolytes, namely KHCO₃, LiClO₄, NaClO₄, KClO₄, K₂HPO₄/KH₂PO₄ buffer (PBS) and Na₂SO₄ in a potential range between 0.0 and 0.5 V/SCE. The best responses were obtained in PBS (K⁺) and Na₂SO₄ under CO₂ with a reversible signal situated at E_{1/2} = -0.27 mV/SCE with a ΔE_p = 55 mV. The peak intensities (I_{pa} and I_{pc}) varied as a function of v^{1/2} in the 10 -100 mV s⁻¹ range, indicating that the reduction process of FeTSPP, inside the LDH, is under diffusion control.

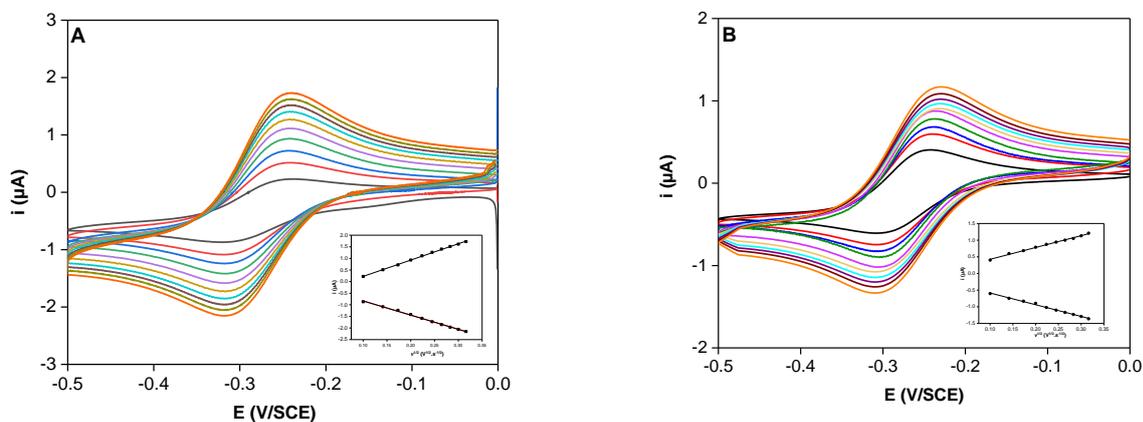


Figure 2: A) Cyclic voltammograms of ZnCrFeTSPP/GCE in A) 0.1 M PBS and B) 0.1 M Na₂SO₄ under CO₂ at pH 4.5 ($10 \leq v \leq 100 \text{ mV s}^{-1}$), C) Inserts show the evolution of I_{pa} and I_{pc} as function of v^{1/2}.

Interestingly, measurements performed on modified carbon papers in presence of CO₂ over a wider potential range, highlighted an increase in the reduction current, while when the potential is more cathodic than -1.4 V/SCE, an even strong increase in the reduction current associated with the appearance of an anodic peak were observed. Based on these results, a preparative scale electrolysis was performed to determine the selectivity and the faradic efficiency of the transformation of CO₂ to CO in different electrolytic media. Preliminary results indicated that electrolysis performed in presence of immobilized the Fe porphyrin do not lead as expected to CO formation but selectively to H₂ production.

References

1. Torbensen, K.; Han, C.; Boudy, B.; von Wolff, N.; Bertail, C.; Braun, W.; Robert, M., Iron Porphyrin Allows Fast and Selective Electrocatalytic Conversion of CO₂ to CO in a Flow Cell. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26* (14), 3034-3038.
2. Manbeck, G. F.; Fujita, E., A review of iron and cobalt porphyrins, phthalocyanines and related complexes for electrochemical and photochemical reduction of carbon dioxide. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2015**, *19* (01-03), 45-64.
3. Taviot-Gueho, C.; Halma, M.; Charradi, K.; Forano, C.; Mousty, C., Structural and electrochemical characterization of metallo-porphyrins intercalated into ZnCr-layered double hydroxides: some evidence of dimer formation. *New J. Chem.* **2011**, *35* (9), 1898-1905.
4. Demel, J.; Kuba, P.; Jirka, I.; Kovar, P.; Pospisil, M.; Lang, K.; Inorganic-Organic Hybrid Materials: Layered Zinc Hydroxide Salts with Intercalated Porphyrin Sensitizers. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 16321–16328.

Méthodes de détermination de la constante de temps de diffusion à partir de la mesure de la réponse à un échelon de potentiel

Nicolas Murer^{a*}, Jean-Paul Diard^a, Bogdan Petrescu^a

^a BioLogic SAS, 4 Rue de Vaucanson 38170 Seyssinet-Pariset

* nicolas.murer@biologic.net

Weppner, Huggins *et al.* ont été les premiers, à notre connaissance, à calculer, dans le cas d'une réaction d'insertion directe, les expressions des réponses temporelles à un échelon de courant ou de potentiel aux temps courts et aux temps longs [1,2].

Les conditions d'utilisation de ces relations dans le cas d'un échelon de potentiel sont les suivantes: une seule interface électrochimique, une insertion directe dans une électrode plane dans laquelle la diffusion de l'espèce insérée est restreinte, une réaction réversible (c'est-à-dire une résistance de transfert de charge faible, notamment par rapport à la résistance de diffusion), pas de chute ohmique, pas de capacité de double couche, pas de coexistence de plusieurs phases.

Ces relations sont les suivantes:

- Aux temps courts ($\ll L^2/D$) aussi appelée relation de Cottrell:

$$I_d(t)_{tc} = (zFA\sqrt{D}\Delta c)/\sqrt{\pi t} \quad (1)$$

- Aux temps longs ($\gg L^2/D$):

$$I_d(t)_{tl} = -2FADL^{-1}\Delta c \exp(-(\pi^2 Dt)/(4L^2)) \quad (2)$$

avec $I_d(t)_{tc}$ le courant de diffusion aux temps courts et $I_d(t)_{tl}$ celui aux temps longs, F la constante de Faraday, A la surface interfaciale, D la constante de diffusion de l'espèce insérée, L l'épaisseur de l'électrode hôte, Δc la variation de concentration de l'espèce insérée due à l'échelon de potentiel ΔE , t le temps.

La constante de temps de diffusion τ_d s'obtient à partir de la pente $|S_{I_{tl}}|$ de la courbe $\log |I(t)|$ vs. t , aux temps longs (Fig. 1a). Si on connaît l'épaisseur du matériau hôte, on peut calculer le coefficient de diffusion de l'espèce insérée [3].

$$\tau_d = \pi^2 / (4 \ln 10 |S_{I_{tl}}|) = L^2 / D \quad (3)$$

Cette méthode ne fonctionne que dans les conditions énoncées plus haut. Dans le cas de systèmes réels, par exemple une supercapacité, dans laquelle la réaction d'insertion directe a lieu mais qui n'est pas idéale et contient une résistance en série, ce calcul n'est valable que si l'échelon de potentiel appliqué est corrigé de la chute ohmique.

Dans le cas de la Fig. 1a, ce n'est pas le cas et la constante de temps calculée selon l'équation 3 ($\tau_d = 40.8$ s) est erronée et très différente de celle ($\tau_d = 22.3$ s) obtenue par fittage des données de Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) avec un circuit électrique équivalent R+M [4].

Dans le cas d'une batterie, qui comprend des résistances de transfert de charge et des capacités de double couche non-négligeables, il faut recourir à des outils numériques plus complexes pour calculer les expressions des réponses temporelles [5].

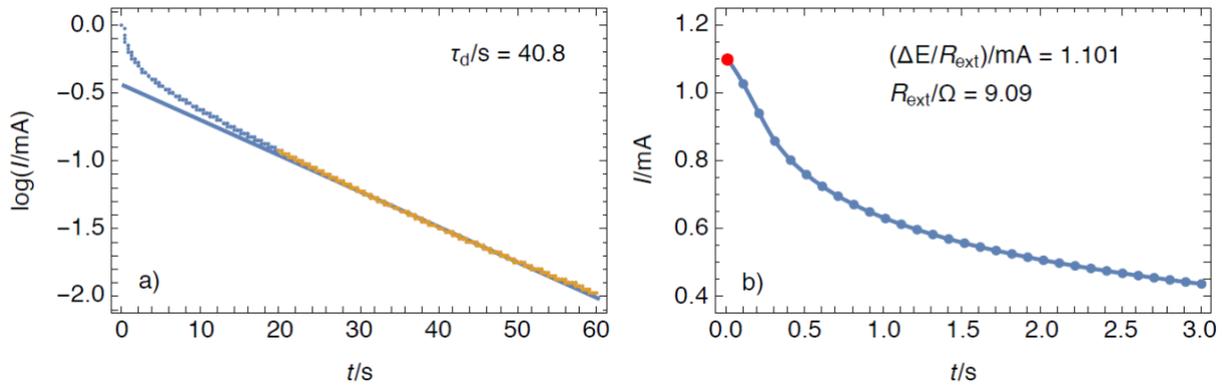


Figure 1 : a) Représentation semi-logarithmique de la réponse temporelle d'une supercapacité à un échelon de potentiel. La pente de la droite aux temps longs permet d'obtenir la valeur de la constante de temps de diffusion τ_d avec l'équation 3. Les points sont acquis toutes les 0.1 s. b) Zoom de la Figure 1a). On voit l'interpolation de la portion de la courbe aux temps courts. L'extrapolation à $t = 0$ donne le point rouge, qui est une estimation de $\Delta E/R_{ext}$ avec $\Delta E = 10$ mV.

Il existe toutefois une méthode, proposée par Montella [6], pour étendre les déterminations ci-dessus en relevant sur la courbe de la réponse aux temps longs, en plus de la pente aux temps longs $|S|_{I_{lt}}$:

- La valeur du courant au premier point de la courbe, ou par exemple la valeur du courant obtenue en extrapolant la courbe interpolée aux temps courts à $t = 0$. Ce courant en mA correspond au rapport estimé $\Delta E/R_{ext}$, où R_{ext} représente la somme des résistances ohmique et de transfert de charge du système considéré (Fig. 1b), pour un échelon ΔE en mV et un temps d'échantillonnage de 0.1 s [3].
- La grandeur $10^{\text{intercept}}$ avec intercept la valeur du courant obtenue en extrapolant à $t = 0$ la droite obtenue aux temps longs dans la représentation semi-logarithmique (Fig. 1a).

Ces deux valeurs permettent de trouver b_1 solution de l'équation suivante :

$$\frac{\tan(b_1)/b_1}{1+(\tan(b_1)/b_1)+b_1^2} = \frac{10^{\text{intercept}}}{2 \times \Delta E/R_{ext}} \quad (4)$$

On peut ensuite déterminer τ_d en remplaçant $|S|_{I_{lt}}$ et b_1 par leurs valeurs dans

$$\tau_d = 10^{b_1^2/|S|_{I_{lt}}} \quad (5)$$

Cette méthode mène, sans avoir à compenser la chute ohmique, dans le cas de la supercapacité de réponse en courant montrée Fig. 1a, à $\tau_d = 22.6$ s, valeur comparable à celle obtenue par SIE [4]. On présentera d'autres exemples d'application de cette méthode ainsi que ses limitations, notamment la difficulté du choix du temps d'échantillonnage.

Références

1. Weppner, W., Huggins, R. A. Determination of the kinetic parameters of mixed-conducting electrodes and application to the system Li_3Sb . *J. Electrochem. Soc.* **1977**, *124* (10), 1569-1578.
2. Wen, C. J., Boukamp, B. A., Huggins, R. A., Weppner, W. Thermodynamic and Mass Transport Properties of "LiAl". *J. Electrochem. Soc.* **1979**, *126* (12), 2258-2266.
3. Montella, C., Discussion of the potential step method for the determination of the diffusion coefficients of guest species in host materials Part I. Influence of charge transfer kinetics and ohmic potential drop *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *518*, 61-83.
4. Bio-Logic Application Note 70. https://www.biologic.net/wp-content/uploads/2021/06/an70_eis_gitt_pitt_4.pdf (accessed 2022-02-04).
5. Montella, C., Michel, R., Diard, J.-P., Numerical inversion of Laplace transforms: A useful tool for evaluation of chemical diffusion coefficients in ion-insertion electrodes investigated by PITT. *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *608*, 37-46.
6. Montella, C., *Communication personnelle*.

Les fluorures de fer comme matériaux d'électrodes positives pour batteries au lithium

Régis Porhiel,^{a,b,*} Cristina Iojoiu,^a Katia Guérin,^b Fannie Alloin,^a

^a Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000 Grenoble, France

^b Univ. Clermont Auvergne, ICCF, 63000, Clermont-Ferrand, France

* regis.porhiel@grenoble-inp.fr

Les batteries au lithium sont aujourd'hui devenues incontournables dans nos objets du quotidien et leurs usages ne vont cesser de croître notamment avec le développement des véhicules électriques. Cependant les matériaux d'électrodes couramment utilisés dans ces batteries contiennent des métaux dont la disponibilité est réduite (*e.g.* Co, Ni). Parmi les alternatives à ces matériaux, les fluorures de fer sont d'excellents candidats en raison de la grande disponibilité du fer ainsi que leurs fortes capacités massiques (713 mAh/g pour FeF₃ et 475 mAh/g pour FeF₂).¹ Ces matériaux conduisent à une réduction totale et réversible en Fe⁰ + LiF. Le cas du FeF₃ est particulier car son mécanisme réactionnel implique deux étapes successives: une première réduction de Fe³⁺ à Fe²⁺ par intercalation d'un ion Li⁺ dans la matrice trigonale du FeF₃, suivie d'une réduction de Fe²⁺ à Fe⁰ par conversion en Fe⁰ + 3LiF.

Le mécanisme d'intercalation sur un e⁻ restitue une capacité théorique de 237mAh/g avec un plateau autour de 3V, ce qui rend le FeF₃ un matériau compétitif vis-à-vis des matériaux couramment utilisés (*e.g.* LFP, NCA, ...).

Le mécanisme réactionnel de FeF₃, en particulier sur la transition de Fe³⁺ à Fe²⁺, est aujourd'hui encore sujet à débat dans la littérature. Deux principales voies de réductions ont été décrites dans la littérature : Badway et al.² en 2003 ont proposés un mécanisme d'intercalation d'un ion Li⁺ vers une structure tri rutile en LiFeF₃ tandis que Doe et al.³ en 2008 ont prédit un système en deux étapes : une première insertion vers Li_{0,5}FeF₃, suivie d'une conversion vers une structure tétragonale FeF₂. Le passage par une structure tétragonale FeF₂ ne permet plus la réversibilité sur un Li⁺ de FeF₃, ainsi il est primordial de comprendre quel mécanisme est dominant et quelles conditions peuvent favoriser la réversibilité de FeF₃ sur sa structure trigonale.

Dans cette étude nous nous intéressons à la réversibilité du mécanisme d'intercalation du FeF₃ en fonction de plusieurs facteurs tels que la composition de l'électrolyte, la densité de courant ou la température de fonctionnement. Nous avons observé (Fig 1) que la température de fonctionnement avait un fort impact sur la réversibilité électrochimique du mécanisme d'intercalation: au-delà de 60°C la capacité restituée diminue progressivement tandis qu'en deçà la capacité restituée est stable après le premier cycle.

Par caractérisation physicochimique ex-situ d'électrodes après une première réduction sur le mécanisme d'insertion (Fig2), nous avons observé par DRX que la phase de fluorure de fer obtenue est très dépendante de la température: à température ambiante on obtient une phase trigonale correspondant à du LiFeF₃, comme nous avons pu l'observer également par XAS operando.⁴ Tandis qu'à haute température la phase obtenue par DRX est du FeF₂ tétragonal. Cela semble indiquer que les deux mécanismes réactionnels prédits par la littérature: de Badway et de Doe, existent tous les deux et que la température de fonctionnement électrochimique est un facteur déterminant du chemin réactionnel privilégié.

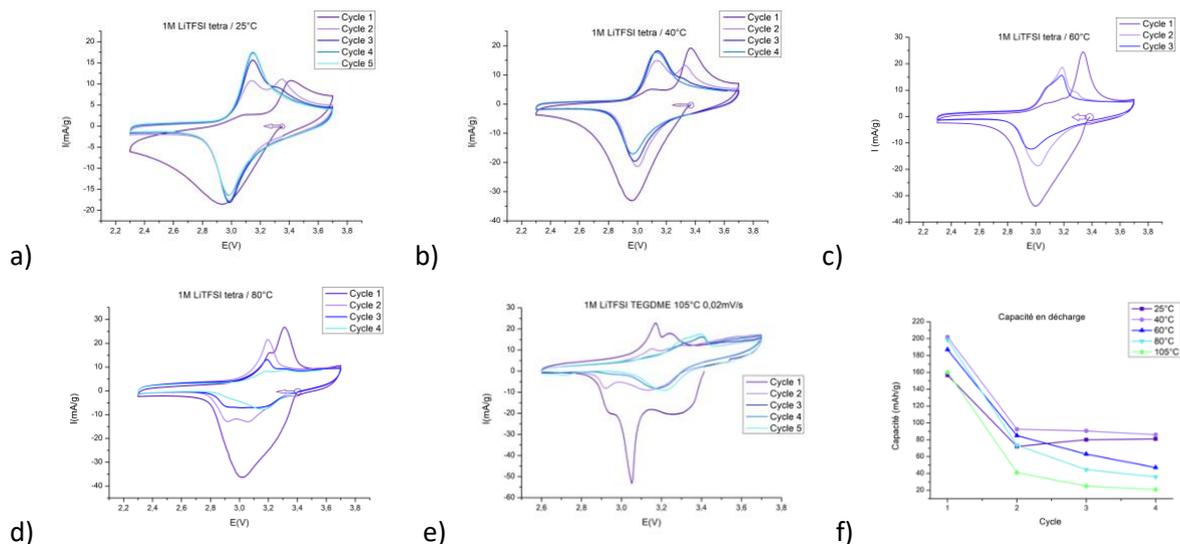


Figure 1: (a à e) voltampérogrammes à 0,02mV/s pour les températures 25 ; 40 ; 60 ; 80 ; 105°C de batteries $\text{FeF}_3 // 1\text{M LiTFSI TEGDME} // \text{Li}$ centrés sur une gamme de potentiel isolant le mécanisme d'intercalation ; (f) Evolution de la capacité déduite des voltampérogrammes restituée lors de la réduction pour les différentes températures avec le nombre de cycles.

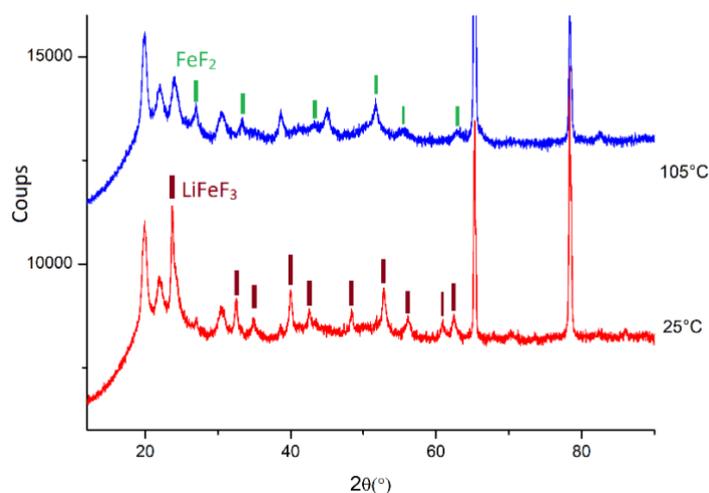


Figure 2: Cu-K α diffractogramme X d'électrodes contenant du FeF_3 après décharge à 2,3V (rouge) à 25°C; (bleue) à 105°C

Références

1. Wu, F., & Yushin, G. Conversion cathodes for rechargeable lithium and lithium-ion batteries. *Energy and Environmental Science*, **2017**, 10(2), 435–459.
2. Badway, F., Cosandey, F., Pereira, N., & Amatucci, G. G. Carbon Metal Fluoride Nanocomposites. *Journal of The Electrochemical Society*, **2003**, 150(10), A1318
3. Doe, R. E., Persson, K. A., Meng, Y. S., & Ceder, G. First-principles investigation of the Li-Fe-F phase diagram and equilibrium and nonequilibrium conversion reactions of iron fluorides with lithium. *Chemistry of Materials*, **2008**, 20(16), 5274–5283
4. Eveillard, F., Gervillié, C., Taviot-Guého, C., Leroux, F., Guérin, K., Sougrati, M. T., Belin, S., & Delbègue, D. Unravelling lithiation mechanisms of iron trifluoride by: Operando x-ray absorption spectroscopy and mcr-als chemometric tools. *New Journal of Chemistry*, **2020**, 44(24), 10153–10164

Optimisation d'anodes à base de silicium et étude des interfaces électrodes / collecteurs nus et revêtus

Clément Meyssonner^{a*}, Bernard Lestriez^a, Nicolas Dupré^a

^a Institut des Matériaux Jean Rouxel UMR 6502 CNRS – Université de Nantes
2 rue de la Houssinière, BP 32229, 44322 Nantes Cedex 03, France

* Clement.Meyssonnier@cncs-imn.fr

Face à l'augmentation de la demande en stockage de l'énergie, notamment pour les applications de mobilité électrique, de nombreuses recherches visent à augmenter la densité d'énergie de nos batteries.

Actuellement, la majeure partie des accumulateurs lithium-ion commercialisés sont dotés d'une électrode négative en carbone graphitique qui possède une capacité théorique de 372 mAh/g. Le matériau anodique le plus performant pour le substituer est le silicium puisqu'il possède une capacité spécifique théorique de stockage de 3578 mAh/g¹, environ dix fois supérieure à celle du graphite. Cependant, la lithiation du silicium engendre une suite d'expansions volumiques de 280%¹ contre 10% pour le graphite. Au cours du cyclage, lors de l'insertion et de la désinsertion du lithium, le silicium passe par une série d'expansions et de rétractation qui mène à trois principaux modes de défaillances :

1. Les particules de silicium vont se pulvériser ce qui limitera leur contribution au fonctionnement électrochimique de l'électrode.
2. Lors du gonflement, de nouvelles surfaces de la particule de silicium vont être mises en contact avec l'électrolyte créant de la SEI supplémentaire (Solid Electrolyte Interphase) qui va finalement se décrocher lors de la délithation suivante (rétractation). On assiste donc à une création perpétuelle de SEI consommant ainsi du lithium et obstruant les pores de l'électrode à cause de l'accumulation de ces déchets lithiés.
3. Finalement, sous l'effet des gonflements / rétractations perpétuels, des parties de l'électrode vont se désolidariser les unes des autres sortant ainsi du réseau de percolation et donc ne plus contribuer aux performances électrochimiques. Ceci est d'autant plus vrai à l'interface collecteur de courant / électrode où a lieu une forte délamination.

On trouve plusieurs types de silicium dans la littérature pour stabiliser le matériau en électrochimie. La taille, la composition ou encore la structure ont par exemple fait l'objet de nombreuses études. Nous avons retenu le SiO_x-C¹ (matériau commercial), un silicium oxydé recouvert de graphène possédant une capacité spécifique de l'ordre de 1400 mA.h/g mais une expansion volumique mitigée d'environ +150%¹. Il s'agit donc d'un compromis entre performances et stabilité mécanique.

Une approche industrielle nous a conduit à travailler sur des mélanges silicium / graphite, aux porosités d'électrodes de l'ordre de 30-40% et des capacités surfaciques proches de 5 mA.h/cm².

Les premiers travaux se sont portés sur l'optimisation de la formulation d'électrodes dont une synthèse des résultats est présentée Figure 1 - a. Il a d'abord été mis en avant que le taux de SiO_x-C a un fort impact sur les performances. En effet, la capacité des premiers cycles augmente avec le taux de SiO_x-C mais la rétention de capacité diminue après cinquante cycles. Nous avons alors fixé le taux de SiO_x-C à 20% puis nous avons joué sur plusieurs paramètres comme l'acidité de l'encre d'électrode², le type de liant, le calandrage ou encore le type de graphite utilisé en complément du SiO_x-C.

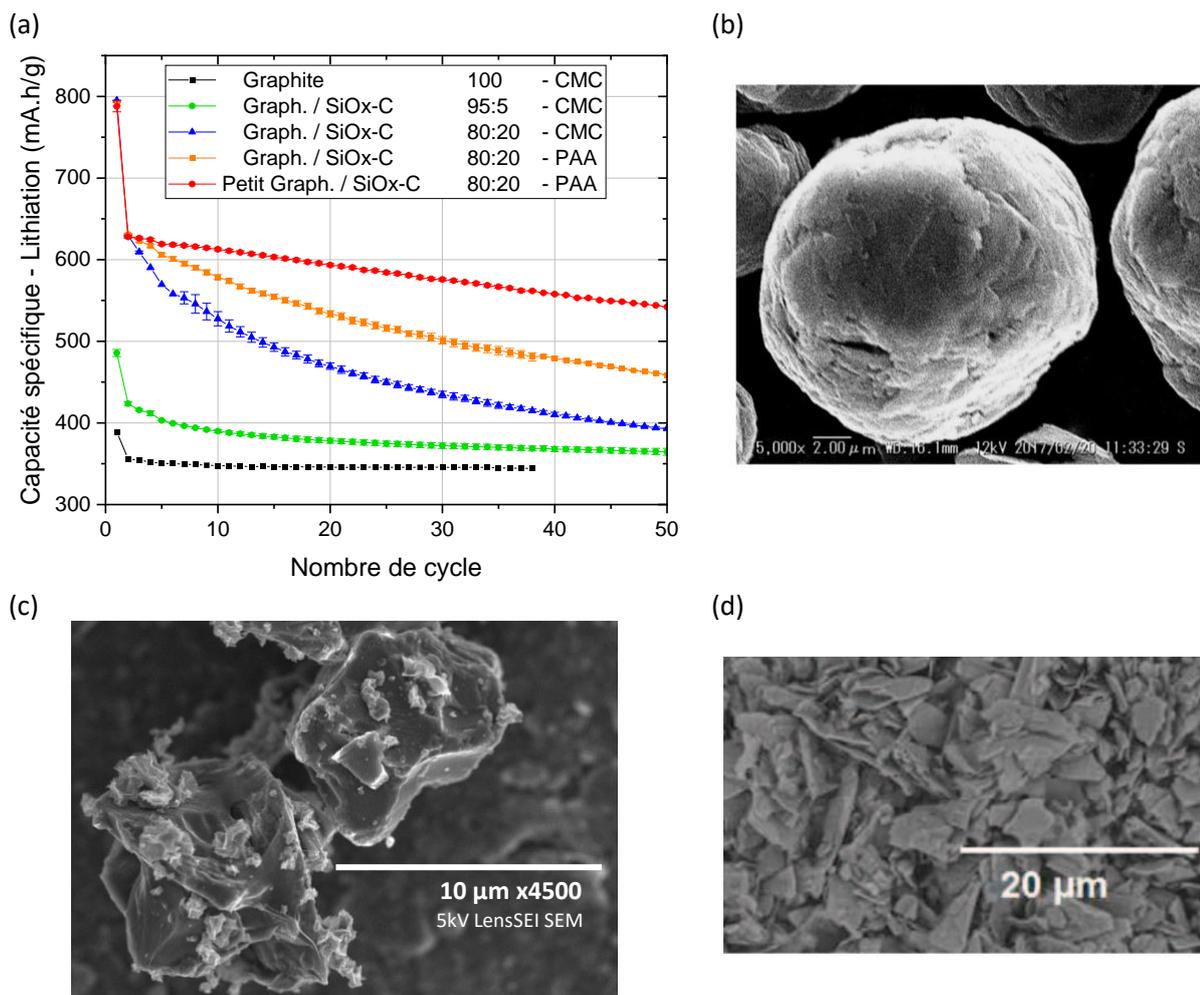


Figure 1: (a) Capacité de lithiation de différentes compositions d'électrodes à base de SiO_x-C et images au microscope électronique à balayage (b) du GHDR 15-4 ($D_{50} = 17 \mu\text{m}$), (c) du SiO_x-C commercial ($D_{50} = 10 \mu\text{m}$) et (d) SFG6L ($D_{50} = 3,6 \mu\text{m}$).

Nous obtenons ainsi un gain important des performances en substituant la carboxyméthylcellulose (CMC) à pH 7 par l'acide polyacrylique (PAA) à pH 4².

Enfin et en accord avec les travaux de Obrovac et al³, il s'avère que la taille des particules de graphite semble avoir un fort impact sur la capacité de l'électrode à supporter la pression et le réagencement particulaire lors du calandrage. Un mélange de graphites aux D_{50} de 17 μm et 3,6 μm, dont on voit les images au microscope électronique à balayage (Figure 1 - b & d³) permet alors une nette stabilisation des performances lors du cyclage électrochimique avec l'utilisation du SiO_x-C de D_{50} de 10 μm (Figure 1 - c).

Dans le but d'étudier et de comprendre la délaminage de l'électrode du collecteur de courant, une ouverture sera faite sur les différentes façon d'améliorer cette interface et d'en caractériser ses propriétés.

Références

- Reynier, Y.; Vincens, C.; Leys, C.; Amestoy, B.; Mayousse, E.; Chavillon, B.; Blanc, L.; Gutel, E.; Porcher, W.; Hirose, T.; Matsui, C. Practical Implementation of Li Doped SiO in High Energy Density 21700 Cell. *J. Power Sources* **2020**, *450*, 227699. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.227699>.
- Xiong, J.; Dupré, N.; Mazouzi, D.; Guyomard, D.; Roué, L.; Lestriez, B. Influence of the Polyacrylic Acid Binder Neutralization Degree on the Initial Electrochemical Behavior of a Silicon/Graphite Electrode. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13* (24), 28304–28323. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c06683>.
- Du, Z.; Dunlap, R. A.; Obrovac, M. N. High Energy Density Calendered Si Alloy/Graphite Anodes. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161* (10), A1698–A1705. <https://doi.org/10.1149/2.0941410jes>.

Augmentation de la teneur en Si dans les composites Si/C utilisés comme électrode négative de batteries Li-ion : rêve ou réalité ?

Mariana Gutierrez^{a,b,d,*}, Mathieu Morcrette^{b,d}, Laure Monconduit^{c,d}, Yohan Oudart^a, Nicolas Louvain^{c,d},
Raphaël Janot^{b,d}

a) Nanomakers, 1 Rue de Clairefontaine, 78120 Rambouillet, France

b) Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS), UMR CNRS 7314, Université de Picardie Jules Verne, Hub de l'énergie, 15 Rue Baudelocque, 80000 Amiens, France

c) ICGM, Univ. Montpellier, CNRS, Montpellier, France

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

**mariana.gutierrez@u-picardie.fr*

Actuellement le graphite reste le principal matériau utilisé comme électrode négative dans les batteries Li-ion commerciales. Même s'il ne présente qu'une capacité théorique de 372 mAh/g (i.e. formation de LiC_6), il présente une très bonne rétention de capacité. Néanmoins, certaines applications comme la voiture électrique, ont besoin de systèmes électrochimiques capables de délivrer une densité d'énergie plus importante.^{1,2}

Parmi les matériaux étudiés comme électrode négative, le silicium est un des plus intéressants en raison de sa capacité théorique élevée de 3579 mAh/g. Cependant, cette capacité, qui correspond à la formation de l'alliage $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, entraîne une expansion volumique de 270%. La forte variation volumique au cours des mécanismes de lithiation/délithiation conduit à la fracture des particules de Si. Par conséquent, deux phénomènes de dégradation se développent lors du cyclage : la perte de contact entre les éléments de l'électrode et la croissance continue de la SEI. Ainsi les premières électrodes commerciales au silicium n'en utilisent que de très faibles teneurs (1-5% massique) sous forme d'oxyde SiO_x ($0 < x < 2$). Actuellement, ce type de cellules est capable de délivrer une densité d'énergie allant jusqu'à 260 Wh/kg.^{3,4} Afin d'augmenter encore cette densité, de nombreuses recherches visent à augmenter cette teneur en silicium dans l'électrode négative.

La synthèse de composites silicium/carbone est une des voies les plus prometteuses pour accommoder les fortes variations volumiques de Si. Cette étude porte sur l'enrobage de nanoparticules de Si (40 nm) par un brai, puis pyrolyse à 900°C, suivi d'un mélange avec du graphite. Alors qu'il y a de nombreuses études sur les composites Si/C, le rôle du carbone amorphe (i.e. le brai pyrolysé) et du graphite dans la matrice carbonée est encore mal compris. Il est montré que l'augmentation de la teneur en carbone amorphe permet de mieux enrober les nanoparticules de Si, et ainsi de diminuer la surface spécifique et d'améliorer l'efficacité coulombique initiale.⁵ Néanmoins, les études ne sont généralement réalisées qu'en demi-pile (vs. Lithium métallique), c'est-à-dire avec une source de lithium illimitée. En batterie complète, la source de lithium est au contraire limitée : ainsi, la dégradation due à la perte irréversible des ions Li^+ est observée exclusivement dans cette configuration. Une étude montre par exemple une rétention de capacité > 80% après 100 cycles pour des composites avec des teneurs en silicium inférieures à 10%.⁵ Lorsque la teneur en Si augmente, la capacité chute par contre rapidement.⁶

Afin de mieux comprendre les phénomènes de dégradation de l'électrode, notre travail porte sur de composites Si/C et Si/C/Gr à 12% et 30% massique de silicium étudiés en demi-pile, ainsi qu'en batterie complète par rapport à une électrode de NMC622 commerciale. Après optimisation de la méthode de synthèse, les composites contenant 12% et 30% de Si présentent une première capacité réversible de 690 mAh/g, et 1200 mAh/g respectivement ainsi que des efficacités coulombiques initiales (ECI) importantes (86-88%) comme le montre la Figure 1a et une bonne rétention de capacité à C/5 en batterie complète.

Une étude fine de l'origine de la capacité irréversible des composites a été menée en décorrélant les contributions de la déconnection des particules de Si et de la croissance de la SEI à la capacité irréversible totale. Ceci a révélé le fort impact de la composition de la matrice carbonée. L'ajout de graphite permet de supprimer quasiment totalement la perte de capacité due à la déconnection des particules (cf. Figure 1b) et

ainsi de fortement améliorer la tenue en cyclage. Le composite 12% Si/C/Gr conduit ainsi à une rétention de capacité de 65 % après 100 cycles à un régime de charge/décharge de C/5.

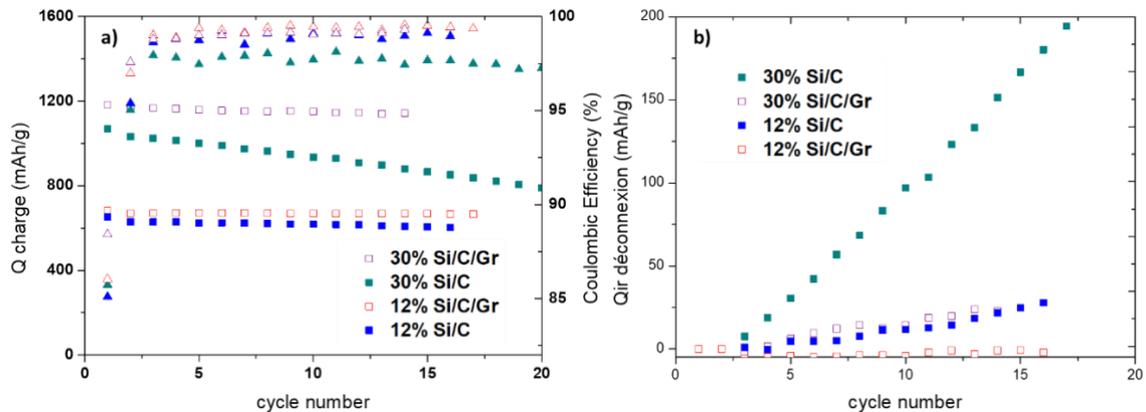


Figure 1 : a) Tenue en cyclage à C/5 de composites Si/C. (b) Contribution de la déconnexion des particules de Si à la capacité irréversible.

Références

- (1) Tarascon, J. M.; Armand, M. Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries. *Nature*. November 15, 2001, pp 359–367.
- (2) Lin, Z.; Liu, T.; Ai, X.; Liang, C. Aligning Academia and Industry for Unified Battery Performance Metrics. *Nat Commun* **2018**, *9* (1), 5262. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-07599-8>.
- (3) Heenan, T. M. M.; Jnawali, A.; Kok, M. D. R.; Tranter, T. G.; Tan, C.; Dimitrijevic, A.; Jervis, R.; Brett, D. J. L.; Shearing, P. R. An Advanced Microstructural and Electrochemical Datasheet on 18650 Li-Ion Batteries with Nickel-Rich NMC811 Cathodes and Graphite-Silicon Anodes. *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167* (14), 140530. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abc4c1>.
- (4) Kuntz, P.; Raccurt, O.; Azaïs, P.; Richter, K.; Waldmann, T.; Wohlfahrt-Mehrens, M.; Bardet, M.; Buzlukov, A.; Genies, S. Identification of Degradation Mechanisms by Post-Mortem Analysis for High Power and High Energy Commercial Li-Ion Cells after Electric Vehicle Aging. *Batteries* **2021**, *7* (3), 48. <https://doi.org/10.3390/batteries7030048>.
- (5) Xiao, C.; He, P.; Ren, J.; Yue, M.; Huang, Y.; He, X. Walnut-Structure Si-G/C Materials with High Coulombic Efficiency for Long-Life Lithium Ion Batteries. *RSC Adv.* **2018**, *8* (48), 27580–27586. <https://doi.org/10.1039/C8RA04804E>.
- (6) Ruther, R. E.; Hays, K. A.; An, S. J.; Li, J.; Wood, D. L.; Nanda, J. Chemical Evolution in Silicon–Graphite Composite Anodes Investigated by Vibrational Spectroscopy. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (22), 18641–18649. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b02197>.

Caractérisation operando de la première lithiation de nanoparticules de Silicium par diffusion de neutrons aux petits angles

Guilhem Paradol,^a Coralie Millot,^{a,b} Jean François Colin,^b Hakima Mendil-Jakani,^a John P. Alper,^c Nathalie Herlin,^c Gérard Gebel,^b Lionel Pocar,^d Miguel A. Gonzalez,^d Claire Villevielle,^e Sandrine Lyonard^{a*}

^a Univ. Grenoble Alpes, CEA, CNRS, IRIG-SyMMES, 38000 Grenoble, France

^b CEA, LITEN, 38000 Grenoble, France

^c CEA, IRAMIS, NIMBE, 91191, Gif-sur-Yvette, France

^d Institut Laue-Langevin, 38042 Grenoble, France

^e Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP*, LEPMI, 38000 Grenoble, France
guilhem.paradol@cea.fr

Dans un contexte actuel de développement des énergies propres, la recherche d'une capacité de stockage de l'énergie toujours plus grande est nécessaire, et le silicium représente une alternative d'un grand intérêt comme matériau d'électrode négative. Celui-ci, en effet, présente une capacité spécifique très supérieure à celle du graphite couramment utilisé à l'heure actuelle (> 3500 mAh/g contre 372mAh/g respectivement). Cependant, la lithiation du silicium est marquée par la formation d'une couche de passivation dite « solide électrolyte interphase » ou SEI, ainsi que par une forte expansion volumique (300 %) responsable de fractures du matériau et de la formation continue de la SEI¹.

Afin de mieux comprendre les mécanismes de vieillissement du silicium au cours du cyclage, il convient de le caractériser au mieux en mode operando. Lorsque le silicium se trouve sous forme de nano particules, comme c'est ici le cas, il est connu que sa lithiation procède par un mécanisme dit « cœur coquille »², mais de nombreuses interrogations subsistent sur les phases d'alliages intermédiaires Li_xSi à cause de leur nature amorphe. En fin de lithiation la phase cristalline Li₁₅Si₄ pose également de nombreuses questions. Dans cette étude, on s'intéresse au processus de lithiation/délithiation de nanoparticules de silicium par méthode operando en utilisant la diffusion neutron aux petits angles (en anglais: small angle neutron scattering, ou SANS).

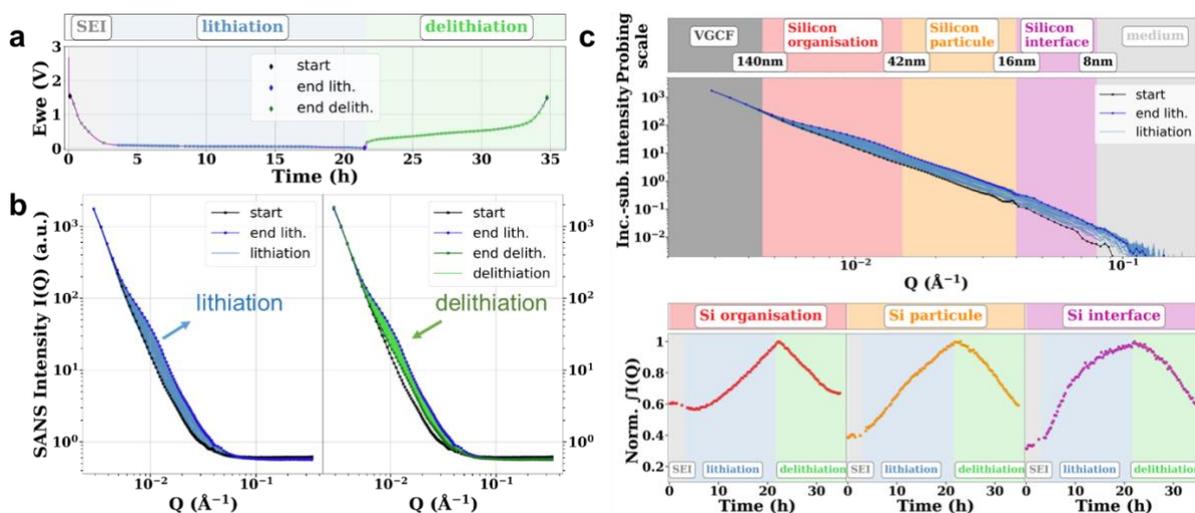


Figure 1: Courbe électrochimique des nanoparticules de Si et spectres SANS obtenus pendant le premier cycle

La cellule SANS est cyclée sur la ligne de neutrons D22 de l'ILL (Grenoble, France). Elle se compose de nanoparticules de silicium d'environ 30 nm de diamètre, obtenues par pyrolyse laser³. L'électrode négative utilisée est un composite, en ratio massique (Si-NPs/VGCF/dPAA = 50/25/25) et l'électrolyte est composée de LP30 deutéré. Le cycle de charge décharge en C/20 est présenté sur la Figure 1a et il correspond à la signature électrochimique des nanoparticules de Si. En lithiation, on observe sur les mesures SANS une augmentation de l'intensité mesurée pour une abscisse donnée (Figure 1b). Cela est caractéristique du

gonflement du silicium. Le phénomène inverse est observé en délithiation. En analysant plus finement les données (Figure 1c), on peut décomplexifier le phénomène de gonflement en fonction de son échelle:

- La zone « interface », où la matière est sondée sur une échelle de 8 à 16 nm permet de dégager de l'information sur l'interface entre les nanoparticules de silicium et l'électrolyte. De cette zone, on détermine à tout instant l'indice de lithiation de l'alliage Li_xSi composant la coquille des particules en lithiation.
- La zone « particule » correspond à une échelle d'observation de 16 à 42 nm soit environ la dimension des nanoparticules. Elle contient l'information relative à la structure des particules. On en extrait notamment les paramètres de taille cohérent avec l'expansion volumique attendue de l'ordre de 300%
- La zone « organisation » correspond à une échelle d'observation de 42 à 140 nm et permet d'étudier l'agencement des particules de silicium entre elles. On en extrait un paramètre de taille relatif au grossissement à l'échelle de l'électrode.

Les mesures de SANS operando permettent de caractériser entièrement non seulement les échelles locales, mais aussi d'avoir une vision plus globale des mécanismes de dégradation des électrodes. De plus, une modélisation de l'expansion volumique permet de vérifier la véracité de notre approche et de lier finement l'électrochimie aux changements structuraux/morphologiques comme le montre la Figure 2.

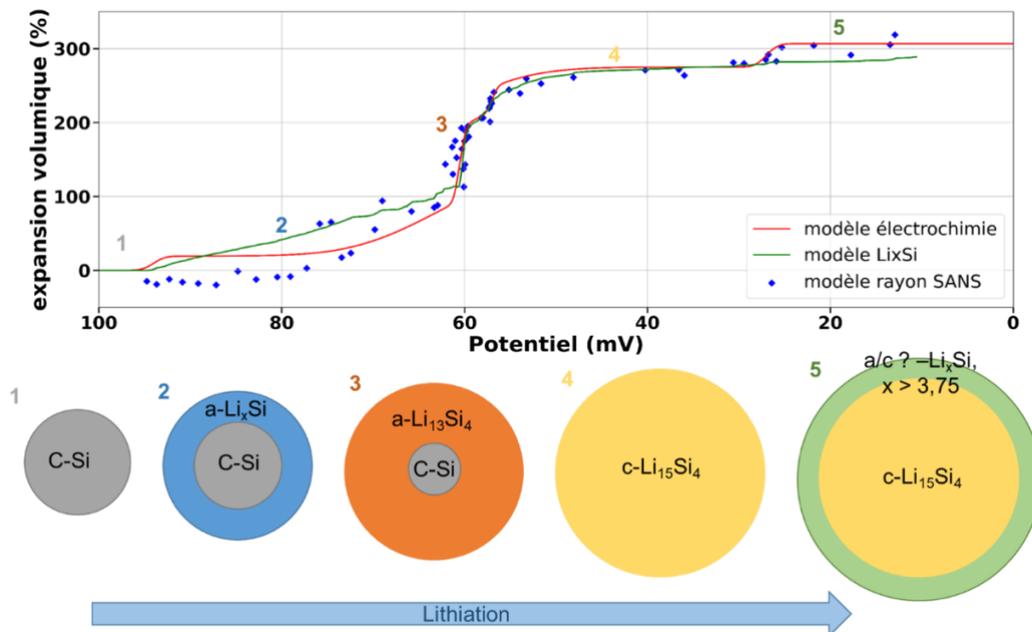


Figure 2: Evolution de la structure des nanoparticules de silicium en lithiation

Références

1. L Choi, J., Aurbach, D. Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities. *Nat Rev Mater* **1**, 16013.
2. McDowell et al., In Situ TEM of Two-Phase Lithiation of Amorphous Silicon Nanospheres *Nano Lett.* **13**, 758
3. Sourice et al, One-Step Synthesis of Si@C Nanoparticles by Laser Pyrolysis: HighCapacity Anode Material for Lithium-Ion Batteries *Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, pp. 6637-6644

Cristallochimie des composés de structure NASICON, électrolytes solides et électrodes pour batteries Na-Ion

Christian Masquelier

Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides Amiens, France

My research activities, since 1988, focus on the crystal chemistry of Li⁺, Ag⁺ or Na⁺-containing solid state electrolyte ceramics and on Li⁺/ Na⁺ intercalation compounds to be used as positive electrodes in rechargeable batteries.

We try to address complex phenomena and properties of ionic conduction, non-stoichiometry, phase transitions, electrochemical insertion/extraction within several structural families of materials, oxides, phosphates, silicates, borates, ..., of transition metal elements.

Numerous crystal structure determination studies are conducted by means of X-Ray and Neutron diffraction, on polycrystalline powders and single crystals, so as to correlate these crystal structures with the observed properties.

Etude structurale et chimique de composés d'intercalation graphite-baryum

Inass El Hajj,^a Lucie Speyer,^{a*} Sébastien Cahen,^a Ghouti Medjahdi,^a
Pascal Berger,^b Philippe Lagrange,^a Claire Hérold^a

^a Université de Lorraine, CNRS, IJL, F-54000 Nancy, France

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

* lucie.speyer@univ-lorraine.fr

Les composés d'intercalation du graphite (CIG) constituent une classe de matériaux bidimensionnels d'intérêt et sont obtenus par une réaction d'oxydoréduction topotactique entre le graphite et une grande variété d'espèces accepteurs ou donneuses d'électrons.¹ Dans le cas des donneurs d'électrons, lorsque l'espèce à intercaler est suffisamment électropositive, un composé d'intercalation massif et homogène de premier stade peut être synthétisé par transport chimique en phase vapeur : c'est le cas des métaux alcalins. Si le métal à intercaler est plus électronégatif, ce qui est typiquement le cas des alcalino-terreux et des lanthanoïdes, le transport en phase vapeur ne mène qu'à une intercalation superficielle et d'autres voies de synthèse sont alors à envisager. Développée dans l'équipe, une méthode consistant à utiliser comme milieu réactionnel un alliage fondu constitué d'un métal alcalin associé au métal qu'on cherche à intercaler a notamment permis la préparation du composé massif supraconducteur CaC_6 .² Certains éléments ne pouvant toujours pas s'intercaler à cœur dans le graphite par cette méthode, des travaux récents se sont alors inspirés d'une étude de Hagiwara *et al.* qui utilise un milieu eutectique fondu LiCl-KCl dans lequel est dissous le métal à intercaler.³ Cette méthode a notamment permis d'obtenir pour la première fois un composé SrC_6 massif intercalé à cœur.⁴

Ces travaux s'intéressent à l'intercalation du baryum dans le graphite par la méthode sels fondus. En premier lieu, le composé binaire de premier stade BaC_6 , de couleur argentée, a pu être isolé. Le diffractogramme 00/ de ce composé est présenté Figure 1.

