

Remerciements

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

- l'Institut Jean Lamour
- les pôles scientifiques M4 (matière, matériaux, métallurgie, mécanique) et CPM (chimie et physique moléculaires) de l'Université de Lorraine
- la société chimique de France, dont la section de Lorraine
- la région Lorraine
- la ville de Saint-Dié-des-Vosges
- le CEA Liten
- le réseau sur le stockage électrochimique de l'énergie
- la société Ametek
- la société Bruker
- la société ThermoFischer
- la société Bio-Logic
- la société JEOL
- la société Messer
- la société Jacomex

Nous tenons également à remercier le service communication de l'Institut Jean Lamour pour son aide efficace à la préparation de ce colloque, ainsi que le personnel du village Cap-France de La Bolle pour son accueil et son assistance.

Le comité d'organisation :

Sébastien CAHEN (IJL) ; Cédric CARTERET (LCPME) ; Alexandre DESFORGES (IJL) ;
Sébastien FONTANA (IJL) ; Bertrand GAULUPEAU (IJL) ; Claire HEROLD (IJL) ;
Philippe LAGRANGE (IJL) ; Christian RUBY (LCPME) ; Anne VERNIERE (IJL) ;
Brigitte VIGOLO (IJL)

Le comité scientifique est constitué de Jean-Pierre de PEREIRA RAMOS (ICMPE, Thiais), Laurence CROGUENNEC (ICMCB, Pessac), Claire HEROLD (IJL, Vandœuvre-lès-Nancy), Guillaume ROGEZ (IPCMS, Strasbourg), Christine TAVIOT-GUEHO (ICCF, Clermont-Ferrand).

Sommaire

Programme	p.2
Liste des conférences sur invitation	p.5
Liste des communications orales	p.6
Liste des communications par affiches	p.9
Pages d'expression des partenaires	p.11
Résumés des conférences sur invitation	p.21
Résumés des communications orales	p.33
Résumés des communications par affiche	p.97
Liste des participants	p.131

Programme

Lundi 20 Mars

17h30 – 21h00

Accueil des participants

Mardi 21 Mars

08h30 – 08h40

Ouverture du GFECI 2017

I1	08h40 – 09h20	C. Gérardin	Suspensions colloïdales d'hydroxydes doubles lamellaires : élaboration à partir de systèmes micellaires hybrides
O1	09h20 – 09h40	P. E. Pearce	β -Li ₂ IrO ₃ : la première structure tridimensionnelle à activité anionique vis-à-vis du Li
O2	09h40 – 10h00	A. Wizner	Sodium nitridophosphates Na _x M _y (PO ₃) ₃ N as new high voltage positive electrode materials for sodium-ion batteries
O3	10h00 – 10h20	L. Nguyen	The effect of a washing in water on the structure and electrochemical performance of Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₂ F _{3-y} O _y (0 ≤ y ≤ 2)

10h20 – 10h50

Pause

O4	10h50 – 11h10	C. Taviot-Gueho	Dynamic characterization of inter- and intra-lamellar domains of Co-based Layered Double Hydroxides upon electrochemical oxidation
O5	11h10 – 11h30	C. Tang	Electrodes de supercondensateurs à base de Mn et Co préparées par exfoliation / réempilement de matériaux lamellaires
O6	11h30 – 11h50	Q. Evrard	Synthèse et fonctionnalisation d'hydroxydes simples lamellaires par des molécules possédant une fonction de greffage acide phosphonique
O7	11h50 – 12h10	R. Coustel	Réactivité de la birnessite vis-à-vis de l'ammonium

12h10 – 14h00

Déjeuner

I2	14h00 – 14h40	C. Delacourt	Modélisation physico-chimique des batteries à ions lithium
O8	14h40 – 15h00	J. C. Badot	Interfaces solide-électrolyte liquide dans les électrodes de batteries : interactions ions-électrons
O9	15h00 – 15h20	V. Maignon	Analyse acoustique pour l'étude des phénomènes d'insertion au sein des matériaux de batteries
O10	15h20 – 15h40	W. Porcher	Electrode positive enduite en voie aqueuse
O11	15h40 – 16h00	Y. Charles-Blin	Surface fluorination for active electrode protection technology

16h00 – 16h30

Pause

O12	16h30 – 16h50	G. Rogez	Fonctionnalisation d'oxydes lamellaires assistée par micro-onde : insertion, greffage et synthèse <i>in situ</i>
O13	16h50 – 17h10	E. André	Modélisation des propriétés vibrationnelles d'Hydroxydes Doubles Lamellaires
O14	17h10 – 17h30	M. Duffiet	Etude des modifications structurales associées à la désintercalation de Li ⁺ à haut potentiel (E > 4,3V vs. Li ⁺ /Li) pour différents LiCoO ₂ (Li:Co ≥ 1)
O15	17h30 – 17h50	Q. Jacquet	Investigation du système Li ₃ Ru _y Nb _{1-y} O ₄ : structures et réactivité vis-à-vis de l'insertion et de l'extraction d'ions Li ⁺

18h00 – 19h45

Séance Poster

19h45

Dîner

Mercredi 22 Mars			
I3	08h40 – 09h20	J. Coraux	Intercalation entre une monocouche de graphène et un substrat métallique
O16	09h20 – 09h40	N. Emery	Réponse structurale de $\text{Li}_2\text{Ni}_{0,67}\text{N}$ en cours de cyclage électrochimique comme électrode négative de batterie Li-ion
O17	09h40 – 10h00	G. Coquil	Les phosphures de silicium comme matériaux d'électrode négative pour les batteries Li-ion et Na-ion
O18	10h00 – 10h20	O. Crosnier	Oxydes polycationiques comme matériaux d'électrodes de supercondensateurs
	10h20 – 10h50	Pause	
O19	10h50 – 11h10	S. Cahen	Intercalation de lanthanoïdes dans le graphite en milieu eutectique fondu
O20	11h10 – 11h30	J. Santos-Peña	Performance des électrodes négatives à base de carbones durs dans des demi-cellules à sodium : effet de la taille des particules dans deux milieux électrolytiques différents
O21	11h30 – 11h50	A. Jouhara	Développement de nouveaux matériaux organiques pour une application dans le domaine du stockage électrochimique
O22	11h50 – 12h10	G. Bouteau	Transferts ioniques déclenchés par illumination : le cas des nanocristaux de TiO_2 vers des batteries Li-ion photoniques
	12h10 – 17h00	Déjeuner puis Excursion	
I4	17h30 – 18h10	V. Paul-Boncour	L'insertion d'hydrogène dans des matériaux magnétiques : un tout petit élément et des effets géants
O23	18h10 – 18h30	R. Janot	Les composés $\text{LiM}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Gd}$) comme électrolytes solides de batteries Li-S
O24	18h30 – 18h50	A. Perez	La richesse électrochimique vis-à-vis du lithium d'un nouveau composé Li_3IrO_4
O25	18h50 – 19h10	D. Huo	Etude du comportement électrochimique et structural de V_2O_5 nanostructuré
	19h10 – 20h00	Assemblée générale	
	20h00	Banquet	

Jeudi 23 Mars			
I5	09h00 – 09h40	B. Delobel	Durabilité batterie de la ZOE, retour d'expérience et vision des futures applications
O26	09h40 – 10h00	L. Zolin	Li-ion battery ultra-thick electrode: state of the art and perspectives
O27	10h00 – 10h20	N. Dupré	Caractérisation de la SEI et mécanisme de fin de vie d'électrodes de silicium en batteries Li-ion complètes
	10h20 – 10h50	Pause	
O28	10h50 – 11h10	B. Gaulupeau	Suivi par spectrométrie de masse de l'influence de l'eau et des matériaux d'électrode positive sur les mécanismes de dégradation thermique d'électrolyte de batteries
O29	11h10 – 11h30	B. Fleutot	Amélioration de la sécurité et des performances électrochimiques d'une électrode négative : nouvelle méthode d'enrobage
O30	11h30 – 11h50	X. Fleury	Vieillessement des séparateurs de batteries Li-ion : impact sur les performances et la sécurité
	12h00 – 14h00	Déjeuner puis départ	

Conférences sur invitation

I1 - Colloidal suspensions of layered double hydroxides: preparation from hybrid polyion complex micelles

Corine Gérardin, Géraldine Layrac, Didier Tichit

I2 - Modélisation physico-chimique des batteries à ions lithium

M. Farkhondeh, M. Pritzker, M. Fowler, M. T. Dinh Nguyen, S. Malifarge, B. Delobel, G. Assat, Daniel Alves Dalla Corte, J. M. Tarascon et C. Delacourt

I3 - Intercalation entre une monocouche de graphène et un substrat métallique

Johann Coraux

I4 - L'insertion d'hydrogène dans des matériaux magnétiques : un tout petit élément et des effets géants

Valérie Paul-Boncour, Lotfi Bessais, Thomas Mazet

I5 - Durabilité batterie de la ZOE, retour d'expérience et vision des futures applications

Bruno Delobel

Communications orales

O1 - β -Li₂IrO₃ : la première structure tridimensionnelle à activité anionique vis-à-vis du Li

Paul E. Pearce, Arnaud J. Perez, Gwenaëlle Rouse, Matthieu Saubanère, Dmitry Batuk, Dominique Foix, Eric McCalla, Artem M. Abakumov, Gustaaf Van Tendeloo, Marie-Liesse Doublet et Jean-Marie Tarascon

O2 - Sodium Nitridophosphates Na_xM_y(PO₃)₃N as new high-voltage positive electrode materials for sodium-ion batteries

Agnieszka Wizner, Marine Reynaud, Montserrat Galceran, Laura Loaiza, Teófilo Rojo, Michel Armand, Montse Casas-Cabanas

O3 - The effect of a washing in water on the structure and electrochemical performance of Na₃V₂(PO₄)₂F_{3-y}O_y (0 ≤ y ≤ 2)

H. B. Long Nguyen, Thibault Broux, Paula Sanz Camacho, Antonella Iadecola, Lydie Bourgeois, Emmanuelle Suard, Dany Carlier, Christian Masquelier, et Laurence Croguennec

O4 - Dynamic characterization of inter- and intra- lamellar domains of Co-based Layered Double Hydroxides upon electrochemical oxidation

Christine Taviot-Guého, Pierre Vialat, Fabrice Leroux, Fatemeh Razzaghi, Hubert Perrot, Sophie Peulon, Christine Mousty

O5 - Electrodes de supercondensateurs à base de Mn et Co préparées par exfoliation / réempilement de matériaux lamellaires

Céline Tang, Domitille Giaume, Philippe Barboux et Liliane Guerlou-Demourgues

O6 - Synthèse et fonctionnalisation d'hydroxydes simples lamellaires par des molécules possédant une fonction de greffage acide phosphonique

Quentin Evrard, Paul-Alain Jaffrès, Mélissa Roger, Alain Pautrat, Jean-Michel Rueff, Guillaume Rogez

O7 - Réactivité de la birnessite vis-à-vis de l'ion ammonium

R. Coustel, H. Boumaiza, G. Kervern, C. Despas, G. Medjahdi, L. Bergaoui, C. Ruby

O8 - Interfaces solide-électrolyte liquide dans les électrodes de batteries : interactions ions-électrons

Jean-Claude Badot, Anshuman Agrawal, Loic Assaud, Olivier Dubrunfaut, Sylvain Franger, Bernard Lestriez