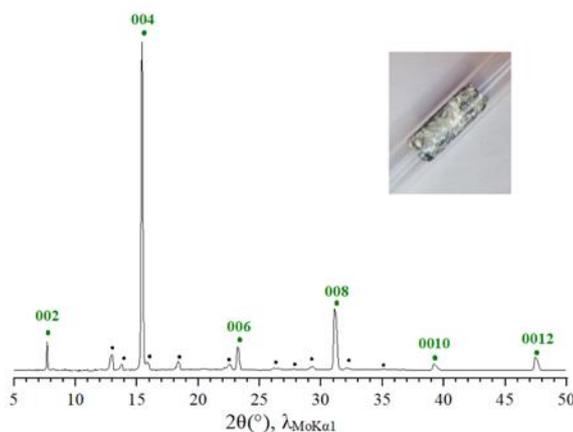


Figure 1 : diffractogramme 00/ du composé BaC_6 et photographie de l'échantillon

Le diffractogramme conduit à une distance interplanaire de 529 pm pour ce composé. D'autres études structurales ont permis de confirmer sa structure cristalline complète. Par ailleurs, lors de l'optimisation des conditions expérimentales d'obtention de BaC_6 , deux nouvelles phases, totalement inédites, ont également pu être mises en évidence. Elles ont été nommées phases β et α , et leurs diffractogrammes 00/ sont tracés Figure 2.

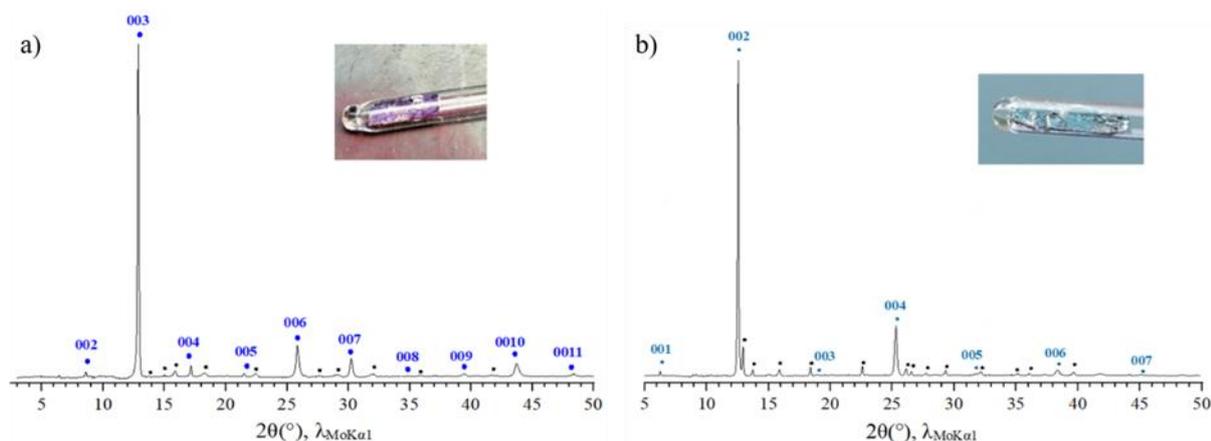


Figure 2 : diffractogramme 00l et photographie de l'échantillon pour les phases a) β et b) α

La phase β , de couleur indigo, présente une distance interplanaire de 950 pm. La phase α , quant à elle, est bleu clair et sa distance interplanaire vaut 650 pm. Ces informations permettent de confirmer le caractère nouveau de ces phases. Les analyses par faisceau d'ions ont conduit à la détermination de leurs formules chimiques respectives $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,75}\text{Ba}_{0,6}\text{C}_6$ pour la phase β et $\text{Li}_{0,2}\text{K}_{0,6}\text{Ba}_{0,35}\text{C}_6$ pour la phase α , indiquant que le potassium et le lithium apparaissent co-intercalés avec le baryum. L'analyse quantitative des diffractogrammes 00l a permis d'établir la séquence d'empilement selon l'axe c de ces deux phases (Figure 3).

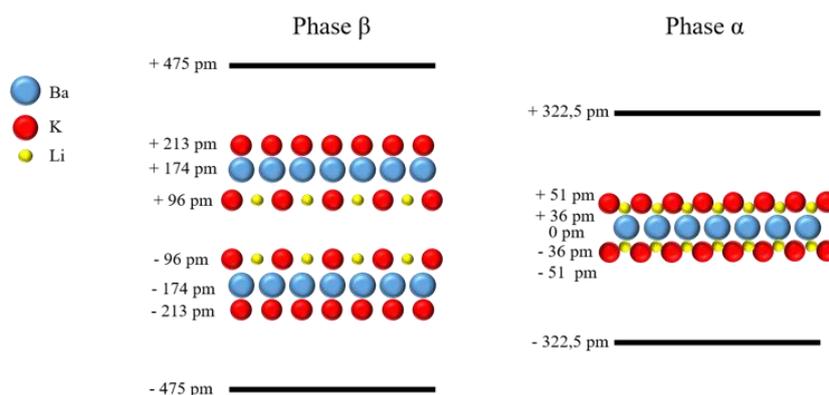


Figure 3 : séquences d'empilement selon l'axe c des phases β et α

La phase β présente un empilement hexacouche bien différent de celui de la phase α qui est quant à lui pentacouche, quasi tricouche. Des études structurales plus approfondies ont été conduites et indiquent que dans le cas des deux phases, la maille plane est commensurable avec celle du graphite. La géométrie de ces mailles 2D a été déterminée, et selon les analyses fournies par la méthode du cristal tournant, la séquence d'empilement hôte-insérat a été établie. Enfin, un mécanisme réactionnel a pu être proposé, qui explique comment évolue la réaction au cours de la formation des différentes phases obtenues lors de ces travaux.

Références

1. Cahen S.; Speyer L.; Lagrange P.; Hérold C., Topotactic mechanisms related to the graphene planes: chemical intercalation of electron donors into graphite. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 2019 (45), 4798-4806.
2. Emery N.; Hérold C.; Lagrange P., Structural study and crystal chemistry of the first stage calcium graphite intercalation compound. *J. Solid State Chem.* **2005**, 178 (9), 2947-2952.
3. Hagiwara R.; Ito M.; Ito Y., Graphite intercalation compounds of lanthanide metals prepared in molten chlorides. *Carbon* **1996**, 34 (12), 1591-1593.
4. El Hajj I.; Speyer L.; Cahen S.; Lagrange P.; Medjahdi G.; Hérold C., Crystal structure of first stage strontium-graphite intercalation compound. *Carbon* **2020**, 168, 732-736.

Mécanismes de mobilité de l'ion fluor dans les électrolytes solides à base d'étain

Briséis Mercadier^{a,b,c}, Samuel Coles^d, Mathieu Duttine^e, Christophe Legein^f, Monique Body^f, Olaf Borkiewicz^g, Oleg Lebedev^h, Benjamin Morgan^d, Christian Masquelier^{a,c}, Damien Dambournet^{a,b}

^a Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie, RS2E, 80039 Amiens Cedex, France

^b Physicochimie des Electrolytes et Nanosystèmes Interfaciaux, PHENIX, 75005 Paris, France

^c Laboratoire de Réactivité et Chimie du Solide, LRCS, 80039 Amiens Cedex, France

^d Department of Chemistry, University of Bath, United Kingdom

^e Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, ICMCB, 33600 Bordeaux, France

^f Institut de Molécules de Matériaux du Mans (IMMM), 72805 Le Mans Cedex 9, France

^g Advanced Photon Source, Argonne National Laboratory, 60439, United States

^h Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux, CRISMAT, 14000 Caen,

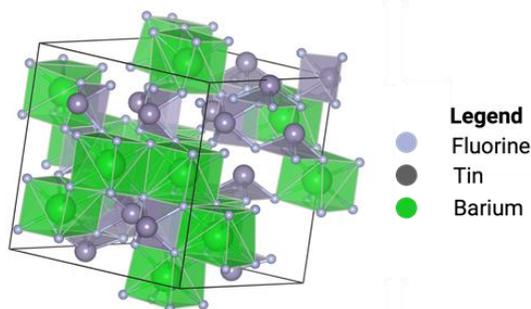
briseis.mercadier@sorbonne-universite.fr

L'augmentation de la demande en stockage d'énergie couplée aux limitations en ressources de Lithium engendrent la nécessité de développer des systèmes complémentaires aux batteries Lithium-ion. Dans cette optique, les batteries à ion fluor tout-solide pourraient permettre d'utiliser un porteur de charge plus abondant tout en atteignant de hautes densités d'énergie.^{1,2} Elles requièrent cependant le développement de meilleurs matériaux d'électrolytes. C'est pourquoi, il est nécessaire d'améliorer la compréhension des facteurs influençant la conduction du fluor dans les solides.

Pour cela, on se concentre sur l'étude d'une famille de conducteurs : $MSnF_4$ ($M = Pb, Ba, Sr$), qui présentent des conductivités ioniques à température ambiante très élevées, jusqu'à $4.10^{-3} S.cm^{-1}$ pour $PbSnF_4$.³ Ces matériaux présentent deux polymorphes, dont une phase cubique désordonnée peu étudiée.^{4,5} On s'intéressera ici à la résolution structurale de cette phase désordonnée en prenant l'exemple de $BaSnF_4$, afin de comprendre ses mécanismes de conduction, à travers des moyens expérimentaux et computationnels.

Différentes techniques sont utilisées pour sonder cette structure à plusieurs échelles et caractériser les environnements de chaque atome. Les longues distances sont étudiées par diffraction des rayons X, les courtes distances par Pair Distribution Function. On note une différence entre l'ordre à longue et à courte distance, habituelle dans les matériaux désordonnés. La spectroscopie Mössbauer permet de caractériser l'environnement local de l'étain, et montre ainsi la présence d'une paire électronique non-liante stéréoactive. L'environnement du Fluor est lui étudié par Résonance Magnétique Nucléaire du ^{19}F (^{19}F RMN), qui met en évidence un grand nombre de configurations possibles autour du fluor.

De nombreuses mailles sont ensuite générées et relaxées via des calculs DFT, dont une est montrée en exemple en figure 1. Les résultats montrent l'absence d'ordre à l'échelle locale. Les structures simulées obtenues sont comparées avec les résultats expérimentaux et ainsi validées. Il est donc possible d'utiliser ces mailles comme base pour comprendre la conductivité du matériau toujours en couplant des techniques



expérimentales et de simulation.

Figure 1: une maille 3*3*3 de $BaSnF_4$ cubique générée par DFT.

La ^{19}F RMN permet de mettre en lumière deux comportements du fluor : dans un environnement riche en baryum, il est statique. En revanche, les fluors proches d'étain sont particulièrement mobiles. La même observation est faite par simulation via Ab Initio Molecular dynamics. La mobilité du Fluor est donc directement reliée au nombre d'étains présents dans son environnement, comme cela est visible sur la figure 2. La paire non-liante de l'étain est elle aussi dynamique et joue un rôle dans le mécanisme de conduction.

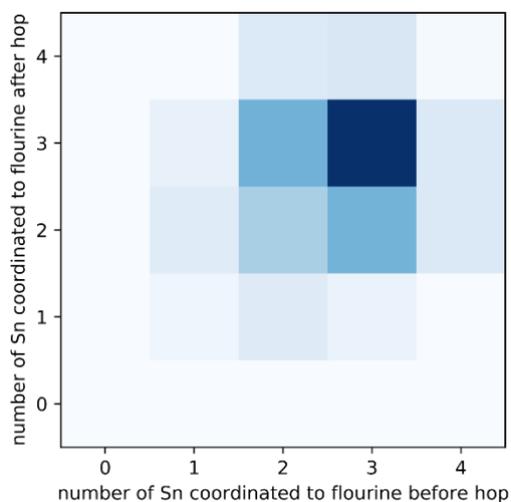


Figure 2 : heatmap des probabilités de saut du fluor en fonction du nombre d'étain dans son environnement

On compare aussi les propriétés de conduction de BaSnF_4 avec un autre membre de la famille MSnF_4 , SrSnF_4 . Il apparaît que là aussi les fluors sont plus ou moins mobiles en fonction du nombre d'étains dans leur entourage. La baisse de la conductivité quand M passe de Ba à Sr est aussi expliquée. La différence de rayon ionique entre Ba et Sr (respectivement 1.42 et 1.26 Å) entraîne la baisse du volume de la maille. Les bottlenecks à franchir pour le Fluor sont donc plus petits, ce qui entraîne une baisse de la mobilité de l'anion.

Références

1. Nowroozi, M. A.; Mohammad, I.; Molaiyan, P.; Wissel, K.; Munnangi, A. R.; Clemens, O. Fluoride Ion Batteries – Past, Present, and Future. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 5980–6012.
2. Reddy, M. A.; Fichtner, M. Batteries Based on Fluoride Shuttle. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21* (43), 17059–17062.
3. Réau, J.-M.; Lucat, C.; Portier, J.; Hagenmuller, P.; Cot, L.; Vilminot, S. Etude des propriétés structurales et électriques d'un nouveau conducteur anionique: PbSnF_4 . *Materials Research Bulletin* **1978**, *13* (9), 877–882.
4. Ahmad, M. M.; Yamane, Y.; Yamada, K. Structure, Ionic Conduction, and Giant Dielectric Properties of Mechanochemically Synthesized BaSnF_4 . *Journal of Applied Physics* **2009**, *106* (7), 074106.
5. Chaudhuri, S.; Wang, F.; Grey, C. P. Resolving the Different Dynamics of the Fluorine Sublattices in the Anionic Conductor BaSnF_4 by Using High-Resolution MAS NMR Techniques. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (39), 11746–11757.

Interfacial chemistry of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode and $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte for solid state battery application

Hari Raj¹, M. Lachal², T. Fabre², MC. Steil³, R. Bouchet², et V. Pralong^{1*}

¹Normandie Univ, Ensicaen, Unicaen, CNRS, Crismat, 14000 Caen, France

²Univ Grenoble Alpes, Univ Savoie Mt Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, F-38000 Grenoble, France

³Univ Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, SIMAP, Grenoble, France

valerie.pralong@ensicaen.fr*

Energy storage technologies such as lithium/sodium based batteries can play a significant role in achieving the goal of net-zero emissions by 2050. Conventional lithium-ion batteries (LIBs) have covered a wide area of applications, from portable electronics to electric vehicles but facing challenges to fulfill the safety and high energy demands of the fast-growing market of electric vehicles (EVs) [1, 2]. In particular, liquid organic electrolytes used in conventional LIBs have raised safety issues due to serious fire risk because of their flammability and volatility [3, 4].

Therefore, the battery research community has proposed solid-state batteries (SSBs), which have the potential to overcome most of the prevailing problems associated with LIBs in terms of safety, long life and high energy density. SSBs not only provide better safety but also open the door for Li metal anode, which has high capacity (3860 mAh g^{-1} , ~ 10 -times higher than graphite) [5]. However, interfacial reactions among the electrodes and solid electrolytes materials are one of the major issues which needs to be solved before commercialization of SSBs. There are various interface issues a solid state battery faces as shown in figure 1.

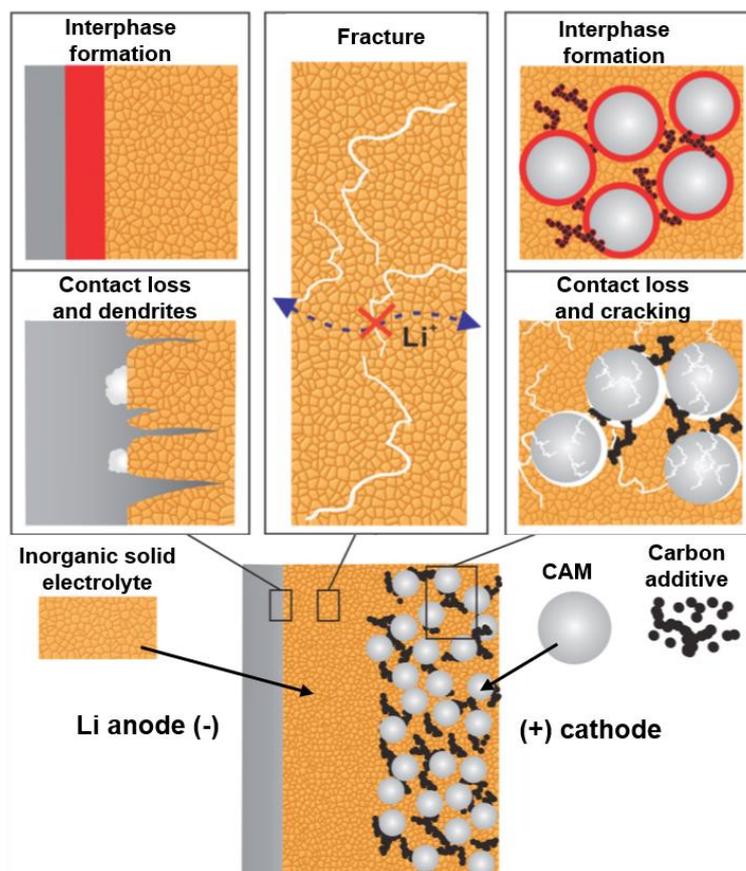


Figure 1. Schematic of major challenges and development in inorganic solid electrolytes based SSBs [6].

In the present work, we have studied thermal and chemical stabilities of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode and $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte for ultra-fast sintering process called flash sintering of SSBs. The interfacial

chemistry of both materials have been observed at high temperature in various environment by X-ray diffractometer and thermal gravimetric analysis techniques. The lithium conduction and electrochemical behavior of these materials also determined by electrochemical impedance spectroscopy. The interfacial analysis by scanning electrons microscopy (SEM) has been performed on sintered full solid state battery prepared by $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) solid electrolyte, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (LVP) cathode and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) anode. The micrographs and thickness of electrodes, electrolytes and full battery are shown in figure 2.

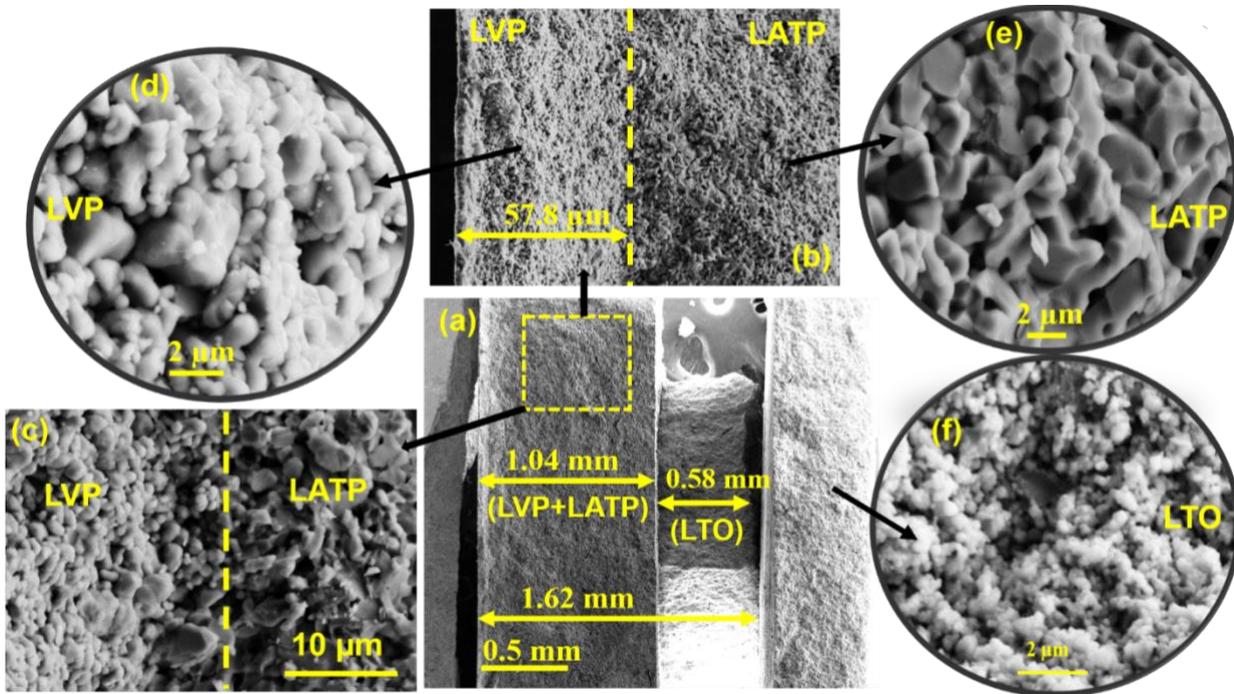


Figure 2. SEM analysis of full SSB after sintering at 800 °C in argon gas: (a) full solid state battery, (b & c) interface of LVP and LATP, (d) micrograph of LVP, (e) micrograph of LATP, (f) micrograph of LTO.

References

1. Janek J.; Zeier, W. G. A solid future for battery development. *Nat. Energy* **2016**, *1*, 16141.
2. Xu, L.; Tang, S.; Cheng, Y.; Wang, K.; Liang, J.; Liu, C.; Cao, Y.-C.; Wei, F.; Mai, L. Interfaces in Solid-State Lithium Batteries. *Joule* **2018**, *2*, 1991-2015.
3. Li, M.; Wang, X.; Wang, Y.; Chen, B.; Wu, Y.; Holze, R. A gel polymer electrolyte based on composite of nonwoven fabric and methyl cellulose with good performance for lithium ion batteries. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 52382- 52387.
4. Scrosati, B.; Garche, J. Lithium batteries: Status, prospects and future. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 2419-2430.
5. Cheng, X.-B.; Zhang, R.; Zhao, C.-Z.; Zhang, Q. Toward safe lithium metal anode in rechargeable batteries: a review. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 10403–10473.
6. Sen, S.; Trevisanello, E.; Niemöller, E.; Shi, B.-X.; Simon F. J.; Richter, F. H.; The role of polymers in lithium solid-state batteries with inorganic solid electrolytes. *J. Mater. Chem. A.* **2021**, *9*, 18701.

Microsupercapacitors: Fundamentals and applications

Thierry Brousse^{a,b}, Camille Douard^{a,b}, Thibaud Guillemain^{a,b}, Kevin Robert^{b,c}, Jean Le Bideau^{a,b}
and Christophe Lethien^{b,c}

^a Nantes Université, CNRS, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, IMN, F-44000 Nantes, France

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

^c Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologies (IEMN), Université de Lille, CNRS, Centrale
Lille, ISEN, Université de Valenciennes, UMR 8520 - IEMN, F-59000 Lille, France

* thierry.brousse@univ-nantes.fr

The Internet of Things, enabled by a worldwide network of interconnected sensors, is limited in its large-scale deployment of nomadic miniaturized devices due to the bounds of energy self-sufficiency. One possible solution, albeit challenging, is constructing on-chip pseudocapacitive micro-supercapacitors (μ SCs). Herein, we achieve the collective fabrication of micro-supercapacitors based on sputtered bi-functional vanadium nitride films. Our reported surface and volumetric capacitance values (1.2 F cm^{-2} and $> 700 \text{ F cm}^{-3}$, respectively) compete well with those of cutting-edge transition metal oxide/nitride materials and exceed those of standard carbon electrodes. The pseudocapacitive behavior of vanadium nitride in aqueous electrolyte remaining unclear, research involving in situ/operando characterization techniques on sputtered vanadium nitride film in aqueous electrolyte was conducted — thus enabling to unveil its charge storage process.

Alternatively, on chip fabrication of 3D μ SCs was proposed. Wafer level fabrication process on high area enlargement factor 3D scaffold ($\sim 50 \text{ cm}^2/\text{cm}^2$ footprint area) has been achieved. Step conformal deposition of MnO_2 thin film (electrolytic deposition) on this 3D template was performed and the μ SCs were tested using ionogels as solid electrolytes. The areal energy density of the proposed all-solid micro-devices is close to $10 \mu\text{Wh}/\text{cm}^2$ while maintaining a power density of $1 \text{ mW}/\text{cm}^2$. Once again, only the in-depth knowledge of charge storage mechanism can help to design high performance electrodes and devices.

Thus, the frontier between science and technology is never well defined when reporting on MSCs but the race for achieving high performance microdevices has been blurring the scientific investigations of micro-sized electrodes for quite a long time. Fortunately, engineering powerful electrodes involves the understanding of charge storage phenomena and of the influence of the microstructure on their electrochemical behavior.

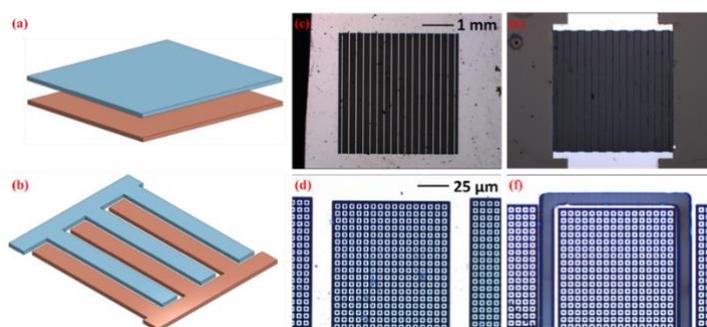


Figure 1: Two μ SC designs: two electrodes face to face (a) and interdigitated electrodes (b). Optical microscope images of a full (c) and a part (d) of the 4mm^2 3D microstructured electrode used for face-to-face μ SCs. Optical microscope images of a full (e) and a part (f) of the 4mm^2 interdigitated μ SCs.

Amélioration de la stabilité électrochimique de la spinelle haut potentiel $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ par un enrobage de surface riche en aluminium

Gwenaëlle Courbaron^{a,b,*}, Nathalie Delpuech^{a,c,d}, Emmanuel Petit^{b,c,d}, Jon Serrano^{b,d,e}, Dany Carlier^{b,c,d},
Jacob Olchowka^{b,c,d}, Christine Labrugere^f, Cyril Aymonier^{b,c} et Laurence Croguennec^{b,c,d}

^a Renault SAS, Technocentre, 1 avenue du golf, 78280 Guyancourt, France

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

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

^d ALISTORE-ERI European Research Institute, FR CNRS 3104, 80039 Amiens Cedex France

^e CIC Energigune, Albert Einstein 48, Parque Tecnológico de Alava, Miñano 01510, Spain

^f PLACAMAT, UMS 3626, CNRS Université Bordeaux, 33600 Pessac, France

* gwenaelle.courbaron@icmcb.cnrs.fr / gwenaelle.courbaron@renault.com

De nos jours, les batteries Li-ion sont largement développées, que ce soit dans les appareils électroportatifs, téléphones mobiles ou les véhicules électriques. Dans le but de démocratiser l'accès au véhicule électrique, plusieurs défis restent encore à relever: augmentation de l'autonomie, charge rapide, sécurité et coût. Cependant, la technologie Li-ion actuellement utilisée est proche de son optimum avec des densités d'énergie massiques et volumique proches de 300 Wh/kg et 800 Wh/L, c'est pourquoi il est indispensable d'étudier des technologies dites de rupture comme les batteries tout solide pour un horizon moyen terme et de trouver également des moyens d'amélioration de la technologie actuelle à court terme. Ainsi, à court terme, les stratégies sont multiples. Tout d'abord, au niveau éthique et économique, il est important de réduire voire d'éliminer le cobalt présent dans les matériaux de cathode actuellement utilisés et de réduire également la quantité de nickel présent. Il est également possible d'augmenter la densité d'énergie en modifiant l'électrode positive, mais aussi en remplaçant l'électrode négative de graphite par un composite graphite-silicium. De plus, de nombreux travaux de modification de surface sont réalisés afin de stabiliser les interfaces électrodes-électrolytes et ainsi augmenter la durée de vie des batteries.

Ainsi, ces travaux sont consacrés à la modification de surface de l'électrode positive de type spinelle $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (LNMO), sans cobalt et utilisable à haut potentiel (4,7 V vs. Li^+/Li) grâce au couple redox $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{2+}$. Ce matériau est un candidat prometteur pour les futures technologies de batteries du fait de son bas coût, de sa densité d'énergie élevée (650 Wh/kg à l'échelle du matériau) et de son réseau tridimensionnel de diffusion des ions Li^+ . Cependant, ce matériau n'est pas actuellement utilisé dans les batteries commerciales du fait de sa réactivité: décomposition de l'électrolyte à haut potentiel et phénomènes de dissolution du manganèse à l'interface électrode-électrolyte ce qui réduit considérablement la durée de vie de la batterie. Pour stabiliser ces interfaces, plusieurs approches sont étudiées: substitution, modification de l'électrolyte par des additifs et modification de surface... La dernière approche est celle étudiée dans le cadre de ces travaux afin de stabiliser d'une part les interfaces solides-liquides en batteries Li-ion et potentiellement les interfaces solides-solides en batteries tout solide.

Cette étude porte donc sur la modification de surface du matériau LNMO par un matériau riche en aluminium de type oxyde, par deux approches différentes qui seront ainsi comparées en termes d'homogénéité de la couche formée, de composition, d'épaisseur mais également d'impact de ce revêtement sur les performances électrochimiques. La couche de surface est réalisée soit par dispersion (procédé référence), soit par un procédé en milieu fluides supercritiques (milieu CO_2). La diffraction des rayons X a montré dans les deux cas que la modification de surface n'influe pas sur la composition et la structure du cœur du matériau actif. La microscopie haute résolution suggère la formation d'un coating d'une plus grande homogénéité (taux de couverture et épaisseur) par le procédé en milieu supercritique (Figure 1) et ceci a été démontré par spectrométrie photoélectronique X.

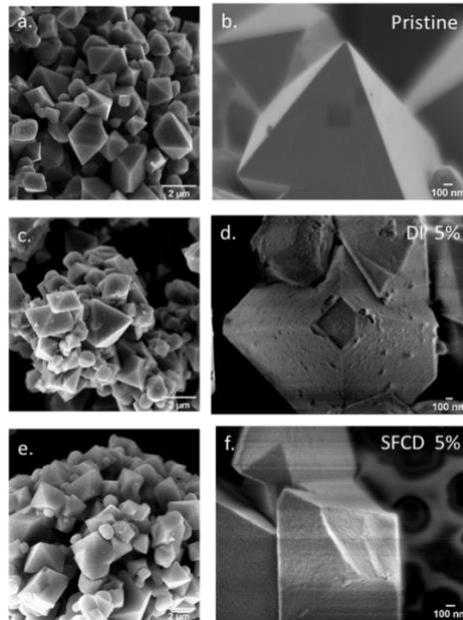


Figure 1 : Images MEB haute résolution du matériau LNMO initial (nu) (a,b), et des matériaux LNMO enrobés de 5% mol d'Al₂O₃ par dispersion (c,d) et par le procédé en milieu supercritique (e,f)

La comparaison des tests électrochimiques réalisés à l'ambiante en batteries Li-ion a mis en évidence un optimum en termes d'épaisseur de coating pour parvenir à améliorer les performances, notamment à haut régime (> 2C) (Figure 2). Il sera également intéressant de comparer les performances de ces matériaux en batteries Li-ion à 50 °C, ou encore en batteries tout solide.

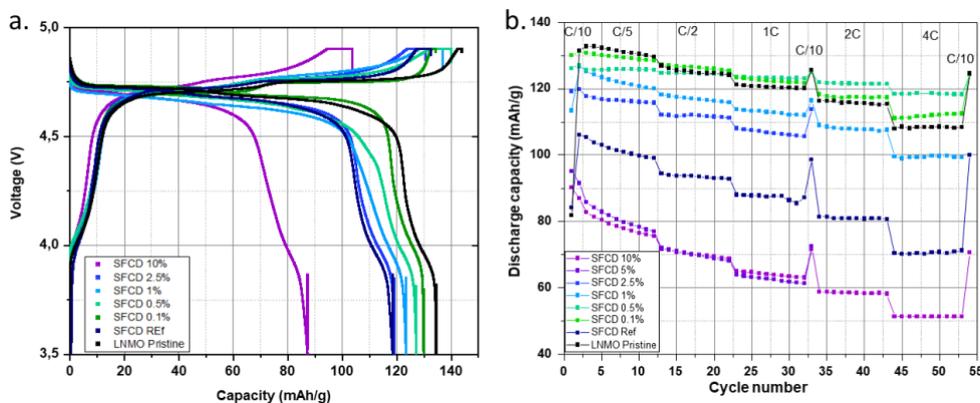


Figure 2 : Signatures électrochimiques obtenues au premier cycle à C/10 de 3.5V à 4.9V pour différents matériaux LNMO modifiés par le procédé SFCD, en fonction de la quantité d'Al₂O₃ visée (a) et cyclabilité de ces matériaux à des régimes variant de C/10 à 4C (b)

Références

1. Janek, J. et al. A solid future for battery development. *Nature Energy*. **2016**, 1(9), 1-4
2. Aymonier, C. et al. Supercritical Fluid Technology of Nanoparticle Coating for New Ceramic Materials. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2005**, 5, 980–983
3. Courbaron, G. Delpuech, N. Aymonier, C. Croguennec, L. Petit, E. Matériau d'électrode enrobé d'un composé particulier. FR 21144004. (2021)

Analyse de la surface de positives nickel-rich à différentes échelles par approche multi-technique

Angelica Laurita ^a, Liang Zhu ^b, Pierre-Etienne Cabelguen ^b, Jérémie Auvergniot ^b, Dominique Guyomard ^a,
Nicolas Dupré ^a, Philippe Moreau ^a

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

^b Umicore, Rechargeable Battery Mat, 31 Rue Marais, BE-1000 Brussels, Belgium
* Angelica.Laurita@cnsr-immn.fr

L'électrification des véhicules repose actuellement sur des batteries lithium-ion utilisant des oxydes lamellaires à base de nickel, manganèse et cobalt (NMC) comme matériaux d'électrode positive. Afin d'obtenir des densités d'énergie plus élevées, le marché s'oriente désormais vers des NMC à haute teneur en nickel. Néanmoins, il a été largement démontré que ces matériaux souffrent de graves problèmes de dégagement gazeux qui réduisent la durée de vie du cycle et posent des problèmes de sécurité. Non seulement des gaz résultant de la formation de la SEI à l'électrode négative, mais la production de O₂, CO et CO₂ a également été constatée par différents groupes de recherche.¹⁻³

Malgré le large nombre d'études analysant le matériau pendant et après cyclage, nous avons pu constater un manque de caractérisation approfondie de la surface des NMC riches en Nickel dans leur état initial. Le besoin de telles informations est de plus en plus nécessaire avec le récent développement de nouvelles technologies pour la modification de surface tel que le coating pour limiter l'instabilité des NMC à haut teneur de Nickel.^{4,5}

Dans ce contexte, nous rapportons ici une étude systématique de la surface du matériau vierge NMC811 en utilisant une approche multi-analyse afin de répondre à ce besoin; différentes techniques de caractérisation avancées telles que la RMN du solide à l'angle magique, l'XPS, le FIB SEM et le STEM-EELS sont couplées pour donner une représentation complète du matériau avant cyclage (Figure 1). Ces techniques ont été utilisées de façon synergique pour pouvoir décrire et la réactivité de surface vis-à-vis de l'exposition à l'atmosphère humide et l'état de la surface après la mise en forme en électrode.

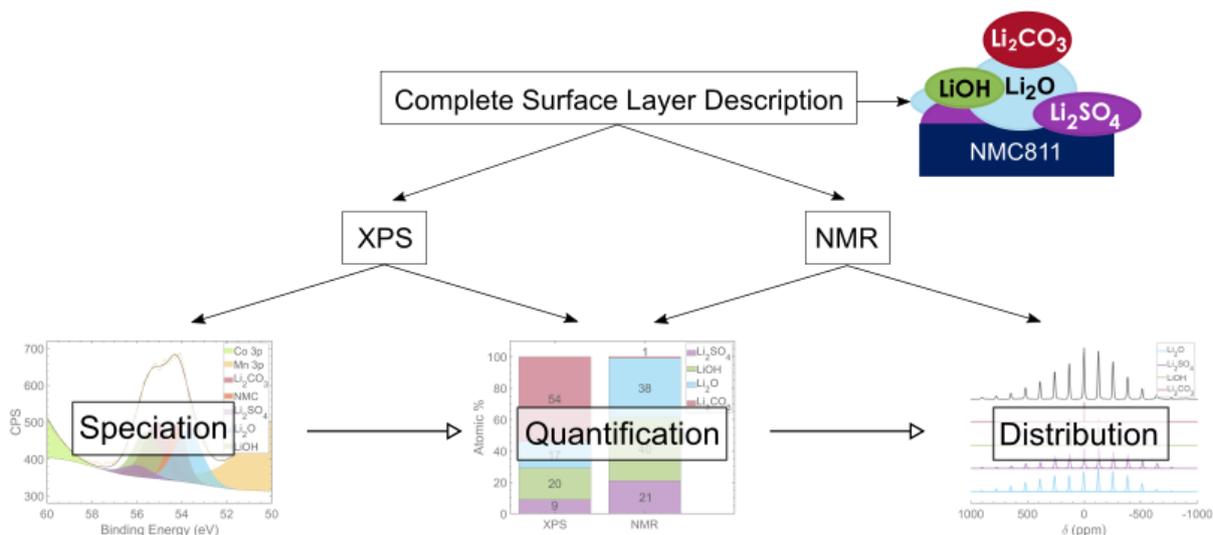


Figure 1 : Représentation schématique de la méthode utilisée pour l'analyse des composés lithiés à la surface du NMC811.

Plus précisément, en utilisant un spectromètre RMN à haut champ magnétique, il a été possible d'évaluer la quantité totale de Li diamagnétique dans les échantillons. Grâce à l'XPS il a été ensuite possible d'identifier les espèces lithiées présentes à la surface et de se servir de telles informations pour mieux déconvoluer les spectres RMN. Li₂O, Li₂SO₄ et LiOH ont été identifiés comme les principaux contaminants à la surface du NMC

dans son état initial. En revanche, la quantité de Li_2CO_3 initialement estimée par XPS a pu être substantiellement réévaluée grâce à la RMN (54% par XPS vs 1% seulement par RMN). Ces deux techniques ne donnant que des informations partielles et souvent imprécises quand utilisées séparément, se sont révélées des instruments fondamentaux dans l'analyse des espèces de surface lorsqu'elles sont employées de façon complémentaire (Figure 1).

Parallèlement, la microscopie électronique en transmission a joué un rôle essentiel dans l'étude de la réactivité de surface des particules primaires du matériau actif. Pour cela, un (S)TEM Themis Z G3 (Thermo Fisher Scientific) équipé d'un spectromètre GIF à double caméra, a été utilisé permettant des analyses sub-nanométriques et une résolution souvent meilleure que 0,2 eV en EELS.

La caméra à détection directe (Gatan K2 Summit) a permis l'acquisition de spectres EELS en mode STEM qui a conduit à une analyse élémentaire de l'extrême surface pour mettre en évidence des évolutions cationiques particulières. Les résultats sont corroborés par des mesures EDX. La structure fine des seuils L3/L2 du Ni a permis de préciser son état d'oxydation et de le corrélérer aux résultats précédents en XPS et RMN (Figure 2).

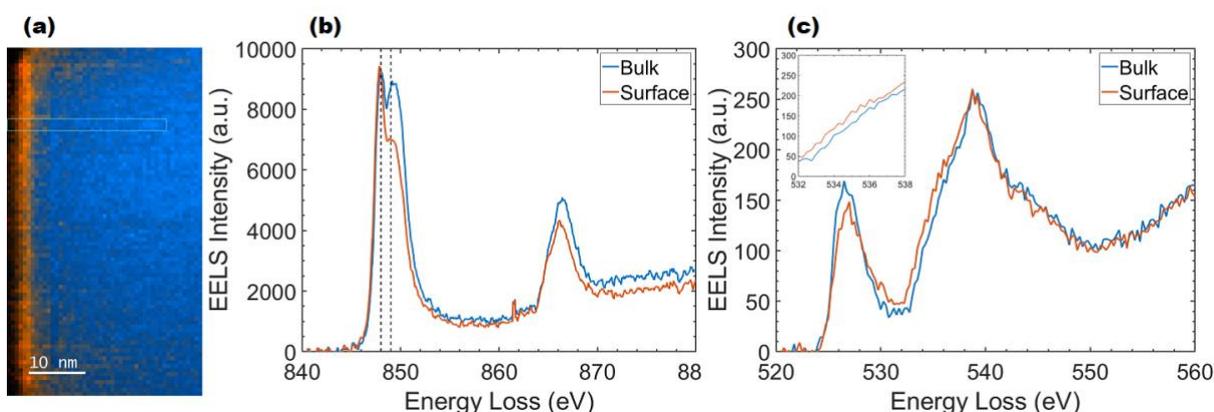


Figure 2 : Spectre-image EELS d'un échantillon NMC811 avant cyclage (a) ; (b) et (c) représentent les spectres correspondants à la surface (orange) et plus dans la masse (bleu) des seuils L du nickel (b) et K de l'oxygène (c).

Références

- (1) Jung, R.; Metzger, M.; Maglia, F.; Stinner, C.; Gasteiger, H. A. Oxygen Release and Its Effect on the Cycling Stability of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC) Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **2017**, *164* (7), A1361–A1377. <https://doi.org/10.1149/2.0021707jes>.
- (2) Renfrew, S. E.; McCloskey, B. D. Residual Lithium Carbonate Predominantly Accounts for First Cycle CO_2 and CO Outgassing of Li-Stoichiometric and Li-Rich Layered Transition-Metal Oxides. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (49), 17853–17860. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b08461>.
- (3) Renfrew, S. E.; McCloskey, B. D. The Role of Electrolyte in the First-Cycle Transformations of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$. *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166* (13), A2762–A2768. <https://doi.org/10.1149/2.1561912jes>.
- (4) Zhang, H.; Liu, H.; Piper, L. F. J.; Whittingham, M. S.; Zhou, G. Oxygen Loss in Layered Oxide Cathodes for Li-Ion Batteries: Mechanisms, Effects, and Mitigation. *Chem. Rev.* **2022**, *acs.chemrev.1c00327*. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00327>.
- (5) Manthiram, A.; Song, B.; Li, W. A Perspective on Nickel-Rich Layered Oxide Cathodes for Lithium-Ion Batteries. *Energy Storage Materials* **2017**, *6*, 125–139. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2016.10.007>.

Influence des conditions de synthèse sur l'ordre Mn/Ni de spinelles $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ($0.38 \leq x \leq 0.50$)

Nicolas Emery^{1,*}, Ankush Bhatia¹, Yanis Ghaleb², Alexander Mitrushchenkov², Céline Léonard², Jean-Pierre Pereira-Ramos¹, Rita Baddour-Hadjean¹, Ronald I. Smith³

¹Univ Paris-Est Créteil, CNRS, ICMPE (UMR 7182), 2 rue Henri Dunant, F-94320 Thiais, France

²MSME, Univ Gustave Eiffel, CNRS, Univ Paris Est Créteil, UMR 8208, F-77454, Marne-la-Vallée, France

³ISIS Facility, Rutherford Appleton Laboratory, Didcot, Oxfordshire OX11 0OX, UK

* nicolas.emery@cnrs.fr

Les spinelles $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,5$), avec une tension moyenne 4.7 V vs Li^+/Li , sont intéressantes pour les batteries Li-ion de fortes puissances. L'ordre Ni/Mn dans ces phases est un paramètre clé pour comprendre les profils électrochimiques. Les courbes galvanostatiques sont composées d'une contribution du couple redox $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ vers 4,1 V suivi de deux plateaux à environ 4,7 V attribués aux couples $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ et $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$. L'importance relative de ces trois contributions est dépendante de la quantité de nickel x substituée au manganèse. Pour les compositions les plus riches en nickel, deux polymorphes sont généralement rapportés dans la littérature¹, l'une de groupe d'espace Fd-3m, correspondant à la structure spinelle classique avec une distribution aléatoire des métaux de transition dans les sites octaédriques occupés et la seconde, de groupe d'espace P4₃32, qui se différencie de la première par la présence d'un ordre entre les ions Mn et Ni (Figure 1).

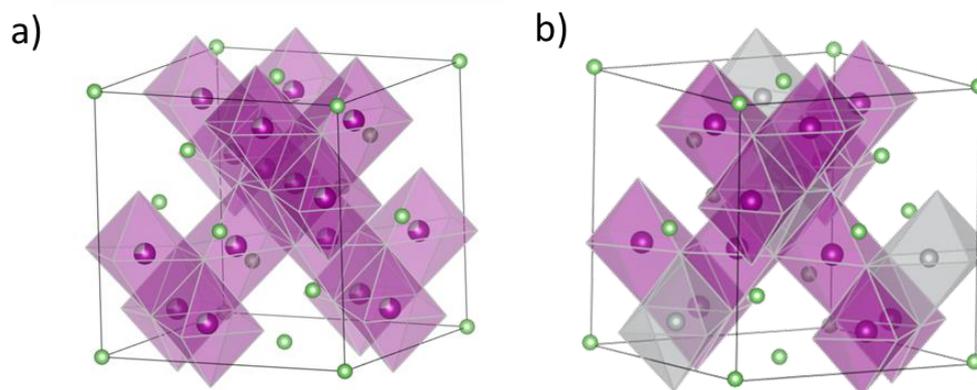


Figure 4 : Structure des composés $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ de groupe d'espace Fd-3m (a) et P4₃32 (b). Les sphères vertes, violettes et grises correspondent aux ions Li, Mn et Ni respectivement.

En 2016, il a été démontré que les ordres locaux des ions Mn et Ni étaient similaires pour les deux polymorphes, la fonction de distribution de paires (PDF) étant identiques jusqu'à 5 Å et peu perturbée au-delà^{2,3}. A la même période, des défauts de type parois d'antiphase ont été identifiés en fonction des conditions de synthèse⁴. Ces défauts plans sont mis en évidence par l'élargissement sélectif des pics de diffraction dont les indices ne sont pas tous de même parité⁵. Un exemple de parois d'antiphase est présenté en Figure 2a (translation de l'origine de $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]$).

Nous avons étudié par diffraction de neutrons (PND) une série d'échantillons de la solution solide $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ($0.38 \leq x \leq 0.50$) préparés à des températures comprises entre 700 et 900°C. Pour l'ensemble de ces échantillons, une structure ordonnée (groupe d'espace P4₃32) avec un unique paramètre additionnel rendant compte de l'élargissement des pics de diffraction d'indices hkl de différentes parités permet de décrire l'ensemble des diagrammes de diffraction obtenus. L'analyse de nos données suggère que l'ordre des ions Ni/Mn de la structure P4₃32 (structure ordonnée) est préservé, au moins sur de faible distance (~3 nm). La Figure 2b rassemble les tailles moyennes des domaines ordonnés en fonction de la température de synthèse et du taux de nickel extraits des affinements Rietveld des données de PND.

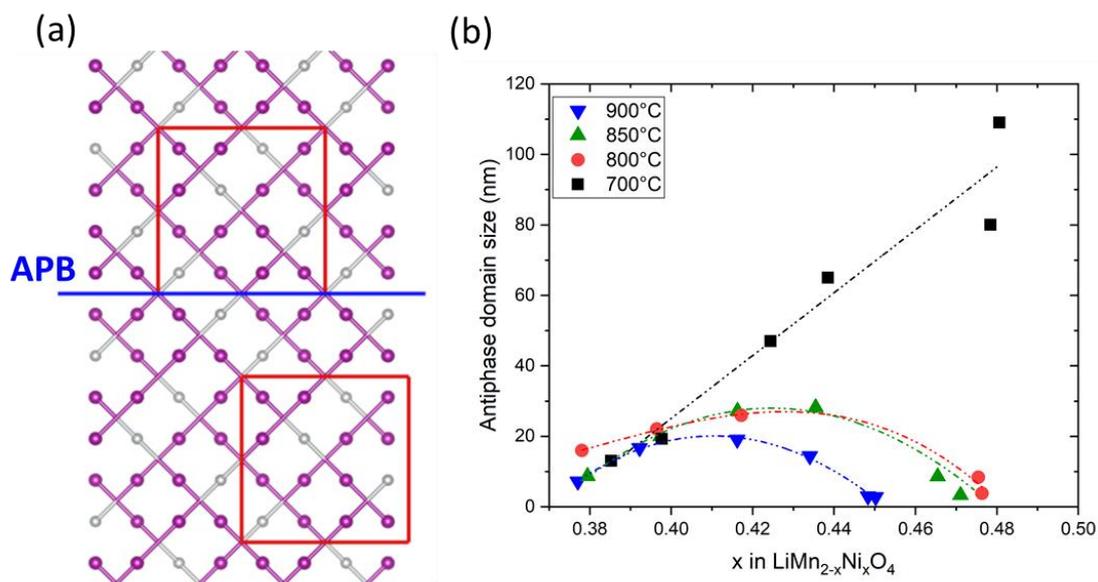


Figure 5 : (a) exemple de parois d'antiphase (translation $[1/2 \ 1/2 \ 0]$ de l'origine). (b) taille moyenne des domaines en fonction du taux de nickel et de la température de synthèse.