O9 - Analyse acoustique pour l'étude des phénomènes d'insertion au sein des matériaux de batteries

Vincent Maignon, Florence Degret, Nicolas Guillet, et Pierre-Xavier Thivel

O10 - Electrode positive enduite en voie aqueuse

Elise Gutel, Sophie Chazelle, Arianna Moretti, Iraxte de Meatza, Willy Porcher

O11 - Surface fluorination for active electrode protection technology

Youn Charles-Blin, Katia Guérin, Marc Dubois, Delphine Flahaut, Hervé Martinez, Laure Monconduit, Nicolas Louvain

O12 - Fonctionnalisation d'oxydes lamellaires assistée par micro-onde : insertion, greffage et synthèse *in situ*

Yanhui Wang, Emilie Delahaye, Cédric Leuvrey, Fabrice Leroux, Pierre Rabu, Guillaume Rogez

O13 - Modélisation des propriétés vibrationnelles d'Hydroxydes Doubles Lamellaires

Erwan André, Jean Fahel, Arnaud Di Bitetto, Pierrick Durand et Cédric Carteret

O14 - Etude des modifications structurales associées à la désintercalation de Li^+ à haut potentiel ($E > 4,3 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$) pour différents LiCoO_2 ($\text{Li}:\text{Co} \geq 1$)

Marie Duffiet, Maxime Blangero, Stéphane Levasseur, Laurent Gautier, Claude Delmas, Dany Carlier

O15 - Investigation du système $\text{Li}_3\text{Ru}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_4$: structures et réactivité vis-à-vis de l'insertion et de l'extraction d'ions Li^+

Quentin Jacquet, Arnaud Perez, Dmitry Batuk, Gwenaëlle Rouse, Jean-Marie Tarascon

O16 - Réponse structurale de $\text{Li}_2\text{Ni}_{0,67}\text{N}$ en cours de cyclage électrochimique comme électrode négative de batterie Li-ion

Nicolas Emery, Thomas Cavoué, Stéphane Bach, Pascal Berger, Céline Cénac-Morthe, Jean-Pierre Pereira-Ramos

O17 - Les phosphures de silicium comme matériaux d'électrode négative pour les batteries Li-ion et Na-ion

Gaël Coquil, Lorenzo Stievano, Moulay-Tahar Sougrati, Julien Fullenwarth, David Zitoun, Gal Grinbom, Nicolas Dupré, Laure Monconduit

O18 - Oxydes polycationiques comme matériaux d'électrodes de supercondensateurs

O. Crosnier, N. Goubard-Bretesché, F. Favier et T. Brousse

O19 - Intercalation de lanthanoïdes dans le graphite en milieu eutectique fondu

Mickael Bolmont, Sébastien Cahen, Ghouti Medjahdi, Philippe Lagrange, Claire Hérold

O20 - Performance des électrodes négatives à base de carbones durs dans des demi-cellules à sodium : effet de la taille des particules dans deux milieux électrolytiques différents

Jesùs Santos-Peña, Barthélemy Aspe, Thomas Defforge, Cécile Autret, Gaël Gautier, Christine Damas, Bénédicte Claude-Montigny

O21 - Développement de nouveaux matériaux organiques pour une application dans le domaine du stockage électrochimique

Alia Jouhara, Élise Deunf, Nicolas Dupré, Dominique Guyomard, Franck Dolhem, Philippe Poizot

O22 - Transferts ioniques déclenchés par illumination : le cas des nanocristaux de TiO₂ vers des batteries Li-ion photoniques

Gaspard Bouteau, Iryna Sagaidak, Christian Andriamiadamanana, Albert Nguyen Van Nhien, Christel Laberty-Robert, Frédéric Sauvage

O23 - Les composés LiM(BH₄)₃Cl (M = La, Ce, Gd) comme électrolytes solides de batteries Li-S

Julien Nguyen, Benoit Fleutot, Raphaël Janot

O24 - La richesse électrochimique vis-à-vis du lithium d'un nouveau composé Li₃IrO₄

Arnaud Perez, Quentin Jacquet, Antonella Iadecola, Gwenaëlle Rouse, Hervé Vezin, Jean-Marie Tarascon

O25 - Étude du comportement électrochimique et structural de V₂O₅ nanostructuré

Da Huo, Alicia Contreras, Barbara Laïk, Pierre Bonnet, Katia Guérin, Diane Muller-Bouvet, Céline Cenac-Morthe, Rita Baddour-Hadjean, Jean-Pierre Pereira-Ramos

O26 - Li-ion battery ultra-thick electrode: state of the art and perspectives

Lorenzo Zolin, Pablo Jimenez, Joël Gaubicher, Willy Porcher, Bernard Lestriez

O27 - Caractérisation de la SEI et mécanisme de fin de vie d'électrodes de silicium en batteries Li-ion complètes

Nicolas Dupré, Lucille Quazuguel, Philippe Moreau, Maxime Boniface, Eric De Vito, Sandrine Lyonnard, Pascale Bayle Guillemaud, Dominique Guyomard

O28 - Suivi par spectrométrie de masse de l'influence de l'eau et des matériaux d'électrode positive sur les mécanismes de dégradation thermique d'un électrolyte de batterie

Bertrand Gaulupeau, Bruno Delobel, Sébastien Cahen, Sébastien Fontana, Claire Hérold

O29 - Amélioration de la sécurité et des performances électrochimiques d'une électrode négative : nouvelle méthode d'enrobage

Benoît Fleutot, Carine Davoisne, Grégory Gachot, Sébastien Cavalaglio, Sylvie Grugeon, Virginie Viallet

O30 - Vieillessement des séparateurs de batteries Li-ion : impact sur les performances et la sécurité

Xavier Fleury, Sylvie Genies, Pierre-Xavier Thivel

Communications par affiche

A1 - Substitution par Co et/ou Cu d'Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) de type ZnAl pour le design de photocatalyseurs

Sanghoon Kim, Jean Fabel, Pierrick Durand, Erwan Andre, Cedric Carteret

A2 - Développement de nouveaux matériaux organiques d'intercalation pour électrodes de batteries

Vincent Cadiou, Élise Deunf, Éric Quarez, Dominique Guyomard, Thibaut Gutel, Philippe Poizot

A3 - An in-depth understanding of $\text{Na}_3\text{V}^{\text{III}}_{2-x}(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-x}$ developed for Na-ion batteries

T. Broux, T. Bamine, L. Nguyen, F. Fauth, L. Simonelli, L. Stievano, B. Fleutot, M. Ménétrier, D. Carlier, C. Masquelier, L. Croguennec

A4 - Etude des modifications structurales associées à la désintercalation de Li^+ à haut potentiel ($E > 4,3 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$) pour différents LiCoO_2 ($\text{Li}:\text{Co} \geq 1$)

Marie Duffiet, Maxime Blangero, Stéphane Levasseur, Laurent Gautier, Claude Delmas, Dany Carlier

A5 - Caractérisations *in-situ operando* du matériau d'électrode négative de batteries Li-ion Li_7MnN_4

Nicolas Emery, Eddie Panabière, Diane Bouvet-Muller, Stéphane Bach, Olivier Crosnier, Thierry Brousse, Alain Michalowicz, Jean-Pierre Pereira-Ramos

A6 - Intercalation de métaux alcalins dans des mousses de graphène

Lucie Speyer, Sébastien Fontana, Sébastien Cahen, Claire Hérold

A7 - Phosphures d'étain Sn_xP_3 comme électrodes négatives pour les batteries sodium-ion

Vincent Gabaudan, Romain Berthelot, Lorenzo Stievano, Laure Monconduit

A8 - Préparation et caractérisation de nouvelles phases de type asbolane pour des applications électrochimiques

Liliane Guerlou-Demourgues, Céline Tang, Pierre Bidaud

A9 - Couplage des techniques acoustiques et d'analyse thermique pour l'étude des batteries

Nicolas Guillet, Vincent Maigron, Florence Degret, and Pierre-Xavier Thivel

A10 - Silicon nano-trees as high surface capacity anodes for lithium-ion batteries

Lucie Leveau, Barbara Laïk, Jean-Pierre Pereira-Ramos, Aurélien Gohier, Pierre Tran-Van, Costel-Sorin Cojocaru

A11 - Control of the Si-electrode/electrolyte interface in Li batteries by vacuum deposition techniques

Aude Roland, Laure Monconduit, Stéphanie Roualdès, Mikhael Bechelany, Frédérique Cunin and Nicolas Louvaina

A12 - γ' -V₂O₅ : un nouveau composé d'insertion du sodium fonctionnant à 3.3 V vs. Na⁺/Na

Marianne Safrany-Renard, Nicolas Emery, Rita Baddour-Hadjean, Jean-Pierre Pereira-Ramos

A13 - Electrodes de supercondensateurs à base de Mn et Co préparées par exfoliation / réempilement de matériaux lamellaires

Céline Tang, Domitille Giaume, Philippe Barboux, Liliane Guerlou-Demourgues

A14 - Caractérisation *operando* des batteries lithium/soufre par diffraction et tomographie d'absorption des rayons X

Guillaume Tonin, Laura Boutafa, Alice Robba, Gavin Vaughan, Renaud Bouchet, Céline Barchasz, Fannie Alloin

A15 - Etude électrochimique et structurale des oxydes lamellaires Na_xRhO₂

Louisiane Verger, Marie Guignard, Claude Delmas

Pages d'expression des partenaires



Alliance unique de moyens de recherche et d'expertise technologique

Le Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Energies nouvelles et les Nanomatériaux (LITEN) joue un rôle décisif dans le développement de technologies d'avenir au service de la transition énergétique. En réponse aux enjeux sociétaux de réduction de notre dépendance aux énergies fossiles et de limitation des émissions de gaz à effet de serre, le LITEN œuvre dans trois grands domaines : énergies renouvelables et stockage, efficacité énergétique & limitation de CO₂, synthèse et mise en œuvre des matériaux.

Seul institut de recherche en Europe à couvrir toute la chaîne de valeur, de la synthèse des matériaux à la pré-industrialisation, fort de la combinaison de ses ressources humaines et de ses moyens technologiques, le LITEN procure à ses partenaires industriels un avantage concurrentiel crucial, en élaborant des technologies de pointe dans les énergies renouvelables, l'efficacité énergétique et les matériaux innovants.

L'institut forge avec ses partenaires, qui vont des PME aux multinationales, des relations durables afin de développer un vaste éventail de technologies (synthèse de matériaux innovants, composants, mise au point ou optimisation de nouveaux procédés industriels). Environ 400 contrats de recherche découlent chaque année de ce lien privilégié avec l'industrie.

Pour atteindre ses objectifs, l'institut s'appuie sur ses 14 plates-formes technologiques et mobilise un millier de chercheurs, techniciens et équipes supports. Ainsi parfaitement équipé (budget de 140 M€) et profitant de l'expertise scientifique de ses équipes, le LITEN constitue un puissant outil de R&D capable d'aider à relever des défis technologiques complexes et à élaborer les produits, composants et procédés industriels du futur.