Cette analyse expérimentale a été complétée par une évaluation théorique de l'impact de ces défauts sur l'ordre local des métaux de transition. L'introduction de ces défauts ne perturbe que très peu l'environnement local des ions Ni et Mn, ce qui est en accord avec les observations expérimentales (PND, électrochimie, PDF^{2,3}). En revanche, une distribution aléatoire Ni/Mn dans les sites octaédriques comme attendue de la structure de groupe d'espace $Fd-3m$ génère un désordre conséquent, incompatible avec les données expérimentales.

Références

1. Li, W.; Song, B.; Manthiram, A. High-voltage positive electrode materials for lithium-ion batteries, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3006-3059
2. Liu, J.; Huq, A.; Moorhead-Rosenberg, Z.; Manthiram, A.; Page, K.; Nanoscale Ni/Mn ordering in the high voltage spinel cathode $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 6817-6821
3. Chen, Y.; Cheng, Y.; Li, J.; Feyngenson, M.; Heller, W.T.; Liang, C.; An, K.; Lattice-cell orientation disorder in complex oxides, *Adv. Energy Mater.* **2016** 1601950/1-9
4. Casas-Cabanas, M.; Kim, C.; Rodriguez-Carvajal, J.; Cabana, J.; Atomic defects during ordering transitions in $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ and their relationship with electrochemical properties, *J. Mater. Chem. A*, **2016**, *4*, 8255-8262
5. Cheary, R.W.; Grimes, N.W.; Investigation of antiphase domains in lithium ferrite by analysis of the broadened X-ray diffraction lines, *acta Cryst.* **1978**, *A34*, 74-84

TIAMAT: From academic research to proof of concept and commercialization

John ABOU-RJEILY; Hervé BEUFFE

**John.abou-rjeily@tiamat-energy.com*

TIAMAT is a start-up that designs, develops, and manufactures sodium-ion high-power batteries for mobility and stationary energy storage. Its superior safety, fast-charging ability, independent and accessible material supply are the result of academic research carried out by the Collège de France in Paris, the CSIC in Barcelona and other research units of the CNRS and universities working together within the RS2E, namely the LRCS in Amiens, CIRIMAT in Toulouse and ICMCB in Bordeaux.

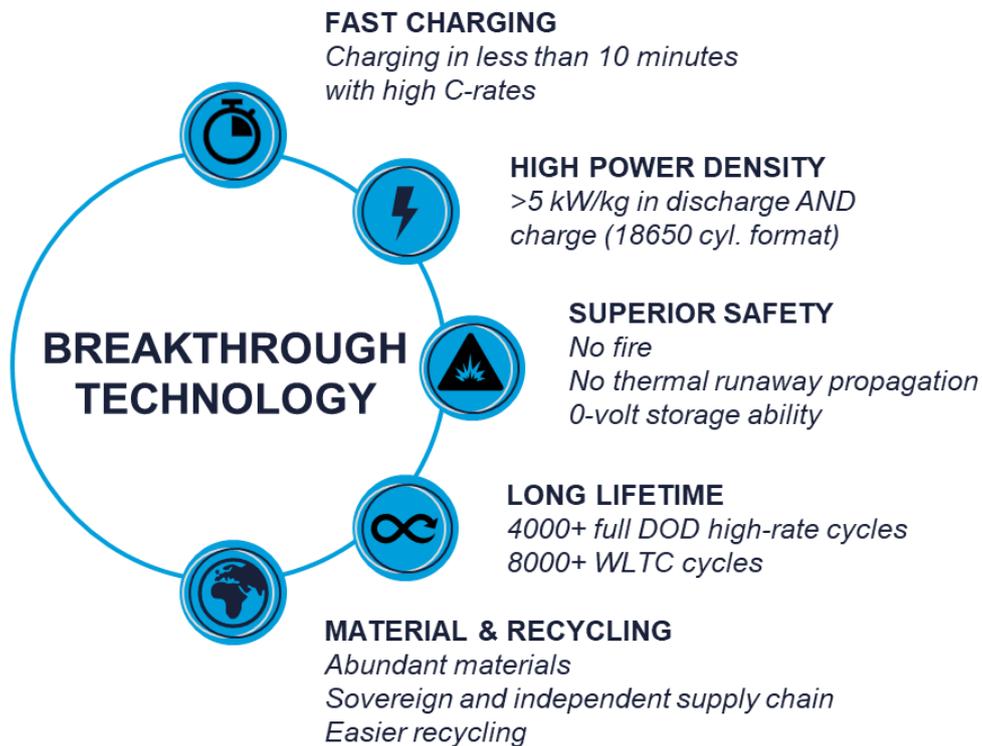


Figure 1: With a Technology Readiness 7, TIAMAT's sodium-ion battery provides a robust non-Lithium-ion alternative

The research task force launched in 2012 investigating sodium-ion batteries included partners from the CEA, CNRS, and the CdF enabled the filing and registering of several patents. Later on, promising results generated in the NAIADES project have been sufficiently attractive to be converted into marketable storage solutions by TIAMAT and start-up creation in September 2017. TIAMAT's financing health was ensured by successive capital increases of M€1.8 from Picardie Investissement, Finovam and CNRS innovation in 2018, and M€3.5 in 2020, with 4 additional investors. Afterwards, The start-up was engaged in several proofs of concept projects with the first real-life use cases in 2019 where cells with 18650 design were fabricated at the Hub of Energy in Amiens. Furthermore, the first large scale development contract was signed in 2020 with the French automotive Tier 1 supplier Plastic-Omnium, where MHEV 48V battery packs made with prismatic cells are being developed. In addition, TIAMAT currently signs "Proof of Concept" realization contracts with other end-users/customers on the specific target market. In the future, TIAMAT plans to operate its battery cell factory to fulfil European orders, hence the commercialization of different technologies/designs of sodium-ion batteries.

Suivi des mécanismes d'insertion *operando* : est-ce toujours fiable?

Magali Gauthier,^{a,*} Lucie Blondeau,^a Suzy Surblé,^a Eddy Foy,^b Hicham Khodja,^a Stéphanie Belin^c

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

^b Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, NIMBE, LAPA-IRAMAT, 91191, Gif-sur-Yvette, France

^c Synchrotron SOLEIL, Saint Aubin 91190, France

* magali.gauthier@cea.fr

Au cours des dernières années, le développement des recherches sur les batteries s'est également accompagné d'un formidable essor des mesures *operando* et *in situ* au laboratoire ou au synchrotron, qui permettent de suivre simultanément les données électrochimiques et les données issues des techniques d'analyse ou d'imagerie. Les études *operando*, obtenues sur un échantillon unique, permettent de s'affranchir des effets de relaxation et de contamination qui peuvent survenir sur les échantillons *ex situ*.¹ Surtout, les mesures *operando* permettent de suivre les processus d'insertion en fonction du temps, offrant une vue dynamique du fonctionnement de la batterie.

Alors que les techniques synchrotron sont plutôt considérées comme non destructives, les effets induits par le faisceau et les dommages sur le fonctionnement des batteries lors des acquisitions ne sont pas rares, mais sont peu discutés^{1,2} ou étudiés.³⁻⁵ Toutefois, de nombreuses études réalisées sur différentes lignes de lumière et avec différentes techniques sur les batteries Li-ion ont fourni une expérience dans la gestion de l'exposition au faisceau, avec des stratégies et des précautions efficaces pour atténuer les interactions avec les échantillons, ou la démonstration de dommages très limités lors d'un fonctionnement prolongé de la cellule. Malgré tout, la recherche sur les batteries évolue rapidement vers les chimies post-Li-ion, où les connaissances acquises pour minimiser les dommages causés par le faisceau des batteries Li peuvent ne pas s'appliquer. Les systèmes post-Li-ion tels que les batteries K, Ca et Mg diffèrent fortement des batteries Li-ion, où des électrodes et des électrolytes plus exotiques sont utilisés.

Dans cette étude, nous avons étudié l'effet de l'exposition au faisceau sur la performance électrochimique lors de mesures *operando* par spectroscopie d'Absorption des rayons X (XAS) d'une batterie Mg InSb/ électrolyte organohalurate /Mg métal. En comparant des mesures *ex situ*, *in situ* et *operando*, nous avons révélé que pour ce système les interactions des rayons X avec la cellule lors d'une mesure *operando*, non seulement altéraient les transformations de l'électrode lors de la magnésiation, mais annulaient complètement les réactions au sein de l'électrode dès le début du cyclage.⁶ Les spectres EXAFS acquis *operando* n'ont évolué qu'après une période de relaxation où le faisceau était coupé, mais avec un retard par rapport aux données électrochimiques. Ce phénomène n'est observé que dans le volume de l'échantillon en contact direct avec le faisceau, comme illustré sur la Figure 1. Nous avons vérifié que ce retard réactionnel n'est pas dû à la conception de la cellule, la réaction étant homogène dans le reste de l'électrode avec les transformations de phase attendues vérifiées par diffraction des rayons X. Nous suggérons que l'électrolyte « exotique » utilisé dans la cellule est plus réactif que les électrolytes conventionnels. Les processus électrochimiques pourraient alors être entravés par l'évaporation ou la destruction de l'électrolyte, causée par les photo-électrons émis ou par la dose reçue dans le volume sondé, atteignant l'ordre du MGy.

Ce phénomène particulier s'est produit alors que des précautions ont été prises pour limiter l'exposition de l'échantillon au faisceau. Cette étude démontre l'importance d'être prudent en ce qui concerne l'interprétation des mesures *operando*, en particulier pour les nouvelles chimies de batteries.

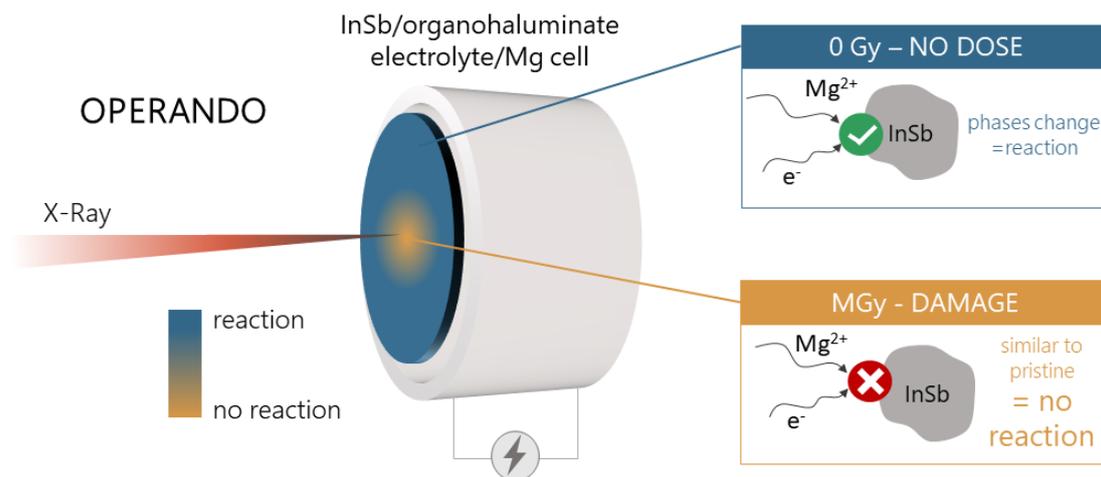


Figure 1: Schéma représentant l'effet de faisceau observé operando sur une cellule InSb/électrolyte organohaluminat/Mg. Alors que les transformations de phase sont présentes dans toute l'électrode lors de la magnésiation, les changements de phase sont presque totalement annihilés dans le volume sondé par le faisceau.

Références

1. Lin, F.; Liu, Y.; Yu, X.; Cheng, L.; Singer, A.; Shpyrko, O. G.; Xin, H. L.; Tamura, N.; Tian, C.; Weng, T.-C.; Yang, X.-Q.; Meng, Y. S.; Nordlund, D.; Yang, W.; Doeff, M. M. Synchrotron X-Ray Analytical Techniques for Studying Materials Electrochemistry in Rechargeable Batteries. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (21), 13123–13186.
2. Fehse, M.; Iadecola, A.; Simonelli, L.; Longo, A.; Stievano, L. The Rise of X-Ray Spectroscopies for Unveiling the Functional Mechanisms in Batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23* (41), 23445–23465.
3. Lin, F.; Markus, I. M.; Doeff, M. M.; Xin, H. L. Chemical and Structural Stability of Lithium-Ion Battery Electrode Materials under Electron Beam. *Sci. Rep.* **2014**, *4*.
4. Lim, C.; Kang, H.; De Andrade, V.; De Carlo, F.; Zhu, L. Hard X-Ray-Induced Damage on Carbon–Binder Matrix for in Situ Synchrotron Transmission X-Ray Microscopy Tomography of Li-Ion Batteries. *J Synchrotron Rad* **2017**, *24* (3), 695–698.
5. Li, Y.; Weker, J. N.; Gent, W. E.; Mueller, D. N.; Lim, J.; Cogswell, D. A.; Tyliszczak, T.; Chueh, W. C. Dichotomy in the Lithiation Pathway of Ellipsoidal and Platelet LiFePO₄ Particles Revealed through Nanoscale Operando State-of-Charge Imaging. *Advanced Functional Materials* **2015**, *25* (24), 3677–3687.
6. Blondeau, L.; Surblé, S.; Foy, E.; Khodja, H.; Belin, S.; Gauthier, M. Are Operando Measurements of Rechargeable Batteries Always Reliable? An Example of Beam Effect with a Mg Battery. *in preparation*.

Famille $A_3Ti_5NbO_{14}$ avec $A=H, Li, Na, K$: insertion et échange ionique

A. Neveu^a, J. Jean^a, P. Boullay^a and V. Pralong^{a*}

^aNormandie Univ, Ensicaen, Unicaen, CNRS, Crismat, 14000 Caen, France

*Valerie.Pralong@ensicaen.fr

Les batteries lithium ions commerciales utilisant des composés carbonés comme anode, bien que mature, présentent des problèmes de sécurité. Le bas potentiel d'insertion du lithium dans ces matériaux implique la formation d'une *solide interphase electrolyte* (SEI) qui va être à l'origine d'emballement thermique des batteries¹ et la surtension anodique lors des charges rapides provoquant des dépôts de lithium métallique². La recherche de matériau d'anode à haut potentiel est donc essentielle dans le cas d'application de charge rapide.

Grâce à leurs faibles potentiels rédox (environ 1.8V vs Li⁺/Li⁰), les composés à base de titane et de niobium sont de parfait candidat pour ces applications. Les composés lamellaires $A_xM_{2n}O_{4n+2}$ ($A = H, Li, Na, K$ et $M=Ti, Nb$) représentés sur le ternaire figure 1 ont été étudiés précédemment dans littérature pour leurs bonnes propriétés d'échange ionique^{3,4}. Dans le cas de nos précédant travaux, de nouvelles phases au lithium ont été formées à partir du composé $KTiNbO_5$ en effectuant un échange acide suivit d'échange cationique par sels fondus^{5,6}.

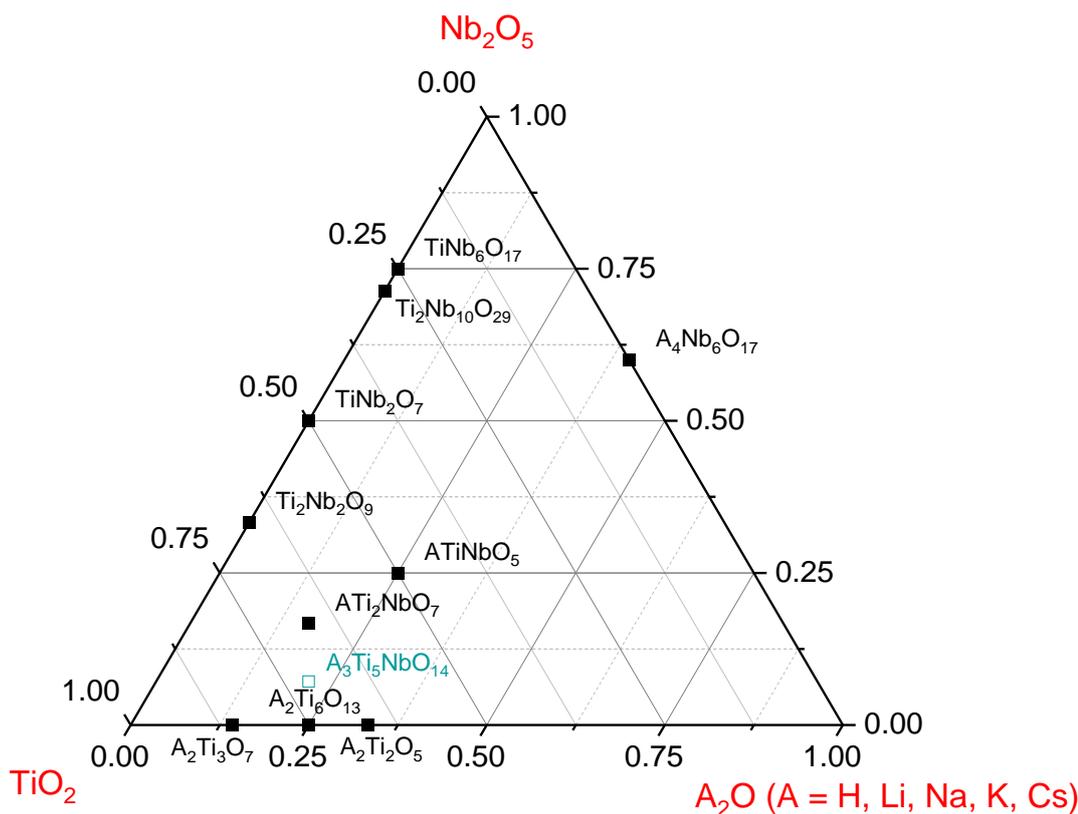


Figure 1 : Ternaire $A_2O/Nb_2O_5/TiO_2$ ($A = H, Li, Na, K, Cs$) où les composés lamellaires sont représentés. Le composé $A_3Ti_5NbO_{14}$ représenté en turquoise sera étudié dans cette présentation.

Dans cette présentation, les échange à partir de la phase $K_3Ti_5NbO_{14}$ seront étudiés. Un échange acide a permis de former la phase protonée puis la phase lithiée a été obtenu par sels fondus. L'étude par précession des électrons en mode tomographie a permis de révéler les fortes relations structurales entre ces matériaux. Deux atomes de lithium sont insérés réversiblement par électrochimie dans la phase $Li_3Ti_5NbO_{14}$ soit une

capacité de 100mAh/g (figure 2). La synthèse, les structures ainsi que les propriétés électrochimiques seront discutées lors de cette présentation.

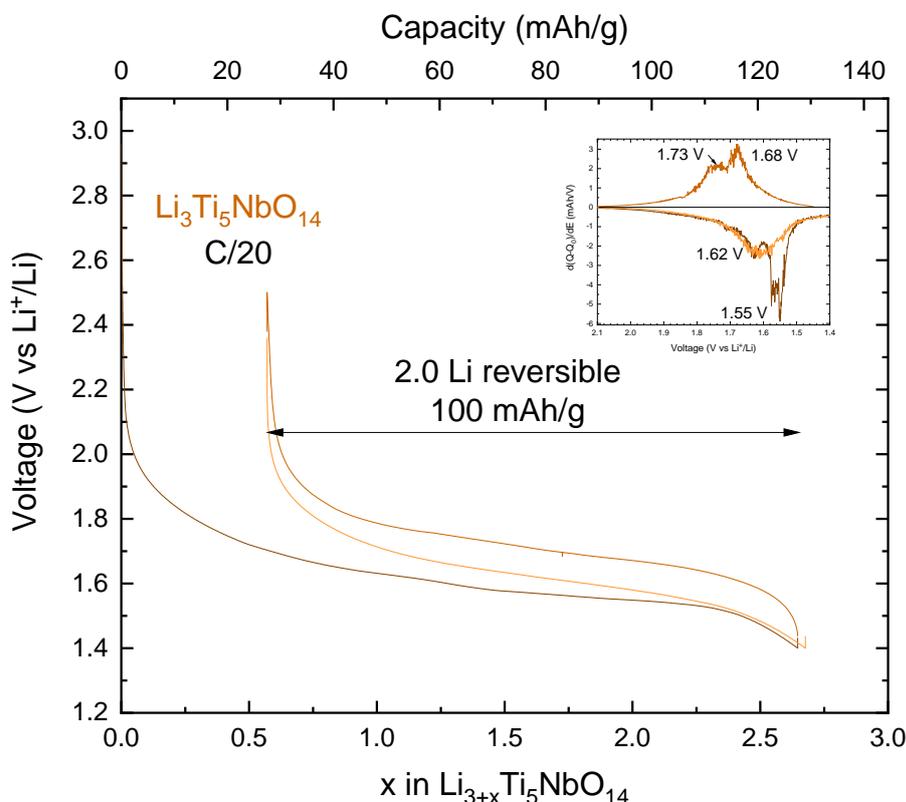


Figure 2 : Profil galvanostatique du $\text{Li}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ à C/20. 2 lithium échangé de manière réversible à environ 1.6V vs Li+/Li.

Références

- (1) Meng, X.; Xu, Y.; Cao, H.; Lin, X.; Ning, P.; Zhang, Y.; Garcia, Y. G.; Sun, Z. Internal Failure of Anode Materials for Lithium Batteries — A Critical Review. *Green Energy & Environment* **2020**, *5* (1), 22–36. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2019.10.003>.
- (2) Zhao, B.; Ran, R.; Liu, M.; Shao, Z. A Comprehensive Review of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Based Electrodes for Lithium-Ion Batteries: The Latest Advancements and Future Perspectives. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2015**, *98*, 1–71. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2015.10.001>.
- (3) Drozhzhin, O. A.; Grigoryev, V. V.; Alekseeva, A. M.; Samigullin, R. R.; Aksyonov, D. A.; Boytsova, O. V.; Chernyshov, D.; Shapovalov, V. V.; Guda, A. A.; Soldatov, A. V.; Stevenson, K. J.; Abakumov, A. M.; Antipov, E. V. Revisited $\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ as an Anode Material for Advanced Li-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13* (47), 56366–56374. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c20842>.
- (4) Rudola, A.; Saravanan, K.; Mason, C. W.; Balaya, P. $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$: An Intercalation Based Anode for Sodium-Ion Battery Applications. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (7), 2653–2662. <https://doi.org/10.1039/C2TA01057G>.
- (5) Colin, J.-F.; Pralong, V.; Caignaert, V.; Hervieu, M.; Raveau, B. A Novel Layered Titanoniobate LiTiNbO_5 : Topotactic Synthesis and Electrochemistry versus Lithium. *Inorg. Chem.* **2006**, *45* (18), 7217–7223. <https://doi.org/10.1021/ic060801o>.
- (6) Colin, J.-F.; Pralong, V.; Hervieu, M.; Caignaert, V.; Raveau, B. New Titanoniobates $(\text{Li},\text{H})_2\text{TiNbO}_5$ and $(\text{Li},\text{H})_3\text{TiNbO}_5$: Synthesis, Structure and Properties. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18* (26), 3121. <https://doi.org/10.1039/b801368c>.

Synthèse et étude de matériaux d'électrodes positives organiques dépourvues de métaux critiques

Maxime Nicolas,^{a,c,*} Thibaut Gutel,^b Lionel Dubois,^c Philippe Poizot,^a

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

^b CEA de Grenoble, Laboratoire matériaux, 17 Av. des Martyrs, 38000 Grenoble

^c CEA de Grenoble, CAMPE, 17 Av. des Martyrs, 38000 Grenoble.

* maxime.nicolas@cnsr-immn.fr, maxime.nicolas@cea.fr

La demande grandissante en dispositifs de stockage de l'énergie (smartphone, véhicules électriques, etc.) implique par voie de conséquence un accroissement massif de leur production. Les contraintes environnementales afférentes aux matériaux commercialisés aujourd'hui, corrélées à cette demande, forcent à considérer de nouveaux matériaux et procédés, plus éco-responsables et performants¹. Les matériaux d'électrode organiques peuvent être perçus comme une alternative du point de vue environnemental, en termes de mise en œuvre voire sur le plan économique du fait du recours à des éléments chimiques naturellement plus abondants et bon marché²⁻⁵. Le matériau d'insertion lithié organique Mg(Li₂)-*p*-DHT (pour (2,5-dilithium-oxy)-téréphtalate de magnésium) est un candidat pertinent vis-à-vis de cette démarche. La capacité spécifique théorique de ce matériau est de 230 mAh/g, correspondant à l'échange des deux ions lithium (cf. schéma 1)^{6,7}. Cette capacité théorique le rend compétitif au regard des matériaux d'insertion inorganiques d'électrodes positives commercialisés aujourd'hui tels que LiFePO₄ (170 mAh/g ; noté LFP) ou encore Li(Ni_{1/2-x}Mn_{1/2-x}Co_{2x})O₂ (150 – 200 mAh/g ; noté NMC)⁸. Toutefois, à ce jour, seule 50% de cette capacité est accessible pour un potentiel de fonctionnement moyen de 3,45 V vs Li⁺/Li probablement du fait de la stabilité particulière de l'état semi-quinone à l'état solide.

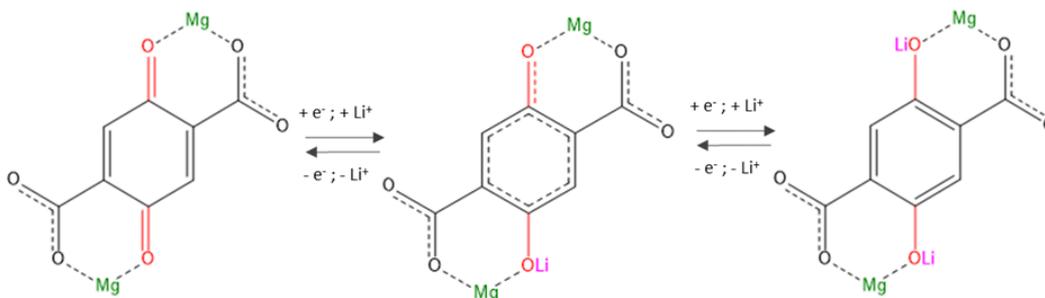


Schéma 1 : Fonctionnement électrochimique attendu du matériau Mg(Li₂)-*p*-DHT ($Q_{th} = 230 \text{ mAh/g}$)

L'objet de notre étude s'articule en deux points principaux en vue de promouvoir ce nouveau matériau d'insertion.

Le matériau Mg(Li₂)-*p*-DHT a été synthétisé pour la première fois lors de précédents travaux menés à l'IMN^{6,7} à l'échelle de quelques centaines de milligrammes ($\approx 400 \text{ mg}$). Cette synthèse se déroule en deux étapes successives: la première comprend la neutralisation des deux fonctions carboxyliques de l'acide 2,5-dihydroxytéréphtalique grâce à l'ajout de Mg(OH)₂ conduisant à la formation de la phase Mg(H₂)-*p*-DHT(H₂O)₅·H₂O par évaporation de l'eau. Les groupements phénols restant sont ensuite neutralisés dans une seconde étape par ajout de lithine en solution aqueuse conduisant après évaporation lente de l'eau au composé Mg(Li₂)-*p*-DHT^{6,7}.

Dans le but de réaliser une phase de pré-prototypage de cellules Li-ion de type graphite || Mg(Li₂)-*p*-DHT (pouch cell), la première étape de notre travail a été une mise à l'échelle pour synthétiser le composé Mg(Li₂)-*p*-DHT sur plusieurs dizaines de grammes. Fort des travaux précédents^{6,7}, la mise au point d'un

nouveau protocole de synthèse permettant ce passage à l'échelle a été réalisée. L'adaptation de facteurs expérimentaux d'importance, tels que la température et le débit d'évaporation ont été étudiés.

Les quantités ainsi obtenues en composé $Mg(Li_2)-p$ -DHT ont permis dans un second temps l'étude des paramètres clés de la mise en forme d'électrodes composites à base de ce matériau organique actif (calandrage, formulation des encres, épaisseurs des enductions, dispersion, etc.). Cette étude a permis de mettre au point une formulation « type », optimisée, ainsi que des conditions de préparations d'électrodes optimales pour le matériau. Les électrodes ainsi préparées ont été testées électrochimiquement en cyclage galvanostatique pour le moment en demi-cellule (contre électrode de lithium métal, pile bouton de type CR2032). La figure 1 montre l'influence de la méthode de dispersion sur les performances électrochimiques mesurées. La prochaine étape sera l'intégration de ces électrodes enduites en cellules Li-ion face au graphite (pouch cell).

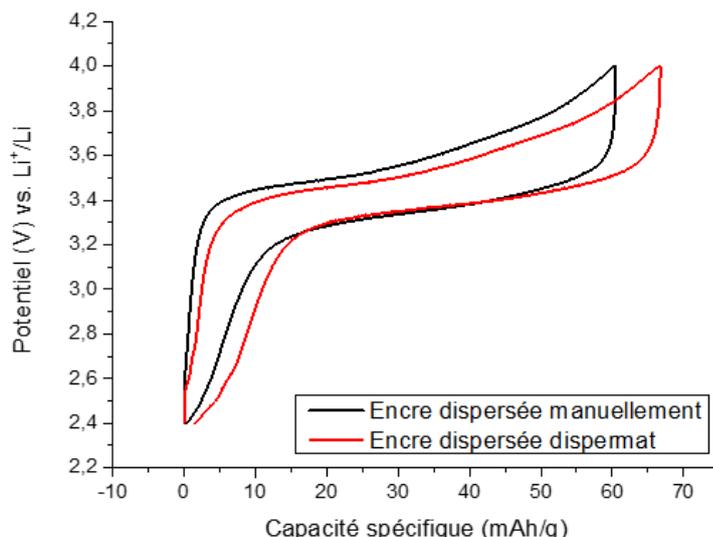


Figure 1 : 2^o cycle obtenu par cyclage galvanostatique d'électrodes comparant l'influence de la dispersion (le régime appliqué est d'un électron échangé en 10 heures)

Références

- (1) Song, Z.; Zhou, H. Towards Sustainable and Versatile Energy Storage Devices: An Overview of Organic Electrode Materials. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6* (8), 2280–2301. <https://doi.org/10.1039/c3ee40709h>.
- (2) Poizot, P.; Dolhem, F. Clean Energy New Deal for a Sustainable World: From Non-CO₂ Generating Energy Sources to Greener Electrochemical Storage Devices. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4* (6), 2003. <https://doi.org/10.1039/c0ee00731e>.
- (3) Esser, B.; Dolhem, F.; Becuwe, M.; Poizot, P.; Vlad, A.; Brandell, D. A Perspective on Organic Electrode Materials and Technologies for next Generation Batteries. *Journal of Power Sources* **2021**, *482*, 228814. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228814>.
- (4) Jin, C.; Nai, J.; Sheng, O.; Yuan, H.; Zhang, W.; Tao, X.; Lou, X. W. (David). Biomass-Based Materials for Green Lithium Secondary Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2021**, *14* (3), 1326–1379. <https://doi.org/10.1039/D0EE02848G>.
- (5) Lu, Y.; Chen, J. Prospects of Organic Electrode Materials for Practical Lithium Batteries. *Nat. Rev. Chem.* **2020**, *4* (3), 127–142. <https://doi.org/10.1038/s41570-020-0160-9>.
- (6) Jouhara, A.; Dupré, N.; Gaillot, A.-C.; Guyomard, D.; Dolhem, F.; Poizot, P. Raising the Redox Potential in Carboxyphenolate-Based Positive Organic Materials via Cation Substitution. *Nat Commun* **2018**, *9* (1), 4401. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-06708-x>.
- (7) Jouhara, A. De La Conception de Matériaux d'électrode Organiques Innovants à Leur Intégration En Batteries "Tout Organique." thesis, Nantes, 2018.
- (8) Armand, M.; Axmann, P.; Bresser, D.; Copley, M.; Edstrom, K.; Ekberg, C.; Guyomard, D.; Lestriez, B.; Novak, P.; Petranikova, M.; Porcher, W.; Trabesinger, S.; Wohlfahrt-Mehrens, M.; Zhang, H. Lithium-Ion Batteries - Current State of the Art and Anticipated Developments. *J. Power Sources* **2020**, *479*, 228708. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228708>.

Intercalation d'alcalins et d'alcalino-terreux dans le graphite : aspects fondamentaux et appliqués

Sébastien Cahen, Lucie Speyer, Philippe Lagrange, Claire Hérold

Institut Jean Lamour, UMR 7198 CNRS - Université de Lorraine, 2 allée André Guinier 54011 Nancy Cedex.

** sebastien.cahen@univ-lorraine.fr*

Les réactions d'intercalation dans le graphite sont des réactions topotactiques associées à des phénomènes d'oxydo-réduction rendues possibles grâce au caractère lamellaire et amphotère de ce matériau hôte. De plus, il est le siège d'un phénomène presque unique de stades lié à la possibilité de plissement des feuillets de graphène et à des interactions entre espèces insérées qui peuvent se ressentir à longue distance dans la direction perpendiculaire aux plans. Ainsi, les Composés d'Intercalation du Graphite (CIG) sont d'une très grande diversité, mais seuls les composés graphite-métal où l'insérat est un élément donneur d'électrons, alcalin ou alcalino-terreux, seront abordés.

L'intercalation des alcalins dans le graphite est connue depuis près d'un siècle, suite aux travaux de Fredenhagen et Cadenbach qui obtiennent des CIG notamment par action directe de la vapeur d'un métal alcalin lourd sur le graphite¹. Pour les alcalins légers, malgré les efforts déployés, il n'a jamais été possible d'obtenir des composés stables de premier stade associant graphite et sodium^{2,3}. En revanche, il est bien connu que l'insertion chimique ou électrochimique du lithium est parfaitement possible, conduisant au composé de premier stade LiC_6 largement utilisé dans la technologie lithium-ion. Il est remarquable d'observer l'existence de ce composé quand son analogue au sodium est par contre instable. Quelles sont les caractéristiques de ces CIG? Comment évoluent-elles en fonction du stade? Peut-on expliquer le comportement singulier du sodium vis-à-vis du graphite? Comment ces composés graphite-alcalin sont-ils mis en jeu dans les technologies alcalin-ion? Est-il possible d'obtenir des composés graphite-métal alcalin d'une composition plus riche en métal que MC_6 ? Ces questions restent toujours débattues dans la littérature.

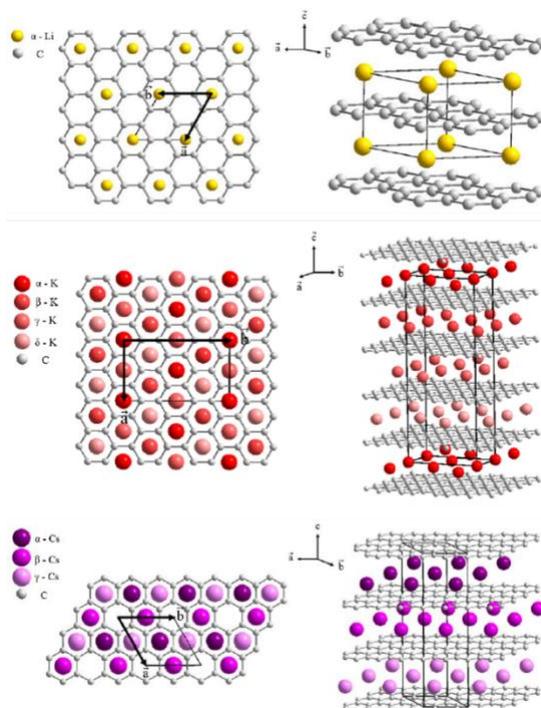


Figure 1 : structure des composés de premier stade LiC_6 et KC_8 et CsC_8

Les métaux alcalino-terreux sont des éléments moins électropositifs et surtout bien moins volatils que les métaux alcalins. De nombreux essais ont été réalisés afin d'obtenir des échantillons insérés à cœur pour les composés binaires correspondants. Ils sont, pour la plupart, restés sans succès. La synthèse de composés

ATC₆ (AT = Mg, Ca, Sr, Ba) homogènes et intercalés à cœur reste donc un enjeu majeur. Nous présenterons ici des méthodes de synthèse originales comme l'utilisation d'alliages fondus à base de lithium ou de sels fondus LiCl-KCl qui ont permis des avancées notables dans ce domaine^{4,5} (Figure 2). Par exemple, il a récemment été possible de préparer des échantillons massifs de premier stade des composés SrC₆ et BaC₆^{6,7}.

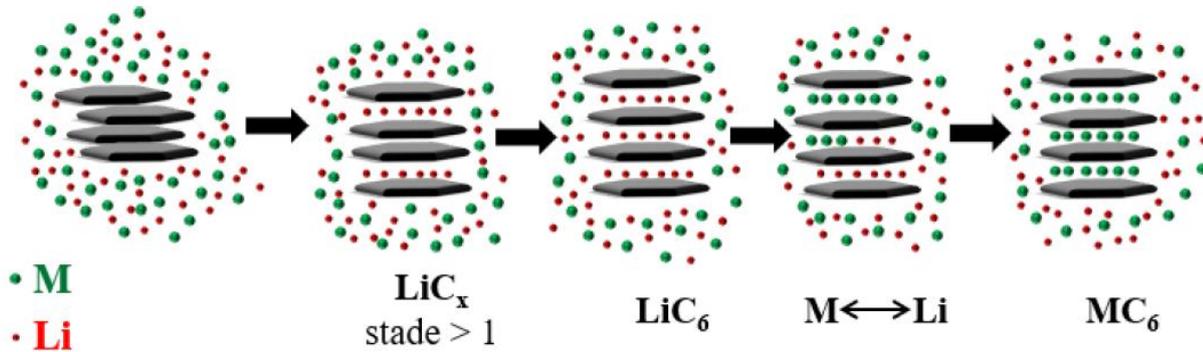


Figure 2 : mécanisme d'intercalation d'un alcalino-terreux dans le graphite, observé en milieu alliage fondu à base de lithium ou en milieu sels fondus LiCl-KCl

Les propriétés structurales et physiques des CIG binaires obtenus seront discutées. Une attention particulière sera portée au caractère supraconducteur remarquable de cette classe de composés associant graphite et alcalino-terreux, deux espèces élémentaires pourtant non supraconductrices. Le cas des composés graphite-alcalin-alcalino-terreux sera également présenté.

Références

1. Fredenhagen, K. et Cadenbach, G., Die Bindung von Kalium durch Kohlenstoff. *Z. Anorg Allg. Chem.* **1926** 158 249-263.
2. Métrot, A., Guérard, D., Billaud D., Hérold A., New results about the sodium-graphite system. *Synth. Met.* **1980** 1 363-369.
3. Udod, I.A., Sodium-graphite intercalation compound of the first stage: two-dimensional structure and stability. *Synth. Met.* **1997** 88 127-131.
4. Emery, N., Hérold, C., Lagrange, P., The synthesis of binary metal-graphite intercalation compounds using molten lithium alloys. *Carbon* **2008** 46 72-75.
5. Fauchard, M., Cahen, S., Bolmont. M., Medjahdi, G., Lagrange, P., Hérold, C., An efficient medium to intercalate metals into graphite: LiCl-KCl molten salts. *Carbon* **2019** 144 171-176.
6. El-Hajj, I., Speyer, L., Cahen, S., Lagrange, P., Medjahdi, G., Hérold, C., Crystal structure of first stage strontium-graphite intercalation compound, *Carbon* **2020** 168 732-736
7. El-Hajj, I., Speyer, L., Cahen, S., Herbuvaux, L., Lagrange, P., Medjahdi, G., Hérold, C., Intercalation of barium into graphite by molten salts method: Synthesis of massive samples for crystal structure determination of BaC₆, *Carbon* **2022** 186 431-436.

Utilisation des tanins comme précurseurs de carbones durs pour électrodes négatives de batteries sodium-ion

Hélène Tonnoir,^{a*} Da Huo,^a Rafael L. S. Canevesi,^b Vanessa Fierro,^b Alain Celzard^b et Raphaël Janot^a

^a *Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides, UMR7314 CNRS, Université de Picardie Jules Verne, Amiens, France*

^b *Institut Jean Lamour, UMR7198 CNRS, Université de Lorraine, Épinal, France*

**helene.tonnoir@u-picardie.fr*

En réponse à la transition énergétique, la demande en dispositifs de stockage électrochimiques efficaces et peu coûteux augmente fortement. Ces dernières années, le prix du lithium n'a fait que grimper, augmentant de près de 485 % au cours de l'année 2021 (selon Benchmark Minerals). La technologie sodium-ion présente alors un intérêt particulier, notamment pour les applications stationnaires. En effet, avec des propriétés physicochimiques similaires au lithium, le sodium est plus abondant, uniformément réparti sur Terre et par conséquent moins onéreux.

De nombreux matériaux ont été étudiés comme électrodes négatives pour les batteries Na-ion. Parmi eux, les carbones durs ont montré de bonnes performances électrochimiques (capacité réversible autour de 280-300 mAh/g), un faible potentiel de travail (vs. Na^+/Na) et une bonne tenue en cyclage.¹⁻³ De plus, ces derniers peuvent être obtenus à partir de précurseurs très variés, pouvant aussi être issus de la biomasse. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés aux tanins.

Les tanins sont des biomolécules polyphénoliques très abondantes dans la nature, présentant une réactivité similaire aux molécules issues de la pétrochimie telles que phénol et résorcinol et un faible coût d'extraction.^{4,5} Les carbones durs utilisés dans notre étude sont obtenus à partir de tanins issus de l'écorce du mimosa (*Acacia mearnsii*). Une résine thermodurcissable a tout d'abord été synthétisée sous la forme d'une mousse rigide puis a été pyrolysée sous flux d'argon à différentes températures (1000°C, 1200°C, 1400°C et 1600°C). Les matériaux ont ensuite été caractérisés finement de manière structurale, texturale et électrochimique afin d'établir l'impact de la température de pyrolyse sur les propriétés (i.e. nature de la méso/microporosité...) du matériau.

Des résultats intéressants ont été obtenus pour le carbone dur pyrolysé à 1600°C. En effet, pour ce carbone présentant une microporosité développée, une capacité réversible ($Q_{\text{rév}}$) de 306 mAh/g et une efficacité coulombique au premier cycle (CE1^{st}) de 87 % (à C/20 et versus Na^+/Na) ont été obtenues (Figure 1).⁶ Ces valeurs sont élevées en comparaison avec d'autres carbones durs synthétisés à partir de précurseurs issus de biomasses et rapportés dans la littérature.

Cette courbe de cyclage galvanostatique peut être séparée en deux parties: la pente qui correspond à la chute de potentiel et le plateau à bas potentiel ($< 0,1 \text{ V}$ vs Na^+/Na). Chacune de ces parties peut être rattachée au mécanisme de stockage des ions sodium dans les carbones durs. En effet, deux mécanismes principaux ont été proposés. Le premier, proposé en 2000 par Stevens et Dahn, associe la pente à l'intercalation du sodium entre les feuillets de graphène et le plateau à l'adsorption du sodium au niveau des défauts.⁷ Le second, proposé en 2015 par Bommier et al., associe la pente à l'adsorption du sodium sur les défauts structuraux et le plateau à l'intercalation entre les feuillets de graphène et au remplissage des micropores.⁸ De nombreuses études ont été menées sur le mécanisme de stockage des ions Na^+ mais suite aux nombreux résultats contradictoires obtenus, aucun consensus scientifique n'a été établi. Trois phénomènes ont cependant été identifiés: intercalation des ions Na^+ entre les feuillets de graphène, absorption au niveau des défauts et remplissage des micropores.

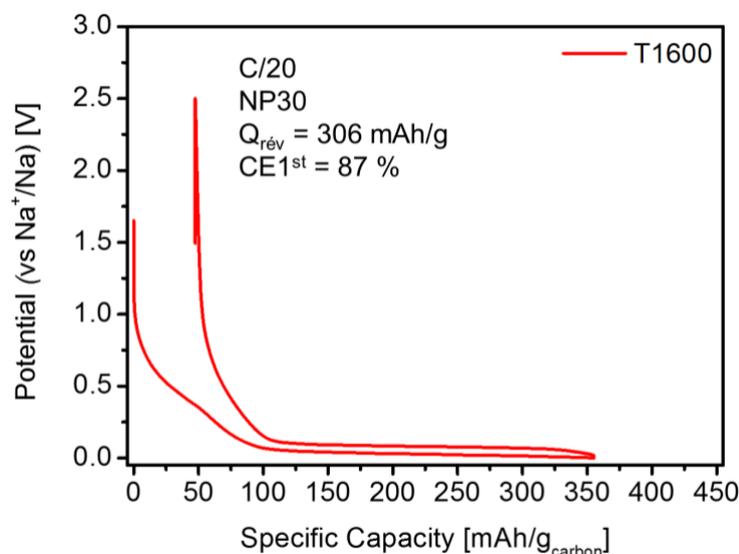


Figure 1: Courbe de cyclage galvanostatique à C/20 (18,6 mA/g_{carbone}) du carbone dur pyrolysé à 1600°C. Electrolyte : NP30 (NaPF₆ à 1 mol/L dans un mélange de carbonate d'éthylène/carbonate de diméthyle)

Lors de cette présentation, nous montrerons que le contrôle des paramètres de synthèse est un facteur clé pour l'optimisation des performances électrochimiques des carbones durs et nous discuterons de l'impact que semblent avoir les propriétés structurales et texturales du matériau sur ses performances électrochimiques.

Références

1. Dou, X.; Hasa, I.; Saurel, D.; Vaalma, C.; Wu, L.; Buchholz, D.; Bresser, D.; Komaba, S.; Passerini, S. Hard Carbons for Sodium-Ion Batteries: Structure, Analysis, Sustainability, and Electrochemistry. *Mater. Today* **2019**, *23* (xx), 87–104. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.12.040>.
2. Gomez-Martin, A.; Martinez-Fernandez, J.; Rutttert, M.; Winter, M.; Placke, T.; Ramirez-Rico, J. Correlation of Structure and Performance of Hard Carbons as Anodes for Sodium Ion Batteries. *Chem. Mater.* **2019**, *31* (18), 7288–7299. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b01768>.
3. Daher, N.; Huo, D.; Davoisne, C.; Meunier, P.; Janot, R. Impact of Preoxidation Treatments on Performances of Pitch-Based Hard Carbons for Sodium-Ion Batteries. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3* (7), 6501–6510. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c00727>.
4. Tondi, G.; Zhao, W.; Pizzi, A.; Du, G.; Fierro, V.; Celzard, A. Tannin-Based Rigid Foams: A Survey of Chemical and Physical Properties. *Bioresour. Technol.* **2009**, *100* (21), 5162–5169. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.05.055>.
5. Tondi, G.; Fierro, V.; Pizzi, A.; Celzard, A. Tannin-Based Carbon Foams. *Carbon N. Y.* **2009**, *47* (6), 1480–1492. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.01.041>.
6. Tonnoir, H.; Huo, D.; Canevesi, R. L. S.; Fierro, V.; Celzard, A.; Janot, R. Tannin-Based Hard Carbons as High-Performance Anode Materials for Sodium-Ion Batteries. *Mater. Today Chem.* **2022**, *23*, 100614. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100614>.
7. Stevens, D. A.; Dahn, J. R. High Capacity Anode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147* (4), 1271. <https://doi.org/10.1149/1.1393348>.
8. Bommier, C.; Surta, T. W.; Dolgos, M.; Ji, X. New Mechanistic Insights on Na-Ion Storage in Nongraphitizable Carbon. *Nano Lett.* **2015**, *15* (9), 5888–5892. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b01969>.

Hard carbons from bio-sourced precursors: a green alternative for Na-ion battery anodes

Adrian Beda,^{a,b*} Angel Manuel Escamilla-Pérez,^a Loïc Simonin,^c Camélia Matei Ghimbeu,^{a,b,d}

^a Université de Haute-Alsace, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), CNRS, UMR 7361, F-68100 Mulhouse, France

^b Université de Strasbourg, F-67081 Strasbourg, France

^c Université Grenoble Alpes, CEA, LITEN, DEHT, LM 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble cedex 9, France

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

* adrian.beda@uha.fr

Na-ion batteries present a promising alternative to Li-ion batteries which dominate the energy storage market. A major challenge of this technology lies in the development of anode materials because graphite, the main anode used in Li-ion batteries, intercalates only small amounts of Na. Hard carbons (HCs) on the other hand, are interesting anode candidates, being able to reach specific capacities around 300 mAh·g⁻¹. This is possible due to its disorder complex structure combining graphitic domains and micropores, being recognized as a non-graphitizable carbon². Moreover, they can be synthesized from a large number of bio-sourced precursors (i.e., cellulose, carbohydrates, bio-wastes, plants, etc)³, offering thus the possibility to develop eco-friendly anodes.

In this context, a series of hard carbons were obtained from natural polyphenols, by using different vegetal extracts. More precisely, five natural tannin based-polyphenols (Catechu-C, Chestnut-CH, Myrobalan-M and two Mimosa extracts-MC and MG) were selected to synthesize hard carbons following a single pyrolysis process at 1500°C, under Ar. Their carbon content, morphology, structure and texture were studied by several complementary techniques including EDX, TGA, SEM, HR-TEM, XRD, Raman, N₂/CO₂ adsorption. Finally, HCs electrochemical performance were evaluated versus Na metal, in coin cells.

The precursors lead to a high carbon yield of 35-44%, and the obtained hard carbons have disordered structures (Figure 1a). Presence of some residual inorganic compounds was observed (< 6 wt.%), inherently induced by the parent precursor, leading to different degrees of graphitization. The materials exhibit however a typical hard carbon structure with large interlayer spacing (d_{002} between 3.55 Å and 3.67 Å). N₂ (Figure 1b) and CO₂ physisorption assays revealed the presence of a low volume of meso-, micro- and ultra-micropores and very low specific surface areas (by N₂ < 7 m²·g⁻¹ and by CO₂ < 24 m²·g⁻¹).

The electrochemical performance showed a high initial Coulombic efficiency (~ 85%), which reached 100% after a few cycles. Myrobalan- and Mimosa-based hard carbons exhibited reversible capacities of approximately 304 mAh·g⁻¹ when cycled at C/10 (C=372 mA·g⁻¹), whereas Catechu- and Chestnut-derived hard carbons exhibited reversible capacities of 280 mAh·g⁻¹ (Figure 1c). The slightly lower performance might be related to the presence of impurities, localized graphitic domains and slightly lower d_{002} values.

Besides a higher capacity delivered, the electrochemical behavior of Myrobalan- and Mimosa-based hard carbons is very stable when passing to higher current rates (i.e., 1C), while the capacity decreases for the other two hard carbons (Figure 1d).

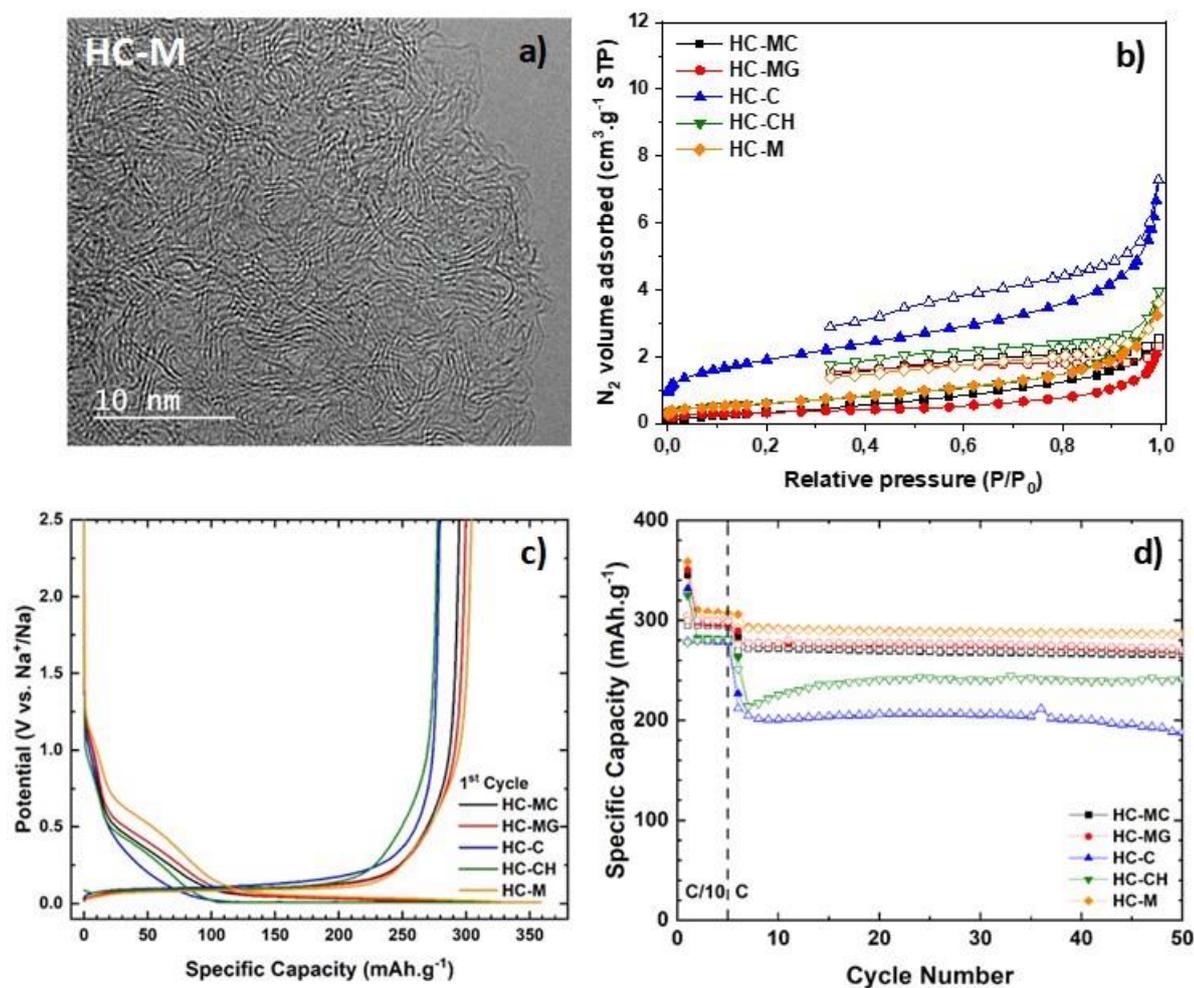


Figure 1: a) HR-TEM image of myrobalan derived HC; b) N_2 adsorption-desorption isotherms of the five HC materials; c) Charge/discharge profiles of the hard carbons at a current density of $37.2 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ (1st cycle); d) Cycling performance of the hard carbons at a current density of $372 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ ($37.2 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ for the first 5 cycles).

Our study revealed that among the five natural polyphenols approached, the best performance was achieved for materials with low impurity levels, a more disordered structures and low specific surface areas (i.e., Myrobalan and Mimosa-derived hard carbons). In addition, the electrochemical behavior of the materials is in accordance with the adsorption-intercalation mechanism for Na^+ storage.

This simple approach provides new possibilities for the use of vegetal extracts with tannins as electrode materials for SIBs, as they provide a reliable, natural, renewable, nontoxic, and low-cost resource for hard carbon production.

The authors are grateful for the financial support from the European Union's Horizon 2020 Program.

References

- (1) Thompson, M.; Xia, Q.; Hu, Z.; Zhao, X. S. A Review on Biomass-Derived Hard Carbon Materials for Sodium-Ion Batteries. *Mater. Adv.* **2021**, *2* (18), 5881–5905. <https://doi.org/10.1039/D1MA00315A>.
- (2) Matei Ghimbeu, C.; Górká, J.; Simone, V.; Simonin, L.; Martinet, S.; Vix-Guterl, C. Insights on the Na^+ Ion Storage Mechanism in Hard Carbon: Discrimination between the Porosity, Surface Functional Groups and Defects. *Nano Energy* **2018**, *44*, 327–335. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.12.013>.
- (3) Górká, J.; Vix-Guterl, C.; Matei Ghimbeu, C. Recent Progress in Design of Biomass-Derived Hard Carbons for Sodium Ion Batteries. *C* **2016**, *2* (4), 24.

Highlighting strong interactions between electrolyte and carbon black in porous composites electrodes by means of a broadband dielectric study from 40 Hz to 10 GHz

Jean-Claude Badot^{*a,b,e}, Nicolas Gauthier^{b,d}, Olivier Dubrunfaut^b, Bernard Lestriez^c, Loïc Assaud^d, Sylvain Franger^d

^a Institut de Recherche de Chimie Paris, CNRS, Chimie ParisTech, PSL,
11 rue P. et M. Curie, 75231 Paris, France

^b Group of electrical engineering-Paris, CNRS, CentraleSupélec, Université Paris-Saclay, Sorbonne Université, 11
rue Joliot Curie 91192 Gif sur Yvette, France

^c Université de Nantes, CNRS, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, IMN, F-44000 Nantes, France

^d Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, CNRS, Université Paris-Saclay,
410 rue du Doyen Georges Poitou 91405 Orsay, France

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

* jc.badot@chimieparistech.psl.eu

A deep understanding of the transport properties in composite electrodes is fundamental to improve their performance. Simultaneous measurement of ionic and electronic conductivities requires instrumentation that takes into account both the constraints imposed by the nature of the samples and the mobilities of the charge carriers (ions, electrons). In and ex situ Broadband Dielectric Spectroscopy (BDS) allows to fulfill this objective over a wide frequency range from 40 Hz to 10 GHz.

The experimental device consists in a coaxial cell (APC7 standard), for *ex situ* (dry sample) measurements¹, in which the pellet sample is coated in front and back side by a 200-nm gold film (diameter: 3.04 mm and 7 mm, respectively) and positioned between the coaxial waveguide and a short circuit (Figure 1a). The *in-situ* measurements (wet sample) are carried out in a combined BDS/Swagelok cell as described in Figure 1b².

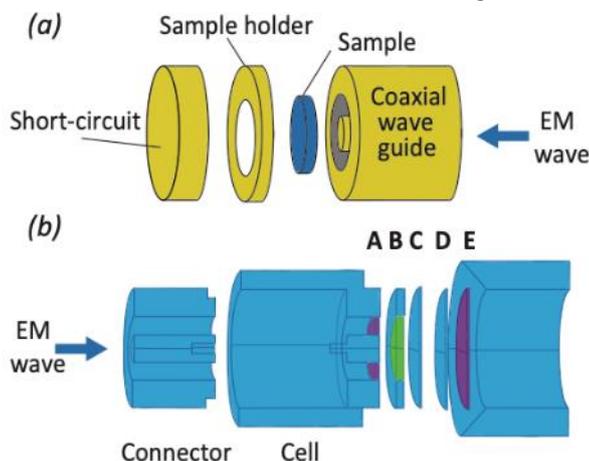


Figure 1: Cells used for BDS measurements in (a) *ex situ* mode and (b) *in situ* mode. **A**: sealing (tight glass window), **B**: sample and sample holder, **C**: short-circuit (aluminium grid and gold deposited on the sample), **D**: porous glass paper separator, **E**: counter-electrode (Li).

In this work we present a BDS study of porous composite electrodes made of Carbon Black (CB), Polyvinylidene Fluoride (PVDF) and Alumina (γ - Al_2O_3). Sample pellets of powdered γ - Al_2O_3 /CB/PVDF (thickness = 0.5 to 1 mm, diameter = 7 mm) were obtained by applying a pressure of about 258 MPa. This study establishes a direct link between the complex hierarchical geometry of composite electrodes of Li-ion batteries and subsequent limitations of the charge transport occurring at different scales. In particular, we substituted here the usual active material by an insulating compound γ - Al_2O_3 in order to unambiguously detect and better highlight possible interactions between the liquid electrolyte within the pores and the Carbon Black³. Actually, the influence of the adsorbed ionic species on CB surface is such that its charge carriers (electrons) have reduced their mobility (Figure 2).

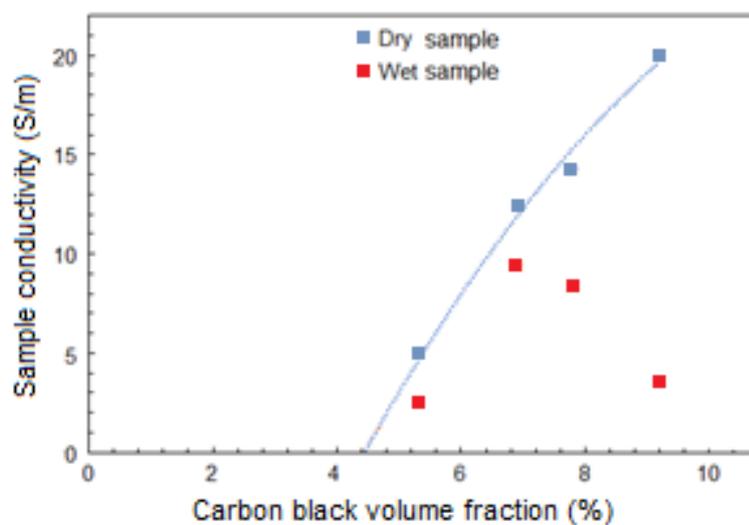


Figure 2: Electronic conductivities of dry and wet samples vs. carbon black volume fraction.

References

1. N-E Belhadj-Tahar and A. Fourier-Lamer. Broad-band analysis of a coaxial discontinuity used for dielectric measurements. *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.* **1986**, 34, 346-350.
2. K.A. Seid, J.C. Badot, C. Perca, O. Dubrunfaut, P. Soudan, D. Guyomard and B. Lestriez. An in situ multiscale study of ion and electron motion in a lithium-ion battery composite electrode. *Adv. Energy Mater.* **2015**, 5, 1-10.
3. E. Panabière, J.C. Badot, O. Dubrunfaut, A. Etienne and B. Lestriez. Electronic and Ionic Dynamics Coupled at Solid-Liquid Electrolyte Interfaces in Porous Nanocomposites of Carbon Black, Poly(vinylidene fluoride), and γ -Alumina. *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121, 8364-8377.

Recyclage de batteries Li-ion : réflexion sur la régénération directe des matériaux d'électrode type NMC

Mickaël Bolmont,^{a*} Tassadit Ouaneche,^a François Rabuel,^a Mathieu Morcrette,^a
Nadir Recham,^a Claude Guéry,^a

^a Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS), 15 rue Baudelocque 80039 Amiens
* mickael.bolmont@u-picardie.fr

Projet labellisé par le pôle de compétitivité Team2, 84 bis rue Paul Bert, 62300 LENS-France

Avec le développement des véhicules électriques, la quantité de batteries en fin de vie devrait croître exponentiellement. Étant donné la localisation des gisements naturels des matières premières et la pénurie annoncée en éléments de transition, le recours au recyclage devient une démarche indispensable et responsable. Les constituants recyclés se présentent alors comme de nouvelles sources d'approvisionnement en matières premières. Actuellement, le recyclage des matériaux de batteries repose fréquemment sur des techniques de pyro- ou hydrométallurgie conduisant à la récupération des métaux à l'état métallique ou sous forme d'alliages ou encore de sels métalliques¹. Ces approches reposent en général sur des processus multi-étapes impactant ainsi le coût de la matière recyclée. La voie du recyclage direct comme illustré sur la Figure 1, est une orientation visant à diminuer le nombre d'étapes pour réduire finalement le coût des matériaux recyclés².

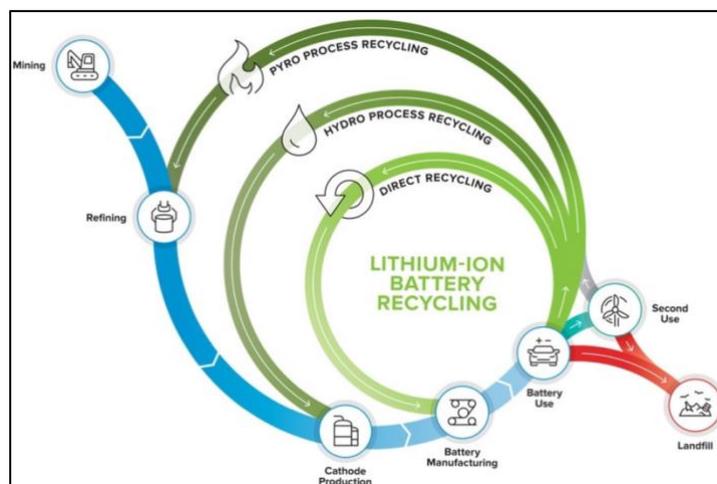


Figure 1 : Comparaison des étapes entre les trois processus de recyclage²

Dans ce contexte, nous nous intéressons au recyclage direct des matériaux d'électrodes pour les amener à une seconde vie dans de nouvelles batteries. Nos travaux reposent sur l'utilisation d'une Black Mass (BM) industrielle, résidu issu des traitements successifs d'une collecte de batteries usagées (broyage, séparations ...), et sur le potentiel qu'elle représente en termes de matériaux actifs avec les composés lamellaires de formule générale $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (NMC) utilisés à la cathode et le graphite utilisé à l'anode.

Le processus de régénération directe dépend de l'état des matériaux en fin de vie au sein de la BM. Un diagnostic précis de la BM à réception s'avère être une des étapes clé dans le chemin du recyclage des matériaux. Les premières analyses (diffraction des rayons X (DRX), analyses chimiques, microscopie électronique (Figure 2A)) réalisées sur la BM industrielle (Figure 2) révèlent la présence:

- des matériaux actifs: du NMC (env. 40 % en masse), du graphite (env. 45 % en masse), avec des particules de morphologies hétérogènes (taille & forme) et la présence ponctuelle d'enrobage (Figure 2A),

- des traces de collecteurs de cuivre et d'aluminium (Cartographie de Al et Cu Figure 2A) sur lesquels étaient initialement déposés les encres de matériaux actifs,
- des traces des composés organiques (liants polymères, sels d'électrolyte) qui ont été identifiées par la présence de fluor et phosphore (cartographies des éléments, Figure 2A).

Cette BM reste malgré tout active électrochimiquement vis-à-vis du lithium, avec un potentiel moyen de 3,6-3,7 V / Li+/Li relatif à du NMC (Figure 2B). Cependant, cette activité est altérée avec une faible capacité réversible (environ 90mAh/g) et une forte polarisation comparée aux caractéristiques d'un matériau de référence en début de fonctionnement de batterie³.

Notre démarche vis-à-vis du recyclage consistera donc à i) l'extraction individuelle des matériaux d'électrode au moyen de séparations physiques, physico-chimiques ou encore chimiques, ii) l'adaptation des traitements chimiques pour la régénération des matériaux en fonction des propriétés des matériaux extraits, iii) l'évaluation des propriétés électrochimiques des matériaux régénérés.

Nous présenterons une réflexion sur les conduites à mener autour de l'extraction des matériaux de la BM à leur régénération. Par exemple les traitements chimiques réalisés permettent de révéler les matériaux d'électrodes (Figure 2C & D).

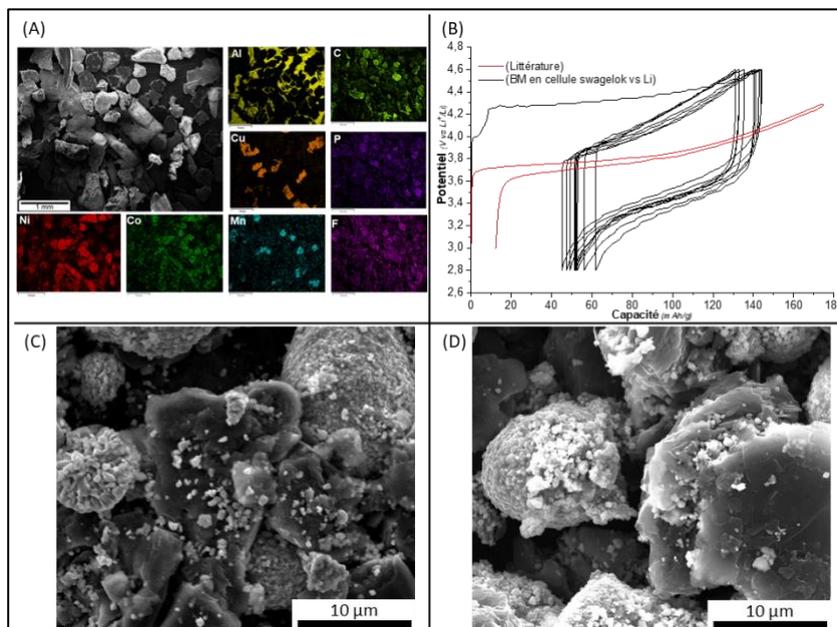


Figure 2 : (A) Analyse par microscopie électronique d'une Black Mass à réception et la cartographie des éléments correspondants, avec sa courbe galvanostatique à limite de potentiel (GCPPL) comparé à la littérature³ (B) et une comparaison de particules à réception (C) et après traitement d'extraction (D).

Références

1. Arshad F., Li L., Amin K., Fan E., Manurkar N., Ahmad A., Yang J., Wu F., Chen R., A comprehensive review of the advancement in recycling the anode and electrolyte spent lithium-ion batteries, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2020**, 8, 13527-13554. DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c04940
2. Ji Y., Kpodzro E., Jafvert C.T., Zhao F., Direct recycling technologies of cathode in spent lithium-ion batteries, *Clean Technologies and recycling*, **2021**, 1 (2), 124-151. DOI: 10.3934/ctr.2021007
3. Noh G. J., Youn S., Yoon C. S., Sun Y. K., Comparison of the structural and electrochemical properties of layered Li[Ni_xCo_yMn_z]O₂ (x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, **2013**, 233, 121-130. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.01.063

Conversion à l'état solide d'oxyde de métaux de transition lithiés en sulfates pour le recyclage des batteries Li-ion.

Lydia Hamitouche^{a,b}, Anne-Laure Rollet^{a,b}, Ana Gabriela Porras Gutierrez^{a,b}, Denise Krulic^{a,b},
Nicolas Fatouros^{a,b}, Valérie Briois^c, and Damien Dambournet^{a,b}

^a Sorbonne Université, CNRS, Physico-chimie des électrolytes et nano-systèmes interfaciaux, PHENIX, F-75005 Paris, France

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

^c Synchrotron SOLEIL L'orme des Merisiers, 91192, Gif-sur-Yvette Cedex, France

L'exploration de nouvelles méthodes de recyclage des batteries Li-ion usagées est indispensable pour faire face à la demande croissante d'éléments stratégiques et contribuer à réduire les impacts environnementaux liés à leur extraction. Outre les méthodes de recyclage existantes que sont la pyrométallurgie et l'hydrométallurgie^{1,2}, nous proposons une approche alternative permettant de convertir par une voie pyrochimie les oxyde de métaux de transition lithié LiMO₂ (M=Co, Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}, Ni_{0.82}Co_{0.15}Al_{0.03}...) en produits sulfates solubles dans l'eau. Le processus comprend une réaction à l'état solide entre un matériau cathodique et le sel fondu d'hydrogénosulfate de potassium. Le traitement thermique du mélange 1 mol de LiMO₂ et 3 mol de KHSO₄ à 400°C sous air conduit à la formation de la langbénite K₂M₂(SO₄)₃ et des sulfates de potassium/lithium (eq 1 cas LiCoO₂). Les produits à base de sulfate formées sont très solubles dans l'eau, ce qui permet la récupération des métaux d'intérêt par des méthodes de précipitations sélectives. Le mécanisme de réaction a été confirmé par un affinement Rietveld des données XRD du produit à base de sulfates (figure 1).

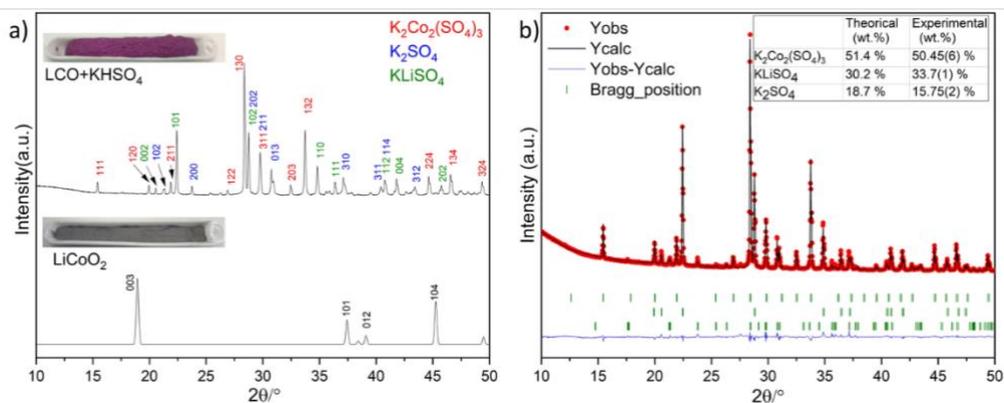


Figure 1 a) Diffraction des rayons X du LiCoO₂ vierge et de l'échantillon traité thermiquement. b) Affinement Rietveld du XRD LiCoO₂/KHSO₄ après traitement thermique.

Pour mieux comprendre la réactivité entre le matériau cathodique LiCoO₂ et le sel fondu KHSO₄ hydraté, nous avons commencé par vérifier la stabilité de ces précurseurs après broyage dans un mortier. De manière inattendue, les deux précurseurs réagissent de manière spontanée à température ambiante. Une analyse par DRX du mélange à température ambiante a révélé la présence d'une phase délithiée Li_{1-x}CoO₂ et K₄LiH₃(SO₄)₄. Lors d'un suivi de la réactivité à différents intervalles de temps en mesurant les diagrammes DRX, nous avons observé une augmentation continue du paramètre C, due à une délithiation continue provoquant un effet répulsif électrostatique entre les anions d'oxyde. De plus, des mesures magnétiques ont révélés la formation d'un cobalt paramagnétique lié à l'échange ionique Li⁺/H⁺.

Pour déterminer le mécanisme réactionnel intervenant lors de la conversion des oxyde LiCoO₂ en langbéinite K₂Co₂(SO₄)₃, un suivi de la réaction LiCoO₂/3 KHSO₄ en température par spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) *in situ* a été effectuée au seuil K du cobalt, soit à 7709 eV. Au cours de l'expérience, le mélange LiCoO₂ / KHSO₄ a été chauffé de la température ambiante à 400°C. Les données sur la figure 2.a montrent un déplacement progressif du seuil d'absorption vers des énergies plus faible, signifiant la réduction en

continue du Cobalt. L'analyse de ces données par des méthodes chimiométriques combiné avec de la Diffraction des Rayon-X *ex situ* du mélange $\text{LiCoO}_2/3 \text{KHSO}_4$ traité à différentes températures (fig2.b) montre la formation d'un intermédiaire $\text{Co}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ suit au changement de réactivité du milieu lors de la fusion des KHSO_4 avant une conversion totale en $\text{K}_2\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$ à 400°C .

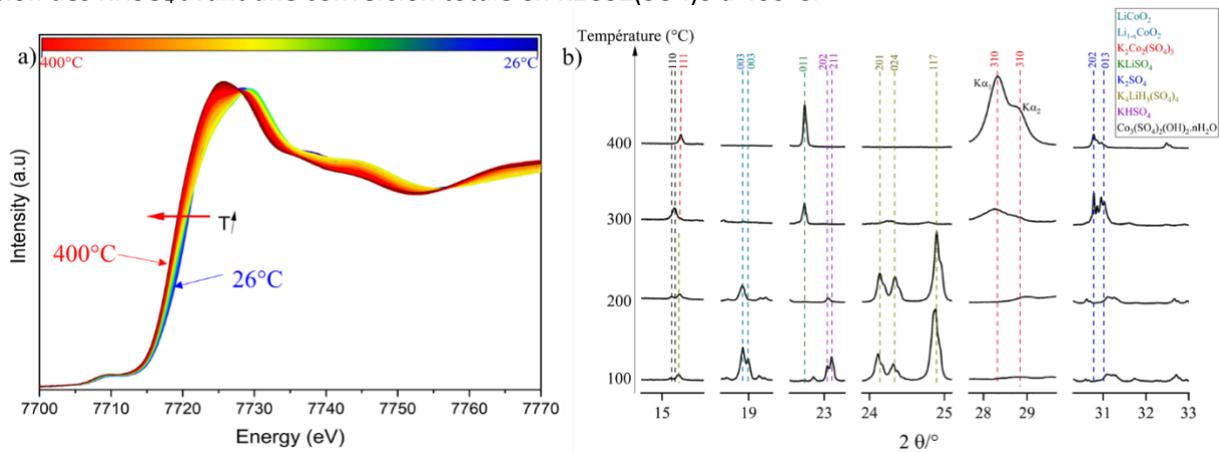


Figure 2 : a) Spectres XAS obtenus lors du traitement thermique de $\text{LiCoO}_2/\text{KHSO}_4$ de la température ambiante (spectre bleu) à 400°C (spectre rouge) b) DRX du mélange $\text{LiCoO}_2/\text{KHSO}_4$ traité à différentes températures

En conclusion, Le traitement des oxydes de métaux de transition lithiés type LiMO_2 avec les hydrogénosulfate de potassium KHSO_4 en quantité stœchiométrique engendre la formation de produits à base de sulfate soluble dans l'eau. La réaction implique un échange ionique Li^+/H^+ entre LiCoO_2 et KHSO_4 à température ambiante. Lors du traitement thermique, à la température de fusion de KHSO_4 une phase intermédiaire $\text{Co}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ apparaît avant la conversion totale en $\text{K}_2\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$.

Références

- (1) Brückner, L.; Frank, J.; Elwert, T. Industrial Recycling of Lithium-Ion Batteries—A Critical Review of Metallurgical Process Routes. *Metals* **2020**, *10* (8), 1107. <https://doi.org/10.3390/met10081107>.
- (2) Shin, S. M.; Kim, N. H.; Sohn, J. S.; Yang, D. H.; Kim, Y. H. Development of a Metal Recovery Process from Li-Ion Battery Wastes. *Hydrometallurgy* **2005**, *79* (3–4), 172–181. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.06.004>.

Mécanismes de fluoration d'un oxyde de manganèse MnO

Sébastien de Windt,^{C*} Jérémie Auvergniot,^b Pierre-Etienne Cabelguen,^b Fabienne Gschwind,^b
Shinichi Kumakura,^b Marc Dubois,^a Katia Guerin,^a

^a Université Clermont Auvergne, CNRS, ICCF (UMR 6296), BP 10448, F-63000, Clermont-Ferrand, France

^b Umicore, 31 rue du marais, Brussels BE-1000, Belgium

* sebastien.de_windt@uca.fr

Les matériaux actifs de cathode dits Li-riches désordonnés émergent comme potentiels concurrents aux composés ordonnés de type NMC^{1,2} : ils présentent une grande flexibilité de composition, leur permettant entre autres de se passer de cobalt, ainsi que des caractéristiques initiales supérieures à celles des composés ordonnés à l'échelle structurale. Ils manquent néanmoins de stabilité électrochimique. La fluoration est une des solutions techniques identifiées pour contrevenir à ce problème et de récents travaux ont prouvé la possibilité d'insérer du fluor dans ces matériaux désordonnés^{3,4}.

Parmi les méthodes de fluoration, la voie gaz-solide avec le fluor moléculaire est intéressante car particulièrement adaptée à la montée en échelle. Or, les mécanismes d'insertion du fluor par cette voie ont peu été étudiés et nous avons choisi d'apporter notre contribution en étudiant la fluoration d'un oxyde de manganèse modèle, en l'occurrence MnO.

De nombreuses publications du XXe siècle ont montré que le fluor moléculaire F₂ réagit avec les différents oxydes de manganèse entre 100 et 200°C pour former quasi exclusivement MnF₃^{5,6}. Utilisant un mélange dioxygène/fluor dans des conditions plus sévères (3500 bar), certains chercheurs ont également montré la possibilité de synthétiser l'oxyfluorure Mn₂F₂O₉ à partir de MnO₂⁷. Ce produit se décompose cependant à température ambiante sous air en libérant du HF. Le seul autre oxyfluorure de manganèse synthétisé dans la littérature est MnO₃F, obtenu comme produit de la réaction de IF₅ sur KMnO₄. Il n'existe à notre connaissance aucune synthèse d'un oxyfluorure de manganèse par du fluor moléculaire pur à pression atmosphérique ou pression inférieure.

Pour compléter ces recherches par une approche mécanistique, la réactivité gaz-solide est exploré selon deux axes: la température de fluoration et la stœchiométrie F₂/MnO.

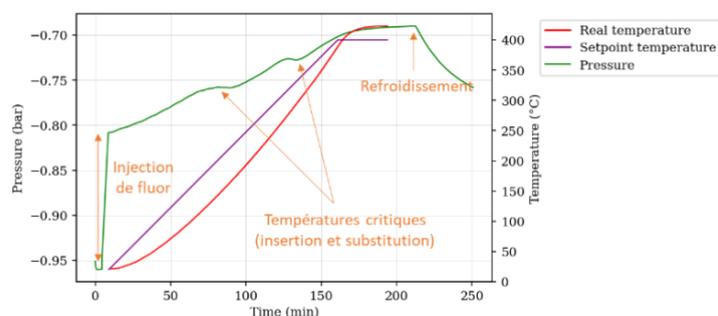


Figure 1 : Suivi de la pression in situ lors d'une fluoration en excès de fluor d'une poudre de MnO. Les chutes de pression mettent en évidence la présence de deux mécanismes de réaction distincts

L'axe en température permet de mettre à jour l'existence de deux mécanismes distincts de fluoration, l'un d'insertion et l'autre de substitution. L'insertion du fluor a lieu à partir de 140°C et conduit à la formation d'un oxyfluorure de manganèse stable à température ambiante, de formule brute proche de MnOF. La substitution de l'oxygène a lieu à partir de 280°C et s'apparente à une réaction limitée par la diffusion.

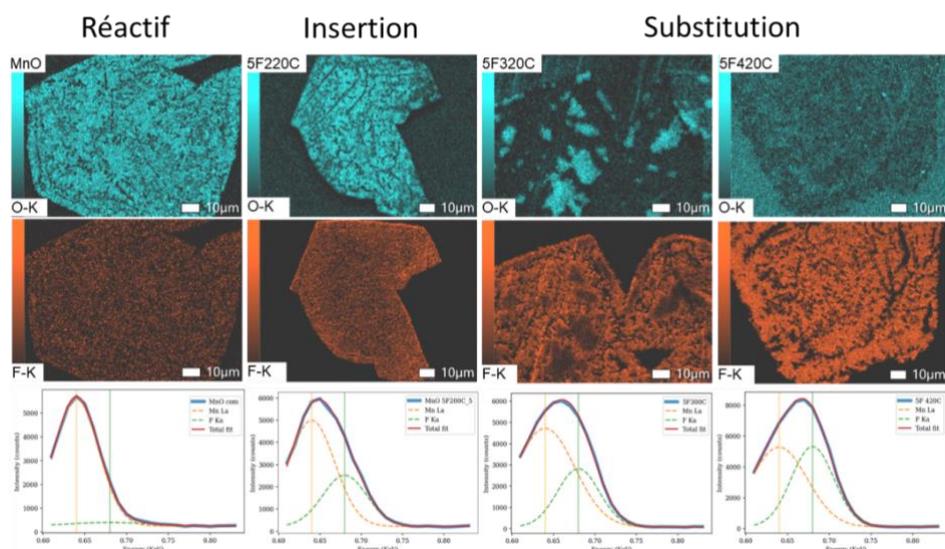


Figure 2 : Cartographies EDX de la tranche de particules avec déconvolution du pic conjoint Mn L_{α} (orange)/F K_{α} (vert) pour discriminer les artefacts de mesure des réelles détections de fluor

L'insertion du fluor peut également être observée à haute température (420°C) dans le cas où le fluor est le réactif limitant. L'insertion homogène de fluor est donc un état thermodynamiquement plus stable que la formation d'un composé cœur-coquille même à des températures où la réaction de substitution fluor-oxygène n'est pas cinétiquement bloquée. Par ailleurs, l'approche sous-stœchiométrique permet de différencier le mécanisme de substitution fluor-oxygène menant à la formation de MnF_2 du processus de fluoration subséquente menant à la formation de Mn_2F_5 puis de MnF_3 lorsque la stœchiométrie en fluor augmente. Seul MnF_3 était connu de la littérature comme produit de fluoration gaz-solide d'un composé de manganèse avec le fluor moléculaire.

La méthodologie de caractérisation des produits synthétisés s'appuie sur des mesures de pression *in situ* (information sur la quantité de matière en phase gaz, Fig. 1), de prise de masse (information convoluée entre l'insertion du fluor et la libération de dioxygène), de diffraction des rayons X (information sur la phase cristallisée), de dosage du fluor par une électrode spécifique, de résonance paramagnétique électronique (information sur les nombres d'oxydation et sur les environnements électroniques des atomes de manganèse), et de MEB-EDX après coupe des particules (Fig. 2).

Références

- (1) Chen, D.; Ahn, J.; Chen, G. An Overview of Cation-Disordered Lithium-Excess Rocksalt Cathodes. *ACS Energy Lett.* **2021**, 1358–1376. <https://doi.org/10.1021/acscenergylett.1c00203>.
- (2) Clément, R. J.; Lun, Z.; Ceder, G. Cation-Disordered Rocksalt Transition Metal Oxides and Oxyfluorides for High Energy Lithium-Ion Cathodes. *Energy Environ. Sci.* **2020**, 13 (2), 345–373. <https://doi.org/10.1039/C9EE02803J>.
- (3) Yue, Y.; Li, N.; Li, L.; Foley, E. E.; Fu, Y.; Battaglia, V. S.; Clément, R. J.; Wang, C.; Tong, W. Redox Behaviors in a Li-Excess Cation-Disordered Mn-Nb-O-F Rocksalt Cathode. *Chem. Mater.* **2020**, 32 (11), 4490–4498. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b05221>.
- (4) Ji, H.; Wu, J.; Cai, Z.; Liu, J.; Kwon, D.-H.; Kim, H.; Urban, A.; Papp, J. K.; Foley, E.; Tian, Y.; Balasubramanian, M.; Kim, H.; Clément, R. J.; McCloskey, B. D.; Yang, W.; Ceder, G. Ultrahigh Power and Energy Density in Partially Ordered Lithium-Ion Cathode Materials. *Nat. Energy* **2020**, 5 (3), 213–221. <https://doi.org/10.1038/s41560-020-0573-1>.
- (5) Aynsley, E. E.; Peacock, R. D.; Robinson, P. L. 335. The Reaction of Fluorine with the Oxides and Oxy-Compounds of Manganese and Rhenium. *J. Chem. Soc. Resumed* **1950**, 1622. <https://doi.org/10.1039/jr9500001622>.
- (6) Girichev, G. V.; Giricheva, N. I.; Petrova, V. N.; Shlykov, S. A.; Rakov, É. G. Simultaneous Electron Diffraction and Mass Spectrometric Studies of Molecular Structure of Manganese Trifluoride. *J. Struct. Chem.* **1994**, 35 (4), 478–484. <https://doi.org/10.1007/BF02578358>.
- (7) Müller, B. G. Zur kenntnis von $[O_2] + [Mn_2F_9]^-$. *J. Fluor. Chem.* **1981**, 17 (5), 409–421. [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(00\)82245-9](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(00)82245-9).

Etude en demi-cellule d'électrode négative en vue d'un nouveau concept de batterie protonique avec électrolyte liquide ionique / Toward new proton exchange batteries based on ionic liquid electrolyte: first step regarding the negative electrode studied in half-cell

Junxian Zhang^a, Nesrine Chaabene^a, Mireille Turmine^b, Ekaterina Kurchavova^b, Vincent Vivier^b, Fermin Cuevas^a, Mickael Mateos^a, Michel Latroche^a, Judith Monnier^{a*}

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

^b Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire de Réactivité de Surface UMR 7197, 4 Place Jussieu, 75005, Paris, France, et Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques, UMR 8235, 4 Place Jussieu, 75005, Paris, France

* judith.monnier@cnr.fr

The voltage of an alkaline battery is limited by the narrow electrochemical stability window of water and its life duration is constrained by corrosion issues related to highly concentrated alkaline solutions. As an alternative to aqueous media, ionic liquid (IL)-based electrolytes can be envisioned. ILs, which are molten salts at room temperature with high thermal stability, include an organic cation (e.g., alkympyrrolidinium, alkympyridinium, alkylimidazolium, etc.) and an anion that can be inorganic (halide, tetrafluoroborate, hexafluorophosphate, nitrate, sulfonic anions, etc.) or organic (e.g., carboxylate, alkylsulfonate, etc.)¹. Their physical and chemical properties can be tailored by mixing them with other compounds², thus allowing to define two families: (i) aprotic and (ii) protic ionic liquids (PILs). PILs are low cost, exhibit excellent proton conducting properties and have a wide electrochemical stability window. Thus, they can be used in protonic batteries.

In this work, we fully characterized one commercial aprotic IL (1-ethyl-3-methylimidazolium acetate [EMIM][Ac]) mixed with acetic acid reported as a potential electrolyte for Ni-MH batteries³. We also synthesized two PILs, namely, pyrrolidinium formate [Pyr][F], pyrrolidinium acetate [Pyr][Ac] and studied the mixture of [Pyr][Ac] with 2 mol L⁻¹ of acetic acid or pyrrolidine (Figure 1) to adjust the acid-base equilibrium. Their physicochemical properties including density, viscosity, conductivity, and electrochemical windows have been investigated.

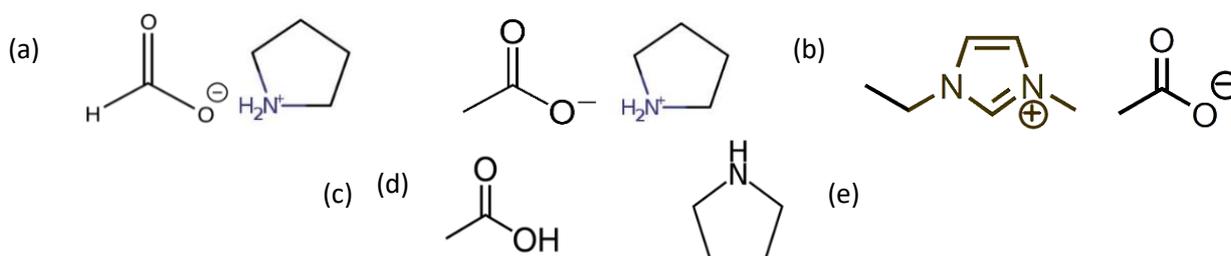


Figure 6 : chemical formula of ILs used in this work: a) [Pyr][F], b) [Pyr][Ac], c) [EMIM][Ac]. Some of them have been mixed with d) acetic acid or e) pyrrolidine

Next, we studied the electrochemical behavior of AB₅-type compound as negative electrode in a half-cell configuration by using the characterized ILs as electrolyte, compared to KOH solution. [Pyr][F] was tested as first medium. It has promising properties such as low viscosity, and high conductivity but it was observed to decompose in contact with the negative electrode material because of its reductor nature. Therefore, it was eliminated for further electrochemical investigations. Galvanostatic cycling of the AB₅ negative electrode were carried out at C/40 and C/10 rates both in IL and KOH aqueous solution to compare the potential profiles between the two media. A huge polarization potential (more than 1 V) was evidenced for [EMIM][Ac]/Ac.A, meaning very low energy efficiency of this IL for application. The specific capacity of the

working electrode as a function of the cycle number in the five studied media is displayed in Figure 2. The initial discharge capacity in [EMIM][Ac]/Ac.A. electrolyte is lower than the one in [Pyrr][Ac] medium and decreases with cycling. A higher capacity was obtained using KOH as electrolyte, after several cycles for activation. So far, the best IL for this application is [Pyrr][Ac] with a maximum discharge capacity of 221 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, no activation process and stable cycling performance (Table 1).

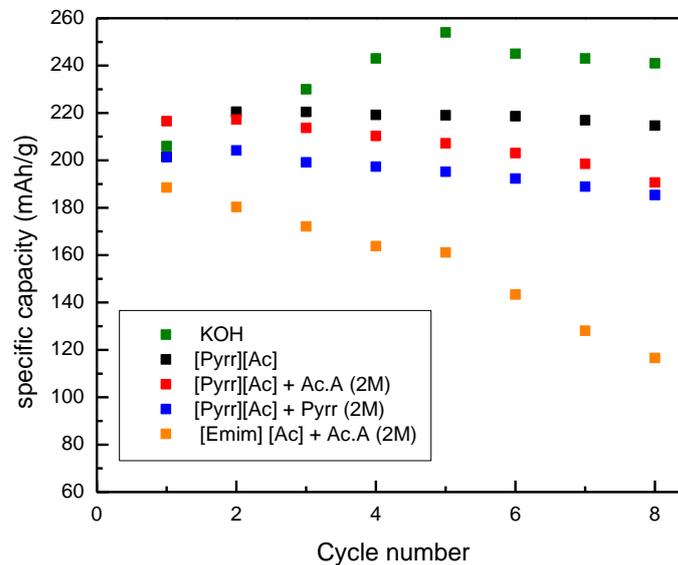


Figure 7 : Specific capacity of the AB_5 -type working electrode as a function of the cycle number for different media

Table 1 : Initial capacity, maximum capacity, capacity at 8th cycle and capacity decrease for the galvanostatic cycling of AB_5 alloy in different media

Medium	1 st cycle capacity ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)	Maximum capacity ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)	8 th cycle's capacity ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)	Capacity decrease
KOH	206	254	229	10 %
[Pyrr][Ac]	202	221	215	3 %
[Pyrr][Ac] + Ac.A. (2M)	217	217	191	12 %
[Pyrr][Ac] + Pyrr (2M)	201	204	185	9 %
[EMIM][Ac]+Ac(2M)	189*	189	117	38 %

* As a comparison, Meng *et al.* reported a capacity of 162 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ for AB_5 -type alloy in 2 M acetic acid/[EMIM][Ac] mixture at a rate of C/100.

References

- (1) Stettner, T.; Balducci, A. Protic Ionic Liquids in Energy Storage Devices: Past, Present and Future Perspective. *Energy Storage Materials* **2021**, *40*, 402–414. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.04.036>.
- (2) Segade, L.; Cabanas, M.; Domínguez-Pérez, M.; Rilo, E.; García-Garabal, S.; Turmine, M.; Varela, L. M.; Gómez-González, V.; Docampo-Alvarez, B.; Cabeza, O. Surface and Bulk Characterisation of Mixtures Containing Alkylammonium Nitrates and Water or Ethanol: Experimental and Simulated Properties at 298.15K. *Journal of Molecular Liquids* **2016**, *222*, 663–670. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.07.107>.
- (3) Meng, T.; Young, K.-H.; Wong, D. F.; Nei, J. Ionic Liquid-Based Non-Aqueous Electrolytes for Nickel/Metal Hydride Batteries. *Batteries* **2017**, *3* (1), 4. <https://doi.org/10.3390/batteries3010004>.

Corrélations 2D, analyse statistique de données *in situ* et *operando*

Laurent Aldon,^a

^a ICGM - UMR 5253, 1919 route de Mende
34293 Montpellier

* laurent.aldon@umontpellier.fr

Les corrélations 2D sont une méthode d'analyse statistique d'un grand jeu de données collectées dans des conditions « *in situ* » et « *operando* ». Particulièrement adapté à l'analyse de spectres RMN, Mössbauer ou IR/Raman, le spectre d'auto-corrélation entre les deux nombres d'ondes indépendants présentent des pics qui sont utilisés pour caractériser les interactions intra et intermoléculaires. Pour la spectroscopie IR, les corrélations 2S sont tout à fait comparables à l'utilisation qui en est faite en RMN. Cependant, comme les temps de relaxation vibrationnelle sont de plusieurs ordres de grandeurs plus élevés que les relaxations de spins, la double transformée de Fourier basée sur des excitations multi-pulsées n'est pas directement applicable à la spectroscopie IR/Raman. Une procédure expérimentale différente pour la génération des spectres de corrélations 2D-IR est utilisée. Dans cette approche, une perturbation externe (température, atmosphère réactive, électrochimie...) est appliquée à l'échantillon. Une telle perturbation induit des réorientations dépendantes du temps des moments dipolaires électriques associés avec les modes normaux de vibration dans le système étudié.