La plate-forme Batteries rassemble sur un même site les compétences de 200 chercheurs et techniciens et les équipements lourds permettant de développer et de fabriquer à petite échelle des batteries lithium-ion. Elle identifie et synthétise les matériaux qui optimisent les performances, fabrique les différents composants (électrodes, électrolyte, etc.), assemble les packs, les intègre dans des systèmes complets. La performance et la sécurité des batteries sont évaluées grâce à des tests qui peuvent aller jusqu'à leur destruction. La plate-forme dispose d'une vingtaine d'équipements lourds, en particulier une machine d'enduction et de remplissage d'électrolyte liquide et une ligne d'assemblage pré-industrielle. Elle travaille sur des accumulateurs et des packs batterie lithium-ion de toutes tailles : les plus petits alimentent des implants auditifs de quelques grammes, les plus grands pèsent plusieurs centaines de kilogrammes et équipent des bus électriques, engins de chantiers,...

AMETEK

Apps-Xm

solartron
analytical

New Range of Application Specific Compact Systems

EnergyLab

Auxiliary channel DC and EIS for anode/cathode characterization
Highly repeatable sub 100 $\mu\Omega$ measurements
Highest accuracy DC and EIS

EchemLab

100 V Polarization and Compliance - organics, specialist corrosion
Fast data acquisition, pulse, CV and smooth analog waveforms
Highest accuracy DC and EIS

SolarLab

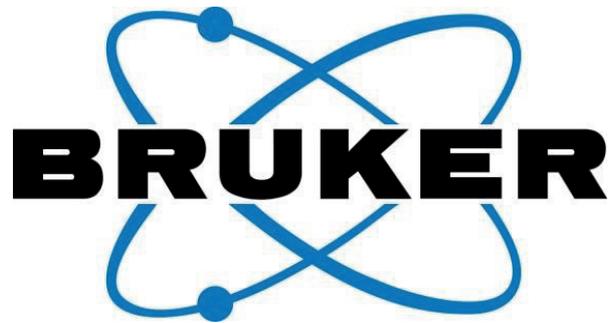
IMPS, IMVS, Photovoltage Decay, Charge Extraction, EIS/Capacitance
Auto analysis of diffusion coefficients and electron lifetimes
IPCE option for Quantum Efficiency (includes white light source)

Materials Lab

I-V, Pulse, EIS, Capacitance, Mott-Schottky, C-V in a compact unit
Characterization of insulators, dielectrics and electronic materials
Market leading EIS - swept-sine, multisine, and harmonics



www.solartronanalytical.com



Bruker AXS est un des leaders mondiaux en instrumentation dédiée à la recherche sur les matériaux et le contrôle qualité pour l'analyse structurale cristalline et l'analyse élémentaire. La gamme de solutions couvre la cristallographie chimique et biologique, la diffraction des rayons X sur matériaux massifs/poudres ou sur surface, la microscopie à force atomique (AFM), l'analyse élémentaire par spectrométrie de fluorescence X à dispersion en énergie et en longueur d'onde, la microanalyse X (EDS, la spectrométrie d'émission optique (OES) et l'analyse par combustion.

Sa clientèle inclut des sociétés pharmaceutiques et biologiques, des sociétés de matériaux élaborés, semi-conducteurs, polymères synthétiques, de matériaux de base ainsi que des laboratoires de recherche et de contrôle publics.

ThermoFisher S C I E N T I F I C

Thermo Fisher Scientific Inc. est le leader mondial pour servir la Science, avec un chiffre d'affaires annuel de 17 milliards de dollars et approximativement 50 000 collaborateurs dans 50 pays. Notre mission essentielle est d'aider nos clients à rendre le monde plus sain, plus propre et plus sûr. Nous permettons à nos clients d'accélérer les recherches en sciences de la vie, de relever les grands défis du monde analytique, de progresser dans leur démarche diagnostique et d'améliorer la productivité en laboratoire. Nos cinq marques prestigieuses, Thermo Scientific, Applied Biosystems, Invitrogen, Fisher Scientific et Unity Lab Services, excellent dans la mise au point de nouvelles technologies, proposent les options d'achat les plus pertinentes et offrent une assistance complète.

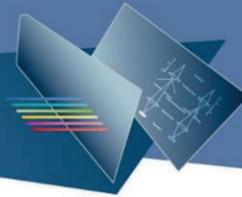
Pour plus d'informations, consultez le site www.thermofisher.com.

Depuis plus de 80 ans, Thermo Fisher occupe une position de leader dans la spectroscopie. Fournisseur mondial d'appareils pour l'analyse élémentaire, Thermo Fisher est étroitement liée aux progrès réalisés notamment dans les secteurs de la métallurgie, du transport, du ciment, de la construction, des produits alimentaires, pharmaceutiques, chimiques et électroniques.

Pour plus d'informations sur notre gamme de spectromètre de fluorescence X, consultez le site www.thermofisher.com/xrf

Thermo Fisher offre également pour vos besoins en R&D ou routinière une gamme complète d'instruments de diffraction de rayons X pour la détermination structurale, l'analyse chimique, l'identification des phases, la détermination de l'orientation cristalline, la mesure de texture ou de contrainte.

Pour plus d'informations sur notre gamme EQUINOX de diffractomètre de rayons X, consultez le site www.thermofisher.com/xrd



JEOL (EUROPE) SAS

Créée en 1949, JEOL Ltd. a pour vocation le développement et la fabrication de matériels scientifiques de haute technologie. Ces équipements sont indispensables aux laboratoires et aux entreprises pour la recherche, l'élaboration et le contrôle qualité de nouveaux produits. Ses champs d'investigation sont multiples: les nanotechnologies (MEB, MET, Auger, FIB, ...), l'environnement, la médecine, les sciences de la vie (RMN, RPE, spectrométrie de masse ...).

Avec plus de 3000 collaborateurs répartis dans plus de 80 pays JEOL Ltd est le leader mondial de la Microscopie Electronique. Cette position nous permet de constamment innover en nous rapprochant de nos clients au travers de partenariats dynamiques pour relever les défis à venir.

JEOL (Europe) SAS est l'une des principales filiales européennes de JEOL Ltd.



Le site de Croissy sur Seine : Centre Européen d'Applications et son hall d'entrée avec le 1^{er} MET JEOL installé en France en 1956

Implanté à Rueil Malmaison depuis 1964, JEOL (EUROPE) SAS a depuis avril 1993 installé son Siège Social et son Centre Européen d'Applications sur les berges de la Seine, à Croissy-sur-Seine (Yvelines), dans des locaux de 2400 m² qu'elle a fait bâtir aux conditions techniques et d'environnement optimum exigées par l'instrumentation qu'elle commercialise.

Uninspired non-conductive sample: Alumina. Low HV and Low Vacuum avoid charging effects.

Biological sample can be imaged in DRY mode.

TEST it on your samples!

HR
JEOL

High Resolution imaging...

- One click one picture (AutoFunction)
- Wide range of Specimens: from biology to nano-materials (Low HV and Low Vacuum)
- Premium chamber for large samples (2.25mm reduced)
- Ultrafast integrated chemical analysis (Be, B, C, N, O ...)
- μ -metal column (Electromagnetic protection)
- Cost saving (long lifetime emitter, ECO mode)

...for an attractive price!

SMART
FLEXIBLE
POWERFUL

<http://jeol.fr/>



JACOMEX : FABRICANT DE BOITE A GANTS

Jacomex est le résultat de 70 ans d'expérience dans la conception, la fabrication et la commercialisation de boîtes à gants, isolateurs et systèmes de purification de gaz neutre. La force et la pérennité de la société résident dans sa capacité à fabriquer des boîtes à gants dont les clients ont pu constater la fiabilité dans la durée mais également à investir dans le savoir-faire humain et l'innovation afin de répondre aux besoins de la clientèle.

Jacomex ce sont avant tout 30 personnes qui veillent au bon déroulement de votre projet et une structure qui a su évoluer avec le temps grâce à l'investissement dans des outils techniques de pointe et des outils de conception et de gestion dernière génération.

Nous sommes une entreprise française qui conçoit et fabrique ses installations en France dans son usine de Dagneux (Ain 01).

Nous soutenons la recherche à travers de nombreuses manifestations, écoles ou congrès et participent également au développement de nouveaux produits en collaboration avec les laboratoires de la France entière.

Nous proposons des gammes de boîtes à gants en surpression en purification de gaz neutre, **GP (concept)** et **GP (campus)**, en balayage de gaz, **G (box)**, ou sous atmosphère filtrée, **G (iso)** pour assurer la protection des produits.

Les gammes de boîtes à gants en dépression **GP (concept)** ou **G (iso)**, sous gaz neutre filtré, et **G (safe)** sous air filtré, allient sécurité de l'opérateur et confort de travail et peuvent également être optimisés grâce à l'ajout d'équipements de **filtration**, de **sécurité** et de **contrôle**.

Un large panel d'équipements dédié notamment au **nettoyage**, au **stockage** et à **l'intégration d'instruments**, offre également la possibilité d'aménager votre espace de travail en fonction des manipulations à effectuer.

INTERCALAIRE

Conférences sur invitation

INTERCALAIRE

Conférences sur invitation

Colloidal suspensions of layered double hydroxides: preparation from hybrid polyion complex micelles

Corine Gérardin, Géraldine Layrac, Didier Tichit
Institut Charles Gerhardt Montpellier, ENSCM-UM-CNRS
ENSCM, 8 rue de la Galéra, Montpellier

Layered Double Hydroxides (LDH) represent a wide family of layered materials, which are not as extended in nature as the well-known cationic clays ; nevertheless they have specific properties useful in many applications, they are also easy to prepare and generally cheap. Their structure can be described as a brucite type structure where partial substitution of M^{2+} for M^{3+} ions leads to cationic layers with compensating anions in the interlayer space. Not only the nature of the anions but also the divalent/trivalent metal compositions can be varied extensively, so that the field of applications is still enlarging today. The main areas of LDH interest include their use as catalysts and catalyst supports, adsorbents, anion scavengers or exchangers, polymer stabilizers, drug delivery systems. In several of these domains, small particle sizes associated with a low aggregation degree and a high stability are the required characteristics for further developing abovementioned applications of LDH particles. But LDH nanoparticles stable in water are difficult to obtain by conventional methods. Several attempts have been reported, but none of them allowed combining a controlled size of poorly aggregated particles, a high yield, direct preparation in water and high colloidal stability.

We have developed a new route which allows the direct preparation of highly stable aqueous metal hydroxide colloids (1). The approach consists in synthesizing metal double hydroxides by hydroxylation of metal cations in the presence of double-hydrophilic block copolymers (DHBC). DHBCs are hydrosoluble polymers which consist of a metal-complexing block and a neutral block; the role of the first block is to ensure anchoring on the metal hydroxide particle while the second one ensures steric stabilization of the particle. The polymer-assisted LDH synthesis was performed either by coprecipitation at constant pH or by progressive hydroxylation by adding increasing amounts of a base solution to the cation/DHBC mixture. We have investigated the mechanisms of particle formation with the objective to control the particle growth and the colloidal stability in water (2).

We have first studied the most classical system of Mg-Al hydroxide. The block copolymers possess a polyacrylic acid (PAA) block, which is predominantly ionized above its pKa ; the neutral block is a polyacrylamide (PAM) chain. Metal cations and block copolymers were mixed in aqueous solution, and complexation of the cations by the polyacrylate blocks is the first step that occurs, it is then followed by the metal hydroxylation step.

The metal complexation step has been investigated in details. It was shown that only aluminum cations were complexed by the polyacrylate blocks yielding the so-called hybrid polyion complex (HPIC) micelles, while all magnesium cations remain free in solution. HPIC micelles are nano-aggregates with an isotropic core-corona structure ; the core consists of the metal-polyacrylate complex while the corona is made of the polymer neutral blocks. The composition of the HPIC micelles was determined as a function of the degree of complexation of metal ions, which is expressed as the ratio between the acrylate functions and the metal ions. The determination of the compositions was done after separation and recovery of the micelles by precipitation in a bad solvent of PAM blocks. The micelles formed by charge compensation between the Al ions and the acrylate groups ; the yields in polymers is 100% in the micelles while the yield in Al ions depends on the degree of complexation, some Al ions remaining free in solution when complexation is partial.

The hydroxylation step was performed by progressive addition of a base and reactions were followed as a function of the hydroxylation ratio of the metal ions.

The main results are the following:

- The first hydroxylation step concerns Al ions, it proceeds up to a complete hydroxylation of Al ions and with incorporation in the colloids of the Al ions which had remained in solution due to partial complexation. The second hydroxylation step concerns Mg ions and proceeds also with introduction of the divalent ions in the colloids.
- The composition of the colloids was measured all along the synthesis process, by *ex situ* measurements of the precipitated colloids. The Mg/Al ratio in the colloids increases from 0 in the precursor micelles up to 2, the nominal ratio, upon hydroxylation. At the end of the hydroxylation process, LDH formation is evidenced and the yields in Mg and Al ions in the colloids are 100%.
- There exists a minimum complexation degree of the metal ions, called the flocculation threshold, above which stable colloids are formed. Series of block copolymers with varying block lengths were synthesized by design and were tested in LDH particle synthesis. It was shown that the flocculation threshold depends mainly on the volume of the neutral polymer chains, which act as particle steric stabilizers.
- The hydrodynamic size of the DHBC-LDH colloids in water could be controlled from about 60 nm to 300 nm, while the size of LDH mineral particle varied between about 20 and 50 nm. The high colloidal stability of the LDH-based particles was demonstrated as a function of time and ionic strength, opening the way to biomedical applications as drug delivery systems. With that purpose, the ability of the colloidal suspensions to be freeze-dried and redispersed in phosphate buffered water solution was proved, together with the possibility to be sterilized by filtration with a maximum yield.

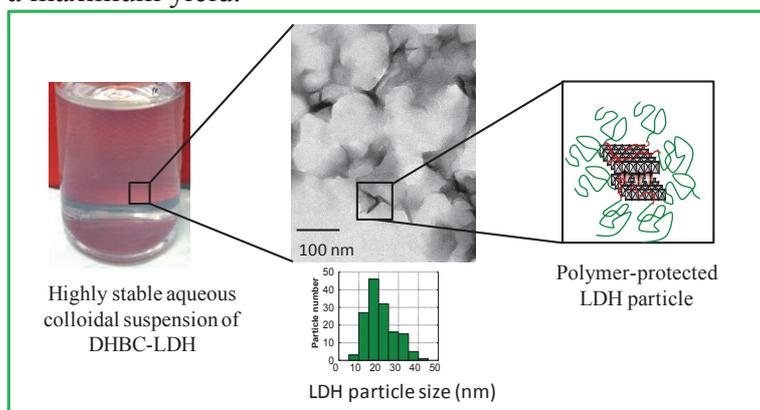


Figure 1 : Schematic representation of polymer-stabilized LDH nanoparticle suspensions

In conclusion, the new route presented here allowed the direct synthesis in aqueous medium of stable suspensions of LDH particles which are not aggregated and of lower size than those obtained by the classical coprecipitation methods; this is due to the possibility to perform metal hydroxylation reactions within the confined space of the polymer complex core of the colloids. Particle size distribution and colloidal stability were controlled by varying the amount of DHBCs. Moreover, the procedure could be successfully extended to LDHs of other compositions (Cu-Al, Zn-Al, Ca-Al...) and to DHBCs with complexing and neutral blocks of different nature or architecture. Finally, biomedical applications are explored, since LDH particles appeared as promising drug vectors.

Références

- (1) C. Gérardin, N. Sanson, F. Bouyer, F. Fajula, J.-L. Putaux, M. Joanicot and T. Chopin *Angew.Chem.Int.Ed.* 42 (2003) 3681.
- (2) G. Layrac, M. Destarac, C. Gérardin and D. Tichit *Langmuir* 30 (2014) 9663.

Modélisation physico-chimique des batteries à ions lithium

M. Farkhondeh,^a M. Pritzker,^a M. Fowler,^a M. T. Dinh Nguyen,^b S. Malifarge,^{b,c} B. Delobel,^c
G. Assat,^{d,e} Daniel Alves Dalla Corte,^{d,e} J. M. Tarascon,^{d,e} et C. Delacourt^{b,e}

^a. Department of Chemical Engineering, University of Waterloo, 200 University Avenue West, Waterloo, Ontario N2L 3G1, Canada

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

^c. Renault Research Department, 78288 Guyancourt, France

^d. Collège de France - Chimie du Solide et de l'Energie, 75005 Paris, France

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

La modélisation physico-chimique des accumulateurs à ions lithium a connu ses premiers développements avec les travaux de J. Newman au milieu des années 90 [1, 2], soit quelques années après le début de la commercialisation des premiers accumulateurs par SONY. Le modèle est basé sur un empilement élémentaire constitué de l'électrode négative poreuse, d'un séparateur poreux, et d'une électrode positive poreuse, le tout étant imprégné d'un électrolyte liquide. Il prend en compte les phénomènes de transport des ions dans l'électrolyte et des électrons dans la matrice solide des électrodes, ainsi que le transport du Li dans les matériaux actifs et les cinétiques d'insertion/désinsertion de lithium aux interfaces matériau actif/électrolyte (Figure 1).

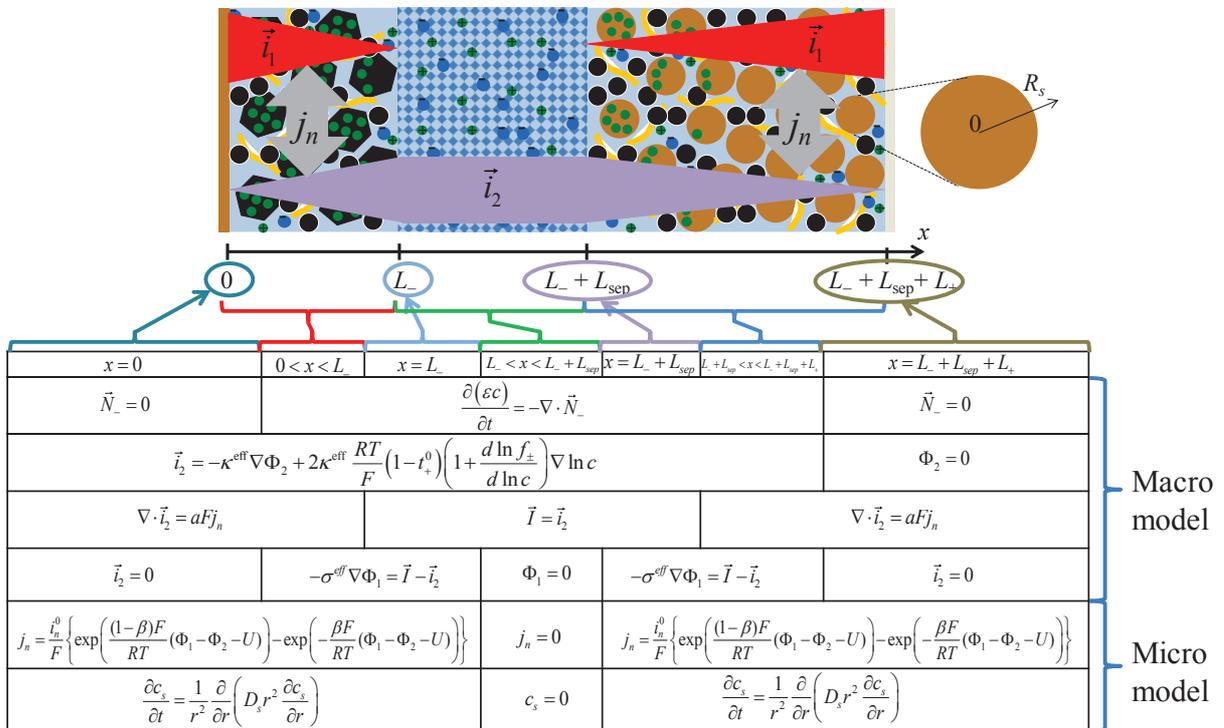


Figure 1. Modèle « sandwich » de l'accumulateur Li-ion initialement développé par Doyle et al. [1]

Ces modèles offrent de nombreux avantages comparés aux modèles empiriques, ces derniers étant surtout développés par les ingénieurs d'application. Etant basés sur une approche

physique, les phénomènes limitant les performances électrochimiques peuvent être clairement identifiés. D'autre part, une fois le modèle validé à l'aide de données expérimentales adéquates, il peut être utilisé pour l'aide au design d'accumulateurs, en accord avec un cahier des charges pour une application visée.

La détermination des paramètres d'entrée du modèle constitue une étape importante de l'approche. Pour ce faire, il est courant d'avoir recours à des expériences simplifiées, qui ont pour but mettre l'accent sur un phénomène physique en particulier. Là encore, on a souvent recours à des modèles physico-chimiques de ces systèmes simplifiés de manière à analyser les données et remonter aux paramètres.

En plus de la détermination précise des paramètres d'entrée, les chercheurs du domaine s'attachent à affiner la description physico-chimique des processus mis en jeu, en particulier en ce qui concerne les mécanismes d'insertion/désinsertion dans les matériaux actifs qui sont variés et complexes.

Au cours de la présentation, nous détaillerons dans un premier temps la structure du modèle « sandwich » (Figure 1), après quoi nous passerons en revue plusieurs exemples récents visant à la détermination de paramètres à l'aide d'expériences « modèle » :

- Mesure du coefficient de diffusion de Li dans les matériaux actifs solide [3]
- Mesure des propriétés de transport dans les électrolytes liquide à base de Li [4]
- Mesure des propriétés de la couche passivante à l'électrode négative (dite couche SEI) [5]
- Mesure de la tortuosité d'électrodes poreuses et de séparateurs [6]

Pour terminer, nous discuterons les pistes d'amélioration des modèles visant à une description affinée des phénomènes mis en jeu. Nous étayerons notre propos en s'appuyant sur les matériaux actifs biphasés, pour lesquels nous avons proposé une nouvelle approche, à l'échelle mésoscopique, et qui rationalise un certain nombre de comportements spécifiques observés pour les électrodes biphasées [7].

Références

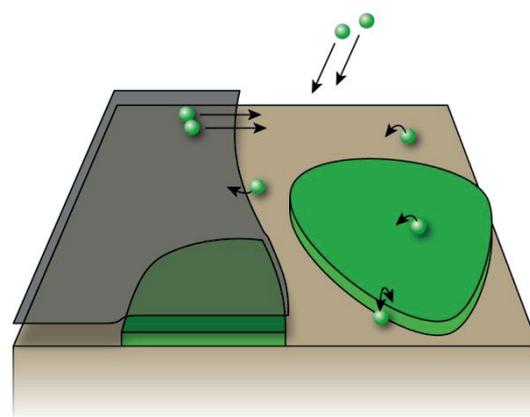
- (1) Doyle, M., Fuller, T. F., and Newman, J. *J. Electrochem. Soc.* **140**(6), 1526 (1993).
- (2) Fuller, T. F., Doyle, M., and Newman, J. *J. Electrochem. Soc.* **141**(4), 982–990 (1994).
- (3) Assat, G., Delacourt, C., Alves Dalla Corte, D., and Tarascon, J. M. *J. Electrochem. Soc.* **163**(14), A2965–A2976 (2016).
- (4) Farkhondeh, M., Pritzker, M., Fowler, M., and Delacourt, C. *Electrochem. Comm.* **67**, 11–15 (2016).
- (5) Dinh-Nguyen, M. T. and Delacourt, C. *J. Electrochem. Soc.* **163**(5), A706–A713 (2016).
- (6) Malifarge, S., Delobel, B., and Delacourt, C. To be submitted, 2017.
- (7) Farkhondeh, M., Pritzker, M., Fowler, M., Safari, M., and Delacourt, C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 22555–22565 (2014).