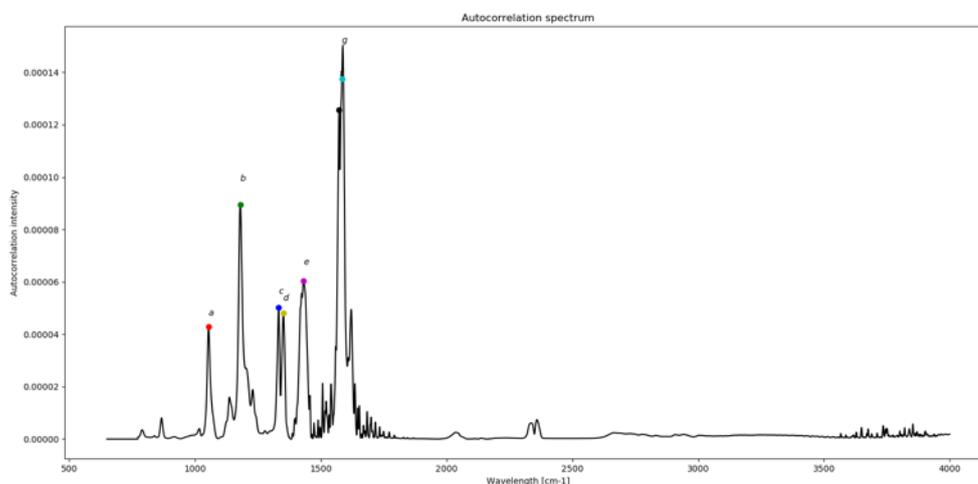


Figure 1 : Le spectre d'auto-corrélation met en évidence les bandes d'absorption qui présentent des variations significatives au cours des cycles de charge et décharge.

Les spectres synchrone et asynchrone sont calculés à l'aide d'une routine en Python spécialement développée pour l'analyse des données collectées au cours du cyclage.

$$F \text{ synchrone } (n_1, n_2) = S(y_j(n_1) \cdot y_j(n_2), j=1..m)/(m-1)$$

$$Y \text{ asynchrone } (n_1, n_2) = S(y_j(n_1), j=1..m) \cdot S(N_{jk} \cdot y_k(n_2), k=1..m)/(m-1)$$

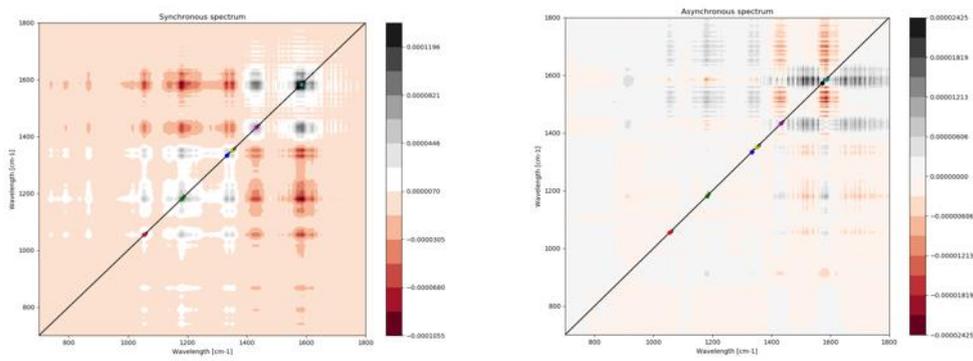


Figure 2 : Les spectres synchrones et asynchrones donnent respectivement l'évolution des bandes d'absorption qui évoluent dans le même sens (apparition/disparition) et décalées dans le temps.

L'analyse fine des spectres synchrones et asynchrones permet de cibler les modes de vibration d'intérêt : (c) et (d) à 1350 et 1370 cm^{-1} , et (e), (f), et (g) à 1430, 1570 et 1585 cm^{-1} .

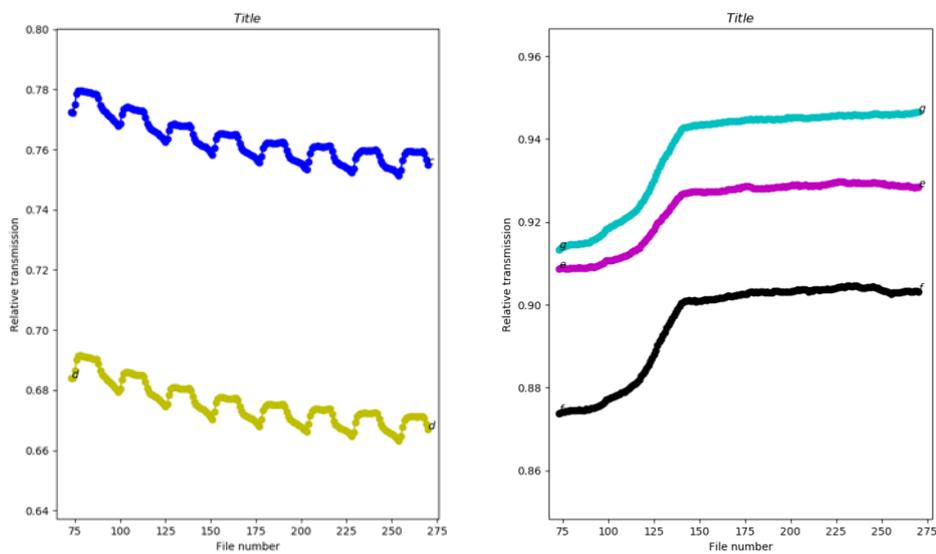


Figure 3 : Evolution de l'intensité d'absorption des raies (c) et (d) du matériau présentant une activité électrochimique au cours des cycles successifs et des raies (e), (f) et (g) d'une phase qui se forme au cours des premiers cycles puis qui n'évoluent plus.

Plus de détails sur le traitement des données seront fournis sur le poster.

Structure of Laser Pyrolysis and High-energy Ball-Milling SiGe based alloys for LIBs

Armando Avila Cardenas ^{a,b,*}, Nicolas Louvain ^{a,b}, Pierre Lonchambon ^c, Nathalie Herlin-Boime ^c, Cédric Haon ^d, Laure Monconduit ^{a,b}

^a ICGM, Univ. Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France

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

^c NIMBE, UMR 3685 CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

^d CEA-Liten, 38054 Grenoble Cedex 9, France

* armando.avila-cardenas@etu.umontpellier.fr

The pursuit of viable anode materials for high energy density lithium-ion batteries (LIBs) has been a common goal for researchers in the energy storage field. Silicon (Si) stands as an attractive candidate for next generation LIBs because of its high theoretical capacity (3578 mA h g⁻¹ with the formation of Li₁₅Si₄)¹, almost ten times higher than graphite used in conventional batteries.

However, such appealing benefit is accompanied by severe drawbacks which hinder its practical application: Si presents a poor electronic conductivity and undergoes drastic volume changes (~300%) when alloying with Li. The continuous expansion and contraction during cycling expose fresh surface to the electrolyte, leading to the pulverization of the particles, the consequent detachment of the active material from the current collector and a repeated formation of the solid electrolyte interphase (SEI) which consumes electrolyte and lowers the coulombic efficiency (CE) of the cell. Thus, the capacity gradually fades and leads to a short cycle life of the system.

One path to enhance the capacity retention and the cycling stability of the Si anode is to combine it with metals to form alloys which can improve the electrical conductivity, buffer the volumetric expansion, and improve the electrochemical performance. For instance, germanium (Ge) presents a theoretical capacity of 1384 mA h g⁻¹ with the formation of Li₁₅Ge₄, a good electronic conductivity and Li ion diffusivity². It has been demonstrated that even a small amount of Ge content in the SiGe alloys (Si_{0.9}Ge_{0.1}) can drastically improve the cycling stability and sustain a capacity above 1000 mA h g⁻¹ during 100 cycles¹.

In this work, Si_xGe_{1-x} alloys (x=0.5, 0.75, 0.9) were synthesized by two different synthesis methods, Laser Pyrolysis (LP) and High-energy Ball Milling (BM), to study how the different microstructure and morphology could influence on the electrochemical performance.

LP parameters like laser power, gas flow and ratio are expected to impact on the crystallinity, morphology, and composition of the synthesized powders. To understand more deeply how these parameters are linked, characterizations by XRD, Raman, SEM and BET were performed.

A first look into the SEM images show how different the morphology of the particles is. With BM, cluster shaped particles of micrometer sized particles are obtained. While in the sample obtained from LP, we can distinguish two types of morphologies: nanosized spheres which agglomerate to form a chain-like structure and small Si spheres which gather around them. It is worth mentioning that the powders formed by LP have SiGe/Si Core-shell nanostructure.³

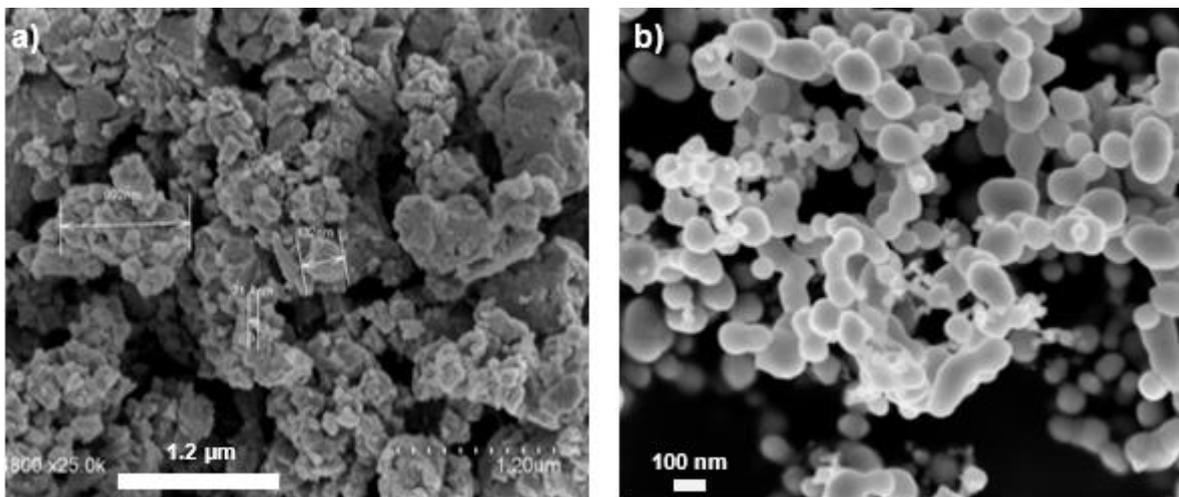


Figure 1: SEM images of SiGe solid solution alloy synthesized by (a) Ball-Milling and (b) Laser Pyrolysis

The next step includes an electrochemical comparison of these two types of materials with the different compositions and morphologies in order to understand how the structure affects the capacity retention and cycling stability.

The goal afterwards is to decrease the amount of Ge in the alloy phase and introduce a third element (X) to form a ternary alloy, which could help to boost the electrical, mechanical and electrochemical properties of the active material.⁴The final objective will be to increase the active material loading (Si/Ge/X) in the electrodes to increase their capacity, with an optimized ratio of each element to boost the charge kinetic.

References

1. Duvéau, D., Synergistic effects of Ge and Si on the performances and mechanism of the $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ electrodes for Li ion batteries. *Chem. of Mater.* **2015**, 27 (9), 3226-3233.
2. Loaiza, L., Understanding the lithiation/delithiation mechanism of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys. *J. Mater. Chem. A.* **2017**, 5 (24), 12462-12473.
3. Desrues, A., Best Performing SiGe/Si Core-Shell Nanoparticles Synthesized in One Step for High Capacity Anodes. *Batteries and Supercaps.* **2019**, 2 (12), 970-978.
4. Feng, Z., Review of silicon-based alloys for lithium-ion battery anodes. *Int. J. Miner, Metall. Mater.* **2021**, 28 (10), 1549-1564.

Nouveaux matériaux d'électrode positive de structure de type post-spinelle pour les batteries au sodium

Louise Benincasa,^{a*} Marie Guignard,^a Matthew Suchomei^a

^a Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB-CNRS), 87 Avenue du Dr. Albert Schweitzer,
33608 Pessac, France

* louise.benincasa@icmcb.cnrs.fr

Les composés NaM_2O_4 ($M =$ métal de transition des couches 3d ou 4d) de structure de type CaFe_2O_4 (dite post-spinelle) présentent des avantages pour l'application comme matériaux d'électrodes positives dans les batteries sodium-ion. Cette structure 3D, représentée en figure 1, offre un large espace de diffusion pour les ions sodium le long de tunnels, permettant donc une excellente diffusion cationique.¹ De plus, la structure resterait en théorie stable au cours des différentes charges et décharges, entraînant ainsi une excellente cyclabilité du système. Dans ce contexte, nous avons cherché à synthétiser et étudier les propriétés structurales et électrochimiques des composés $\text{NaFe}_{1+x}\text{Ru}_{1-x}\text{O}_4$.

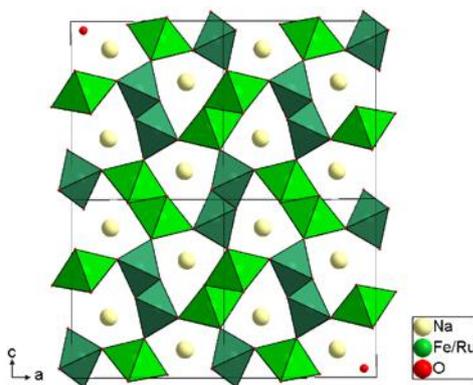


Figure 1: Structure de type post-spinelle, composée de deux octaèdres MO_6 reliés entre eux par l'arête. Ces doubles octaèdres sont reliés entre eux par le sommet. Les ions Na^+ sont situés dans les tunnels formés par la structure et ont une coordinance de 8 avec les atomes d'oxygènes. Ils diffusent dans une direction parallèle à l'axe b .²

Pour les différentes valeurs de x , les poudres ont été préparées par voie solide à partir des précurseurs Na_2O , Fe_2O_3 , RuO_2 , et Na_2RuO_4 pour le composé $x = 0,1$. Ces derniers ont été broyés à la main à l'aide d'un pilon et d'un mortier, en boîtes sèche (sous argon).

Pour $x = 0$ et $0,1$, les synthèses ont été effectuées à pression ambiante. Les poudres ont été placées dans un tube en or scellé sous argon et ont subi de multiples traitements thermiques. Nous pouvons voir sur la figure 2 que nous obtenons bien la phase de structure de type post-spinelle quasiment pure pour les deux compositions.

Pour les composés enrichis en fer, avec $0,1 < x < 0,5$, les synthèses ont été faites sous pression d'oxygène, pouvant atteindre une pression de 850 bar environ. Le but de cette voie de synthèse est de favoriser l'oxydation du Fe(III) en Fe(IV) ou du Ru(IV) en Ru(VI) de manière à maintenir le degré d'oxydation moyen des métaux de transitions à +3,5 lors de l'augmentation de la teneur en fer. De plus, le fait d'atteindre une pression suffisamment élevée pourrait aider l'obtention d'une phase de structure de type post-spinelle.³ Nous pouvons voir en figure 2 qu'en augmentant la valeur de x , des impuretés ont été formées en plus de la phase souhaitée. Cela suggère que la phase post-spinelle ne peut pas accueillir une trop grande proportion de fer dans sa structure et que la solution solide de formule $\text{NaFe}_{1+x}\text{Ru}_{1-x}\text{O}_4$ n'existe pas.

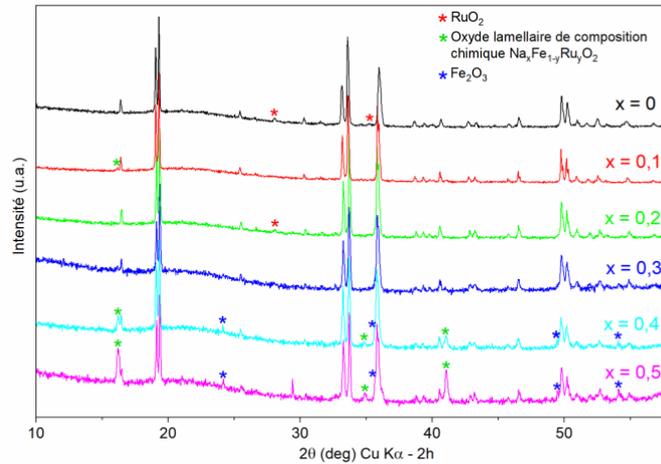


Figure 2: Diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons $\text{NaFe}_{1+x}\text{Ru}_{1-x}\text{O}_4$ pour $x = 0 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,4$ et $0,5$

Des premiers tests électrochimiques du composé NaFeRuO_4 ont été réalisés via un cyclage galvanostatique. La courbe électrochimique en figure 3 montre que l'intercalation et la désintercalation du sodium semblent très limitées.

Enfin, des analyses Mössbauer ont été réalisées sur les différents composés afin d'étudier le degré d'oxydation du fer. Les résultats ne montrent pas de présence de Fe(IV) . Cependant, d'autres analyses vont être effectuées afin de connaître le degré d'oxydation du ruthénium.

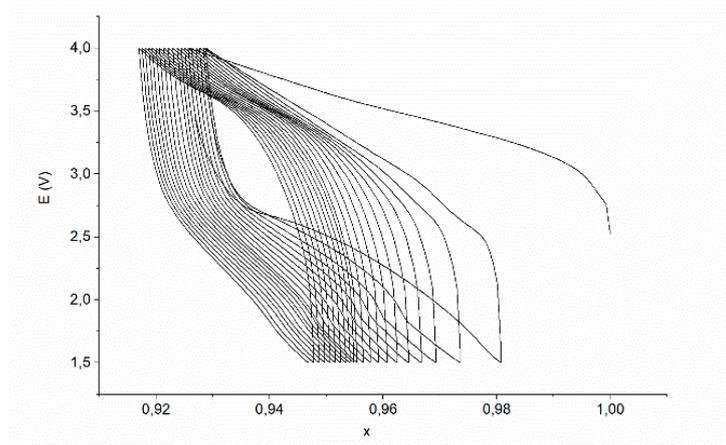


Figure 3: Courbe électrochimique du composé NaFeRuO_4 obtenue par cyclage galvanostatique de pile bouton à C/50 (face à une électrode négative de sodium métal)

Références

1. Ling, C.; Mizuno, F. Phase Stability of Post-Spinel Compound AMn_2O_4 ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{or Mg}$) and Its Application as a Rechargeable Battery Cathode. *Chem. Mater* 2013, 25 (15), 3062–3071.
2. Bhang, D. S.; Ali, G.; Kim, J.-Y.; Chung, K. Y.; Nam, K.-W. Improving the Sodium Storage Capacity of Tunnel Structured $\text{Na}_x\text{Fe}_x\text{Ti}_2\text{-XO}_4$ ($x = 1, 0.9 \text{ \& } 0.8$) Anode Materials by Tuning Sodium Deficiency. *Journal of power sources* 2017, 366, 115–122.
3. Akimoto, J.; Awaka, J.; Kijima, N.; Takahashi, Y.; Maruta, Y.; Tokiwa, K.; Watanabe, T. High-Pressure Synthesis and Crystal Structure Analysis of NaMn_2O_4 with the Calcium Ferrite-Type Structure. *J SOLID STATE CHEM* 2006, 179 (1), 169–174.

Le spray drying comme méthode de synthèse versatile des matériaux de cathodes polyanioniques à base de phosphate pour batteries Na-ion et K-ion

Jérôme Bodart ^{a*}, Nicolas Eshraghi ^b, Bénédicte Vertuyen ^a, Frédéric Boschini ^a et Abdelfattah Mahmoud ^a

^a GREEnMat Groupe de Recherche en Énergie et Environnement par les Matériaux, Université de Liège, allée du six Aout, 13, 4000 Liège Belgique

^b Center for Low-Emission Transport, Battery Technologies, AIT Austrian Institute of Technology, Giefinggasse 2, 1210, Vienna (Austria)

*jerome.bodart@uliege.be

Dans le contexte des technologies de stockage d'énergie, développer de nouveaux matériaux à haute performance, à longue durée de vie tout en étant respectueux de l'environnement et abordables est devenu un défi majeur de notre époque. Pour réussir à relever ce défi, il est essentiel de trouver des méthodes efficaces d'optimisation des matériaux d'électrodes des batteries rechargeables. En effet, il a été démontré que la pureté des matériaux, la composition, la taille des particules, la cristallinité, l'agrégation et la porosité des particules sont des caractéristiques qui déterminent les performances électrochimiques des matériaux de la batterie. De plus, l'optimisation de la microstructure est un paramètre clé pour obtenir des matériaux performants. Ces paramètres sont liés aux méthodes et aux paramètres de synthèse permettant d'obtenir le matériau d'électrode. Par conséquent, il est essentiel de trouver une méthode de synthèse appropriée et d'optimiser les conditions de synthèse pour préparer le matériau d'électrode actif.

Le séchage par atomisation (Figure 1) est une méthode simple qui permet contrôler les propriétés morphologiques des matériaux d'électrode. En plus de sa polyvalence, la méthode de séchage par atomisation présente les avantages d'être rentable, facilement évolutive et permet d'obtenir des poudres composites très homogènes ¹. Cela en fait une méthode de choix pour préparer des poudres complexes (multi-composants) caractérisées par une grande homogénéité, et par de très bonnes propriétés électrochimiques.

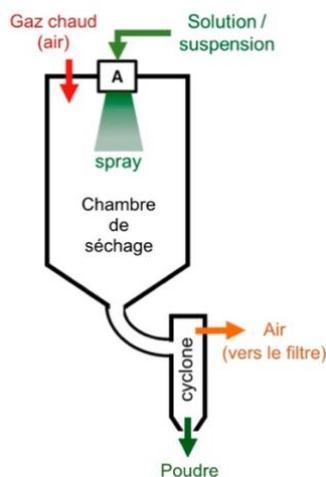


Figure 1 : Schéma illustrant le principe de la méthode de séchage par atomisation¹.

La méthode de séchage par atomisation a été utilisée dans ce travail pour synthétiser différents composés polyanioniques comme matériaux actifs de cathodes pour les batteries Na/K-ion (tels que $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ (fig2a), $\text{K}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (fig2b) et $\text{K}_3\text{V}(\text{PO}_4)_2$ (fig2c)) et aussi pour améliorer leur conductivité électronique par addition de sources de carbone ²⁻⁵. La méthode de séchage par atomisation permet de faciliter la synthèse de matériaux polyanioniques en assurant une très bonne homogénéité des ions à l'échelle de la gouttelette. Cette méthode permet également la réalisation rapide et facile de composite avec différentes sources de carbone tels que les nanotubes de carbones ou l'oxyde de graphène. L'influence de la méthode de synthèse et de l'ajout de sources de carbone sur les propriétés structurales, morphologiques et électrochimiques des

matériaux d'électrode a été rigoureusement analysée en combinant différentes techniques de caractérisation telles que : XRD, SEM et TEM, spectroscopie Mössbauer (pour les matériaux contenant du fer) , BET, Voltammétrie Cyclique, Cyclage Galvanostatique etc.

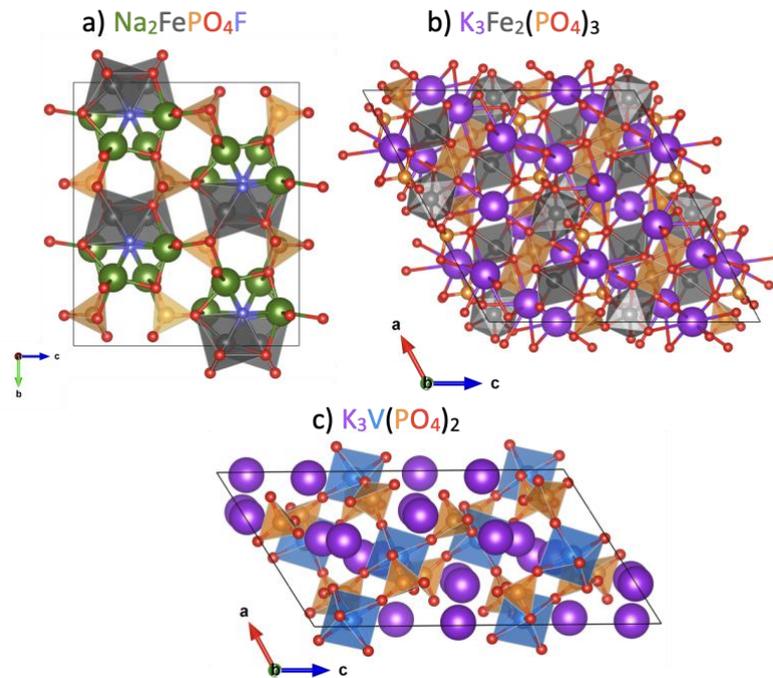


Figure 2 : Structure de a) le fluorophosphate de fer et sodium, b) l'orthophosphate de difer(III) et tripotassium et c) le phosphate de vanadium (III) et tripotassium. (En gris le fer, en violet le fluor, en rouge l'oxygène, en orange le phosphore, en mauve le potassium, en vert le sodium et en bleu le vanadium).

Références

- (1) Vertruyen, B.; Eshraghi, N.; Piffet, C.; Bodart, J.; Mahmoud, A.; Boschini, F. Spray-Drying of Electrode Materials for Lithium- and Sodium-Ion Batteries. *Materials (Basel)*. **2018**, *11* (7), 1076. <https://doi.org/10.3390/ma11071076>.
- (2) Brisbois, M.; Krins, N.; Hermann, R. P.; Schrijnemakers, A.; Cloots, R.; Vertruyen, B.; Boschini, F. Spray-Drying Synthesis of Na₂FePO₄F/Carbon Powders for Lithium-Ion Batteries. *Mater. Lett.* **2014**, *130*, 263–266. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.05.121>.
- (3) Mahmoud, A.; Caes, S.; Brisbois, M.; Hermann, R. P.; Berardo, L.; Schrijnemakers, A.; Malherbe, C.; Eppe, G.; Cloots, R.; Vertruyen, B.; Boschini, F. Spray-Drying as a Tool to Disperse Conductive Carbon inside Na₂FePO₄F Particles by Addition of Carbon Black or Carbon Nanotubes to the Precursor Solution. *J. Solid State Electrochem.* **2018**, *22* (1), 103–112. <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3717-x>.
- (4) Brisbois, M.; Caes, S.; Sougrati, M. T.; Vertruyen, B.; Schrijnemakers, A.; Cloots, R.; Eshraghi, N.; Hermann, R. P.; Mahmoud, A.; Boschini, F. Na₂FePO₄F/Multi-Walled Carbon Nanotubes for Lithium-Ion Batteries: Operando Mössbauer Study of Spray-Dried Composites. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2016**, *148*, 67–72. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.09.005>.
- (5) Bodart, J.; Eshraghi, N.; Carabin, T.; Vertruyen, B.; Cloots, R.; Boschini, F.; Mahmoud, A. Spray-Dried K₃V(PO₄)₂/C Composites as Novel Cathode Materials for K-Ion Batteries with Superior Electrochemical Performance. *J. Power Sources* **2020**, *480* (June). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229057>.

Etude *operando* des mécanismes de lithiation/délithiation dans des électrodes composites nanofils de silicium/graphite en fonction de la nature et morphologie des constituants

Caroline Keller,^{a,b} Patrice Perrenot,^c Guilhem Paradol,^a Pierre-Henri Jouneau,^c Gilbert Chahine,^d Nils Blanc,^e Samuel Tardif,^c Claire Villevieille,^f Sandrine Lyonnard,^a Cédric Haon,^b Pascale Chenevier^a

^a Univ. Grenoble Alpes, CEA, CNRS, IRIG, SYMMES, 38000 Grenoble, France

^b Univ. Grenoble Alpes, CEA, LITEN, DEHT, 38000 Grenoble, France

^c Univ. Grenoble Alpes, CEA, IRIG, MEM, 38000 Grenoble, France

^d Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Inst. Néel, 38000 Grenoble, France

^e Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, SIMAP, 38000 Grenoble, France

^f Univ. Grenoble Alpes, CNRS, LEPMI, 38000 Grenoble, France

Les nanofils de silicium associés au graphite fournissent des matériaux d'anode performants pour les accumulateurs au lithium. Nous avons montré récemment que la croissance directe des nanofils de silicium sur le graphite améliore la rétention de capacité et la stabilité mécanique des anodes, même à forte teneur en silicium¹. Si la croissance des nanofils de silicium se fait le plus souvent à partir de nanoparticules d'or, un catalyseur coûteux, l'étain catalyse aussi efficacement cette croissance (figure 1) et donne accès à des composites de performance équivalente, voire supérieure. L'optimisation de ces matériaux passe maintenant par une meilleure compréhension des phénomènes aux échelles nano et micro dans l'électrode, au cours du cyclage. Dans ce travail, on s'intéresse particulièrement aux effets que l'association étroite du silicium avec le graphite peut avoir sur le comportement en cyclage.

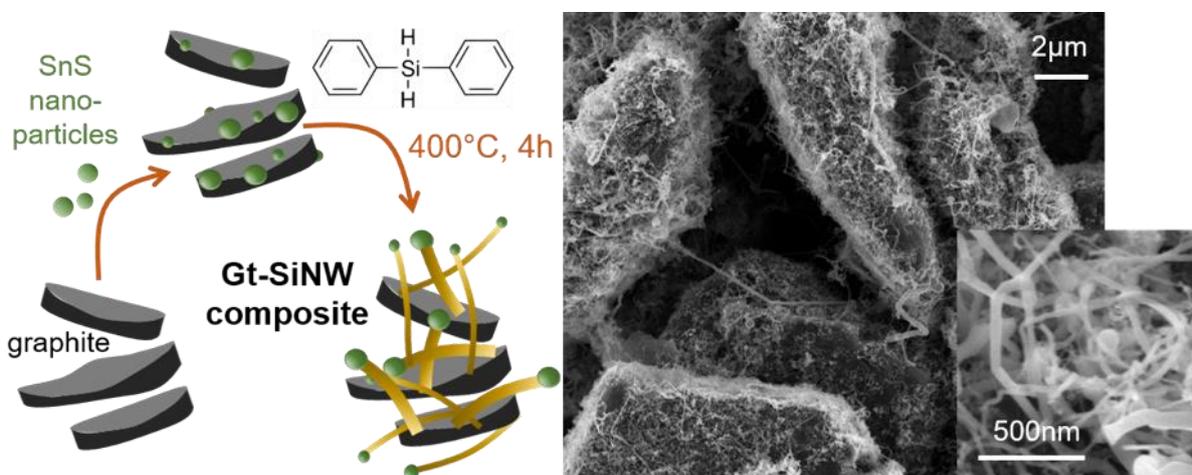


Figure 1: schéma de la synthèse des composites graphite-nanofils de silicium catalysée par l'étain, et images de microscopie électronique à balayage de ces composites.

Profitant de la configuration unique de la ligne BM02, qui permet l'acquisition simultanée de données SAXS et WAXS en temps réel pendant le cyclage d'une batterie², nous étudions le comportement en cyclage de différents composites nanofils de silicium/graphite, en comparant des matériaux composites obtenus par croissance des nanofils sur le graphite avec des contrôles obtenus par simple mélange. Le signal WAXS permet de suivre *operando* les pics cristallographiques (figure 2, graphe au centre) du graphite et de ses phases lithiées, du silicium et de sa phase lithiée cristalline $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$. Le signal SAXS donne en parallèle une mesure à l'échelle nanométrique des tailles et interfaces dans l'électrode, reliées au gonflement des nanofils de silicium (figure 2, à droite).

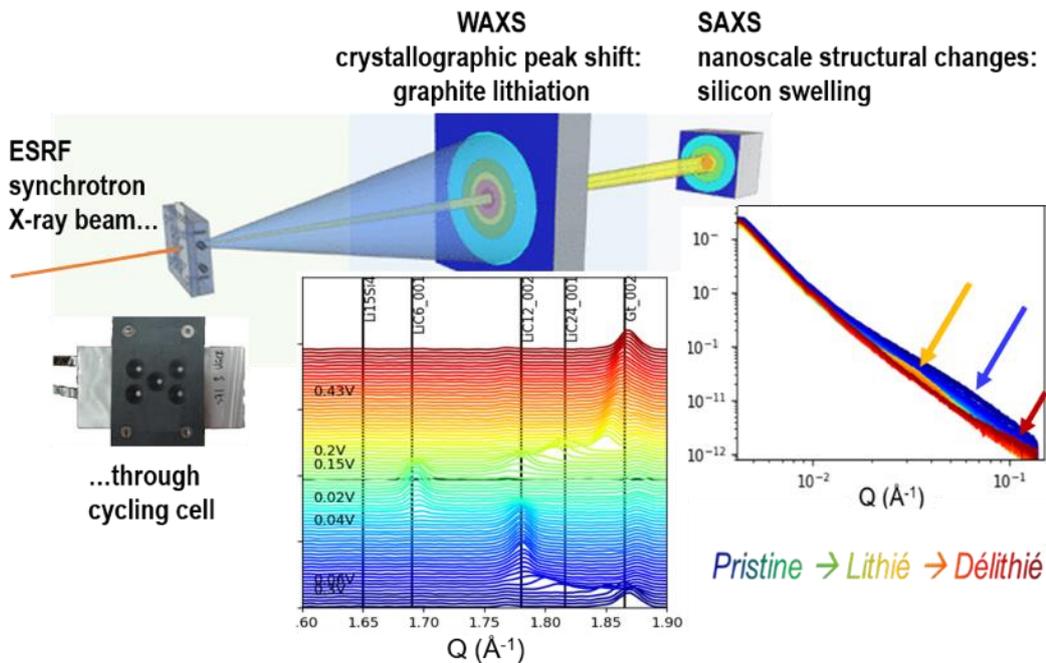


Figure 2: schéma de principe de la mesure SAXS-WAXS operando sur cellule électrochimique.

La corrélation SAXS/WAXS permet d'établir ce qui pilote la lithiation puis la délithation séquentielle des deux phases actives, et de comprendre notamment l'impact de la formulation et de la nature des constituants sur ces mécanismes. L'étude est complétée par des images de microscopie en coupe par faisceau d'ions de électrodes lithiées, afin de sonder les effets dans l'électrode à plus grande échelle, en particulier sur la porosité et la tortuosité.

Références

- (1) Karuppiah, S.; Keller, C.; Kumar, P.; Jouneau, P.-H.; Aldakov, D.; Ducros, J.-B.; Lapertot, G.; Chenevier, P.; Haon, C. A Scalable Silicon Nanowires-Grown-On-Graphite Composite for High-Energy Lithium Batteries. *ACS Nano* **2020**, *14*, 12006–12015. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c05198>.
- (2) Berhaut, C. L.; Dominguez, D. Z.; Kumar, P.; Jouneau, P.-H.; Porcher, W.; Aradilla, D.; Tardif, S.; Pouget, S.; Lyonnard, S. Multiscale Multiphase Lithiation and Delithiation Mechanisms in a Composite Electrode Unraveled by Simultaneous Operando Small-Angle and Wide-Angle X-Ray Scattering. *ACS Nano* **2019**, *13* (10), 11538–11551. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b05055>.

Chromatographie en phase vapeur (GC-MS) pour l'étude d'électrolytes de batteries à ions lithium - un atout pour GANDALF

Mélissa Clarac,^{a*} Eloïse Goin,^a Raphaëlle Richard,^a Oumaima Hatim,^{a,b} Nicolas Louvain^{a,c}

^a ICGM, Univ Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France

^b Université Clermont Auvergne, CNRS Sigma Clermont, ICCF, 63000 Clermont-Ferrand, France

^c Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie, FR CNRS 3459, Hub de l'Energie, Amiens, France

* melissa.clarac@umontpellier.fr

L'électrolyte présent dans les batteries à ion-lithium est une solution organique de carbonates, de sels d'électrolyte et parfois d'additifs. L'étude de cet électrolyte au cours des différentes charges/décharges permet de mieux appréhender les phénomènes de dégradation de celui-ci et de comprendre les réactions de l'électrolyte au contact de nos matériaux. Plus largement, comprendre ce qu'il se passe réellement au sein de la batterie permettrait de cibler plus précisément nos axes de recherche pour protéger nos matériaux, et ainsi allonger la durée de vie de nos dispositifs existants.¹⁻⁵



Figure 1 : Appareil GC-MS QP2010 SE Shimadzu

La chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse est un outil puissant, permettant de séparer et caractériser des composés même présents à l'état de trace. Elle permet d'identifier les composés en fonction de leur rapport masse molaire/charge. La chromatographie en phase gazeuse associée à un spectromètre de masse consiste à introduire un échantillon (ici sous forme liquide) dans l'injecteur. L'échantillon est alors vaporisé dans ce dernier. Les molécules sont ensuite véhiculées par un gaz inerte dans une colonne remplie de phase stationnaire plus ou moins polaire. La colonne doit être adaptée au type d'analyse effectuée. Les espèces sont dissociées grâce aux différences d'affinité entre elles et la phase stationnaire : en effet, dès leur entrée dans la colonne, les composés sont plus ou moins retenus par la phase stationnaire selon le principe d'adsorption. Les molécules ayant plus d'affinité avec la phase stationnaire sortent de la colonne avec des temps de rétention plus élevés. Le chromatogramme ainsi obtenu présente un ensemble de pics, chacun étant associé à un temps de rétention correspondant à une espèce particulière. Les composés séparés par la chromatographie sont transférés dans le spectromètre de masse qui va alors prendre le relais, en ionisant les molécules. Le spectromètre est composé d'une source, d'un analyseur et d'un détecteur sous vide, et un enregistreur. C'est au niveau de la source que l'on trouve les ions en phase gazeuse, précédemment volatilisés. L'analyseur permet de guider la propulsion et la focalisation des ions sur le détecteur. Le détecteur pourra ainsi compter chaque ion et transformer ce courant ionique en courant électrique. C'est ce dernier que l'on pourra apercevoir sur le spectre de masse. L'enregistreur, permet quant à lui, le traitement du spectre.

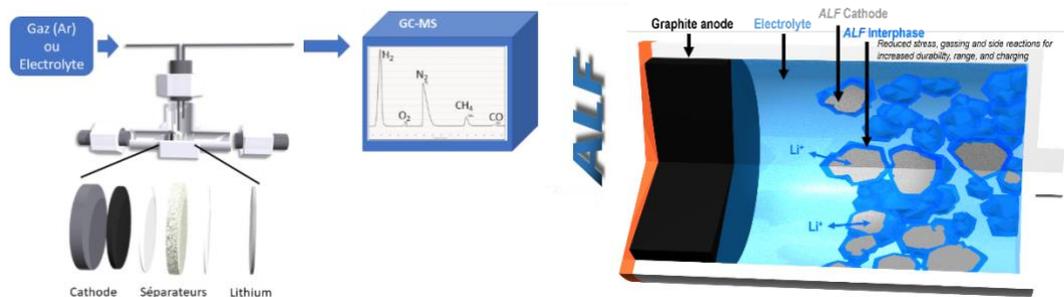


Figure 2 : Schéma du concept de la mesure GC-MS en ligne sur une cellule électrochimique (à gauche) ; principe de la protection de surface par la méthode ALF (à droite).⁶⁻¹⁰

De chaque molécule propulsée est obtenu un spectre de masse qui, combiné au chromatogramme, permet la déduction de la structure du composé.

Afin de déterminer l’empreinte de l’électrolyte initialement présent dans les batteries, il a été dilué, puis injecté dans l’appareil. L’influence du séparateur sur la composition de l’électrolyte a été déterminée en effectuant des injections d’un mélange électrolyte/séparateur/solvant à plusieurs durées de mise en contact. Des injections d’électrolyte issu de batteries non cyclées sont réalisées afin d’observer l’influence des électrodes. Pour celles-ci, le séparateur est récupéré une fois la batterie démontée, puis il est plongé dans le solvant choisi et injecté dans le chromatographe. Ces analyses ont, pour l’instant, été effectuées sans cyclage mais l’influence de celui-ci sera étudiée en démontant des batteries ayant cyclé et dont l’électrolyte sera extrait.

A terme, l’électrolyte sera étudié pendant le cyclage par FTIR et extrait pour des analyses par GC-MS. Ainsi un suivi complet de l’évolution de l’électrolyte sera obtenu.

Le poster présentera l’impact qu’un tel couplage GC-MS + *operando* FTIR pourrait avoir sur les connaissances des mécanismes de lithiation des matériaux d’électrodes positives et sur la dégradation électrolytique. Le projet GANDALF (ANR PRCE AAPG2020) se focalise sur la modification par fluoration de matériaux d’électrodes positives afin d’améliorer leurs performances. L’intérêt d’analyse FTIR et GC-MS est alors de pouvoir étudier l’influence de la fluoration de surface sur le comportement électrochimique et sur l’électrolyte.

Références

1. Henschel, J.; Horsthemke, F.; Stenzel, Y. P.; Evertz, M.; Girod, S.; Lürenbaum, C.; Kösters, K.; Wiemers-Meyer, S.; Winter, M.; Nowak, S., *J. Power Sources* **2020**, *447*, 227370.
2. Stenzel, Y. P.; Horsthemke, F.; Winter, M.; Nowak, S., *Separations* **2019**, *6* (2), 26.
3. Gachot, G.; Grugeon, S.; Jimenez-Gordon, I.; Eshetu, G. G.; Boyanov, S.; Lecocq, A.; Marlair, G.; Pilard, S.; Laruelle, S., *Anal. Methods* **2014**, *6* (15), 6120-6124.
4. Gachot, G.; Ribière, P.; Mathiron, D.; Grugeon, S.; Armand, M.; Leriche, J.-B.; Pilard, S.; Laruelle, S., *Anal. Chem.* **2011**, *83* (2), 478-485.
5. Yoshida, H.; Fukunaga, T.; Hazama, T.; Terasaki, M.; Mizutani, M.; Yamachi, M., *J. Power Sources* **1997**, *68* (2), 311-315.
6. Charles-Blin, Y.; Gimello, O.; Flahaut, D.; Guérin, K.; Dubois, M.; Monconduit, L.; Louvain, N.; Martinez, H., *Appl. Surf. Sci.* **2021**, *542*, 148703.
7. Kim, S.; Kim, E. J.; Charles-Blin, Y.; Guérin, K.; Dubois, M.; Flahaut, D.; Martinez, H.; Deschamps, M.; Miller, D. N.; Irvine, J. T. S.; Armstrong, A. R.; Monconduit, L.; Louvain, N., *Batteries & Supercaps* **2020**, *3* (10), 1051-1058.
8. Charles-Blin, Y.; Flahaut, D.; Guérin, K.; Dubois, M.; Monconduit, L.; Louvain, N.; Martinez, H., *Appl. Surf. Sci.* **2020**, *527*, 146834.
9. Charles-Blin, Y.; Flahaut, D.; Ledeuil, J.-B.; Guérin, K.; Dubois, M.; Louvain, N.; Monconduit, L.; Martinez, H., *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166* (10), A1905-A1914.
10. Charles-Blin, Y.; Flahaut, D.; Ledeuil, J.-B.; Guérin, K.; Dubois, M.; Deschamps, M.; Perbost, A.-M.; Monconduit, L.; Martinez, H.; Louvain, N., *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2* (9), 6681-6692.

Silicium recyclé issu de l'industrie photovoltaïque comme électrode dans les batteries Li-ion

Marine Degors,^{a,c*} Nicolas Louvain,^{a,b} Guy Chichignoud,^c Laure Monconduit,^{a,b}

^a ICGM, Univ. Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France

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

^c ROSI SAS, Grenoble, France

* marine.degors@umontpellier.fr

L'énergie issue de sources renouvelables ne peut pas être produite en continu. Le développement de nouveaux moyens de stockage de l'énergie est donc indispensable pour permettre leur déploiement. Récemment dans le domaine des batteries lithium-ion (Li-ion), un certain nombre de travaux visent à surpasser les performances du graphite, matériau le plus utilisé dans les électrodes négatives, en particulier afin d'en augmenter la capacité. L'un des matériaux les plus prometteurs est le silicium, qui présente une capacité théorique de près de 3600 mA h g^{-1} , soit près de 10 fois celle du graphite, et qui peut être chargé jusqu'à 10 fois plus rapidement. Cependant, en raison des problèmes de stabilité du silicium en cyclage électrochimique, les électrodes graphite/silicium actuellement commercialisées contiennent moins de 5% de silicium. Plusieurs travaux cherchent à augmenter ce taux^{1,2}, avec l'objectif d'avoir au moins 15% de silicium dans le composite Si/C. Cette situation associée à l'explosion de la production de batteries Li-ion exacerbe la demande en silicium de qualité « batterie ». La diversification des sources de silicium devient une priorité.

Dans l'industrie connexe du silicium, ROSI est une start-up française travaillant dans le recyclage du silicium provenant de l'industrie photovoltaïque. Lors de la production de wafers de silicium - la partie active des panneaux photovoltaïques -, une part significative du silicium est perdue sous forme de particules de taille submicrométrique. Le silicium qui compose ces poudres, appelées kerf, est de grande pureté, et peut être valorisé.

L'objectif de ce projet est donc de créer des matériaux d'électrode négative à partir de kerfs préalablement traités par ROSI, en particulier en travaillant sur la formulation des électrodes, afin d'obtenir un matériau de capacité réversible cible de 1000 mA h g^{-1} en demi-pile avec une perte de performance maximale de 20 % après 300 cycles.

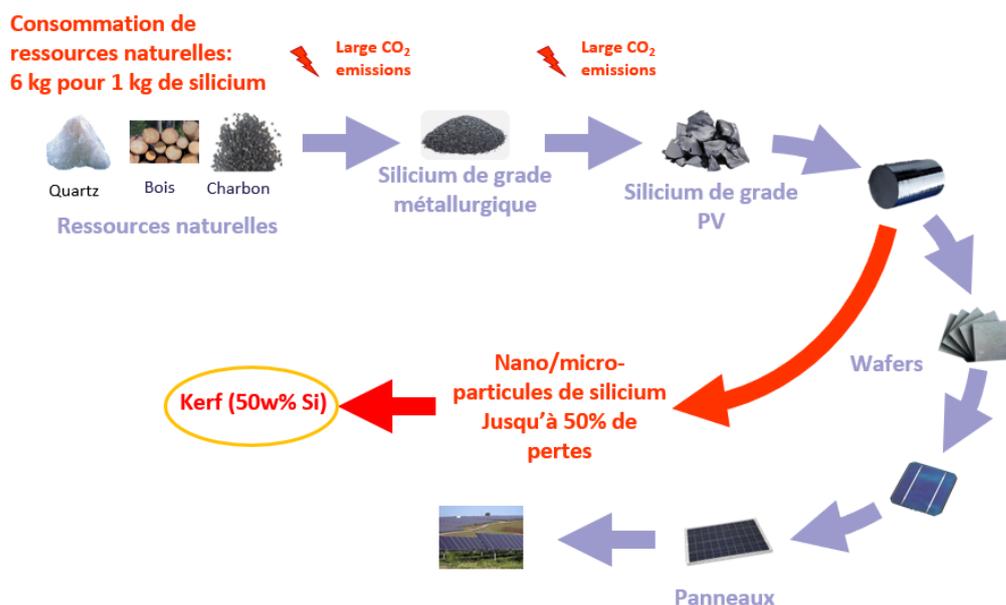


Figure 1 : Chaîne de production de wafers de silicium pour l'industrie photovoltaïque. Les kerfs ou déchets de découpe sont obtenus lors de la découpe d'un lingot de silicium en wafers.

Références

1. Roland, A., Dupuy, A., Machon, D., Cunin, F., Louvain, N., Fraise, B., Boucherif, A., Monconduit, L., In-depth study of annealed porous silicon: Understand the morphological properties effect on negative LiB electrode performance, *Electrochimica Acta* **2019**, (323) 134758
2. Xiao, J., Xu, W., Wang, D., Choi, D., Wang, W., Li, X., Graff, G. L., Liu, J., Zhang J.-G. Stabilization of Silicon Anode for Li-Ion Batteries *J. Electrochem. Soc.* **2010**, 157 (110)

Influence de la voie de synthèse sur la structure et les performances électrochimiques d'un matériau de structure de type « rocksalt » désordonnée : $\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$

Quentin Deville[†], Romain Wernert^{†,Δ}, Benoît Mortemard de Boisse[§], Marie Guignard^{†,*}, Dany Carlier^{†,Δ*}

[†] Univ. Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, ICMCB, UMR 5026, F-33600 Pessac, France

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

[§] SAFT, 111-113 Bd Alfred Daney, 33074 Bordeaux, France

$\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$ est un matériau de structure de type « rocksalt » désordonnée qui peut être obtenu par mécano-synthèse, à partir de différents précurseurs : $\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{O} + \text{LiF}$ ou $\text{LiMnO}_2 + \text{LiF}$. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à caractériser les morphologies, l'arrangement structural et les performances électrochimiques des matériaux issus de ces deux types de synthèse. L'étude de l'ordre à longue distance, étudié par DRX, révèle des raies de diffractions très larges, liées à la structure de type « rocksalt » désordonnée. Il n'est alors pas possible de distinguer $\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$ issu des différentes voies et pousse à en étudier sa structure locale. Grâce à la RMN du ^{19}F et du ^7Li , il a été possible d'assurer le suivi de l'avancement de la synthèse, par prélèvements à différents temps de broyage (0h, 6h, 12h, 18h et 36h, Figure 1). Le temps optimal de broyage pour obtenir une réaction complète a été identifié par cette méthode (36h).

L'étude des performances électrochimiques de $\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$ a permis dans un premier temps de mettre en évidence le faible impact du choix des précurseurs sur la capacité massique des matériaux et sur sa tenue en cyclage dans le temps, représentées en Figure 2.

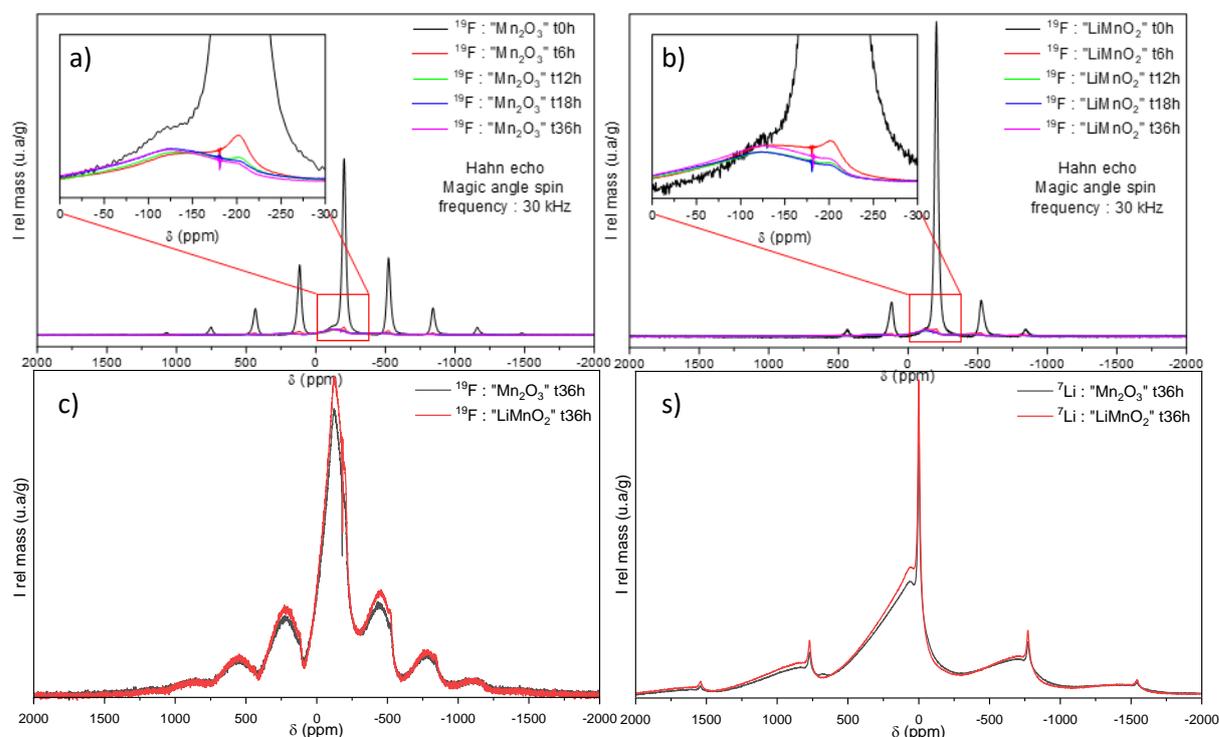


Figure 1: Suivi de la synthèse par RMN du ^{19}F pour les deux voies de synthèse (a,b), Comparaison de $\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$ obtenu selon les deux voies par RMN du ^{19}F (c) et du ^7Li (d)

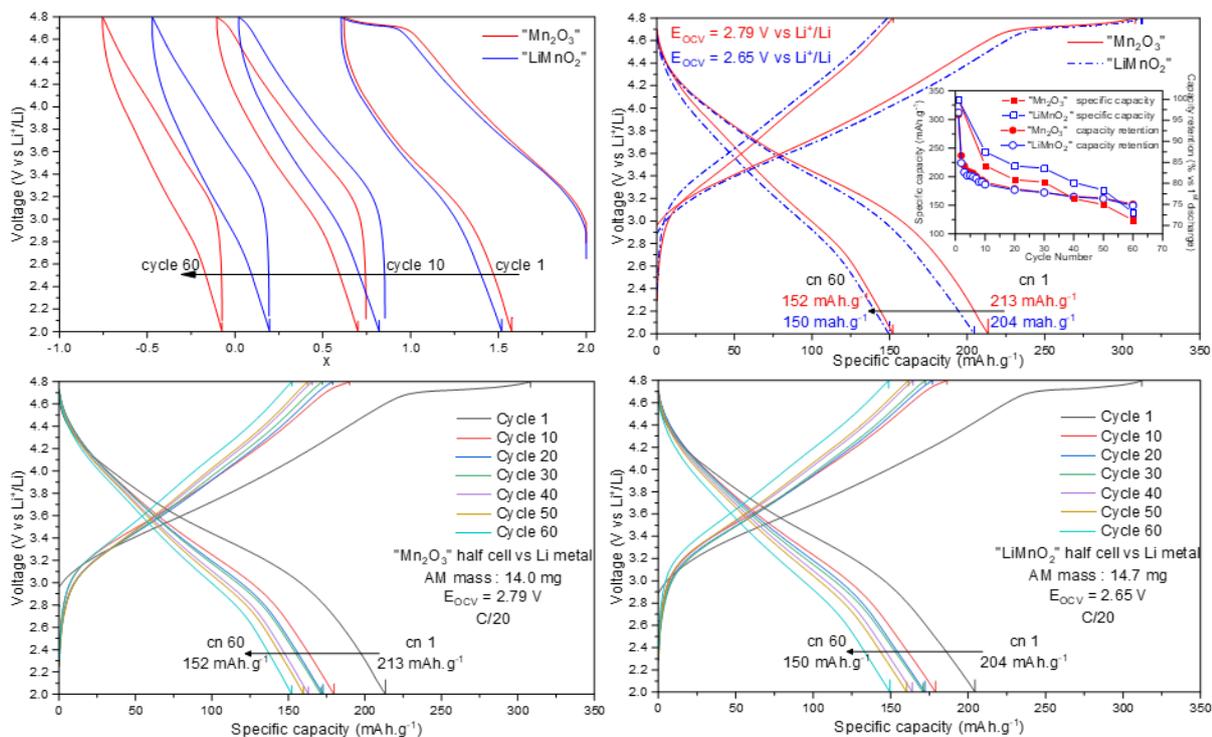


Figure 2 : Comparaison des courbes de cyclage galvanostatique obtenues pour des cellules Li // $\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$ obtenus selon les deux voies (a) et une représentation de la tenue en capacité massique sur la durée (b). Courbes de cyclage long de $\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$ obtenu selon la voie " Mn_2O_3 " (c) et la voie " LiMnO_2 " (d)

La capacité spécifique obtenue pour la voie « Mn_2O_3 » de 304 mAh.g^{-1} est cohérente avec celle décrite dans la littérature (291 mAh.g^{-1} dans les travaux de House *et al*¹). En revanche, la capacité obtenue pour la voie « LiMnO_2 » est légèrement supérieure : 319 mAh.g^{-1} . Enfin, après 60 cycles, les capacités spécifiques obtenues selon les deux voies redeviennent très similaires avec 152 mAh.g^{-1} pour la voie « Mn_2O_3 » et 150 mAh.g^{-1} pour la voie « LiMnO_2 ».

Dans un second temps, l'étude met en évidence la présence d'O-redox à haut potentiel. En Figure 2a, sur le premier cycle lorsque $x_{\text{Li}} > 1$, l'ensemble des ions Mn^{3+} se sont oxydés en Mn^{4+} et l'O-redox permet la poursuite de la désintercalation jusqu'à $x_{\text{Li}} = 0.75$ comme évoqué dans la littérature². Ainsi le choix du précurseur ne semble pas affecter les caractéristiques structurales et morphologiques ou électrochimiques de $\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$.

Références

- (1) House, R.; Jin, L.; Maitra, U.; Tsuruta, K.; Somerville, J.; Massel, F.; Duda, L.; Roberts, M. R.; Bruce, P. G. Supplementary Information: 14.
- (2) Sharpe, R.; House, R. A.; Clarke, M. J.; Förstermann, D.; Marie, J.-J.; Cibir, G.; Zhou, K.-J.; Playford, H. Y.; Bruce, P. G.; Islam, M. S. Redox Chemistry and the Role of Trapped Molecular O_2 in Li-Rich Disordered Rocksalt Oxyfluoride Cathodes. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (52), 21799–21809. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c10270>.

Amélioration des performances électrochimiques des batteries au lithium métal à travers l'utilisation de mousse de nickel revêtue de MOF à base de zinc.

Sabrine Djafer,^{a*} Abdolkhaled Mohammedi,^{a,c} Lorenzo Stievano,^{a,b,c} Laure Monconduit^{a,b,c}

^a ICGM, Univ Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France

^b RS2E, CNRS FR3459, HUB de l'Énergie, 15 rue Baudelocque, 80039 Amiens, France

^c Alistore-ERI, CNRS FR 3104, Hub de l'Énergie, Rue Baudelocque 80039 Amiens, France

* sabrine.djafer@etu.umontpellier.fr

Le lithium métal, avec sa capacité spécifique théorique extrêmement élevée (3860 mAh g^{-1}), son faible potentiel électrochimique (-3.040 V vs SHE) et son poids léger (0.534 g cm^{-3}), est considéré comme un matériau d'électrode idéal pour les dispositifs à haute densité énergétique [1]. Cependant, les applications commerciales des batteries au lithium métal ont été sérieusement entravées pour plusieurs raisons. En effet, la SEI (Solid Electrolyte Interphase) non uniforme déclenche une formation incontrôlée de dendrites de lithium pendant les cycles. Cela engendre une variation du volume, une perte de matière active («lithium mort») entraînant une diminution de l'efficacité coulombique, mais également un risque de court-circuit. L'une des solutions pour résoudre ce problème consiste à utiliser une structure 3D telle que la mousse de nickel servant de matrice hôte pour le lithium. Néanmoins, la surface de cette mousse est lithiophobe. Pour améliorer les comportements de nucléation/croissance du lithium métallique au sein de cette structure 3D, une nouvelle approche a été utilisée pour déposer du ZnO, un matériau lithiophile sur la surface de la mousse. [2]

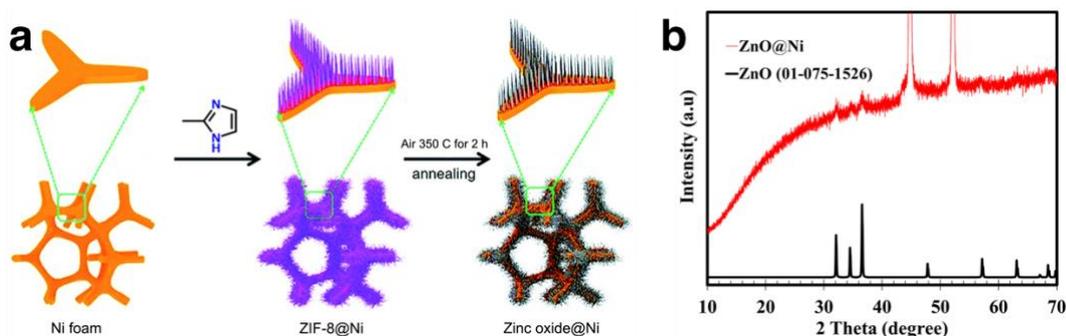


Figure 1 : (a) description des étapes de synthèse du ZnO@Ni (b) Diffractogramme des échantillons de ZnO@Ni et du ZnO

La mousse ZIF-8@Ni a été préparée selon la procédure suivante : une solution de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et une solution de 2-MIM ont été mélangées. Après un traitement à l'acide chlorhydrique 1 M, la mousse de nickel est immergée pendant 5h dans la solution préparée. Elle subit ensuite un traitement thermique à 350°C pendant 2h (2°C min^{-1}) afin d'obtenir la mousse ZnO@Ni. Les résultats de DRX (figure 1 (b)) montre que l'échantillon a été synthétisé avec succès, attesté par la présence des trois pics caractéristiques de ZnO. Les images au MEB (figure 2) permettent également de confirmer la modification de la surface de la mousse de nickel, qui après le traitement thermique, montre la présence d'îlots de ZnO.

Ensuite, des piles bouton (figure 3(a)) ont été assemblées. La mousse de Nickel a été utilisée comme électrode de travail, et Li (feuille de Li d'épaisseur $350 \mu\text{m}$) comme électrode de référence et contre-électrode.

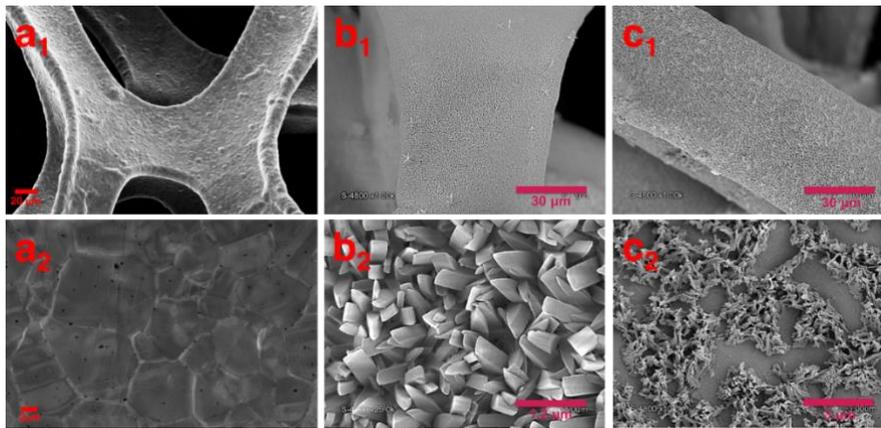


Figure 2 : Image MEB à faible et fort grossissement (a_1 et a_2) de la mousse de nickel pur, (b_1 et b_2) ZIF-8@Ni et (c_1 et c_2) ZnO@Ni

Une feuille de Celgard 2325 est utilisée comme séparateur, imprégnée de 100 μL d'électrolyte (LiTFSI 1M dans DOL:DME (rapport volumique 1:1) avec 2 wt% de LiNO_3). Les performances électrochimiques de deux piles bouton (Li || Ni et Li || ZnO@Ni) ont été étudiées (figure 3 (b) et (c)) en utilisant la méthode proposée par Adams *et al.* [3]

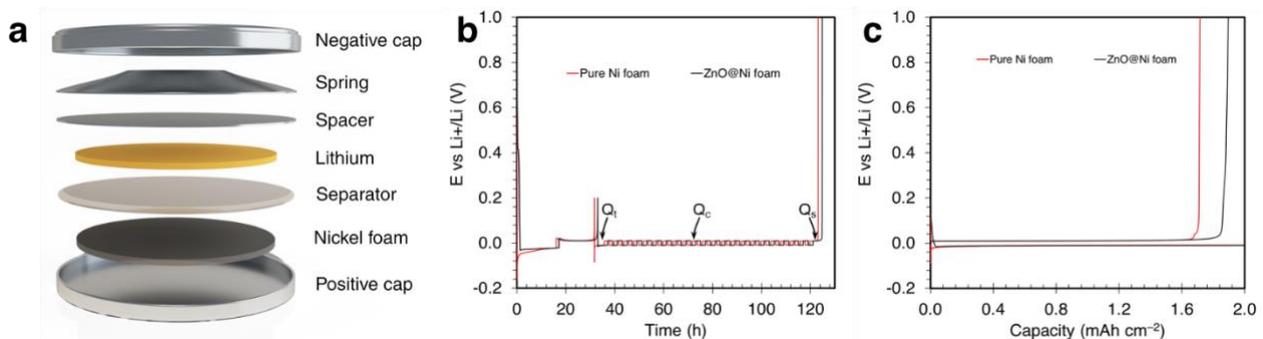


Figure 3: (a) schéma d'une batterie (b) Cyclage galvanostatique des batteries Li || Ni et Li || ZnO@Ni à 0.5 mA.cm^{-2} (c) tension en fonction de la capacité

Après un repos de 2 h, un équivalent de 8 mAh cm^{-2} de Li est déposé (*plating*) sur la mousse de Ni, avec une densité de courant de 0.5 mA cm^{-2} . Puis le *stripping* est réalisé jusqu'à ce qu'une tension de coupure de 0.2 V soit atteinte. Ensuite, 2.0 mAh cm^{-2} (Q_t) de Li ont été déposés sur la mousse de Ni comme réservoir de Li. Dans l'étape suivante, une partie du dépôt de Li a été retirée puis déposée successivement (20 cycles) avec une capacité fixe de 1.0 mAh cm^{-2} (Q_c). Finalement, tout le Li a été retiré jusqu'à ce qu'une tension de coupure de 1 V soit atteinte. L'efficacité coulombique moyenne de la pile bouton Li || Ni est de 98.68% tandis que celle contenant la mousse modifiée (Li || ZnO@Ni) atteint 99.51%. Le dépôt de ZnO à la surface de la mousse de Nickel améliore donc les performances électrochimiques de la batterie.

Références

- [1] Cheng, X. B.; Zhang, R.; Zhao, C. Z.; Zhang, Q. Toward Safe Lithium Metal Anode in Rechargeable Batteries: A Review. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 10403–10473.
- [2] Zhao, F.; Zhou, X.; Deng, W.; Liu, Z. Entrapping lithium deposition in lithiophilic reservoir constructed by vertically aligned ZnO nanosheets for dendrite-free Li metal anodes. *Nano Energy.* **2019**, *62*, 55-63
- [3] Adams, B. D.; Zheng, J.; Ren, X.; Xu, W.; Zhang, J.-G. Accurate determination of Coulombic efficiency for lithium metal anodes and lithium metal batteries. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1702097.

Investigating Li-ion batteries negative electrode swelling processes using electrochemical dilatometer

Célia Doublet,^{a*} Lauréline Lecarme,^a Sandrine Lyonnard,^b Claire Villevieille,^a

^a Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000 Grenoble, France

^b Univ. Grenoble Alpes, CEA, CNRS, IRIG-SyMMES, 38000 Grenoble, France

* celia.doublet@grenoble-inp.fr

Li-ion batteries despite being the most commercialised electrochemical energy storage system are still suffering some drawbacks during their cycling. Indeed, several processes are taking place during cycling, i) the electrodes are “breathing” during oxidation and reduction, ii) the electrolyte is reduced and oxidised generating several surface reactions among them the well-known solid electrolyte interphase (SEI). As an example, at the negative electrode, graphite is suffering a volume expansion of up to 10% that is generally reversible but upon long-term cycling can be a caused of fading (ref.1). This induced mechanical stress and its consequence on the electrochemical performance need to be investigated. Nano electrochemical dilatometer can help up addressing the question about the swelling of the electrode as well as the swelling caused by the SEI and other surface reactions. We propose here to investigate the swelling of different graphite grade as a function of the electrolyte by nano electrochemical dilatometer. A scheme of the device is depicted in Figure 1. As can be seen, the set-up is made of several part, the most important one being the T-frit that ensures, that the dilatometer is only monitoring one electrode at a time. Indeed, the T-Frit, is a borosilicate separator that is pre-soaked in the dedicated electrolyte and that avoids any influences of the counter electrode. The sensor placed on the top of the cell is thus only measuring the working electrode (WE) displacement during cycling using a three-electrode assembly. Additionally, a thermocouple is linked to the apparatus helping help deconvoluting the influence of the temperature on the sensor displacement.

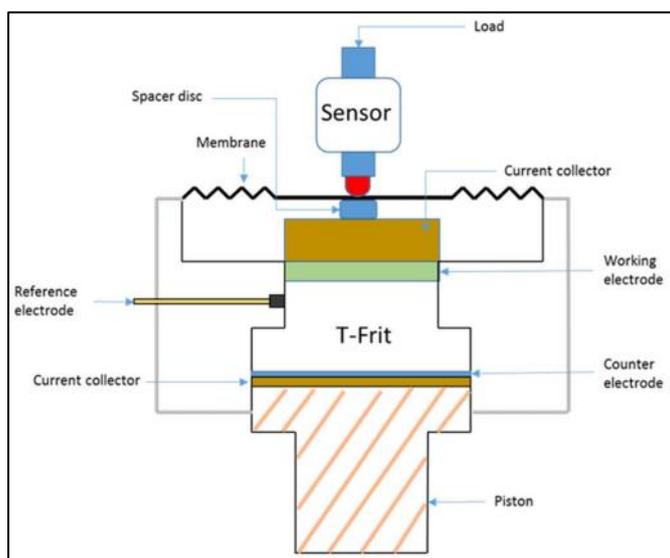


Figure 1: Cross section scheme of the nano-dilatometer (ECD-3-Nano, EL-Cell GmbH) device. Only the displacement of the working electrode (WE) is monitored because the glass T-frit is fixed in position. Reprinted from ref. 2.

Figure 2 is showing the first lithiation of SFG6L graphite coupled to the dilatometer measurement obtained at C/40 rate. The graphite is cycled vs. Li metal, used as both reference electrode and counter electrode, and using LP30 organic-based electrolyte. At first glance the electrochemical signature of graphite is as expected with the SEI formation at 0.8 V vs. Li^+/Li followed by the different graphite stages. The monitoring of the displacement (swelling) of the electrode is to date more difficult to interpreted due to its sensitivity to many parameters such as temperature fluctuation, airtightness and even the device's own drift as reported in the literature (ref.2, 3). In this presentation we will show the influence of the graphite grades onto the

dilatometer measurement and presents different mathematical methods to remove artefact from the temperature fluctuation.

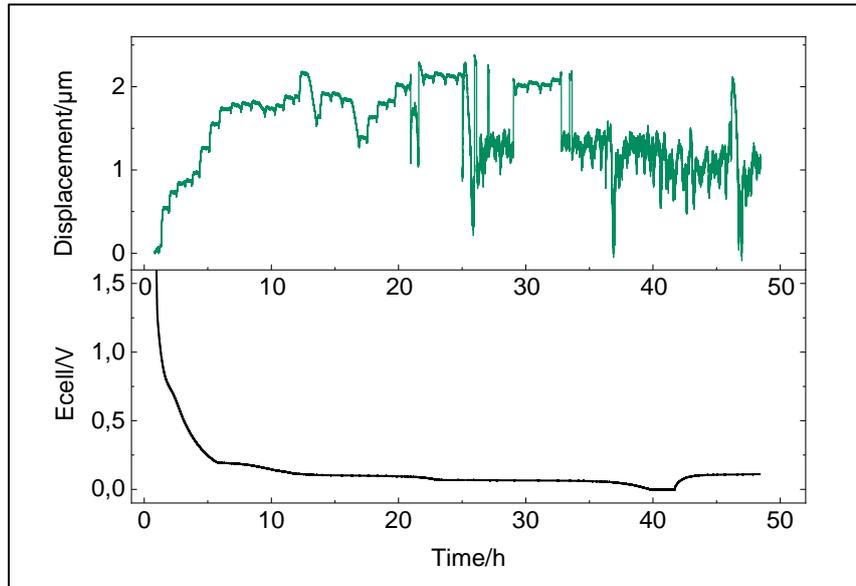


Figure 2: First lithiation of SFG6 graphite vs. Li metal using LP30 electrolyte at C/40 rate. The second panel is showing the displacement of the dilatometer sensor during the lithiation of graphite.

References

1. Winter, M.; Besenhard, J. O.; Spahr, M. E.; Novák, P. Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Advanced Materials* 1998, 10 (10), 725–763. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199807\)10:10<725::AID-ADMA725>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199807)10:10<725::AID-ADMA725>3.0.CO;2-Z).
2. Michael, H.; Iacoviello, F.; Heenan, T. M. M.; Llewellyn, A.; Weaving, J. S.; Jervis, R.; Brett, D. J. L.; Shearing, P. R. A Dilatometric Study of Graphite Electrodes during Cycling with X-Ray Computed Tomography. *J. Electrochem. Soc.* 2021, 168 (1), 010507. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abd648>.
3. Spingler, F. B.; Kücher, S.; Phillips, R.; Moyassari, E.; Jossen, A. Electrochemically Stable In Situ Dilatometry of NMC, NCA and Graphite Electrodes for Lithium-Ion Cells Compared to XRD Measurements. *J. Electrochem. Soc.* 2021, 168 (4), 040515. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abf262>.

Influence of the electrode engineering in solid state batteries

Adrien Fauchier-Magnan ^{a*}, Lauréline Lecarme ^a, Sandrine Lyonnard ^b, Claire Villevieille ^a

^a Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP*, LEPMI, 38000 Grenoble, France.

^b Univ. Grenoble Alpes, CEA, CNRS, IRIG-SyMMES, 38000 Grenoble, France.

* adrien.fauchier-magnan@grenoble-inp.fr

Conventional Li-ion batteries start to reach their limitation especially regarding the safety issues and the energy density¹. One alternative proposed in the literature is to replace the liquid organic electrolyte by a solid state one that would make the batteries safer and with high energy by employing Li metal instead of Li-host material². Several families of solid electrolytes (SE) are reported in the literature and based on their easier manufacturing; sulphide-based solid electrolytes are one of the most promising for upscaling. However, the several interfaces of the electrode/electrolyte are complex to handle as it is one of the principal cause of fading³. Especially on the positive electrode, the chemical decompositions are enhanced by the contact between an oxide and a sulphide leading to the creation of several insulating product that generates impedance building up. The electrode engineering is not an easy task since to make a reliable cathode composite electrode, there should be no porosity (or almost no porosity) after sintering to enhance the electrochemical activities (better ionic/electronic transport). A balance must be found between sufficient electronic and ionic conductivity with a minimum of porosity, while being stable with respect to the electrolyte stability window. Here we proposed to investigate the electrode engineering by varying several parameters such as the ration of the solid electrolyte/electro active materials as well as the pressure for the sintering and the nature of the solid electrolyte (amorphous Li₃PS₄ or crystalline Li₆PS₅Cl) by means of electrochemical impedance spectroscopy performed at low and room temperature and postmortem analysis (XRD).

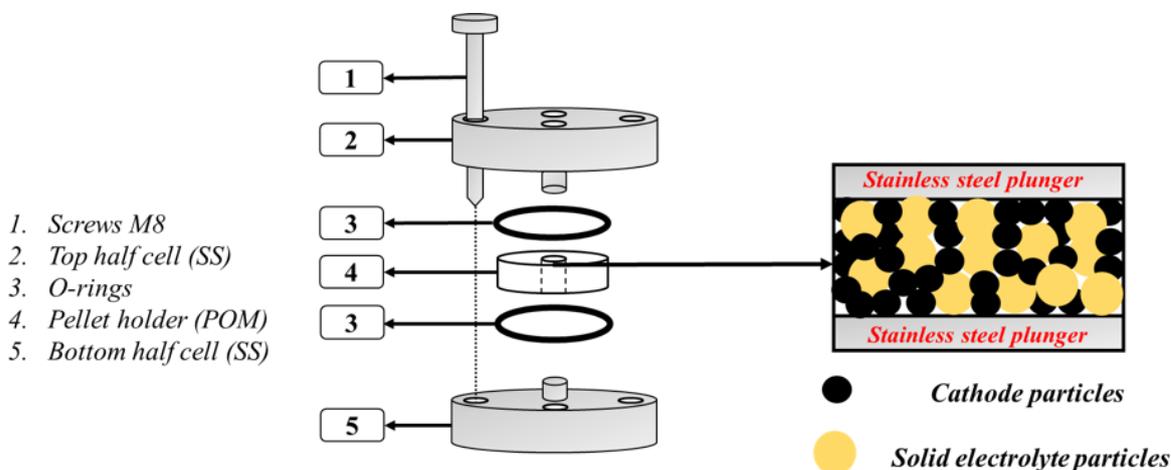


Figure 1: Scheme of the electrochemical cell used for solid state batteries.

The scheme of the cell used for the EIS measurement is depicted in Figure 1. EIS is a non-destructive technique which makes it possible to study various phenomena according to their time constant. If the kinetics are sufficiently different, it is rather easy to identify them independently of each other. But generally, it is much more complex to separate them because certain phenomena have very close time constants. Figure 2 is showing the EIS response of composite cathode made of LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ (NMC532) and Li₃PS₄ (LPS) mixed in different ratio, the powder being pressed between two stainless-steel (SS) plates at a chosen pressure. As expected, when the of NMC532 is increasing, the resistivity at the interface with the SS plates decreases since NMC532 has a higher electronic conductivity than the LPS. For the mixtures LPS-NMC532 (25-75%wt), the low frequency semi-circle is associate to the electron mobility as reported by Siroma and al⁴ from where it is possible to determine the electronic conductivity from fitting with a transmission line model. The high frequency region is dominated by the signature of the solid electrolyte

contribution. In the middle frequency region, there are several times constant, that makes the deconvolution trickier to date. We propose here to implement a method allowing following the impedance respond at specific frequencies and to couple it to postmortem XRD in order to obtain information about the chemical decomposition.

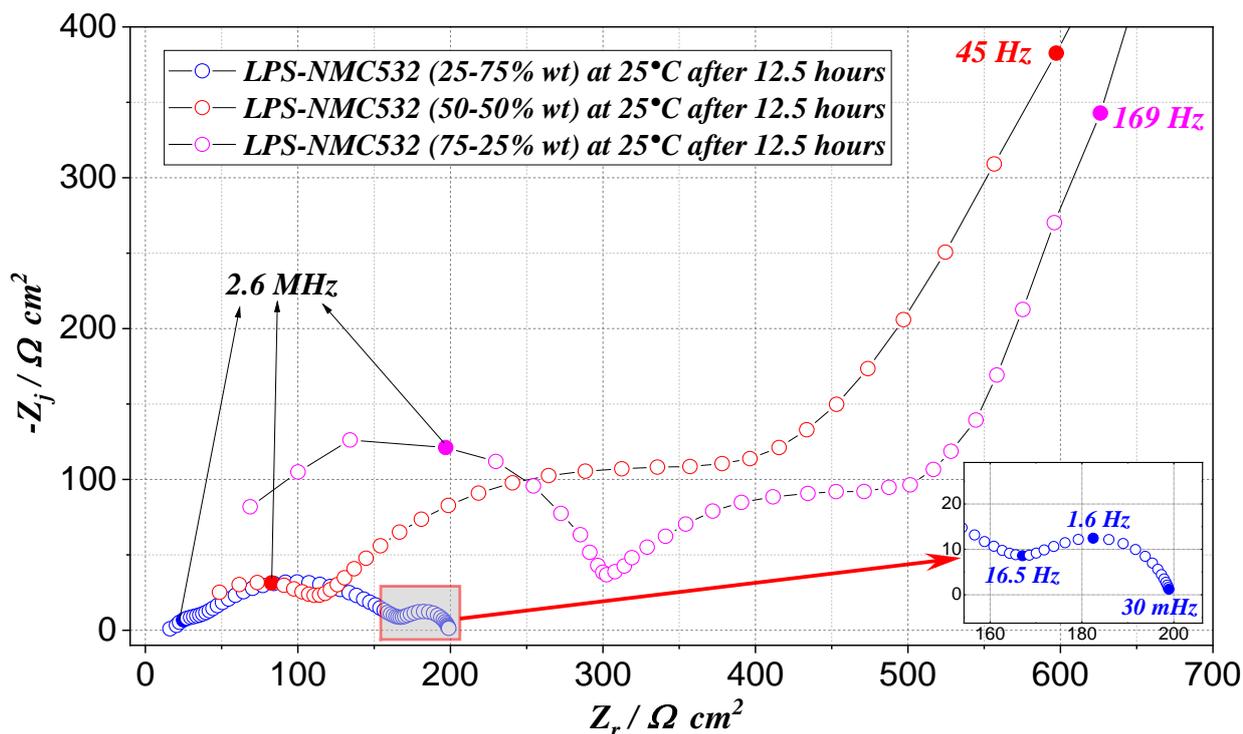


Figure 2: Nyquist plot of the different mixtures with a pressure of 255 MPa. Frequency range between 7 MHz-30 mHz.

References

- (1) Janek, J.; Zeier, W. G. A Solid Future for Battery Development. *Nat Energy* **2016**, *1* (9), 16141. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.141>.
- (2) Famprikis, T.; Canepa, P.; Dawson, J. A.; Islam, M. S.; Masquelier, C. Fundamentals of Inorganic Solid-State Electrolytes for Batteries. *Nat. Mater.* **2019**, *18* (12), 1278–1291. <https://doi.org/10.1038/s41563-019-0431-3>.
- (3) Mangani, L. R.; Villevieille, C. Mechanical vs. Chemical Stability of Sulphide-Based Solid-State Batteries. Which One Is the Biggest Challenge to Tackle? Overview of Solid-State Batteries and Hybrid Solid State Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8* (20), 10150–10167. <https://doi.org/10.1039/D0TA02984J>.
- (4) Siroma, Z.; Sato, T.; Takeuchi, T.; Nagai, R.; Ota, A.; Ioroi, T. AC Impedance Analysis of Ionic and Electronic Conductivities in Electrode Mixture Layers for an All-Solid-State Lithium-Ion Battery. *Journal of Power Sources* **2016**, *316*, 215–223. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.03.059>.

La_{1-x}Pb_xMnO_{3±δ} : matériaux pseudocapacitifs magnétorésistifs

Nicolas Goubard-Bretesché,^{*a,c} Olivier Crosnier,^{a,c} Frédéric Favier,^{b,c} Thierry Brousse^{a,c}

^a Nantes Université, CNRS, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, IMN, F-44000 Nantes
^b Institut Charles Gerhardt Montpellier (ICGM), CNRS, ENSCM - Université de Montpellier, Montpellier
^c Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie, CNRS FR 3459, Amiens 80039 Cedex
* nicolas.goubard@cnsr-immn.fr

Des études récentes tendent à montrer des améliorations des performances électrochimiques de certains composés lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique. Ces effets ont notamment été reportés sur des oxydes magnétiques de nickel/fer/zinc pour la catalyse de la réaction de dégagement d'oxygène¹, mais également sur des matériaux d'électrode de supercondensateurs (FeCo₂O₄², MnO₂³...). Les supercondensateurs étant plutôt destinés à des applications de puissance, l'exploration de matériaux d'électrode pseudocapacitifs présentant des propriétés de magnétorésistance pourrait être particulièrement pertinente. L'application d'un champ magnétique plus ou moins intense permettrait ainsi de moduler la conductivité électronique de ces matériaux, et donc potentiellement leurs propriétés électrochimiques.

La littérature nous montre que les composés de la famille des manganites de lanthane et de plomb (La_{1-x}Pb_xMnO_{3±δ}) peuvent notamment présenter, à température ambiante, des variations de résistivité pouvant atteindre 80%, lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique intense⁴. La variation du taux de substitution du lanthane par le plomb peut en outre permettre de moduler la valence du manganèse (Mn^{III}/Mn^{IV}), engendrant ainsi potentiellement des modifications de leurs performances électrochimiques.

Des composés La_{1-x}Pb_xMnO_{3±δ} (LPM_x, 0 < x < 0.5) ont ainsi été synthétisés au laboratoire par voie sol-gel à 700°C. Des diffractogrammes des rayons X ont été collectés et ont été indexés dans le groupe d'espace rhomboédrique R-3c caractéristique de cette famille (Figure 1).

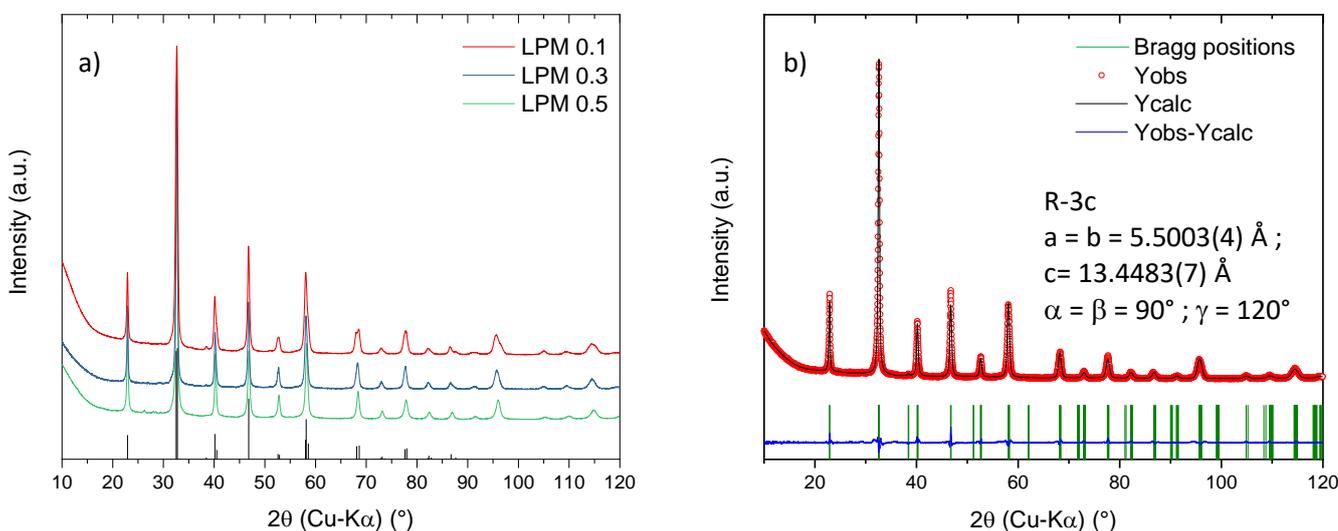


Figure 1 : a) Diffractogrammes des rayons X des composés LPM_x (x=0.1, 0.3, 0.5). b) Affinement Le Bail du diffractogramme de LPM 0.1 dans le groupe d'espace R-3c.

Les images obtenues par microscopie électronique montrent des nanoparticules poreuses (Figure 2) qui ont été caractérisées électrochimiquement en électrolyte aqueux.

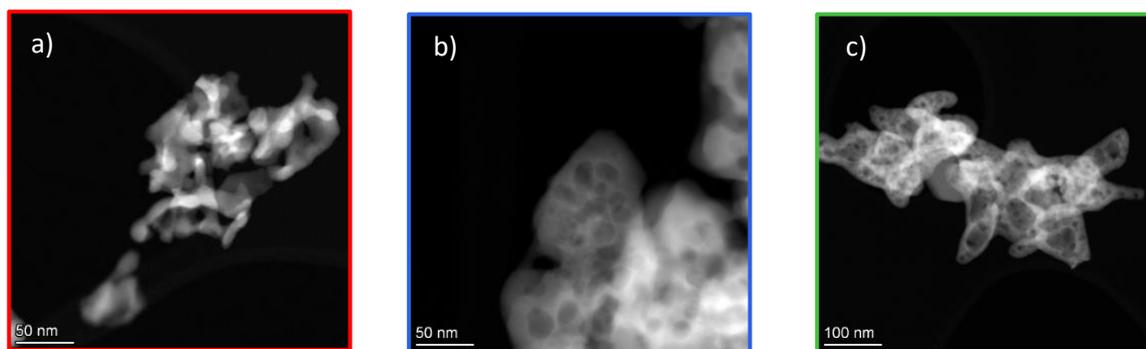


Figure 2 : Images TEM des manganites de lanthane et de plomb synthétisées par voie sol-gel, présentant une structure poreuse. a) LPM 0.1, b) LPM 0.3, c) LPM 0.5

Les mesures électrochimiques de ces matériaux ont permis de mettre en évidence leurs propriétés pseudocapacitives, particulièrement lorsqu'ils sont cyclés en milieu basique, avec des capacités gravimétriques pouvant atteindre 50 F/g en électrolyte KOH 1M (Figure 3). Nous discuterons dans la présentation de l'influence de la substitution du La par Pb sur les propriétés physico-chimiques et électrochimiques, ainsi que des mesures électrochimiques sous champ magnétique, en apposant des aimants permanents autour de la cellule (champ de 3000 Gauss en surface des électrodes) afin de moduler la performance de ces matériaux.

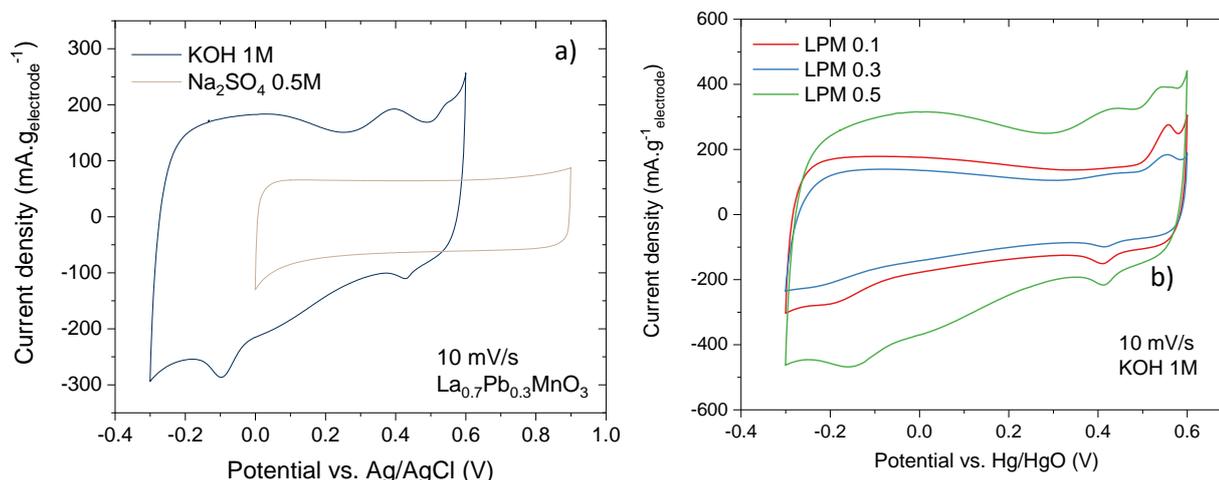


Figure 3 : Voltammogrammes caractéristiques des manganites de lanthane étudiées. a) comparatif des performances en fonction de l'électrolyte (aqueux neutre ou basique) pour LPM 0.3. b) Variations de capacité en fonction de la composition en milieu KOH 1M.

Références

1. Garcés-Pineda, F. A.; Blasco-Ahicart, M.; Nieto-Castro, D.; López, N.; Galán-Mascarós, J. R. Direct Magnetic Enhancement of Electrocatalytic Water Oxidation in Alkaline Media. *Nature Energy* **2019**, *4* (6), 519–525.
2. Singh, M.; Sahoo, A.; Yadav, K. L.; Sharma, Y. Toward the Origin of Magnetic Field-Dependent Storage Properties: A Case Study on the Supercapacitive Performance of FeCo₂O₄ Nanofibers. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (44), 49530–49540.
3. Zeng, Z.; Liu, Y.; Zhang, W.; Chevva, H.; Wei, J. Improved Supercapacitor Performance of MnO₂-Electrospun Carbon Nanofibers Electrodes by MT Magnetic Field. *J. Power Sources* **2017**, *358*, 22–28.
4. Mahendiran, R.; Mahesh, R.; Raychaudhuri, A. K.; Rao, C. N. R. Room Temperature Giant Magnetoresistance in La_{1-x}Pb_xMnO₃. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1995**, *28* (8), 1743–1745.

Influence du procédé de fabrication d'électrodes de batterie sur les caractéristiques d'électrodes et les performances électrochimiques

Jean-Baptiste Guy^a, Benoit Chavillon^a, Sophie Chazelle^a, Frederic Bossard^b, Eric Mayousse^a,
Willy Porcher^a, Sebastien Martinet^a

^a *Université Grenoble Alpes, CEA-Liten, Grenoble, France.*

^b *Université Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP (Institute of Engineering Univ. Grenoble Alpes), LRP,
Grenoble, 38000, France.
jean-baptiste.guy@cea.fr*

Avec l'augmentation récente de la demande en véhicules électriques et les différents projets de gigafactories qui fleurissent dans le monde, la recherche concernant les batteries Li-Ion est en plein essor. Un grand nombre d'études sont ciblées sur les matériaux actifs d'électrode, mais peu sur l'étude approfondie des propriétés rhéologiques des encres nécessaires à la fabrication des électrodes et de leurs impacts sur les propriétés finales de l'électrode/cellule (tenue mécanique, conductivité, performances...).

Ces travaux visent à comprendre et améliorer le procédé de fabrication des électrodes des accumulateurs Li-Ion. Des analyses rhéologiques des mélanges et des différents constituants seuls permettront d'identifier leurs influences. Ces travaux ont pour but de maximiser la quantité déposée et l'efficacité des matériaux actifs et de gagner du temps lors du développement d'électrodes à base de nouveaux matériaux en espérant pouvoir transposer ces résultats.

L'un des premiers axes qui semble déterminer les propriétés de l'encre est le choix du mélangeur ; en effet, pour une formulation identique, les comportements des encres obtenues avec des mélangeurs différents sont très distinctes lors de l'enduction. Dans notre cas, nous comparons un mélangeur planétaire et un disperseur (Dispermat®). Une analyse rhéologique de ces différentes encres est réalisée ; la viscosité des encres obtenues à l'aide du dispermat est très nettement inférieure à celle des encres obtenues avec le mélangeur planétaire. Les taux de cisaillements sont très différents dans ces deux mélangeurs ce qui implique des différences sur le mélange final. Des contraintes beaucoup plus fortes lors du mélange doivent conduire à l'obtention d'encres de viscosité plus faible. Le mélangeur planétaire étant relativement doux et moins énergétique, l'agencement des particules dans le mélange devient différent et semble préserver l'intégrité des composants de l'encre. Pour aller plus loin sur ces caractérisations, des analyses de chromatographie d'exclusion stérique (SEC), de la microscopie électronique à balayage sur encre lyophilisée et sur électrode, combinées à des mesures rhéologiques et des caractérisations électrochimiques seront réalisées afin de caractériser les composants de l'encre seuls avant et après mélange.

Dans un premier temps, ces travaux sont concentrés sur l'étude de l'encre de l'électrode négative à base de graphite et de ses différents constituants, notamment de la CMC (CarboxyMéthylCellulose) qui est le polymère utilisé comme liant dans les encres d'électrode négative. La CMC est l'un des principaux constituants impactant la rhéologie finale de l'encre. Une encre utilisant un mélange de CMC de différentes masses molaires a été réalisée à l'aide du mélangeur planétaire pour comparer les encres obtenues dans le mélangeur le moins agressif. L'objectif est de voir si un rapprochement de rhéologie peut se faire en comparant avec les encres obtenues avec le Dispermat® (Figure 1). Ce mélange de masses molaires différentes permet de faire varier les effets de la CMC sur le mélange.

En parallèle, une analyse SEC sera réalisée sur les CMC seules et au sein des encres obtenues à l'aide des différents mélangeurs, pour déterminer si les masses molaires des CMC sont altérées par l'utilisation d'un mélangeur en particulier en fonction du cisaillement.

Par ailleurs, l'impact du changement de CMC peut être au niveau de l'enrobage ou de la dispersion des particules, ce qui peut être caractérisé par microscopie électronique notamment en lyophilisant les encres. De plus, la CMC étant un polymère chargé, plusieurs paramètres autres que la masse molaire peuvent rentrer en compte au niveau de la rhéologie des encres qui en contiennent comme le degré de substitution, le Ph ou la force ionique^{1,2,3}. Les actions réalisées en termes de caractérisation de la composition de l'encre sur les électrodes/cellules sont reportées en Figure 2.

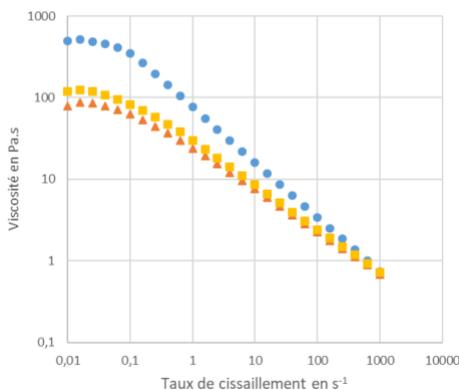


Figure 1: Viscosité en fonction du taux de cisaillement, encre réalisée dans un mélangeur planétaire ●, encre réalisée dans le Dispermat® ▲, encre réalisée dans un mélangeur planétaire utilisant un mélange de 2 grades de CMC ■.