Johann Coraux

Univ. Grenoble Alpes, F-38000 Grenoble, France
CNRS, Inst Néel, F-38000 Grenoble, France

Entre deux feuillets de graphène, il est possible d'intercaler de nombreuses espèces. Le phénomène est connu depuis 150 ans, et permet de préparer des familles de composés d'insertion du graphite, qui donnent accès à une palette très variée de propriétés. Au début des années 1980, le phénomène d'intercalation a commencé à être étudiée à l'interface entre un feuillet de graphène et la surface d'un métal [1]. Le graphène était alors étudié en tant que sous-produit, souhaité ou non, de réactions catalytiques sur ces surfaces métalliques. L'intercalation devenait avec ces systèmes un problème bi-dimensionnel. Après 2005 et le vif intérêt suscité par l'étude des propriétés du graphène, devenues accessibles, l'utilisation de surfaces métalliques pour la synthèse de graphène de haute qualité a connu un nouvel engouement, considérable. Dans le cortège de ces études, l'intercalation d'espèces est réapparue, à partir de 2008, dans un premier afin de découpler le graphène de son substrat [2]. De nombreuses espèces ont dès lors été intercalées entre graphène et substrat, sans que les mécanismes qui gouvernent l'intercalation soient véritablement compris. A partir de 2010, la situation change, et des chemins d'intercalation commencent à être identifiés, notamment à travers les bords du graphène [3] et des défauts ponctuels [4]. La cinétique et la thermodynamique du phénomène restent cependant assez mal connues.

Dans ma présentation je décrirai tout d'abord les possibilités offertes par l'intercalation, en termes de modulations des propriétés du graphène ou des couches intercalées. Je montrerai par la suite qu'il s'agit d'un phénomène parasite, lorsque l'on souhaite protéger une surface réactive à l'aide d'une monocouche de graphène [5], habituellement considérée comme imperméable. Le phénomène peut au contraire être contrôlé, pour générer des réseaux atomiques intercalés qui changent de phase structurale, comme je le montrerai dans un second temps [6]. Enfin, je m'attarderai sur les déformations qui sont induites dans le graphène, et qui influencent fortement le processus d'intercalation [7,8]. Au cours de la présentation je soulignerai l'intérêt de la géométrie bi-dimensionnelle du système, véritable plateforme pour tester directement des scénarios d'intercalation et leur cinétique, parfois par imagerie en temps réel.



Références

- (1) A. Ya Tontegode, Prog. Surf. Sci. 38, 201 (1991)
- (2) A. Varykhalov *et al.* Phys. Rev. Lett. 101, 157601 (2008)
- (3) P. Sutter *et al.* J. Am. Chem. Soc. 132, 8175 (2010)
- (4) M. Sicot *et al.* ACS Nano 6, 151 (2012)
- (5) A. Kimouche *et al.* Carbon 68, 73 (2014)
- (6) S. Lisi *et al.* en préparation
- (7) S. Vlaic *et al.* soumis
- (8) S. Vlaic *et al.* soumis

L'insertion d'hydrogène dans des matériaux magnétiques : un tout petit élément et des effets géants

Valérie Paul-Boncour^a, Lotfi Bessais^a, Thomas Mazet^b

^a Institut de Chimie et des Matériaux Paris Est, UMR7182

^a CNRS-UPEC, 2 rue H. Dunant, 94320 Thiais Cedex

^b Institut Jean Lamour, UMR7198

^b BP 70239, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy

L'insertion d'hydrogène dans des composés intermétalliques AB_n , A formant un hydrure stable et B instable, a été beaucoup étudiée pour le stockage de l'hydrogène tant d'un point de vue solide-gaz (réservoirs à hydrogène) qu'électrochimique (batteries Ni-MH), ouvrant la voie à de nombreuses applications (1-4). Mais l'absorption d'hydrogène n'est pas neutre, car elle induit aussi des modifications structurales et électroniques importantes du réseau hôte. En effet l'hydrogène s'insère dans des sites interstitiels entraînant une augmentation du volume de maille, avec pour certains systèmes une distorsion anisotrope ou un abaissement de symétrie. Par ailleurs, il modifie la structure électronique, avec la formation d'une nouvelle bande M-H à basse énergie, puis le remplissage de la bande de conduction due à l'ajout d'un électron s par atome H inséré. Lorsque les éléments A et/ou B sont magnétiques (A = terre rare, B = métal de transition 3d) alors l'insertion d'hydrogène, bien qu'un très petit élément, peut entraîner des modifications spectaculaires des propriétés magnétiques des composés AB_n . En effet, les interactions magnétiques J_{A-A} , J_{A-B} et J_{B-B} sont très sensibles aux changements de distances interatomiques induites par l'hydrogène. De plus, la modification de la densité d'état au niveau de Fermi va influencer particulièrement les propriétés des métaux 3d, renforçant ou diminuant leur caractère magnétique (polarisation des spins). Par exemple dans les composés AMn_2 , il existe une distance critique d_{Mn-Mn} de 2.7 Å, en dessous de laquelle le Mn n'est pas magnétique, comme cela a été observé pour des terres rares de petite taille (A =Ho-Lu) (5,6). L'insertion d'hydrogène va permettre de stabiliser le moment du Mn en augmentant les distances Mn-Mn (7,8). De plus, lorsque le Mn est magnétique, les interactions Mn-Mn étant antiferromagnétiques et les atomes de Mn formant un réseau de tétraèdres reliés par leur sommets, on observe une frustration magnétique : l'état fondamental ne peut pas être déterminé de façon unique (9). L'insertion d'hydrogène entraîne un abaissement de symétrie cristalline qui va lever la frustration du sous-réseau magnétique du Mn, entraînant l'existence de nouvelles structures magnétiques. Une forte corrélation entre les transitions structurales et magnétiques a pu ainsi être établie comme le montre les diagrammes de phases AMn_2Hy (10,11).

L'insertion d'hydrogène peut ainsi être utilisée pour modifier les propriétés magnétiques des composés intermétalliques afin de mieux les comprendre d'un point de vue fondamental, mais aussi de les adapter en vue d'applications spécifiques comme nous allons le voir à travers deux autres exemples.

Les composés $La(Fe_{1-x}Si_x)_{13}$, de structure cubique $NaZn_{13}$, présentent un effet magnétocalorique (12) géant autour de leur température de Curie (T_C) particulièrement prometteur pour les applications de réfrigération magnétique (13). Cependant T_C n'est que d'environ 200 K, ce qui est trop faible pour une utilisation autour de la température ambiante. T_C peut être augmentée jusqu'à l'ambiante en substituant le fer par du cobalt, mais l'effet magnétocalorique diminue significativement avec le taux de cobalt. Par contre, de

nombreuses études ont montré que l'insertion d'hydrogène permet d'augmenter T_C , tout en conservant une variation de l'entropie magnétique géante (Figure 1) (14,15).

Un second exemple, concerne les composés de type $YFe_2H_{4.2}$ qui présentent une transition ferromagnétique-antiferromagnétique (FM-AFM) du premier ordre. Lorsque l'hydrogène est remplacé par du deutérium, on observe un effet isotopique géant : la transition magnétique décroît de 131 à 84 K soit une diminution de 36 % (Figure 2) (16,17). Comme cette transition est accompagnée d'une variation d'entropie magnétique, comparable à celle du matériau de référence qu'est le Gd, elle est aussi potentiellement intéressante pour les applications magnétocaloriques (18). Afin d'augmenter cette température T_{FM-AFM} nous avons étudié l'influence de la substitution de l'Y par du Gd, qui conduit à des résultats assez surprenants tant sur l'influence de l'effet isotopique que de la teneur en hydrogène comme nous le présenterons dans cette communication (19).

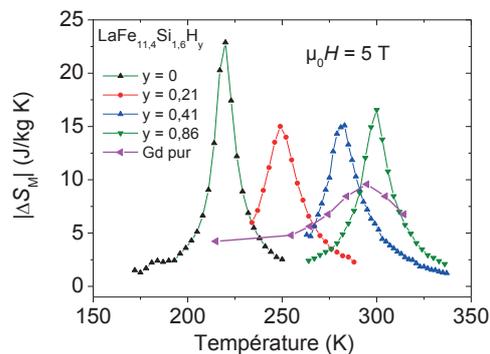


Figure 1 : Variation d'entropie magnétique dans les composés $LaFe_{11.4}Si_{1.6}H_y$ (15)

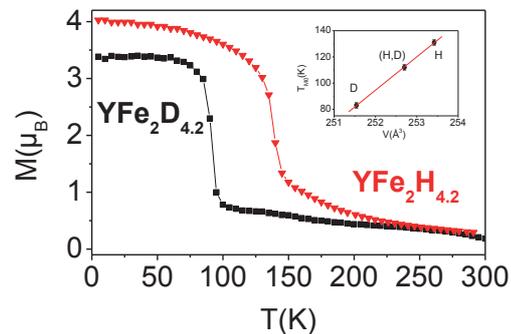


Figure 2 : Courbes d'aimantation de $YFe_2D_{4.2}$ et $YFe_2H_{4.2}$. Inset : température de transition en fonction du volume de maille (16).

Références

- (1) R.L. Cohen, J.H. Wernick, *Science* 214 (1981) 1081.
- (2) M. Zhu, Y. S. Lu, L. Z. Ouyang, H. Wang, *Materials* 6 (2013) 4654.
- (3) Billur Sakintuna, Farida Lamari-Darkrim, Michael Hirscher, *Int. J. Hydr. Energ.* 32 (2007) 1121.
- (4) F. Cuevas, J.-M. Joubert, M. Latroche, A. Percheron-Guégan, *Appl. Phys. A* 72 (2001) 225.
- (5) H. Wada, H. Nakamura, K. Yoshimura, M. Shiga, Y. Nakamura, *J. Magn. Magn. Mat.* 70 (1987) 134.
- (6) K. Yoshimura, M. Shiga, Y. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* 55 (1986) 3585.
- (7) A. Budziak, P. Zachariasz, L. Kolwicz-Chodak, H. Figiel, A. Pacyna, J. Zukrowski, *J. Alloys Comps* 509 (2011) 1347.
- (8) H. Figiel, A. Budziak, P. Zachariasz, J. Zukrowski, G. Fischer, E. Dormann, *J. Alloys Comps* 368 (2004) 260.
- (9) M. Shiga, *J. Magn. Magn. Mat.* 129 (1994) 17.
- (10) H. Figiel, J. Przewoznik, V. Paul-Boncour, A. Lindbaum, E. Gratz, M. Latroche, M. Escorne, A. Percheron-Guégan, P. Mietniowski, *J. Alloys Comps* 274 (1998) 29.
- (11) J. Zukrowski, H. Figiel, A. Budziak, P. Zachariasz, G. Fischer, E. Dormann, *J. Magn. Magn. Mat.* 238 (2002) 129.
- (12) I.V. Veremchuk, N.F. Chaban, Y.B. Kuzma, *J. Alloys Comps* 413 (2006) 127.
- (13) S. Fujieda, A. Fujita, K. Fukamichi, *Applied Physics Letters* 81 (2002) 1276.
- (14) S. Fujieda, A. Fujita, K. Fukamichi, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 4 (2003)
- (15) M. Phejar, V. Paul-Boncour, L. Bessais, *J. Solid State Chem.* 233 (2016) 95.
- (16) V. Paul-Boncour, M. Guillot, G. Wiesinger, G. André, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 174430.
- (17) V. Paul-Boncour, M. Guillot, O. Isnard, B. Ouladdiaf, A. Hoser, T. Hansen, N. Stuesser, *J. Solid State Chem.* 245 (2017) 98.
- (18) V. Paul-Boncour, T. Mazet, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 013914
- (19) V. Paul-Boncour, S. Voyshnis, K. Provost, J. C. Crivello, *Chem. Met. Alloys* 6 (2013) 130.

**Durabilité batterie de la ZOE,
retour d'expérience et vision des futures applications**

Bruno Delobel

Technocentre Renault, 1 avenue du Golf, 78288 Guyancourt, France

Le véhicule ZOE a été lancé en 2012 et a déjà été livré à plus de 50 000 clients. Afin de mieux mettre au point les futures batteries et pour anticiper l'utilisation des batteries par les clients, une analyse profonde de l'utilisation des batteries actuelles est un point clé.

Cette présentation portera sur les premiers retours sur :

- La durabilité des batteries et la corrélation avec le modèle de durée de vie
- L'utilisation des batteries par les clients

Pour conclure cette présentation, la vision de Renault pour les futures applications sera présentée.

INTERCALAIRE

Communications orales

INTERCALAIRE

Communications orales

β - Li_2IrO_3 : La première structure tridimensionnelle à activité anionique vis-à-vis du Li

Paul E. Pearce^{1,2,3}, Arnaud J. Perez^{1,2,3}, Gwenaëlle Rousse^{1,2,3}, Matthieu Saubanère^{2,4}, Dmitry Batuk^{1,5}, Dominique Foix^{2,6}, Eric McCalla^{1,2,7}, Artem M. Abakumov^{5,8}, Gustaaf Van Tendeloo⁵, Marie-Liesse Doublet^{2,4} and Jean-Marie Tarascon^{1,2,3,*}

¹Collège de France, Chimie du Solide et de l'Énergie, UMR 8260, 11 Place Marcelin Berthelot, 75231 Paris Cedex 05, France.

²Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Énergie (RS2E), FR CNRS 3459, 80039 Amiens Cedex, France.

³Sorbonne Universités - UPMC Univ Paris 06, 4 Place Jussieu, F-75005 Paris, France.

⁴Institut Charles Gerhardt, UMR 5253, CNRS and Université de Montpellier, Place Eugène Bataillon, F34095 Montpellier, France.

⁵EMAT, University of Antwerp, Groenenborgerlaan 171, B-2020, Antwerp, Belgium.

⁶IPREM/ECP (UMR 5254), Université de Pau, 2 Avenue Pierre Angot, 64053 Pau Cedex 9, France.

⁷CEMS, University of Minnesota, 421 Washington Avenue, Minneapolis, Minnesota 55455 USA.

⁸Skolkovo Institute of Science and Technology, 3 Nobel Street, 143026 Moscow, Russia.

* Corresponding author: jean-marie.tarascon@college-de-france.fr

L'étude de matériaux modèles de la famille Li_2MO_3 (M=Ru,Ir...) a permis d'attribuer la capacité exacerbée des composés lamellaires dits Li-rich NMC (Ni, Mn, Co) à la participation active de l'oxygène du réseau cristallin aux processus de désinsertion/insertion du Li^+ via la formation d'espèces dites « peroxo-like » (O_2)ⁿ⁻^{1,2}. La question demeurait de savoir si cela pouvait également avoir lieu avec des structures non pas bidimensionnelles mais tridimensionnelles. Le système Li_2IrO_3 se prête très bien à cette question puisqu'il existe deux polymorphes dénotés α et β qui cristallisent dans une structure 2D et 3D (figure 1,a), respectivement.

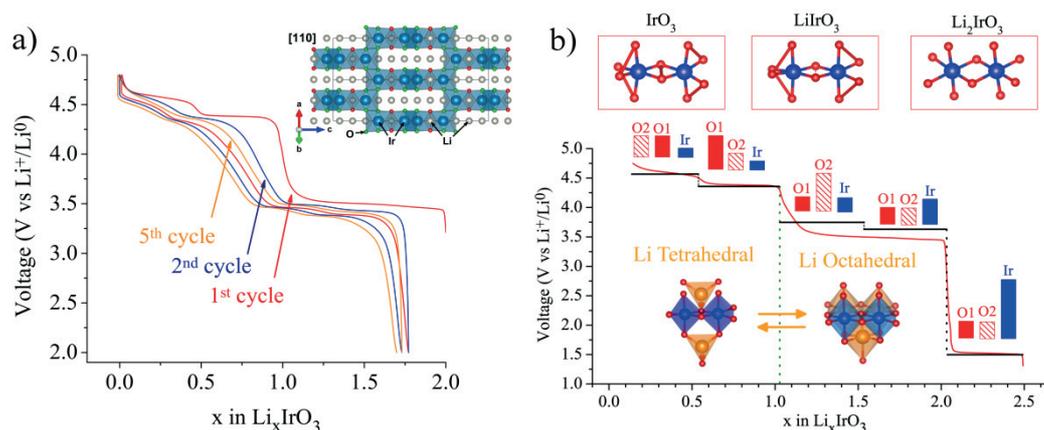


Figure 1 Profil galvanostatique et contributions des différentes espèces rédox. (a) Cyclage galvanostatique de β - Li_2IrO_3 à C/10 (1Li^+ extrait/inséré en 10h) avec la structure cristallographique en vue [110] (insérée). (b) La courbe de cyclage galvanostatique avec les potentiels obtenus par calculs DFT, la participation de chaque espèce rédox aux différents processus de désinsertion du lithium au cours de la charge, le passage du lithium de sites octaédriques à des sites tétraédriques et des dimères d'octaèdre IrO_6 mettant en évidence la formation d'espèces dites « peroxo-like ».

Les performances électrochimiques du composé β - Li_2IrO_3 sont étonnantes et diffèrent très largement de celles du polymorphe lamellaire α - Li_2IrO_3 . En effet, en charge (oxydation) face au Li, quatre plateaux peuvent être distingués à 3.45, 3.50, 4.40 et 4.55V (vs Li^0/Li^+) à l'issue desquels l'ensemble des lithiums sont extraits de la structure menant au composé « IrO_3 » (figure 1,a). Lors de la décharge (réduction), ces plateaux sont conservés et 1.8Li^+ peuvent être réinsérés. Il est possible de récupérer ces 0.2Li^+ en poussant la réduction jusqu'à 1.6V (vs Li^0/Li^+)³.

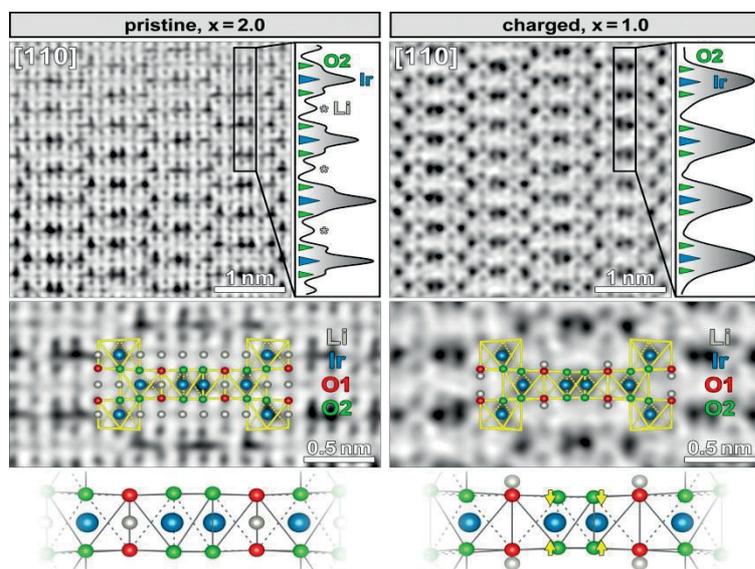


Figure 2 Structure locale de β - Li_2IrO_3 . Image en direction $[110]$ de microscopie électronique en transmission à balayage en champ clair avec les intensités projetées (droite des images) de la phase β - Li_2IrO_3 (gauche) et β - LiIrO_3 (droite).

Une étude de spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) ainsi que des calculs DFT montrent clairement que les oxygènes du réseau cristallin participent à tous les processus rédox (figure 1,b) comme dans α - Li_2IrO_3 . L'étude de certains intermédiaires par microscopie électronique en transmission à balayage couplée à la diffraction de neutron sur poudre mettent en évidence la distorsion des octaèdres IrO_6 , montrant qu'il y a indéniablement un rapprochement de certains oxygènes ce qui est cohérent avec la formation d'espèces dites « peroxy-like ».

Dans la mesure où l'Ir peut être réduit à l'état d'oxydation +III, l'insertion de 0.5 Li additionnels dans la structure peut être atteint en réduisant β - Li_2IrO_3 jusqu'à 1.35V (vs Li^0/Li^+). L'étude *in situ* de DRX montre que c'est un processus classique d'intercalation avec deux domaines biphasiques, en accord avec le profil électrochimique qui montre deux plateaux successifs autour de 1.45V (vs Li^0/Li^+). L'étude des intermédiaires par NPD, pour déterminer la répartition du Li dans la structure, est en cours.

L'étude de la structure du polymorphe tridimensionnel de Li_2IrO_3 et de son comportement lors de l'insertion/désinsertion de Li, a permis de montrer que le rédox anionique, jusqu'ici considérée comme spécifique aux composés lamellaires, peut être incitée dans des structures 3D. La possibilité d'exploiter la capacité prodigieuse des composés lamellaires dans des structures plus robustes ouvre la voie vers de nouveaux matériaux d'insertion à capacités étendues pour les batteries à ions lithium.

Références

- (1) Sathiya, M.; Rouse, G.; Ramesha, K.; Laisa, C. P.; Vezin, H.; Sougrati, M. T.; Doublet, M.-L.; Foix, D.; Gonbeau, D.; Walker, W.; Prakash, A. S.; Ben Hassine, M.; Dupont, L.; Tarascon, J.-M. *Nat. Mater.* 2013, 12 (9), 827–835.
- (2) McCalla, E.; Abakumov, A. M.; Saubanère, M.; Foix, D.; Berg, E. J.; Rouse, G.; Doublet, M.-L.; Gonbeau, D.; Novák, P.; Van Tendeloo, G.; Dominko, R.; Tarascon, J.-M. *Science* 2015, 350 (6267), 1516–1521.
- (3) Paul E. Pearce; Arnaud J. Perez; Gwenaëlle Rouse; Matthieu Saubanère; Dmitry Batuk; Dominique Foix; Eric McCalla; Artem M. Abakumov; Gustaaf Van Tendeloo; Marie-Liesse Doublet; Jean-Marie Tarascon. *Nat. Mater.* 2017, ASAP.