Cette étude de l'impact de la CMC sur l'encre finalisée et la compréhension de la rhéologie des encres permettront d'avoir une plus grande liberté de formulation. Par la modification de la masse molaire ou des différents facteurs cités ci-dessus, la rhéologie pourra être contrôlée sans modifier les masses de matière active, liant et autres composants présents dans les électrodes, ce qui permettra un gain de temps et une augmentation des performances électrochimiques.

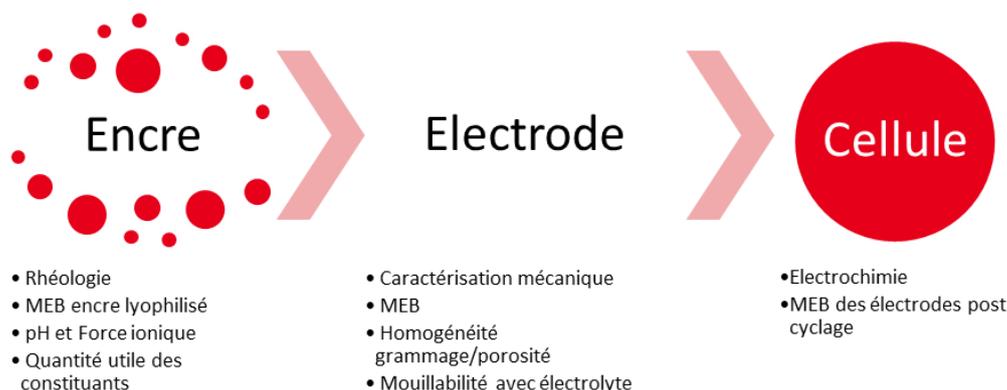


Figure 2: Schéma des différentes analyses et caractérisations réalisées à chaque étape de la fabrication des cellules électrochimiques.

Références

- (1) Gordon, R.; Orias, R.; Willenbacher, N. Effect of Carboxymethyl Cellulose on the Flow Behavior of Lithium-Ion Battery Anode Slurries and the Electrical as Well as Mechanical Properties of Corresponding Dry Layers. *J. Mater. Sci.* 2020, 55 (33), 15867–15881. <https://doi.org/10.1007/S10853-020-05122-3>.
- (2) Kästner, U.; Hoffmann, H.; Dönges, R.; Hilbig, J. Structure and Solution Properties of Sodium Carboxymethyl Cellulose. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 1997, 123–124, 307–328. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(96\)03786-7](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(96)03786-7).
- (3) Kulicke, W. M.; Kull, A. H.; Kull, W.; Thielking, H.; Engelhardt, J.; Pannek, J. B. Characterization of Aqueous Carboxymethylcellulose Solutions in Terms of Their Molecular Structure and Its Influence on Rheological Behaviour. *Polymer (Guildf)*. 1996, 37 (13), 2723–2731. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)87634-8](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)87634-8).

L'effet de la fluoration de surface sur les matériaux d'électrodes positives pour les batteries Li-ion

O. Hatim,^{a*} M. Clarac,^a N. Louvain^{a,c}, K. Guérin,^b M. Dubois,^b D. Flahaut,^{c,d} H. Martinez,^{c,d} L. Gal^e

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

^b Université Clermont Auvergne, CNRS Sigma Clermont, ICCF, 63000 Clermont-Ferrand, France

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

^d Univ. Pau & Pays Adour/E2S UPPA, IPREM UMR 5254, 64000 Pau, France

^e Entreprise SAFT des batteries, 33074 Bordeaux, France

* oumaima.hatim1@umontpellier.fr

Le développement rapide de différentes technologies pour répondre aux besoins de la société riche en informations d'aujourd'hui nécessite une amélioration des batteries lithium-ion (LIBs) en tant que système de stockage d'énergie. Les matériaux de cathode sont une partie importante dans la constitution de ses batteries. LiCoO₂ est le matériau de cathode le plus utilisé dans l'industrie et à cause de son coût élevé et de la toxicité du cobalt,¹ d'autres candidats prometteurs sont sollicités tels que le matériau spinelle LNMO (LiNi_xMn_{2-x}O₄) ou l'olivine LMFP (LiMn_yFe_{1-y}PO₄) en raison de leurs densités énergétiques plus élevées, leurs coûts plus faibles et leurs sécurités.²⁻⁴ La dégradation de l'électrolyte causée par les potentiels de travail élevés de ces oxydes métalliques lors des cyclages, ainsi que d'autres problèmes inhérents aux batteries, limite leur utilisation et conduit à une capacité irréversible. Le procédé de fluoration en couche atomique (ALF) a prouvé que la fluoration avec seulement 0,7 % massique de fluor par mole de matériau d'anode le LTO (LiTi₅O₁₂) donne un meilleur cyclage à des taux élevés et une meilleure capacité : 13% de plus après 100 cycles.⁵ La modification de la surface des matériaux d'électrode permet de protéger la surface contre la dégradation de la capacité en prévenant la consommation indésirable de lithium. Nous voulons montrer qu'en modifiant la surface de ces matériaux de cathode, il est possible d'améliorer leurs propriétés électrochimiques et d'empêcher ces problèmes de se reproduire. La structure et la surface des matériaux ont été caractérisées par RMN ¹⁹F du solide, DRX, RPE et XPS. Les propriétés électrochimiques seront présentées et discutées.

Références

1. Guan, P. Y.; Zhou, L.; Yu, Z. L.; Sun, Y. D.; Liu, Y. J.; Wu, F. X.; Jiang, Y. F.; Chu, D. W., Recent progress of surface coating on cathode materials for high-performance lithium-ion batteries. *J Energy Chem* **2020**, *43*, 220-235.
2. Ma, J.; Hu, P.; Cui, G. L.; Chen, L. Q., Surface and Interface Issues in Spinel LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄: Insights into a Potential Cathode Material for High Energy Density Lithium Ion Batteries. *Chem Mater* **2016**, *28* (11), 3578-3606.
3. Ellis, B. L.; Lee, K. T.; Nazar, L. F., Positive Electrode Materials for Li-Ion and Li-Batteries. *Chem Mater* **2010**, *22* (3), 691-714.
4. Hou, Y. K.; Pan, G. L.; Sun, Y. Y.; Gao, X. P., LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO₄/Carbon Nanospheres@Graphene Nanoribbons Prepared by the Biomineralization Process as the Cathode for Lithium-Ion Batteries. *Acs Appl Mater Inter* **2018**, *10* (19), 16500-16510.
5. Charles-Blin, Y. G., O.; Flahaut, D.; Guérin, K.; Dubois, M.; Monconduit, L.; Louvain, N.; Martinez, H., *Appl. Surf. Sci* **2021**, *542*, 148703. S. Kim, E. Kim, Y. Charles-Blin, D. Flahaut, K. Guérin, M. Dubois, H. Martinez, M. Deschamps, D. Miller, J. T. S. Irvine, A. R. Armstrong, L. Monconduit, N. Louvain, *Batteries & Supercaps* **2020**, *3* (10), 1051-1058. Y. Charles-Blin, D. Flahaut, J.-B. Ledeuil, K. Guérin, M. Dubois, M. Deschamps, M. Perbost, A.-M. L. Monconduit, N. Louvain, H. Martinez, *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2* (9), 6681-6692. Charles-Blin, D. Flahaut, J.-B. Ledeuil, K. Guérin, M. Dubois, N. Louvain, L. Monconduit, H. Martinez, *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166* (10), A1905-A1914.

Pyrolysis of Layered Double Hydroxides Intercalated with Carboxymethylcellulose: implications to the synthesis of carbon-based nanocomposites

Magri V. R.,^{a*} Duarte A.,^a Perotti G. F.^b and Constantino V. R. L.^a

^a Chemistry Institute, University of São Paulo, 05508-000 São Paulo, SP, Brazil

^b Exact Sciences and Technology Institute, Federal University of Amazonas, 69103-128 Itacoatiara, AM, Brazil
*vrmagri@usp.br

Hybrid materials constituted by layered double hydroxides (LDHs) intercalated with organic species have enormous potential as precursors of nanocomposites based on mixed metal oxides (MMO) and graphitic carbon (GC).¹ Developing MMO/GC is of scientific and technological interest due to the wide range of possible applications of such nanocomposites, which are afforded by the synergetic effect of their component.¹ In this work, the carboxymethylcellulose (CMC) polymer intercalated into the LDH composed by ions Zn^{2+}/Al^{3+} (Zn_2Al -CMC) was evaluated as precursors of carbon-based nanocomposites.² Take into account the results of Thermal Analysis (TG/DSC-DTG) coupled to Mass spectrometry (MS), under air and N_2 atmosphere (Figure 1), the precursor was pyrolyzed between 500 – 1000 °C in order to determine the best temperature range to obtain nanocomposites. The pyrolyzed samples were further characterized by XRD, Raman (532 nm laser), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS). For comparison, experiments were also performed using Mg_2Al -CMC (LDH constituted by ions Mg^{2+}/Al^{3+}) and Zn_2Al -CO₃ (LDH intercalated with carbonate) counterparts.

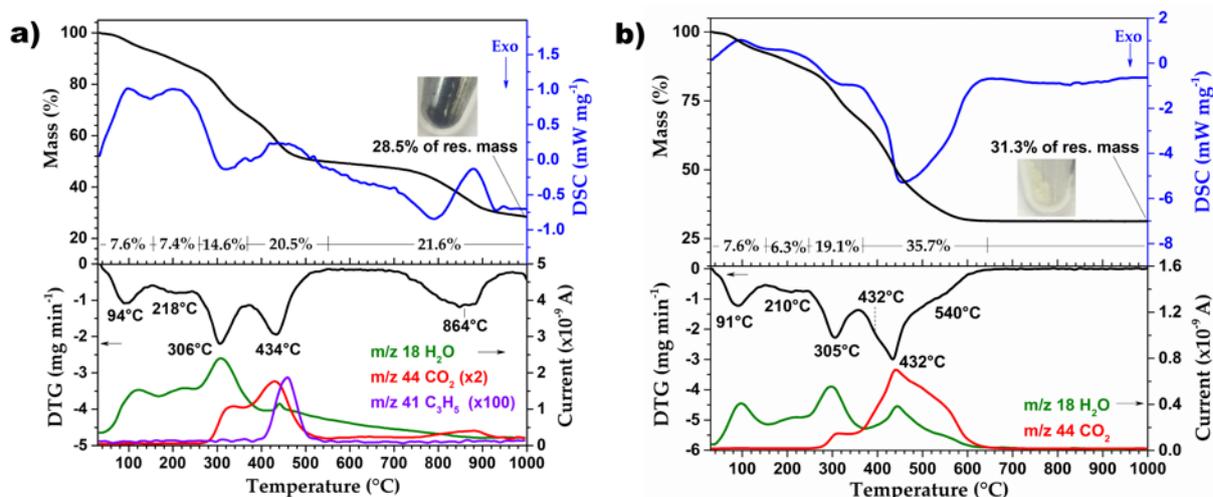


Figure 1: TG-DSC and DTG-MS curves of Zn_2Al -CMC under N_2 (a) and air (b) atmospheres. The insets are pictures of residues at 1000 °C. Adapted from Ref 2.

XRD pattern of Zn_2Al -CMC presented typical profile of LDH material intercalated with CMC (Figure 2a). Through pyrolysis process, the LDH phase was converted to crystalline ZnO in temperature up to 800 °C (Figure 2a). On the other hand, at 1000 °C, the peaks attributed to ZnO in XRD disappear and the result indicates that the nanocomposites are constituted by poorly crystallized $ZnAl_2O_4$ (spinel) and α - Al_2O_3 phases (Figure 2a). Differently, when Zn_2Al -CMC was calcined in air atmosphere the XRD indicates the formation of crystalline ZnO and $ZnAl_2O_4$ (Figure 2a) at 1000 °C. Same behaviour was observed for the pyrolyzed Zn_2Al -CO₃ counterpart. Thermal analysis under N_2 atmosphere showed a remarkable endothermic weight loss event in the range of 800 – 1000°C that is not observed when the analysis was carried out in air atmosphere (Figure 1). In addition, the residual mass was lighter than in air atmosphere, which is unexpected considering the carbonized matter content indicated by the black coloured residue (insets in Figure 1). Such carbonized matter is attributed to graphitic carbon as can be noticed by the characteristic bands D and G in Raman

spectra observed above 500 °C (Figure 2b). Accordingly, between 800-1000 °C occurs the carbothermic reaction of ZnO leading to the loss of Zn⁰ vapor (boiling point: 907 °C). Such statement is supported by huge change in morphology of samples showed by SEM micrography (Figure 2c), from a Zn-rich to another Al-rich phase as it was indicated by EDS analysis.

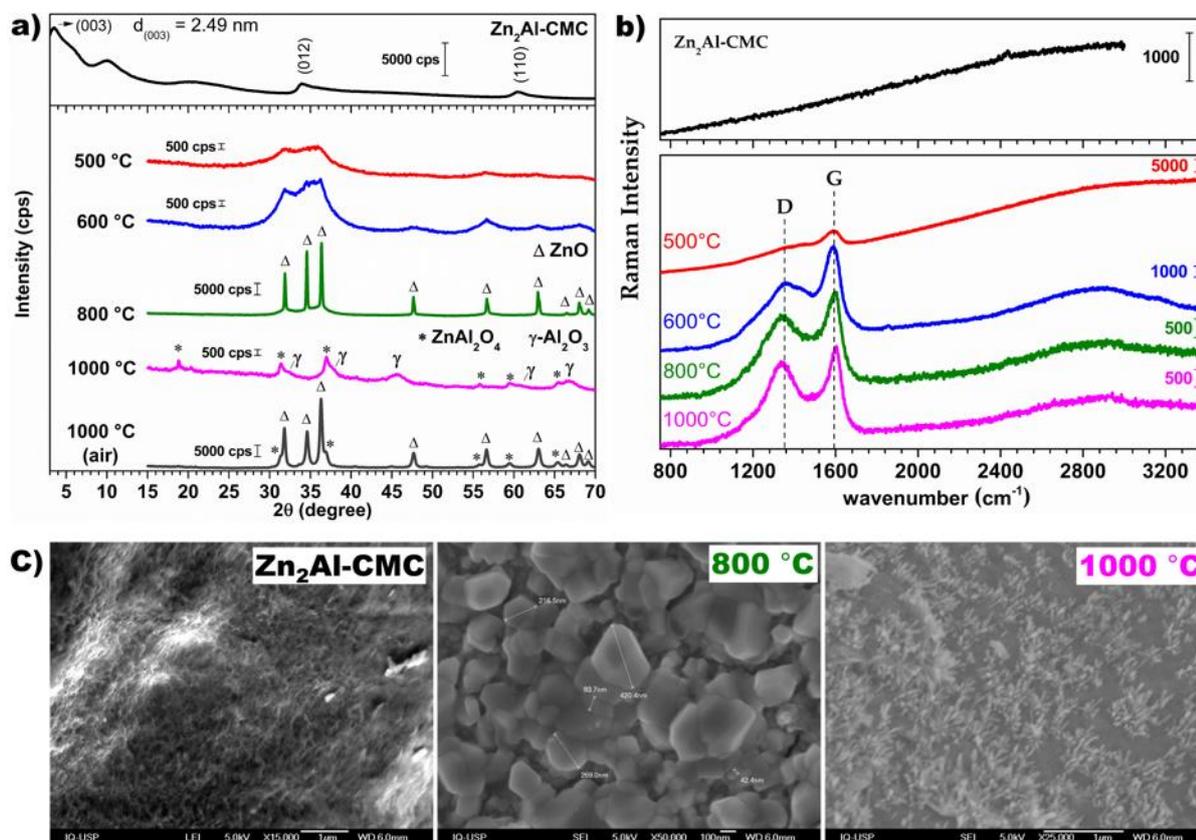


Figure 2: XRD patterns (a), Raman spectra ($\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$) (b) and SEM micrography of Zn₂Al-CMC precursor and pyrolyzed (or calcined) samples. Adapted from Ref 2.

Therefore, the suitable temperature range for synthesis of nanocomposite constituted by ZnO and graphitic carbon is 600 – 800 °C. It is worth to mention that for Mg₂Al-CMC counterpart it is not observed the same thermal behaviour in the experimental conditions and nanocomposites constituted by MgO/GC can be obtained in the temperature range of 600 –1000 °C. This study opens perspectives for the isolation of MMO/GC nanocomposites and their application in catalysis, wastewater treatment and electronic devices development, for instance.

Acknowledgements

Brazilian funding agencies – CAPES (33002010191P0 – Química), FAPESP and CNPq.

References

1. Cao, Y.; Li, G.; Li, X. Graphene/Layered Double Hydroxide Nanocomposite: Properties, Synthesis, and Applications. *Chem. Eng. J.* **2016**, 292, 207–223.
2. Magri, V. R.; Duarte, A.; Perotti, G. F.; Constantino, V. R. L. Investigation of Thermal Behavior of Layered Double Hydroxides Intercalated with Carboxymethylcellulose Aiming Bio-Carbon Based Nanocomposites. *ChemEngineering* **2019**, 3 (2), 55.

Alkali shuffling in honeycomb layered oxides

Eunice Mumba Mpanga,^{a,b*} Romain Berthelot^{a,b}

^a ICGM, Univ Montpellier, CNRS, ENSCM, 34293 Montpellier, France

^b Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Énergie (RS2E), CNRS, 80039 Amiens, France

* eunice.mumba-mpanga@etu.umontpellier.fr

Solid-state chemists enjoy playing with the Mendeleïev table by inducing ionic substitutions in crystallographic structures in order to tune some physical properties. For that, the family of alkali transition metal layered oxides offers a wonderful playground. Given the generic formula A_xMO_2 (A and M being an alkali and transition metal, respectively, and $x \leq 1$), the crystal structure is often described as a stacking of edge-sharing MO_6 octahedra layers with alkali layers sandwiched in-between. Cationic substitutions inside the transition metal layers are easy thanks to the very close ionic radii in octahedral symmetry for a wide range of elements. The best example is the standard electrode material $LiCoO_2$ and its derivatives $Li(Ni,Mn,Co)O_2$ designed to enhance the electrochemical performance.

Surprisingly, the inducement of mixing in the alkali layer was not thoroughly investigated. There are few examples, such as the OP4- $Li_xNa_yCoO_2$ phase with alternated lithium and sodium layers, the O3- $(Li,Na)Ni_{2/3}Sb_{1/3}O_2$ solid solution with random mixed occupancy of lithium and sodium cations, and lastly the P2- $Na_{1/2}K_{1/2}Ni_{2/3}Te_{1/3}O_2$ phase (or $NaKNi_2TeO_6$) with an alternation of sodium and potassium layers in addition to the in plane honeycomb Ni/Te ordering.¹⁻³ For the last example, the synthesis could be a direct reaction from solid-state raw precursors but also a two-step protocol with the mixing of layered $Na_2Ni_2TeO_6$ and $K_2Ni_2TeO_6$. In that latter case, the formation of the alkali-mixed phase occurs interestingly at moderate temperature and is certainly driven by the high ionic conductivity of the alkali ions.⁴

In the search for other alkali-mixed layered compositions, we are currently exploring the ternary phase diagram $Li_2Ni_2TeO_6 - Na_2Ni_2TeO_6 - K_2Ni_2TeO_6$. In parallel, we are also interested to better understand the structural mechanism driving the formation of such alkali-mixed compositions.

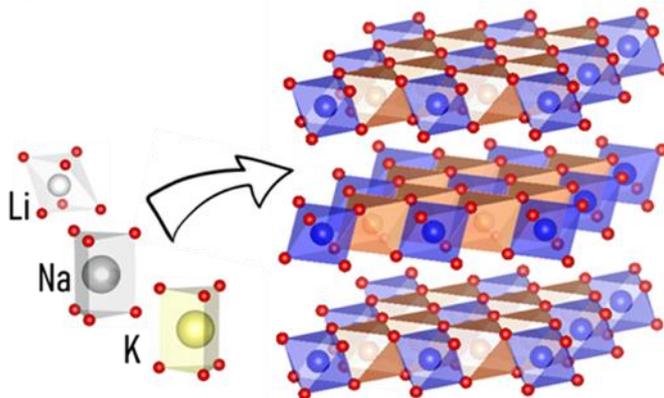


Figure 1: Mastering the alkaline layers filling in the honeycomb layered oxides

P2-type $Na_2Ni_2TeO_6$ and $K_2Ni_2TeO_6$ are obtained by direct solid-state synthesis.^{5,6} In contrast, the lithium analog $Li_2Ni_2TeO_6$, adopting an O3-type stacking, could be only obtained by topotactic ion exchange from a P2-type precursor. Indeed a direct synthesis leads to a disordered orthorhombic polymorph.⁷ XRD powder patterns collected after heating a combination of $Li_2Ni_2TeO_6$ and either $Na_2Ni_2TeO_6$ or $K_2Ni_2TeO_6$ clearly show the formation of new layered compositions $LiNaNi_2TeO_6$ and $LiKNi_2TeO_6$. Indeed, although stacking faults might prevent to solve the crystallographic structure,^{3,4} the particular position of the main peak and the apparition of a superstructure peak at low angle unambiguously demonstrate the alternation of alkali layers. However, in both cases, a residue of the sodium or the potassium layered precursor is observed. We believe that the layered $Li_2Ni_2TeO_6$ obtained by topotactic ion exchange is lithium-deficient. Therefore, the optimization of the ion exchange coupled with specific characterizations (ICP-MS, X-Ray Fluorescence) will be an important further step.

Interestingly, it seems to be also possible to prepare $\text{LiNaNi}_2\text{TeO}_6$ and $\text{LiKNi}_2\text{TeO}_6$ by a direct heat treatment. We will also target off-stoichiometric compositions by direct synthesis in addition to the above-mentioned 2-step protocol. We also plan to prepare alkali-mixed compositions by electrochemistry as all these layered phases could act as positive electrode materials in lithium-, sodium- and potassium-ion batteries. At the end we should be able to present a ternary phase diagram that could evolve depending on the synthesis procedure.

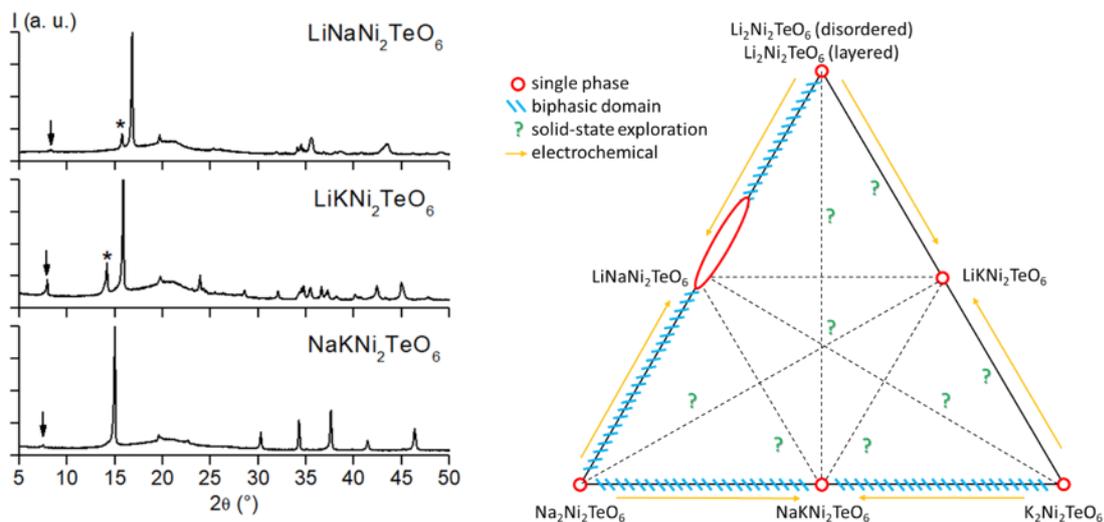


Figure 2: XRD patterns of alkali-mixed compositions obtained by combining layered precursor (left) and ternary phase diagram currently under investigation (right)

References

- (1) Balsys, R. J.; Lindsay Davis, R. The Structure of $\text{Li}_{0.43}\text{Na}_{0.36}\text{CoO}_{1.96}$ Using Neutron Powder Diffraction. *Solid State Ionics* 1994, 69 (1), 69–74.
- (2) Vallée, C.; Saubanère, M.; Sanz-Camacho, P.; Biecher, Y.; Fraisse, B.; Suard, E.; Rousse, G.; Carlier, D.; Berthelot, R. Alkali-Glass Behavior in Honeycomb-Type Layered $\text{Li}_3\text{-xNa}_x\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ Solid Solution. *Inorg. Chem.* 2019, 58 (17).
- (3) Masese, T.; Miyazaki, Y.; Rizell, J.; Kanyolo, G. M.; Chen, C.-Y.; Ubukata, H.; Kubota, K.; Sau, K.; Ikeshoji, T.; Huang, Z.-D.; et al. Mixed Alkali-Ion Transport and Storage in Atomic-Disordered Honeycomb Layered $\text{NaKNi}_2\text{TeO}_6$. *Nat. Commun.* 2021, 12 (1), 4660.
- (4) Berthelot, R.; Serrano-Sevillano, J.; Fraisse, B.; Fauth, F.; Weill, F.; Laurencin, D.; Casas-Cabanas, M.; Carlier, D.; Rousse, G.; Doublet, M.-L. Stacking Versatility in Alkali-Mixed Honeycomb Layered $\text{NaKNi}_2\text{TeO}_6$. *Inorg. Chem.* 2021.
- (5) Evstigneeva, M. A.; Nalbandyan, V. B.; Petrenko, A. A.; Medvedev, B. S.; Kataev, A. A. A New Family of Fast Sodium Ion Conductors: $\text{Na}_2\text{M}_2\text{TeO}_6$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Mg}$). *Chem. Mater.* 2011, 23 (5), 1174–1181.
- (6) Masese, T.; Yoshii, K.; Yamaguchi, Y.; Okumura, T.; Huang, Z. D.; Kato, M.; Kubota, K.; Furutani, J.; Orihara, Y.; Senoh, H.; et al. Rechargeable Potassium-Ion Batteries with Honeycomb-Layered Tellurates as High Voltage Cathodes and Fast Potassium-Ion Conductors. *Nat. Commun.* 2018, 9, 3823.
- (7) Grundish, N. S.; Seymour, I. D.; Henkelman, G.; Goodenough, J. B. Electrochemical Properties of Three $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ Structural Polymorphs. *Chem. Mater.* 2019, 31 (22), 9379–9388.

Contrôle de la Morphologie et de l'Ordre dans LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ de Structure Spinnelle

Gozde Oney,^{a,b,c} * Jacob Olchowka,^{a,c,d} François Weill,^{a,c,d} Jon Serrano,^{a,d,e} Dany Carlier,^{a,c,d} Christian Masquelier,^{b,c,d} Arnaud Demortière,^{b,c,d} Laurence Croguennec,^{a,c,d}

^a Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, UMR CNRS 5026, F-33600 Pessac, France

^b Laboratoire de Réactivité et de Chimie des Solides, UMR CNRS 7314, 80039 Amiens Cedex 1, France

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

^d ALISTORE-ERI European Research Institute, FR CNRS 3104, 80039 Amiens Cedex France

^e CIC Energigune, Albert Einstein 48, Parque Tecnológico de Alava, Miñano 01510, Spain

* gozde.oney@icmcb.cnrs.fr

Le composé de structure spinelle, LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ (LNMO), est l'un des candidats les plus prometteurs en tant que matériau d'électrode positive sans cobalt. Sa capacité théorique de 147 mAh.g⁻¹ obtenue par l'oxydation du Ni²⁺ en Ni⁴⁺ à un potentiel moyen d'environ 4.7 V vs. Li/Li⁺, permet d'atteindre une densité d'énergie élevée de 650 Wh/kg. Cependant, plusieurs paramètres affectent les performances et la stabilité de ce matériau tels que la stœchiométrie (Ni/Mn par exemple) et la teneur en Mn³⁺, l'étendue de l'ordre des métaux de transition dans la structure cristalline, la morphologie des particules ou encore la croissance orientée des particules primaires selon certaines orientations cristallographiques.¹ Afin de corrélérer les informations structurales (moyennes à longues distances et locales) et morphologiques aux performances électrochimiques, nous avons caractérisé ces matériaux en combinant diffractions, microscopies (électroniques à balayage (MEB) et à transmission (TEM)) et spectroscopies (Raman et résonance magnétique nucléaire (RMN)).

LNMO cristallise dans deux structures spinelles différentes de symétries cubiques. La première, appelée la phase ordonnée, est décrite dans le groupe d'espace P4₃32 avec les ions Ni²⁺ et Mn⁴⁺ localisés dans deux sites octaédriques différents respectivement en positions 4b et 12d. La deuxième, la phase désordonnée, est décrite dans le groupe d'espace Fd-3m avec une distribution aléatoire des cations Ni et Mn sur les sites octaédriques 16d. En général, la structure désordonnée est obtenue par synthèse céramique à des températures élevées (supérieures à 900°C) alors que l'ordre est obtenu par un recuit de la phase désordonnée à plus basse température (environ 700°C). Dans la littérature, la structure désordonnée est toujours accompagnée d'impuretés de type Rocksalt qui sont éliminées lors du second recuit.²

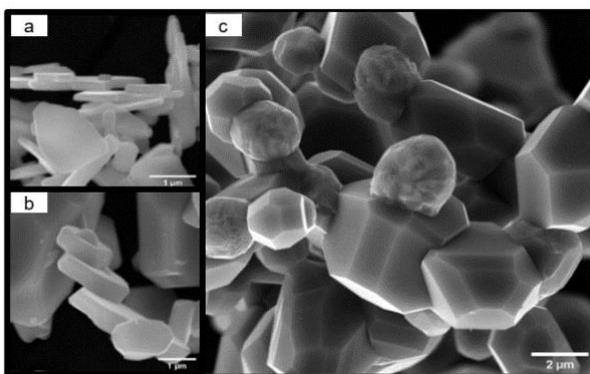
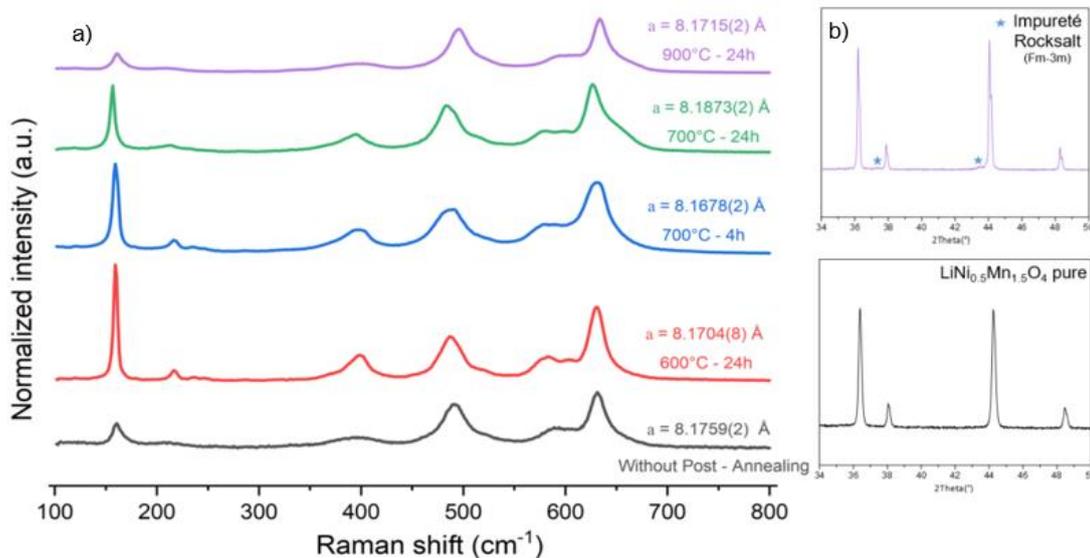


Figure 1 : Images MEB des particules de LNMO synthétisées en milieu sel fondu à 750°C pendant 4h (a), des plaquettes épaissies suite à deux recuits successifs à 750°C pendant 24h (b) et des octaèdres tronqués obtenus suite à deux recuits successifs à 900°C pendant 24h (c)

Une morphologie plaquettaire peut être obtenue par synthèse en milieu sel fondu où le chlorure de lithium est utilisé à la fois comme une source de lithium et comme un solvant avec lequel le contrôle des caractéristiques des particules (taille, morphologie etc.) est effectué. L'utilisation de cette méthode de synthèse nous a permis d'obtenir des particules plaquettaires de 2 µm de diamètre et avec une distribution d'épaisseurs homogènes autour de 180 nm avec des températures de synthèse relativement modérées

(750°C) (Figure 1 (a)). Dans ces conditions de synthèse, une poudre LNMO désordonnée, dont le diffractogramme des rayons X est indexé dans le groupe d'espace Fd-3m, a été obtenue, sans la présence d'impuretés de type $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ comme observé dans la littérature. En effectuant par la suite des recuits à différentes températures, il est possible de moduler l'épaisseur de ces plaquettes (Figure 1 (b)) mais également d'accéder à d'autres morphologies telles que celle des octaèdres tronqués (Figure 1 (c)). En revanche, l'obtention de ces octaèdres nécessite de travailler à des températures supérieures à 850°C où l'on observe la formation des impuretés Rocksalt de type $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ par diffraction des rayons X (Figure 2 (b)).

Figure 2 : Spectres Raman (a) et diffractogrammes de rayons X (b) des échantillons LNMO préparés dans différentes



conditions.

LNMO peut donc présenter des degrés d'ordre variables. Notre méthode de choix pour différencier rapidement l'étendue de l'ordre est la spectroscopie Raman, elle nous permet en effet de distinguer la structure ordonnée de symétrie plus élevée avec 42 modes actifs et la structure désordonnée avec 5 modes actifs. L'intensité de la bande autour de 160 cm^{-1} et la résolution des bandes entre 600 et 700 cm^{-1} sont particulièrement sensibles au degré d'ordre. Comme le démontre la Figure 2, en jouant sur les conditions de synthèse nous avons obtenu une série d'échantillons avec un degré d'ordre différent. Nous ferons ainsi le lien entre le degré d'ordre/désordre et le comportement électrochimique en batteries Li-ion.

Remerciements

Les auteurs remercient I. Tertov et E. Suard (ILL) pour les mesures réalisées en diffraction des neutrons et M. Ben Yahia (ICGM) pour notre collaboration pour l'interprétation des spectres Raman. Ils remercient également la Région Nouvelle Aquitaine et l'ANR pour son soutien financier (Projet DESTINA-ion_operando ANR-19-CE42-0014-02 et projet Labex STORE-EX ANR-10-LABX-76-01).

Références

- (1) Chemelewski, K. R.; Lee, E.; Li, W.; Manthiram, A. Factors Influencing the Electrochemical Properties of High-Voltage Spinel Cathodes: Relative Impact of Morphology and Cation Ordering. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2890-2897
- (2) Liu, G. Q.; Wen, L.; Liu, Y. M. Spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ and Its Derivatives as Cathodes for High-Voltage Li-Ion Batteries. *J. Solid State Electrochem.* **2010**, *14* (12), 2191-2202

Protection d'électrode à base d'alliage pour de meilleures batteries au Mg

Clément Pechberty,^{a,d} * Arthur Hagopian,^{a,d} Jean-Bernard Ledeuil,^{b,d} Dominique Foix,^{b,d} Joachim Allouche,^{b,d}
Jean-Noël Chotard,^{c,d} Olivera Lužanin,^{e,f} Jan Bitenc,^e Robert Dominko^{e,f,g}, Rémi Dedryvère,^{b,d,g} Jean-
Sébastien Filhol,^{a,d} Lorenzo Stievano,^{a,d,g} Romain Berthelot^{a,d,g}

a : ICGM, Univ Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France

b : IPREM, E2S-UPPA, CNRS, Univ. Pau & Pays Adour, Pau, France

c : LRCS, CNRS UMR7314 Univ de Picardie Jules Verne, HUB de l'Energie, 15 rue Baudelocque, 80039 Amiens, France

d : RS2E, CNRS FR3459, HUB de l'Energie, 15 rue Baudelocque, 80039 Amiens, France

e : Department of Materials Chemistry, National Institute of Chemistry, Hajdrihova 19, 1000 Ljubljana, Slovenia

f : Faculty of Chemistry and Chemical Technology, Univ of Ljubljana, Večna Pot 113, 1000 Ljubljana, Slovenia

g : Alistore-ERI, CNRS FR 3104, Hub de l'Energie, Rue Baudelocque 80039 Amiens, France

* clement.pechberty@umontpellier.fr

La maîtrise de l'interface métal-électrolyte est nécessaire pour le développement de batteries au magnésium rechargeables fiables. Afin d'éviter la passivation de la surface de l'électrode de magnésium, la plupart des électrolytes actuels contiennent des chlorures, ce qui les rend corrosifs pour les autres composants de la batterie et potentiellement non pertinents pour une application industrielle.^{1,2} Ici, nous proposons une nouvelle approche pour contourner l'utilisation de ces électrolytes via la médiation d'une interface de type alliage préparée en recouvrant la surface d'une électrode de magnésium avec du gallium liquide. La réaction d'alliage induit la formation d'une couche superficielle, principalement composée de l'intermétallique Mg_2Ga_5 , permettant d'améliorer considérablement les performances électrochimiques avec un simple électrolyte $Mg(TFSI)_2/DME$ sans chlorure.³⁻⁵

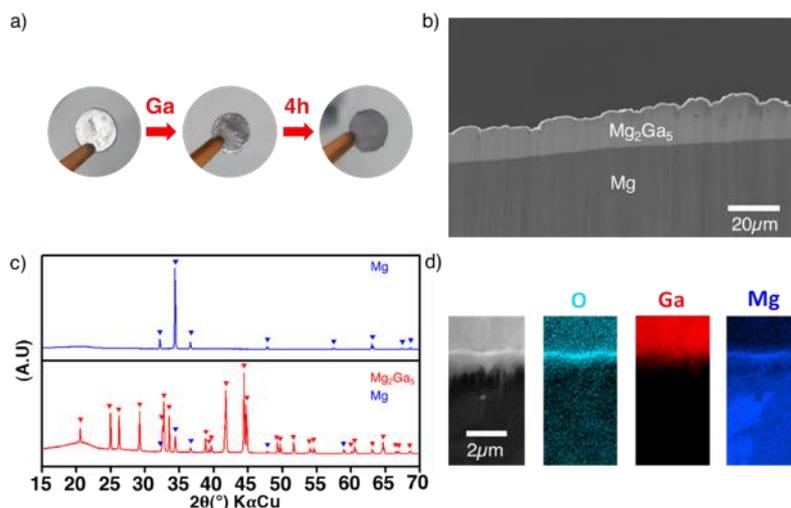


Figure 1 : Images de disques de Mg montrant le changement de couleur dû à la réaction avec le gallium liquide (a), Image MEB en coupe Mg protégé au Ga (b), diffractogramme du Mg non protégé puis du Mg protégé (c), cartographie auger de l'interface substrat-couche protectrice (d).

Une déposition/dissolution sensiblement moins polarisée et plus stable est observée avec des cellules symétriques, et une durée de vie plus longue est obtenue dans des batteries complètes avec des électrodes positives à base de composites soufrés et organiques. Cette protection de surface à base d'alliage de Ga ouvre la porte à l'utilisation d'électrolytes considérés d'abord comme non-compatibles avec le magnésium métallique, et de ce fait à l'utilisation d'électrolytes non-corrosifs dans les batteries au magnésium.⁶

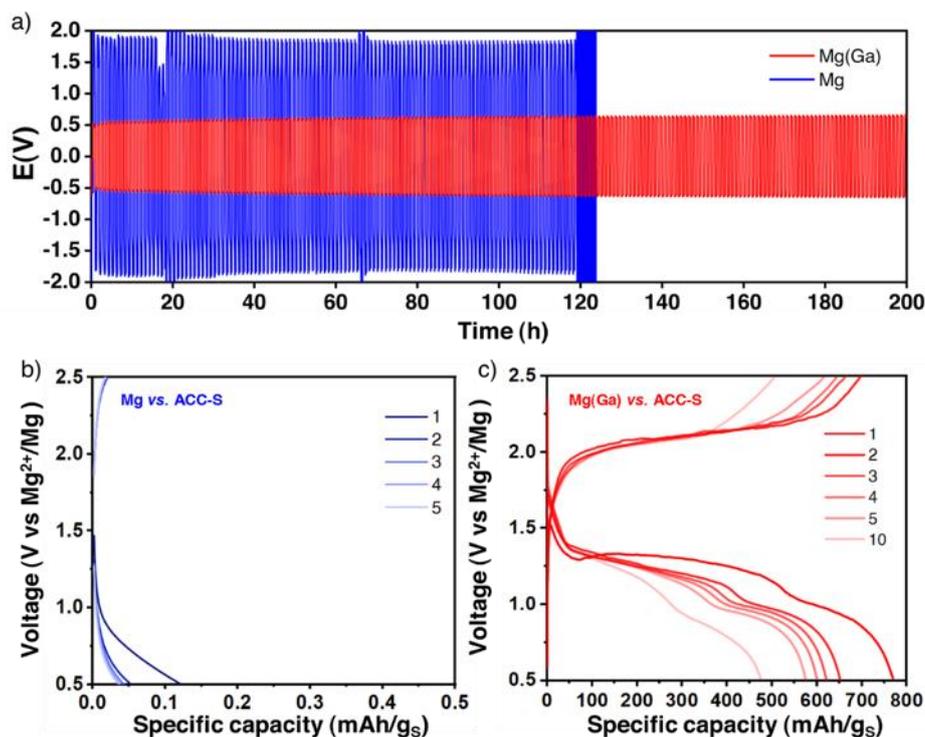


Figure 2 : Courbes de déposition/dissolution sur cellule symétrique représentant le Mg nu et le Mg protégé (en bleu et rouge respectivement) à 40°C avec un électrolyte $Mg(TFSI)_2/DME$ à 0.8M (a), courbes galvanostatiques de batteries complète vs. ACC-S du Mg nu et Mg protégé (en bleu et rouge respectivement).

Références

1. Kopač Lautar, A.; Bitenc, J.; Rejec, T.; Dominko, R.; Filhol, J. S.; Doublet, M. L. Electrolyte Reactivity in the Double Layer in Mg Batteries: An Interface Potential-Dependent DFT Study. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (11), 5146–5153.
2. Lautar, A. K.; Bitenc, J.; Dominko, R.; Filhol, J. S. Building Ab Initio Interface Pourbaix Diagrams to Investigate Electrolyte Stability in the Electrochemical Double Layer: Application to Magnesium Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13* (7), 8263–8273.
3. He, G.; Li, Q.; Shen, Y.; Ding, Y. Flexible Amalgam Film Enables Stable Lithium Metal Anodes with High Capacities. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2019**, *58* (51), 18466–18470.
4. Yang, Q.; Ding, Y.; He, G. An Amalgam Route to Stabilize Potassium Metal Anodes over Wide Experimental. *Chem. Commun.* **2020**, 1–13.
5. Zhang, Q.; Hu, M.; He, J.; Liu, X.; He, G.; Ding, Y. A Thermodynamically Stable Quasi-Liquid Interface for Dendrite-Free Sodium Metal Anodes. *J. Mater. Chem. A* **2020**, 6822–6827.
6. Dominko, R.; Bitenc, J.; Berthelot, R.; Gauthier, M.; Pagot, G.; Di Noto, V. Magnesium Batteries: Current Picture and Missing Pieces of the Puzzle. *J. Power Sources* **2020**, *478* (June), 229027.

Structures à tunnels comme matériaux d'électrodes pour la technologie sodium-ion

Gilles Poitau,^{a*} Marie Guignard,^a Nicolas Penin,^a

^a Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB-CNRS),
87 Avenue du Dr. Albert Schweitzer, 33600 Pessac
*gilles.poitau@icmcb.cnrs.fr

L'exploration de nouvelles structures utilisables comme matériaux d'électrodes de batteries au sodium est cruciale au vu des enjeux sociétaux et environnementaux actuels. A ce titre, les structures de type post-spinelle à base de titane et de vanadium pourraient offrir une alternative intéressante grâce à une très bonne stabilité structurale lors du cyclage électrochimique de la batterie.

La structure de type post-spinelle (groupe d'espace *Pnam*) est une structure 3D, contrairement aux structures lamellaires couramment utilisées comme matériau d'électrode. Les canaux 1D de la structure lui permettent une conductivité ionique théorique élevée, mais également une grande cyclabilité et une excellente rétention de capacité. Cependant, cette structure post-spinelle n'est synthétisable qu'à très haute pression, sauf dans le cas de la composition NaTi_2O_4 . De plus, le potentiel de cette composition (théoriquement autour de 1,6V vs Na^+/Na) ne lui permet pas d'être un candidat crédible en tant qu'électrode positive ou négative. Ainsi, pour tenter d'augmenter le potentiel de notre électrode, une substitution d'une partie du titane par du vanadium est envisagée, NaV_2O_4 n'étant possible qu'à haute pression.

L'objectif est alors double : tout d'abord déterminer les compositions $\text{NaV}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ atteignables à pression ambiante, puis une fois la voie de synthèse maîtrisée, étudier le comportement de ce matériau et de mieux comprendre les mécanismes d'intercalation et de désintercalation dans la structure de type post-spinelle lors du cyclage de la batterie.

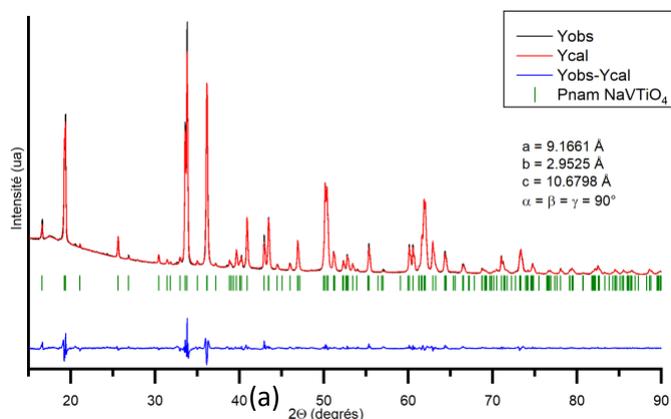


Figure 1: Diagramme de diffraction de rayons X expérimental et calculé par la méthode de Le Bail pour le composé NaVTiO_4 (a) et $\text{NaV}_{1.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_4$ (b)

Comme présenté dans la figure 1, certaines compositions sont d'ores et déjà obtenues avec une pureté satisfaisante (ici les compositions (a) NaVTiO_4 et (b) $\text{NaV}_{1.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_4$). De plus, toutes les compositions visées ne sont pas forcément obtenues avec des puretés suffisantes.

L'existence d'une solution solide pour toutes les compositions de $\text{NaV}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ n'a pas encore été prouvée, mais des résultats préliminaires comparés avec des résultats issus de la littérature semblent montrer qu'une pseudo loi de Vegard (augmentation des paramètres de maille avec l'augmentation du taux de titane dans le composé) semble respectée pour les composés entre $\text{NaV}_{0.8}\text{Ti}_{1.2}\text{O}_4$ et $\text{NaV}_{1.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_4$.

La voie de synthèse utilisée à l'heure actuelle est un mélange de Na_2O , V_2O_3 , Ti_2O_3 , TiO_2 et VO_2 dans les proportions adéquates afin d'obtenir le bon ratio de V^{3+} , V^{4+} , Ti^{3+} et Ti^{4+} dans le composé final. Les réactifs sont broyés ensemble, pastillés, et placés dans un creuset en or lui-même dans un tube en quartz scellé sous une pression partielle d'He, pour garantir une meilleure conduction thermique. Cette voie de synthèse a permis d'obtenir des compositions de $\text{NaV}_{0.8}\text{Ti}_{1.2}\text{O}_4$ à $\text{NaV}_{1.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_4$ avec une bonne pureté.

Enfin, des premiers tests électrochimiques (figure 2) ont été effectués pour les titanates de sodium (NaTi_2O_4). Ce matériau a été utilisé comme matériau d'électrode positive (vs Na^+/Na^0) dans une batterie au sodium et possède un potentiel initial d'environ 1,4 V. Les électrodes ont été préparées en mélangeant le matériau actif avec un mélange 1:1 de carbone black/graphite (qui sert de conducteur électronique) et un liant, du PTFE, dans les proportions massiques suivantes : 88%, 10%, 2%. Les premiers tests en pile bouton semblent montrer une bonne rétention de capacité après une vingtaine de cycles et une bonne cyclabilité entre 0,5 V et 3 V. La capacité réelle est relativement faible par rapport à la capacité théorique attendue, mais il est tout de même possible d'intercaler jusqu'à 1,3 voire 1,4 Na^+ par unité formulaire de NaTi_2O_4 , et de désintercaler jusqu'à 0,8 Na^+ environ.