O2

Sodium Nitridophosphates $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{PO}_3)_3\text{N}$ as new high-voltage positive electrode materials for Sodium-ion batteries

Agnieszka Wizner^a, Marine Reynaud^a, Montserrat Galceran^a, Laura Loaiza^a, Teófilo Rojo^a, Michel Armand^a, Montse Casas-Cabanas^a

^a CIC energiGUNE, Parque Tecnológico de Álava, C/ Albert Einstein 48, 01510 Miñano (Vitoria-Gasteiz, Álava), Spain

Sodium-ion batteries are considered to be effective energy storage devices, as well as promising candidates that may well replace Lithium-ion technology for stationary applications.^{1,2}

Current research into cathode materials encompasses a wide range of different chemistries, amongst which polyanionic compounds stand out as attractive candidates due to their stable 3D framework.³ Furthermore, according to theoretical calculations, N-substituted polyanionic compounds should enable the use of more than one redox couple of transition metals due to the lowering their working voltage.⁴

Sodium nitridophosphates, with the general formula $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{PO}_3)_3\text{N}$, crystallize in a cubic structure, referred to a CUBICON structure, with $P 2_1 3$ space group.⁵ Within the $\text{Na}_3\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3\text{N}$ group, sodium cations occupy three independent crystallographic sites (see Figure 1).^{6,7}

These materials, due to their three-dimensional framework, have large channels which can facilitate sodium-ion removal/insertion, and are characterized by extremely small volume changes. Two compounds within this family, $\text{Na}_3\text{Ti}(\text{PO}_3)_3\text{N}$ and $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{PO}_3)_3\text{N}$, have been reported by the group of P. Khalifah as potential cathode materials for both sodium- and lithium-ion batteries.^{8,9} It has been shown that CUBICON structure enhances both electrochemical and ionic properties, resulting in facile ion migration at room temperature and a stable and reversible electrochemistry.

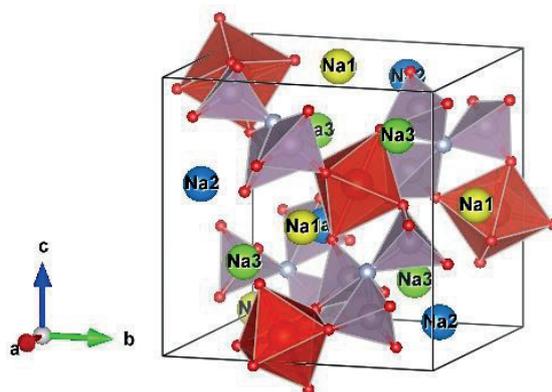


Figure 1: Crystal structure of CUBICON compounds – $\text{Na}_3\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3\text{N}$

Our research has focused on sodium vanadium nitridophosphate, $\text{Na}_3\text{V}(\text{PO}_3)_3\text{N}$, because vanadium was expected go through two different oxidation states during charge/discharge, which should result in a substantial capacity ($C_{\text{th}} = 128 \text{ mAh/g}$ for 2 electrons) and a high voltage.

$\text{Na}_3\text{V}(\text{PO}_3)_3\text{N}$ was obtained through a two-step ammonolysis. The as-prepared powder have been characterized by various techniques (XRD, ICP, EPR, SEM) in order to confirm the nominal composition and the oxidation state of vanadium.

In their theoretical work, Liu et al.⁹ demonstrated that two of the sodium ions in the $\text{Na}_3\text{Ti}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3\text{N}$ structure are mobile and can form an isotropic, three-dimensional ion transport network.

With the use of the *Bond_Str* program within the FullProf Suite, we have calculated bond valence maps of $\text{Na}_3\text{V}(\text{PO}_3)_3\text{N}$ (see Figure).^{10,11} The Na1 and Na3 atoms (marked as yellow and green) have low energy diffusion pathways of 0.71 eV, which results in a high mobility. In order to connect the Na2 atom (blue) to the diffusion pathway, an additional energy threshold of 1.08eV is required, in agreement with Liu et al.⁹ Moreover, our calculations also showed that the Na1 site is the least stable, and so this atom should be the easier to extract. This demonstrated the usefulness of this effective method for visualizing possible diffusion pathways.

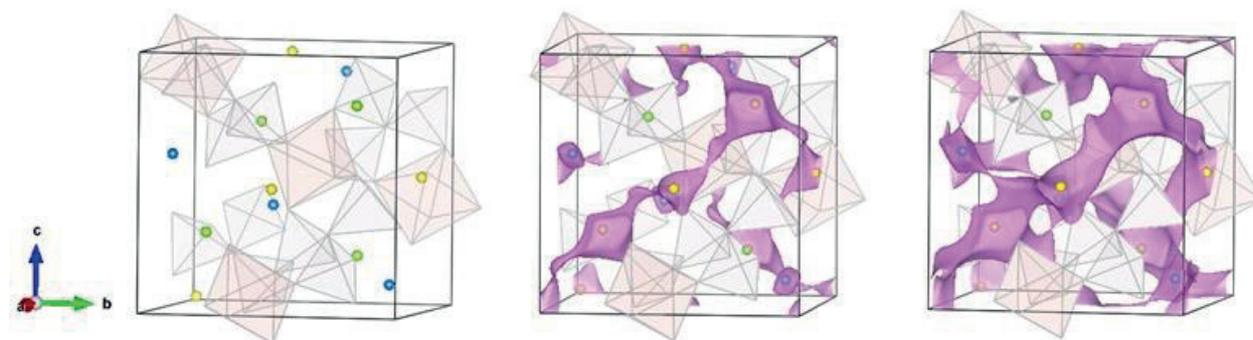


Figure 2: Bond valence map of $\text{Na}_3\text{V}(\text{PO}_3)_3\text{N}$. 3 interstitial sites of Na atoms are marked as: Na1 – yellow, Na2 – blue and Na3 – green

Electrochemical measurements performed on $\text{Na}_3\text{V}(\text{PO}_3)_3\text{N}$ have demonstrated that only one sodium atom could be extracted from the structure at a remarkably high working voltage (4.0 V vs. Na^+/Na^0 and 4.1 V vs. Li^+/Li^0). Another asset of $\text{Na}_3\text{V}(\text{PO}_3)_3\text{N}$ as a cathode material is the extremely small polarization and stable capacity. The reaction mechanism of this material vs. both Li and Na will be discussed.

Références

- (1) V. Palomares, P. Serras, I. Villaluenga, K. B. Hueso, J. Carretero-González and T. Rojo, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012), 5884.
- (2) V. Palomares, M. Casas-Cabanas, E. Castillo-Martínez, M. H. Han & T. Rojo, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013), 2312.
- (3) C. Masquelier & L. Croguennec, *Chem. Rev.* 113 (2013), 6552.
- (4) M. Armand & M. E. Arroyo y de Dompablo, *J. Mater. Chem.* 21 (2011), 10026.
- (5) W. Feldmann, *Z. Chem.* 27 (1987), 182.
- (6) I. V. Zatonovskiy, T. V. Vorobjova, K. V. Domasevitch, I. V. Ogorodnyk & N. S. Slobodyanik, *Acta Crystallogr. Section E Structure Reports Online* 62 (2006), i32.
- (7) M. Kim & S-J Kim, *Acta Crystallogr. Section E Structure Reports Online* 69 (2013), i34.
- (8) J. Liu, X. Yu, E. Hu, K.W. Nam, X.Q. Yang & P. G. Khalifah, *Chem. Mater.* 25 (2013), 3929.
- (9) J. Liu, D. Chang, P. Whitfield, Y. Janssen, X. Yu, Y. Zhou, J. Bai, J. Ko, K.W. Nam, L. Wu, Y. Zhou, M. Feygenson, G. Amatucci, A. Van der Ven, X.Q. Yang, and P. Khalifah, *Chem. Mater.* 26 (2014), 3295.
- (10) I. D. Brown & D. Altermatt, *Acta Crystallogr.* B 41 (1985), 244.
- (11) J. Rodríguez-Carvajal, FullProf Suite. <https://www.ill.eu/sites/fullprof/>

The effect of a washing in water on the structure and electrochemical performance of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-y}\text{O}_y$ ($0 \leq y \leq 2$)

H. B. Long Nguyen^{a,b,f}, Thibault Broux^{a,f}, Paula Sanz Camacho^{a,f},
Antonella Iadecola^{c,f}, Lydie Bourgeois^d, Emmanuelle Suard^e, Dany Carlier^{a,f},
Christian Masquelier^{b,f,g}, and Laurence Croguennec^{a,f,g}

^a ICMCB-CNRS, Université de Bordeaux, Bordeaux INP,
87 avenue Schweitzer, 33608 Pessac Cedex (France)

^b Laboratoire de Réactivité et de Chimie des Solides, CNRS-UMR#7314,
Université de Picardie Jules Verne, 33 Rue Saint Leu, 80039 Amiens Cedex (France)

^c Soleil Synchrotron, L'Orme des Merisiers, 91190 Saint-Aubin (France)

^d ISM, Université de Bordeaux, Bordeaux INP, 33405 Talence (France)

^e ILL - Institut Laue-Langevin, 38000 Grenoble (France)

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

^g ALISTORE-ERI European Research Institute, FR CNRS 3104, Amiens Cedex (France)

Sodium-ion batteries (NIBs) have recently been developed as an alternate for future sustainable energy storage system in place of the conventional lithium-ion batteries (LIBs). Amongst those which have lately been studied as positive electrode materials for NIBs, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ is the most promising one due to its highly stable polyanionic framework and its high theoretical energy density of 507 Wh.kg^{-1} (128 Ah.kg^{-1} at an average potential of $3.95 \text{ V vs. Na}^+/\text{Na}$) which is competitive with LiFePO_4 that has long been used in LIBs.^[1-5] However, most of the materials reported in the literature to be $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ are in fact the oxygen substituted ones (Fig. 1a). In order to determine the effect of oxygen substitution on the crystal structure and electrochemical properties of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, Broux *et al.* synthesised a solid solution $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-y}\text{O}_y$ with y ranging between 0 and 0.5 and revealed that the richer in oxygen content, the lower the average discharge voltage is, and the sodium deintercalation mechanism evolved from a series of bi-phasic reactions for $y = 0$ to a solid solution all over the composition range up to $y = 0.5$.^[6] The presence of oxygen defects in these compounds can be easily detected by the use of ^{23}Na and ^{31}P MAS solid-state nuclear magnetic resonance (ss-NMR).