Ces courbes de cyclages sont reproductibles avec différents échantillons. Les changements de phases au cours du cyclage ne sont cependant toujours pas connus, la première décharge par exemple semble différente des autres, des tests *in situ* pourront donc être réalisés afin d'étudier plus précisément les changements structuraux et notamment si la structure post-spinelle est maintenue après une première décharge.

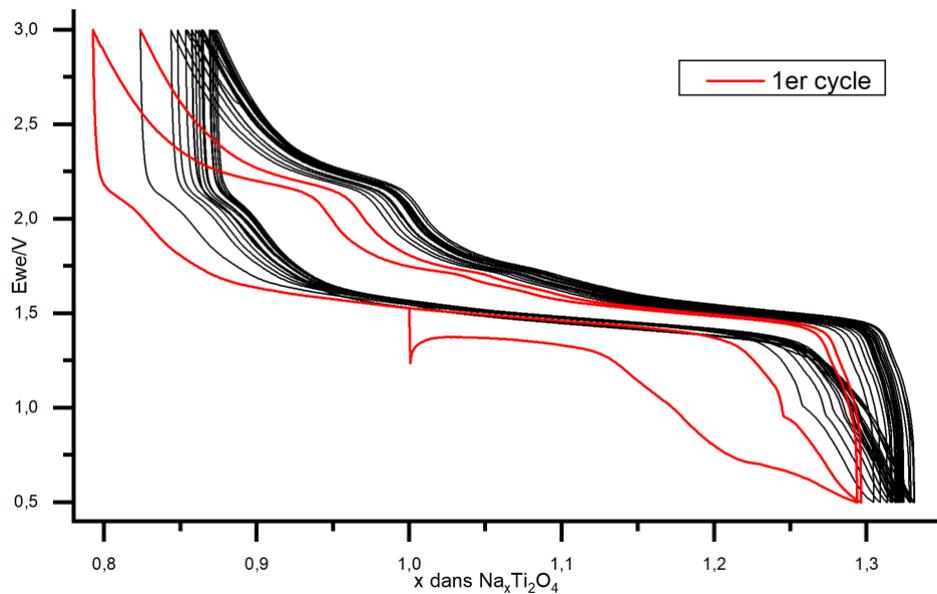


Figure 2: Courbe de cyclage de NaTi_2O_4

Références

1. Li, Q.; Jiang, K.; Li, X.; Qiao, Y.; Zhang, X.; He, P.; Guo, S.; Zhou, H. A High-Crystalline $\text{NaV}_{1.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_4$ Anode for Wide-Temperature Sodium-Ion Battery. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8* (25), 1801162. <https://doi.org/10.1002/aenm.201801162>.
2. Viciu, L.; Ryser, A.; Mensing, C.; Bos, J.-W. G. Ambient-Pressure Synthesis of Two New Vanadium-Based Calcium Ferrite-Type Compounds: $\text{NaV}_{1.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_4$ and NaVSnO_4 . *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (15), 7264–7271. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00655>.
3. Sun, X.; Blanc, L.; Nolis, G. M.; Bonnick, P.; Cabana, J.; Nazar, L. F. $\text{NaV}_{1.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_4$: A Potential Post-Spinel Cathode Material for Mg Batteries. *Chem. Mater.* **2018**, *30* (1), 121–128. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b03383>.

Etude de carbones durs obtenus par pyrolyse sous pression pour batteries sodium-ion

Loris Raspado*, Lucie Speyer, Sébastien Cahen, Sébastien Fontana, Claire Hérold

*Institut Jean Lamour, UMR 7198 CNRS - Université de Lorraine
2 allée André Guinier 54011 Nancy Cedex, France.*

** loris.raspado@univ-lorraine.fr*

Face à une demande mondiale grandissante pour les appareils électroniques portables et véhicules électriques, le développement de systèmes de stockage d'énergie performants et peu coûteux est devenu indispensable afin de garantir un approvisionnement énergétique stable. Les batteries lithium-ion, commercialisées depuis 1991, dominent actuellement ce marché du fait de leur forte densité d'énergie/puissance et de leur longue durée de vie. Cependant la raréfaction et la distribution inégale des ressources nécessaires à leur conception a conduit au développement de nouvelles technologies.

Les batteries sodium-ion représentent une alternative prometteuse en raison de leur faible coût potentiel et des réserves abondantes en sodium. Cependant un choix judicieux des matériaux d'électrodes reste nécessaire afin de garantir une bonne performance de ces batteries Na-ion. Concernant l'électrode négative, le graphite, matériau massivement utilisé comme anode dans les systèmes Li-ion, ne permet pas une bonne insertion/désinsertion des ions sodium, notamment à cause de la faible énergie de liaison Na-graphite.¹ Les recherches visant à le remplacer avantageusement ont mené à un autre matériau carboné, mais non-graphitisable et de faible cristallinité : le carbone dur. Ce matériau poreux fait partie des plus performants, notamment de par son bas potentiel (vs. Na^+/Na), ainsi que sa capacité massique élevée.

Cependant, les mécanismes de sorption du sodium dans les carbones durs sont encore mal compris et beaucoup de débats existent au sein de la communauté scientifique, notamment à cause des interprétations de résultats qui diffèrent selon les techniques d'analyse utilisées.² Une caractérisation complète et multi-échelle est donc nécessaire, pour avoir accès à la fois à la composition chimique, la structure et la texture poreuse de ces carbones.

Cette communication vise à montrer l'influence de certains paramètres d'élaboration (pression, rampe de température, flux de gaz...) sur les caractéristiques physico-chimiques des carbones durs, lesquelles peuvent être corrélées aux performances électrochimiques testées en piles-bouton. Contrairement aux travaux reportés dans la littérature, les pyrolyses sont réalisées à basse température (<1000°C) mais sous pression contrôlée. En effet, une attention particulière est portée à la pression appliquée lors de la pyrolyse du précurseur, paramètre impactant la texture poreuse du carbone dur et pourtant très peu étudié. De nombreuses techniques analytiques ont été utilisées pour dégager une tendance pour des échantillons élaborés à des pressions allant de 1 à 7 bars.

L'analyse par diffraction des rayons X montre une très légère modification de la structure cristalline, et notamment une diminution de la distance interplanaire des carbones durs. Cette tendance est confirmée grâce à la microscopie électronique en transmission qui montre un léger resserrement de la microstructure lorsque la pression appliquée augmente.

Un changement beaucoup plus significatif est observé sur les isothermes obtenues par adsorption de diazote à 77 K (Figure 1).

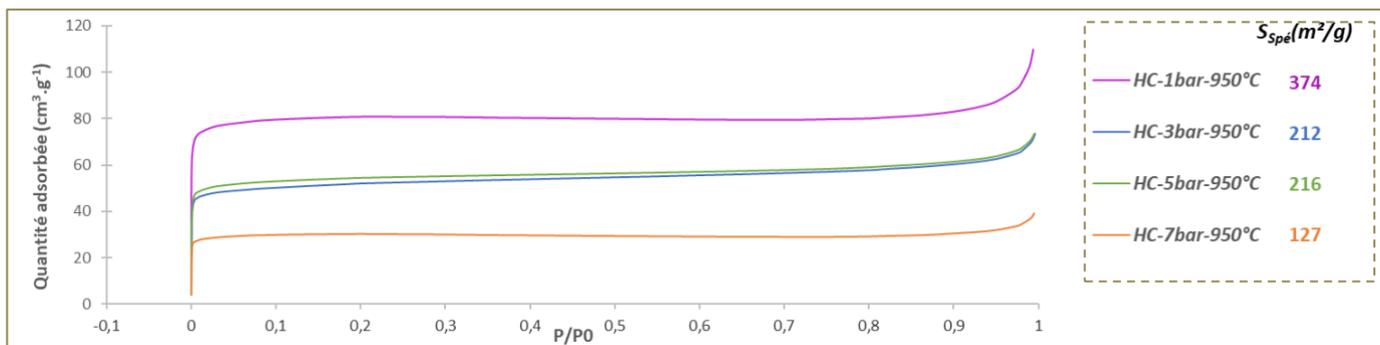


Figure 1: Isothermes d'adsorption de N₂ à 77K des carbones durs élaborés sous pression

Une forte baisse de la surface spécifique est observée lors de l'augmentation de la pression, ainsi qu'une diminution du volume microporeux du matériau. Les isothermes d'adsorption de CO₂ ont également été réalisées et confirment ces observations.

L'étude des propriétés texturales de ces matériaux est actuellement approfondie par le biais de mesures par SAXS et pycnométrie hélium. Les données déjà collectées tendent à prouver que la porosité interne, au contraire, augmenterait avec la pression de pyrolyse, ce qui s'avérerait bénéfique pour les performances électrochimiques du matériau.^{3,4}

Pour étayer ces hypothèses, les échantillons préparés à différentes pressions ont été mis en forme en électrode encrée, puis introduits dans des demi-piles boutons face à une électrode de sodium métallique. Celles-ci ont ensuite été caractérisées par cyclage galvanostatique et voltampérométrie cyclique.

Cette étude démontre que la caractérisation multi techniques est nécessaire pour comprendre la relation entre les caractéristiques des carbones durs et leurs performances électrochimiques. De nombreuses perspectives sont encore à explorer, notamment d'autres paramètres d'élaboration, l'approfondissement de la caractérisation texturale, la mise en forme d'électrodes ou encore la formulation de nouveaux électrolytes.

Références

- (1) Liu, Y.; Merinov, B. V.; Goddard, W. A. Origin of Low Sodium Capacity in Graphite and Generally Weak Substrate Binding of Na and Mg among Alkali and Alkaline Earth Metals. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2016**, *113* (14), 3735–3739. <https://doi.org/10.1073/pnas.1602473113>.
- (2) Saurel, D.; Orayech, B.; Xiao, B.; Carriazo, D.; Li, X.; Rojo, T. From Charge Storage Mechanism to Performance: A Roadmap toward High Specific Energy Sodium-Ion Batteries through Carbon Anode Optimization. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8* (17), 1703268. <https://doi.org/10.1002/aenm.201703268>.
- (3) Bommier, C.; Luo, W.; Gao, W.-Y.; Greaney, A.; Ma, S.; Ji, X. Predicting Capacity of Hard Carbon Anodes in Sodium-Ion Batteries Using Porosity Measurements. *Carbon* **2014**, *76*, 165–174. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.04.064>.
- (4) Matei Ghimbeu, C.; Górká, J.; Simone, V.; Simonin, L.; Martinet, S.; Vix-Guterl, C. Insights on the Na⁺ Ion Storage Mechanism in Hard Carbon: Discrimination between the Porosity, Surface Functional Groups and Defects. *Nano Energy* **2018**, *44*, 327–335. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.12.013>.

Hydroxydes Simples Lamellaires pour la catalyse de l'électroréduction du CO₂.

Juan-Sebastian Aguirre Araque,^a Mélanie Guyot,^b Ali Tarhini,^c Sylvie Chardon,^b
Cyrille Costentin,^b Vanessa Prévot,^c Christine Mousty,^c Guillaume Rogez^{a*}

^a IPCMS (UMR CNRS-Unistra 7504) ; Strasbourg

^b DCM (UMR CNRS-Université Grenoble-Alpes 5250) ; Grenoble

^c ICCF (UMR CNRS-Université Clermont-Auvergne 6296) ; Clermont-Ferrand

* rogez@unistra.fr

La nécessité de réduire les émissions de CO₂ et les défis posés par la production d'énergie renouvelable intermittente pourraient être judicieusement abordés en utilisant le CO₂ comme vecteur d'énergie mais aussi comme matière première de carbone renouvelable pour la production de produits chimiques précieux à base de carbone réduit. Par conséquent, la transformation du CO₂ est un défi urgent en chimie. L'objectif du projet de recherche fondamentale CALHYCO₂ (« structured CAtalyst in Layered HYdroxide materials for selective CO₂ electroreduction reaction ») est de créer et de développer des composés innovants d'hydroxydes simples ou doubles lamellaires (HSL ou HDL) nanostructurés contenant des complexes de coordination moléculaires ou des catalyseurs d'oxydes métalliques pour l'électroréduction sélective du CO₂ (cf. présentation par Ali Tarhini, mardi 15 mars à 14h40).

Au-delà de l'insertion d'espèces actives dans l'espace interlamellaire d'hydroxydes, simples ou doubles, nous nous intéressons également dans ce projet aux propriétés d'hydroxydes lamellaires de Cu vis-à-vis de la catalyse de réduction du CO₂. En effet, il a été montré récemment dans la littérature que ces hydroxydes pouvaient être de bons catalyseurs de l'électroréduction du CO₂ et surtout avec une sélectivité qui semble dépendre de la nature de l'espèce interfoliaire.^{1,2} Aussi nous avons commencé à étudier les propriétés d'électrocatalyse de réduction du CO₂ des hydroxydes lamellaires de cuivre que nous utilisons jusque-là comme composés de départ de synthèses d'hybrides plus élaborés.³

Parmi ceux-ci, et même si des analyses plus poussées doivent être encore menées, l'hydroxydodécylsulfate de cuivre Cu₂(OH)₃(C₁₂H₂₅SO₄) (Figure 1)⁴ semble présenter une sélectivité importante vis-à-vis de la réduction du CO₂ en acide formique, et ce avec un rendement faradique de 23%, tout à fait comparable avec ceux présentés par d'autres hydroxydes de cuivre.^{1,2}

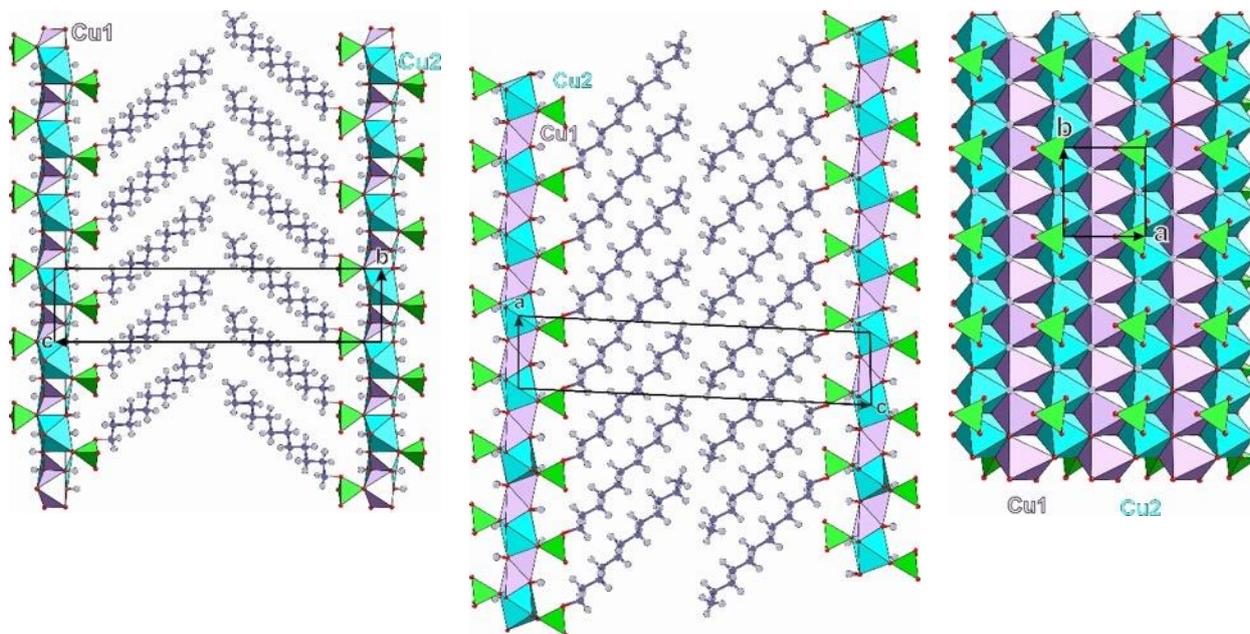


Figure 1: Vues de la structure de Cu₂(OH)₃(C₁₂H₂₅SO₄) gauche : selon a, milieu : selon b, droite : structure de la couche inorganique dans le plan (ab). Cu (violet et bleu), O (rouge), S (vert), C (gris) et H (blanc).

Dans la deuxième partie de ce poster, nous présenterons notre approche pour obtenir de nouveaux hydroxydes simples (*i.e.* formés uniquement de métaux au degré d'oxydation +2), mais mixtes, Zn-Cu, afin notamment de « diluer » les sites Cu(II) et donc de multiplier les sites réactifs (*a priori* Cu(0)) lors de la réduction du CO₂ et ainsi avoir des rendements faradiques plus élevés tout en diminuant la formation de dendrites de Cu(0). Les premières recherches de tels hydroxydes mixtes Zn-Cu ont été menées par Oswald *et al.* dans les années 70. Ils ont réussi à obtenir des hydroxydes mixtes Zn-Co et Zn-Ni, mais ne sont pas parvenus à obtenir des hydroxydes mixtes Zn-Cu et Zn-Mn.⁵ Les réactions d'échange cationique topotactique que nous cherchons à mener à partir d'hydroxydes fonctionnalisés donnent en revanche des résultats très prometteurs. Nous présenterons ici les premières caractérisations structurales de ces composés.

Ce travail est financé par le CNRS, les Universités de Strasbourg, Grenoble-Alpes et Clermont Auvergne et par l'ANR (projet CALHYCO2, ANR19-CE05-0015-02).

Références

1. Wang, M.; Zhang, Q.; Xie, Q.; Wan, L.; Zhao, Y.; Zhang, X.; Luo, J. Selective Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Ethylene on a Copper Hydroxide Nitrate Nanostructure Electrode. *Nanoscale* **2020**, *12* (32), 17013–17019. <https://doi.org/10.1039/D0NR02591G>.
2. De Luna, P.; Quintero-Bermudez, R.; Dinh, C.-T.; Ross, M. B.; Bushuyev, O. S.; Todorović, P.; Regier, T.; Kelley, S. O.; Yang, P.; Sargent, E. H. Catalyst Electro-Redeposition Controls Morphology and Oxidation State for Selective Carbon Dioxide Reduction. *Nat Catal* **2018**, *1* (2), 103–110. <https://doi.org/10.1038/s41929-017-0018-9>.
3. Rogez, G.; Massobrio, C.; Rabu, P.; Drillon, M. Layered Hydroxide Hybrid Nanostructures: A Route to Multifunctionality. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (2), 1031–1058. <https://doi.org/10.1039/C0CS00159G>.
4. Evrard, Q.; Leuvrey, C.; Farger, P.; Delahaye, E.; Rabu, P.; Taupier, G.; Dorkenoo, K. D.; Rueff, J.-M.; Barrier, N.; Pérez, O.; Rogez, G. Noncentrosymmetric Cu(II) Layered Hydroxide: Synthesis, Crystal Structure, Nonlinear Optical, and Magnetic Properties of Cu₂(OH)₃(C₁₂H₂₅SO₄). *Crystal Growth & Design* **2018**, *18* (3), 1809–1817. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b01692>.
5. Stählin, W.; Oswald, H. R. The Topotactic Reaction of Zinc Hydroxide Nitrate with Aqueous Metal Chloride Solutions. *J. Sol. St. Chem.* **1971**, *3*, 256–264.

Nouveaux matériaux d'électrode positive pour les batteries K-ions

Armance Sagot^{1,3}, Lorenzo Stievano^{2,3} et Valérie Pralong^{1,2}

¹ Normandie Univ, Ensicaen, Unicaen, CNRS, Crismat, 14000 Caen, France

² RS2E, CNRS, 33 rue Saint Leu 80039 Amiens

³ ICGM, CNRS, Univ. de Montpellier, 1919 Route de Mende 34293 Montpellier

* armance.sagot@ensicaen.fr

Les batteries au potassium présentent deux avantages majeurs, le faible coût du potassium, 7^{ème} élément le plus répandu de la croûte terrestre, et son potentiel redox très négatif, similaire à celui du lithium. L'étude de Z. Yan et M. N. Obrovac ^[1] a démontré que le coût d'une batterie « K »-NMC/graphite de 50kWh n'est que 2.4% plus cher que leur équivalent au lithium (Figure 1). Ces batteries deviendraient avantageuses par rapport au lithium si leur durée de vie ainsi que leur capacité étaient améliorées.

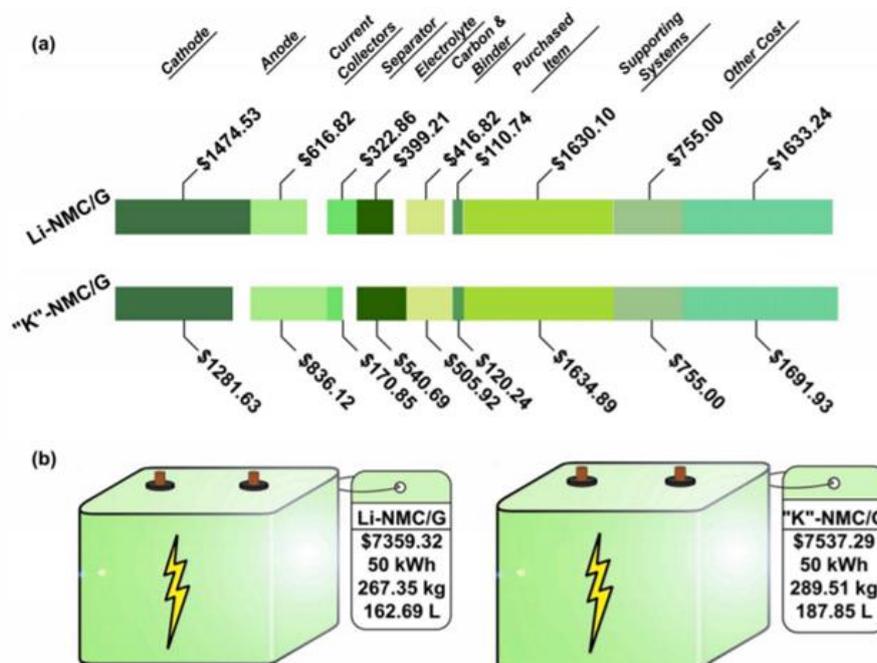


Figure 1: Comparatif de coûts entre les batteries LNMCG et KNMCG. [1]

Pour parvenir à développer des batteries potassium-ion d'intérêt commercial, il est nécessaire de relever le défi qui est posé par la taille de l'ion potassium (1.38Å). Sa valeur importante peut provoquer d'important changement de volume du matériau au cours de son intercalation, et rendre difficile ou impossible sa diffusion dans un solide. De fait, il est intéressant d'avoir des matériaux nanostructurés avec des structures mono ou tridimensionnel pour faciliter son transport.

A la recherche de ce type de matériaux, nous avons ici choisi d'explorer le système peu cher et non toxique K-Mn-O. Dans ce système, seuls les matériaux bidimensionnels de type K_xMnO_2 ont été étudiés comme matériaux d'électrodes pour les KIB ^[2]. Néanmoins, d'autres compositions plus riches en alcalin existent et ont été précédemment étudiées pour leurs propriétés magnétiques ; c'est le cas des compositions K_3MnO_4 , $K_2Mn_2O_3$ ou encore $K_5Mn_2O_6$ ^[3,4,5] (Figure 2) Pour ces matériaux, la valence du manganèse est comprise entre 2 et 5, et le taux important de potassium suggère la possibilité d'atteindre des fortes capacités.

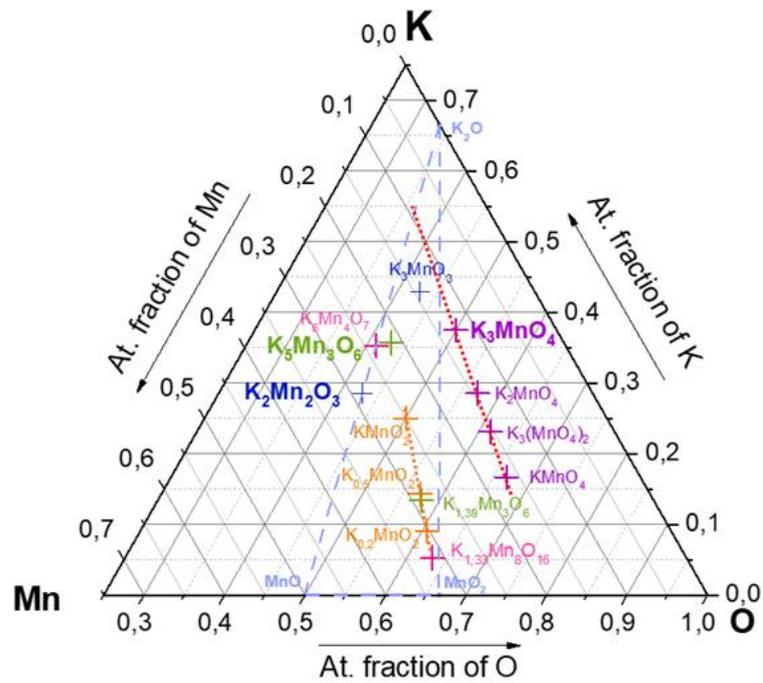


Figure 2: Diagramme de phase ternaire du système K-Mn-O.

Dans notre présentation, nous aborderons l'intérêt de tels matériaux ainsi que les défis auxquels nous sommes confrontés dans leur mise en œuvre en tant que cathodes pour batteries K-ion.

Références

1. Z. Yan, M.N. Obrovac *Journal of Power Sources* 464 (2020) 228228
2. T. Hosaka, K. Kubota, A. S. Hameed, S. Komaba, *Chem. Rev.* 2020, 120, 14, 6358.
3. R. Olazcuaga, P. Hagenmuller, *Z. anorg. allg. Chem.* 412, (1975) 271-280
4. E. Seipp, R. Hoppe, *Z. anorg. allg. Chem.* 530 (1986) 117
5. J. Nuss, P. L. V. K. Dasari, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2015, 641, (2), 316

Orthorhombic FeSO₄OH hydroxysulfate as a cathode material for Li ion batteries

Shashwat Singh,^a Prabeer Barpanda^a, and Valérie Pralong^{b*}

^a Faraday Materials Laboratory, Materials Research Center, Indian Institute of Science Bangalore, India - 560012

^b Normandie University, ENSICAEN, UNICAEN, CNRS, CRISMAT, 14000, Caen, France

* valerie.pralong@ensicaen.fr

Polyanionic sulfate cathodes offer rich crystal chemistry, voltage tunability and high redox potential (M^{n+}/M^{n-1}). The presence of high electronegative polyanionic X (= SO₄²⁻, PO₄³⁻, WO₄²⁻, etc.) unit in the M-O-X bond results in withdrawal of electron from oxygen causing an increase in the ionicity of the M-O bond. This in turn increases the redox potential of the transition metal. Hydroxysulfate compounds are a niche class of polyanionic sulfate battery cathodes with a desirable combination of efficient electrochemical activity along with moisture resistance due to the presence of hydroxy group.

Monoclinic (*m*) FeSO₄OH (FSH) (s.g. C2/c) was the first reported hydroxysulfate cathode exhibiting Fe³⁺/Fe²⁺ redox potential at 3.2 V (vs. Li⁺/Li) with capacity over 120 mAh/g involving a two-step biphasic redox reaction^{1,2}. The polymorphic analogues can trigger a change in the electrochemical properties³. In this pursuit, a layered LiFeSO₄OH (s.g. P2₁/c) was reported by using mechanochemical synthesis route³. The Fe³⁺/Fe²⁺ redox potential was enhanced to 3.6 V (vs. Li⁺/Li) due to the high Fe³⁺-Fe³⁺ repulsion stemming from edge shared FeO₄(OH)₂ octahedra. However, the material suffered from poor rate kinetics due to the interlayer van der Waals interaction⁴. Following, we discovered an orthorhombic (*o*) polymorph of FeSO₄OH (s.g. Pnma) from literature⁵. We present the insights gained from the investigation of the electrochemical properties of *o*-FSH as cathode for Li-ion battery using electroanalytical techniques: galvanostatic cycling, GITT, PITT and PEIS, and *ex situ* XRD analysis. The framework of *o*-FSH differs from *m*-FSH in terms of stacking of [FeOHSO₄]^{2∞} layer having corner connectivity between FeO₄(OH)₂ octahedra and SO₄ tetrahedra (Fig. 1). In comparison to *m*-FSH, *o*-FSH offers slightly constricted pathway for Li-ion migration. The *o*-FSH was synthesised using hydrothermal route at 190 °C- 5h with Fe₂(SO₄)₃.xH₂O precursor (Fig 2a). It has elongated morphology with preferential competition between (201) and (020) plane. At higher temperature and time of synthesis, (020) plane grows at the expense of (101) and (201) planes (Fig 2(b and c)). At a lower synthesis temperature of 150 °C, hydronium jarosite (H₃O)Fe₃(SO₄)₂(OH)₆ is stable. Further, at 170 °C, *o*-FSH precipitates out at the cost of jarosite after 60 h. It indicates a crucial role of synthesis condition during the hydrothermal synthesis

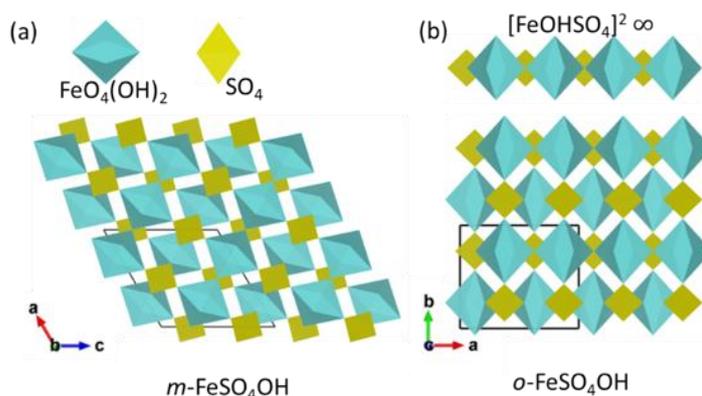


Figure 1: Polymorphs of FeSO₄OH differs in terms of stacking of the [FeOHSO₄]^{2∞} layer.

on the phase stability of *o*-FSH. The *o*-FSH allows reversible insertion of ~0.60 mol Li⁺ at a current rate of C/20 (1Li⁺=159 mAh/g) with Fe³⁺/Fe²⁺ redox centred around 3.2 V (Fig 2d). Like *m*-FSH, Li⁺ insertion reaction in *o*-FSH is accompanied with phase transformation as confirmed

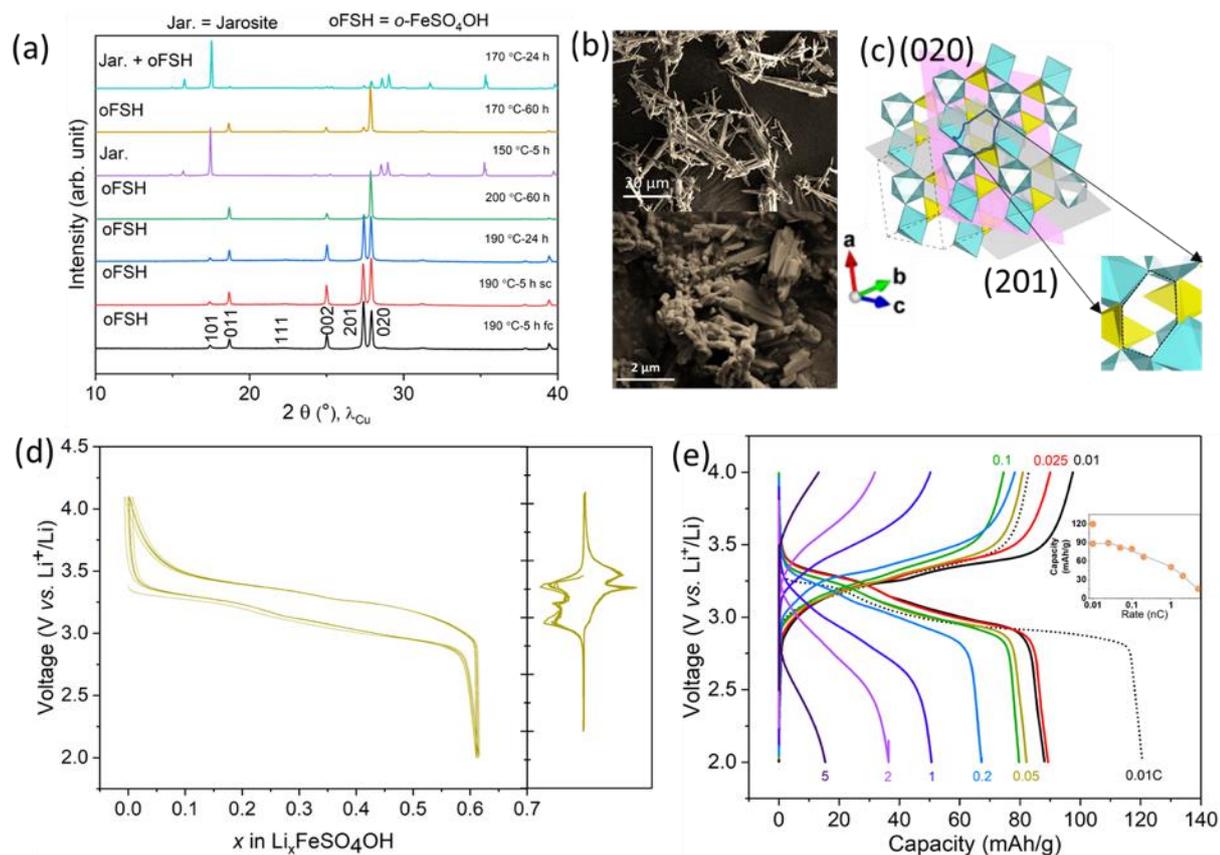


Figure 2: Synthesis and electrochemical properties of *o*-FeSO₄OH. (a) hydrothermal synthesis at different temperature and time (b) evolution of morphology (c) preferential growth of (020) plane (d) galvanostatic profile at a current rate of C/20 (C = 159 mAh/g), and (e) rate capability test

using PITT and GITT techniques. However few deviations from the electrochemical behaviour of *m*-FSH are observed: (i) higher polarization (ii) more sloppy (dis)charge profile, and (iii) a different mechanism of charge compared to discharge. A moderate rate kinetics is exhibited by *o*-FSH with ~ 75%, 52%, 42%, 32% and 10% of the theoretical capacity retained at C/100, C/20, C/5, 1C and 5C, respectively (Fig 2e). As per Bond Valence Site Energy (BVSE) calculations, the variation in electrochemical performance can be correlated to the distorted hexagonal cavity in the *o*-FSH framework where sulfate tetrahedra obstructs the Li-ion migration pathway due to electrostatic repulsion. Overall, this work will showcase synergistic study of the *o*-FSH cathodes using *in-operando* analytical tools, electrochemical titration techniques and first-principle (DFT) calculations.

References

1. Anji Reddy, M.; Pralong, V.; Caignaert, V.; Varadaraju, U. V.; Raveau, B., Monoclinic iron hydroxy sulphate: A new route to electrode materials. *Electrochem. Commun.* **2009**, *11* (9), 1807-1810.
2. Ati, M.; Sougrati, M. T.; Rouse, G.; Recham, N.; Doublet, M. L.; Jumas, J. C.; Tarascon, J. M., Single-Step Synthesis of FeSO₄F_{1-γ}OH_γ (0 ≤ γ ≤ 1) Positive Electrodes for Li-Based Batteries. *Chem. Mater.* **2012**, *24* (8), 1472-1485.
3. Subban, C. V.; Ati, M.; Rouse, G.; Abakumov, A. M.; Van Tendeloo, G.; Janot, R.; Tarascon, J.-M., Preparation, Structure, and Electrochemistry of Layered Polyanionic Hydroxysulfates: LiMSO₄OH (M = Fe, Co, Mn) Electrodes for Li-Ion Batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (9), 3653-3661.
4. Eames, C.; Clark, J. M.; Rouse, G.; Tarascon, J.-M.; Islam, M. S., Lithium Migration Pathways and van der Waals Effects in the LiFeSO₄OH Battery Material. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (12), 3672-3678.
5. Johansson, G., On the Crystal Structure of FeOHSO₄ and InOHSO₄. *Acta Chem. Scand.* **1962**, *16*, 1234-1244.

Investigation about iron(III) incorporation into layered double hydroxides: compositional and structural properties of $\text{Mg}_2\text{Fe}_y\text{Al}_{(1-y)}(\text{OH})_6\text{-Cl}$ and $\text{Zn}_2\text{Fe}_y\text{Al}_{(1-y)}(\text{OH})_6\text{-Cl}$

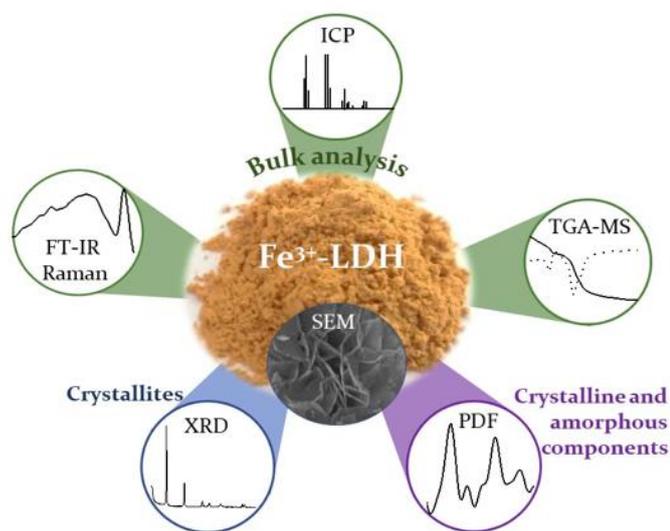
Mariana Pires Figueiredo^a, Rodolphe Thirouard^b, Vera R. L. Constantino^a, Christine Taviot-Guého^{b,*}

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

^b*Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, UMR-CNRS 6296. Université Clermont Auvergne. Campus des Cézeaux, 24 avenue des Landais. B.P. 800 26. 63171 Aubière, France.*

* *christine.taviot-gueho@uca.fr*

Layered Double Hydroxides (LDH) and related nanocomposites have attracted much attention for biomedical applications and the development of LDH drug carriers composed by endogenous metals, such as iron, is of obvious interest. However, most of the studies reported so far on iron-containing LDH, mainly focusing on the applications, suffer from insufficient data about the synthesis and the characterization of these materials. In this study, it is addressed compositional and structural properties of two series of LDH materials, $\text{Mg}_2\text{Fe}_y\text{Al}_{(1-y)}\text{-Cl}$ and $\text{Zn}_2\text{Fe}_y\text{Al}_{(1-y)}\text{-Cl}$ with a $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ molar ratio equal to 2 and $0 \leq y \leq 1$. By combining crystal-chemical reasoning, Rietveld refinements and pair distribution function analysis (PDF), it was possible to differentiate between contributions from crystalline and amorphous components. Concerning Mg-series, for $y > 0.5$, the compositions were found to slightly deviate from those expected with an increase in the value of R tending to 3. For Zn-series, more heterogeneous samples were obtained with the presence of amorphous 2-line ferrihydrite clearly demonstrated by PDF analysis. As well as providing a reliable approach to the characterization of Fe-LDH, this study gives useful elements for better understanding and interpreting the results reported in the literature regarding these phases.



KEYWORDS: Layered Double Hydroxides, iron incorporation, solid-solution, crystal-chemical reasoning, Pair Distribution Function analysis, nanostructure.

NOM	PRENOM	ORGANISME	COURRIEL
ABOU NACCOUL	Ramy	Shimadzu	<i>ran@shimadzu.fr</i>
ABOU-RJEILY	John	TIAMAT	<i>john.abou-rjeily@tiamat-energy.com</i>
ALDON	Laurent	ICGM	<i>laurent.aldon@umontpellier.fr</i>
AUVERGNIOT	Jérémie	Umicore	<i>jeremie.auvergniot@eu.umicore.com</i>
AVILA-CARDENAS	Armando	ICGM	<i>armando.avila-cardenas@etu.umontpellier.fr</i>
BACH	Stéphane	CNRS	<i>stephane.bach.2@cnrs.fr</i>
BADOT	Jean-Claude	Chimie Paris Tech	<i>jc.badot@chimieparistech.psl.eu</i>
BEDA	Adrian	IS2M	<i>adrian.beda@uha.fr</i>
BENINCASA	Louise	ICMCB	<i>louise.benincasa@icmcb.cnrs.fr</i>
BERTHELOT	Romain	ICGM	<i>romain.berthelot@umontpellier.fr</i>
BODART	Jérôme	GREENMat	<i>jerome.bodart@uliege.be</i>
BOLMONT	Mickaël	LRCS	<i>mickael.bolmont@u-picardie.fr</i>
BROUSSE	Thierry	IMN	<i>thierry.brousse@univ-nantes.fr</i>
CAHEN	Sébastien	IJL	<i>sebastien.cahen@univ-lorraine.fr</i>
CEPPETELLI	Andrea	ICGM	<i>ceppetelli.1708977@studenti.uniroma1.it</i>
CLARAC	Mélissa	ICGM	<i>melissa.clarac@umontpellier.fr</i>
COCHET	Damien	Bruker	<i>damien.cochet@bruker.com</i>
COLINEAUX	Pascal	Shimadzu	<i>pc@shimadzu.fr</i>
COURBARON	Gwenaëlle	ICMCB	<i>gwenaelle.courbaron@icmcb.cnrs.fr</i>
CROGUENNEC	Laurence	ICMCB	<i>laurence.croguennec@icmcb.cnrs.fr</i>
CROSNIER	Olivier	IMN	<i>olivier.crosnier@univ-nantes.fr</i>
DE WINDT	Sébastien	ICCF	<i>sebastien.de_windt@uca.fr</i>
DEGORS	Marine	ICGM-ROSI	<i>marine.degors@umontpellier.fr</i>

DEVILLE	Quentin	ICMCB	<i>quentin.deville@icmcb.cnrs.fr</i>
DJAFER	Sabrina	ICGM	<i>sabrina.djafer@etu.umontpellier.fr</i>
DOUBLET	Célia	LEPMI	<i>celia.doublet@grenoble-inp.fr</i>
DUPRE	Nicolas	IMN	<i>nicolas.dupre@cnrs-imn.fr</i>
EMERY	Nicolas	ICMPE	<i>emery@icmpe.cnrs.fr</i>
FAUCHIER MAGNAN	Adrien	LEPMI	<i>adrien.fauchier-magnan@grenoble-inp.fr</i>
GAUTHIER	Magali	CEA SACLAY	<i>magali.gauthier@cea.fr</i>
GOIN	Eloïse	ICGM	<i>eloise.goin@etu.umontpellier.fr</i>
GOUBARD-BRETESCHE	Nicolas	IMN	<i>nicolas.goubard@cnrs-imn.fr</i>
GUERIN ARAUJO DA SILVA	Katia	ICCF	<i>katia.araujo_da_silva@uca.fr</i>
GUIGNARD	Marie	ICMCB	<i>marie.guignard@icmcb.cnrs.fr</i>
GUTIERREZ	Mariana	LRCS	<i>mariana.gutierrez@u-picardie.fr</i>
GUY	Jean-Baptiste	CEA LITEN	<i>jean-baptiste.guy@cea.fr</i>
HAMITOUCHE	Lydia	Sorbonne université	<i>lydia.hamitouche@upmc.fr</i>
HATIM	Oumaima	ICGM	<i>oumaima.hatim@etu.umontpellier.fr</i>
HERLIN BOIME	Nathalie	CEA	<i>nathalie.herlin@cea.fr</i>
HEROLD	Claire	IJL	<i>claire.herold@univ-lorraine.fr</i>
JACQUET	Quentin	CEA	<i>quentin.jacquet@cea.fr</i>
JEAN	Justine	ENSICAEN	<i>justine.jean@ensicaen.fr</i>
KADEM	Mohamed	Origalys	<i>mohamed.kadem@origalys.com</i>
LARBI	Louiza	IS2M	<i>louiza.larbi@uha.fr</i>
LARHRIB	Badre	IPREM	<i>badre.larhrib@univ-pau.fr</i>
LAURITA	Angelica	IMN	<i>angelica.laurita@cnrs-imn.fr</i>
LE PHAM	Phunog Nam	ICGM	<i>phuong-nam.le-pham@umontpellier.fr</i>
LOUVAIN	Nicolas	ICGM	<i>nicolas.louvain@umontpellier.fr</i>

MAGRI	Vagner	ICCF	<i>vrmagri@usp.br</i>
MARRY	Virginie	PHENIX	<i>virginie.marry@upmc.fr</i>
MASQUELIER	Christian	LRCS	<i>christian.masquelier@u-picardie.fr</i>
MERCADIER	Briséis	LRCS, Phenix	<i>briseis.mercadier@sorbonne-universite.fr</i>
MEYSSONNIER	Clément	IMN	<i>clement.meyssonnier@cnsr-immn.fr</i>
MOHAMMADI	AbdolKhaled	ICGM	<i>abdolkhaled.mohammadi@umontpellier.fr</i>
MONCONDUIT	Laure	ICGM	<i>laure.monconduit@umontpellier.fr</i>
MONNIER	Judith	ICMPE	<i>monnier@icmpe.cnsr.fr</i>
MUMBA MPANGA	Eunice	ICGM	<i>eunice.mumba-mpanga@etu.umontpellier.fr</i>
MURER	Nicolas	Biologic SAS	<i>nicolas.murer@biologic.net</i>
NEVEU	Audric	CRISMAT	<i>audric.neveu@ensicaen.fr</i>
NICOLAS	Maxime	CEA Grenoble, IMN	<i>maxime.nicolas@cea.fr</i>
ONEY	Gozde	ICMCB, LRCS	<i>gozde.oney@icmcb.cnsr.fr</i>
PARADOL	Guilhem	CEA, IRIG, SyMMES	<i>guilhem.paradol@cea.fr</i>
PECHBERTY	Clément	ICGM	<i>clement.pechberty@umontpellier.fr</i>
PICHONAT	Jean-Michel	Biologic SAS	<i>jean-michel.pichonat@biologic.net</i>
POITAU	Gilles	ICMCB	<i>gilles.poitau@icmcb.cnsr.fr</i>
PORHIEL	Régis	LEPMI, ICCF	<i>regis.porhiel@grenoble-inp.fr</i>
PRALONG	Valérie	CNRS	<i>valerie.pralong@ensicaen.fr</i>
PREVOT	Vanessa	CNRS	<i>vanessa.prevot@uca.fr</i>
RABU	Pierre	CNRS - UNISTRA	<i>pierre.rabu@ipcms.unistra.fr</i>
RAJ	Hari	CRISMAT	<i>hari.raj@ensicaen.fr</i>
RASPADO	Loris	IJL	<i>loris.raspado@univ-lorraine.fr</i>
RICHARD	Raphaëlle	ICGM	<i>raphaelle.richard@etu.umontpellier.fr</i>

ROGEZ	Guillaume	IPCMS	<i>rogez@unistra.fr</i>
ROUX	Olivier	Biologic SAS	<i>olivier.roux@biologic.net</i>
SAGOT	Armance	CRISMAT	<i>armance.sagot@ensicaen.fr</i>
SAIBI	Valentin	ICMCB	<i>valentin.saibi@icmcb.cnrs.fr</i>
SARMET	Julien	ICCF	<i>julien.sarmet@uca.fr</i>
SCHOMBOURGER	Adrien	M-Braun	<i>a.schombourger@mbraun.fr</i>
SINGH	Shashwat	CRISMAT	<i>shashwat.singh@ensicaen.fr</i>
SOUGRATI	Moulay Tahar	ICGM	<i>moulay-tahar.sougrati@umontpellier.fr</i>
SPEYER	Lucie	IJL	<i>lucie.speyer@univ-lorraine.fr</i>
STIEVANO	Lorenzo	ICGM	<i>lorenzo.stievano@umontpellier.fr</i>
TARHINI	Ali	ICCF	<i>ali.tarhini@etu.uca.fr</i>
TAVIOT-GUEHO	Christine	ICCF	<i>christine.taviot-gueho@uca.fr</i>
TONNOIR	Hélène	LRCS	<i>helene.tonnoir@u-picardie.fr</i>
TRAD	Feyrouz	UNIV BOUMERDES	<i>f.trad@univ-boumerdes.dz</i>
VALAY	Maxime	Origalys	<i>maxime.valay@origalys.com</i>
VERRET	Sébastien	HTDS	<i>sebastien.verret@htds.fr</i>
WERNERT	Romain	ICMCB	<i>romain.wernert@icmcb.cnrs.fr</i>
ZHOU	Yanlong	ICMPE	<i>zhou.yanlong@hotmail.com</i>