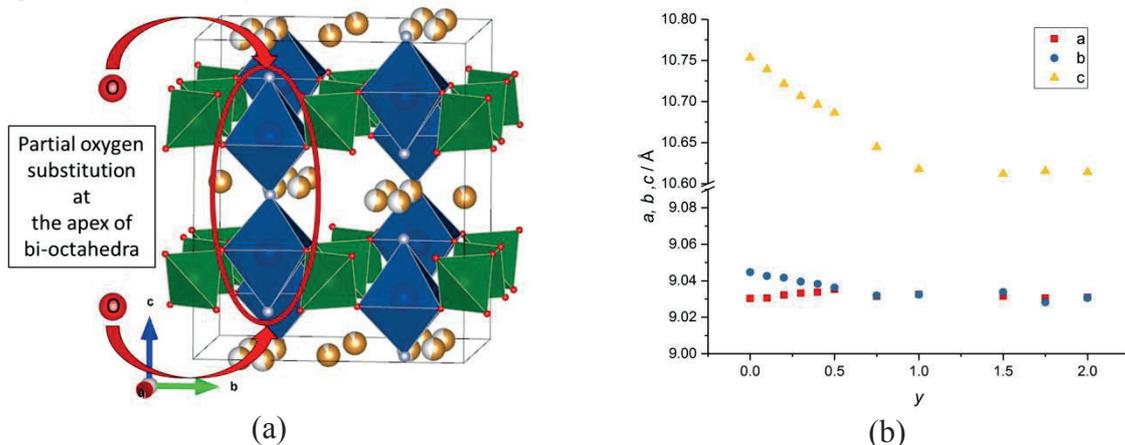


Figure 1: 3D representation of the structure with a partial oxygen substitution for fluorine in $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-y}\text{O}_y$ ($0 < y \leq 2$) (a), The evolution of the unit cell parameters of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-y}\text{O}_y$ ($0 \leq y \leq 2$) (b).

Our recent research on this family of materials revealed that the solid solution $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-y}\text{O}_y$ could be extended up to $y = 1$ (Fig. 1b). Despite of being reported in

literature, any of our efforts to stabilise the phases with $y > 1$ always led to the formation of an amorphous phase in the presence of a crystalline one whose unit cell parameters are similar to those of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_2\text{O}$ ($y = 1$), or the decomposition of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-y}\text{O}_y$ into unidentified products.

Furthermore, the effect of a washing in water of the $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-y}\text{O}_y$ materials was also studied in details as: (i) the phases were always obtained with a small amount of impurities (Na_3VF_6 and $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$), which can be easily removed by a washing in water, (ii) a surging interest in electrode formulation in aqueous solution, and (iii) the stability of the material when stored in humid conditions has to be determined. With $y < 1$, the washing simply washed away all the undesirable impurities. When the oxygen content exceeded $y = 1$, the washing led to a significant change in the colour of the obtained powders and an unexpected massive mass loss, especially for the most oxidised phase. The use of ss-NMR indicated that the whole process was not a simple removal of impurities but induced also a structural modification.

Electrochemical tests which were performed in similar conditions for each composition of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-y}\text{O}_y$ - no Carbon-coating and an applied current of $C/20$ - revealed that only 1.5 Na^+ ions could be extracted from the pristine material $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-\delta}\text{O}_\delta$ ($\delta \sim 0$) while two Na^+ ions could be de-intercalated reversibly for all the mixed valence compositions $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-y}\text{O}_y$ ($0 < y \leq 2$) showing an improved electronic conductivity.

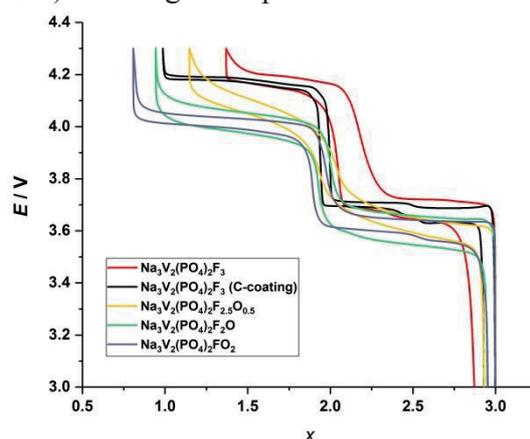


Figure 2: The electrochemical performance of the $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-y}\text{O}_y$ ($0 \leq y \leq 2$) materials in sodium cells at $C/20$ and with the same electrode composition (Active material : C black : PVdF = 80 : 10 : 10 by wt. %)

An insight into their atomic and electronic structures was also investigated by using a combination of different techniques: scanning electron microscopy, neutron diffraction, infrared spectroscopy, and X-ray absorption spectroscopy at the V K-edge (5460 eV).

This research is performed in the frame of the French network RS2E. This project is partly funded by the French National Research Agency (STORE-EX Labex project ANR-10-LABX-76-01 and SODIUM Descartes project ANR-13-RESC-0001-02), and the European Union's Horizon 2020 research and innovation program under Grant Agreement No. 646433-NAIADES.

Références

- (1) Le Meins *et al.*, *Journal of Solid State Chemistry* **1999**, 148 (2), 260-277.
- (2) Tsirlin *et al.*, *Phys. Rev. B* **2011**, 84, 014429-1-16.
- (3) Park *et al.*, *Advanced Functional Materials* **2014**, 24 (29), 4603-4614.
- (4) Serras *et al.*, *Chemistry of Materials* **2013**, 25 (24), 4917-4925.
- (5) Bianchini *et al.*, *Chemistry of Materials* **2014**, 26 (14), 4238-4247.
- (6) T. Broux *et al.*, *Chemistry of Materials* **2016**, 28, 7683 -7692

O4

Dynamic characterization of inter- and intra- lamellar domains of Co-based Layered Double Hydroxides upon electrochemical oxidation

Christine TAVIOT-GUÉHO^a, Pierre VIALAT^a, Fabrice LEROUX^a, Fatemeh RAZZAGHI^b,
Hubert PERROT^b, Sophie PEULON^c, Christine MOUSTY^a

^a Université Clermont Auvergne, Université Blaise Pascal, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, ICCF UMR CNRS 6296, BP 10448, F-63000 Clermont-Ferrand, France.

^b Sorbonne Universités, UPMC Univ. Paris 06, CNRS, Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques, 4 place Jussieu, F-75005, Paris, France.

^c CNRS UMR 8587, Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement, Université Evry, Bd François Mitterrand, F-91025 EVRY Cedex, France.

This work investigated *in-situ* changes in the structure of the layered double hydroxides (LDH) during electrochemical processes as well followed the ion motion related to the charge balancing process. Electrogravimetric measurements, using an electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM), allowed to monitor simultaneously changes in current and in microbalance frequency when electroactive films of Co₂Al-NO₃ LDH were subjected to voltammetry potential cycling in alkaline solutions (0.1 M COH, C = Li⁺, Na⁺ and K⁺). EQCM results showed a strong dependence of the electrochemical process on the nature of electrolyte cations. *Operando* X-ray diffraction measurements, carried out during potential cycling of Co₂Al-NO₃ films in KOH electrolyte, showed concomitant changes occurring within the interlayer space, *i.e.* the diffusion of OH⁻ species leading first to an interstratified structure with alternate interlayer spaces occupied either by NO₃⁻ or OH⁻ anions, and subsequently by OH⁻ only. Total X-ray scattering experiments recorded *ex situ* on Co₂Al-NO₃ after successively oxidation and reduction revealed the presence of a high level of structural disorders even for the pristine material. A quantitative analysis of the local distribution of the cations by the analysis of the Pair Distribution Functions (PDF) highlighted the presence of different Co sites with distinct modification of Co-OH distances in the first coordination shells after oxidation/reduction (Figure 1).

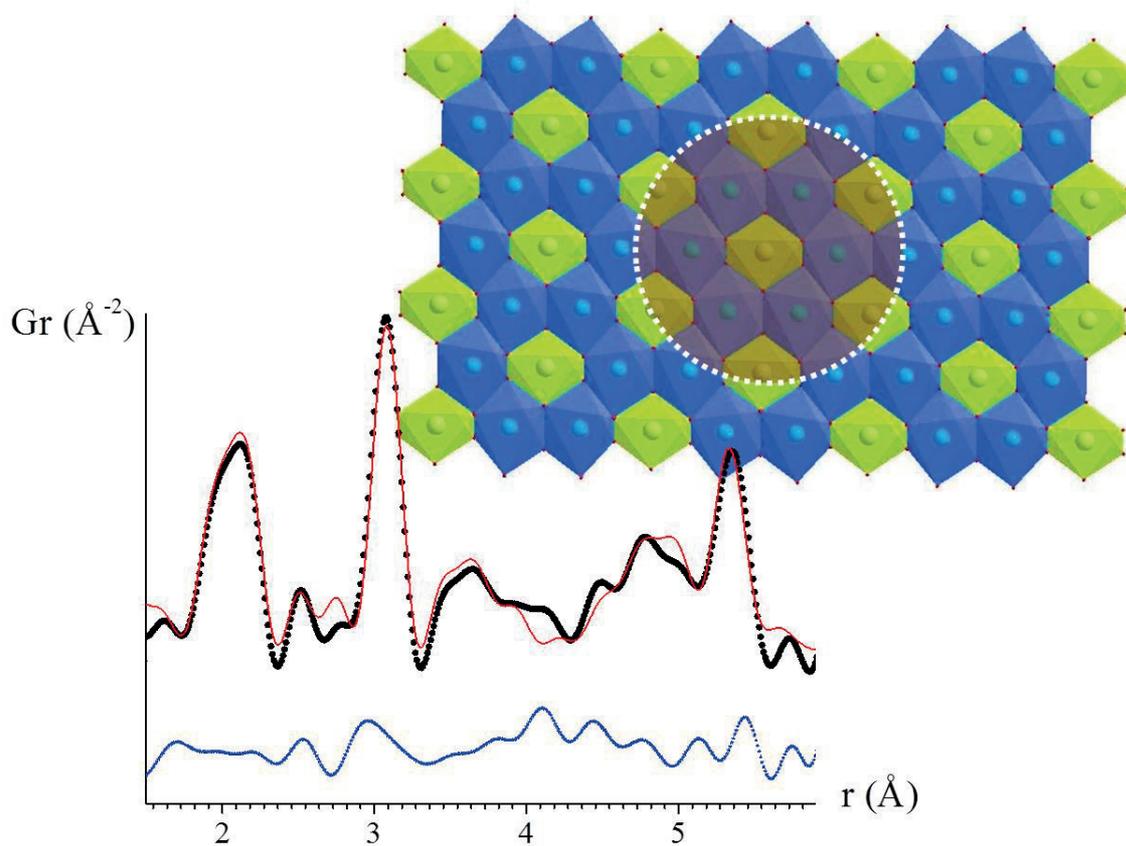


Figure 1: PDF refinement results for $\text{Co}_2\text{Al-NO}_3$ in the range is $1.7 < r < 6 \text{ \AA}$ showing the formation of ordered clusters in $\text{Co}_2\text{Al}(\text{OH})_6$ LDH layer. The black stars represent the experimental data and the red solid line corresponds to the calculated PDF; the difference curve is shown below in grey.

Références

(1) C. Taviot-Guého, P. Vialat, F. Leroux, F. Razzaghi, H. Perrot, O. Sel, N. Daugaard Jensen, U. Gro Nielsen, S. Peulon, E. Elkaim, C. Mousty. *Chem. Mater.* **2016**, 28, 7793

O5

Electrodes de supercondensateurs à base de Mn et Co préparées par exfoliation / réempilement de matériaux lamellaires

Céline Tang^{a,b,c}, Domitille Giaume^{b,c}, Philippe Barboux^{b,c} et Liliane Guerlou-Demourgues^{a,c}

^a ICMCB, 87 avenue du Dr Albert Schweitzer, 33600 Pessac, France

^b IRCP, 13 rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France

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

La forte progression démographique mondiale induit une demande d'énergie toujours en hausse. Ceci se traduit par un fort développement de nouvelles énergies renouvelables qui nécessitent, de par leur nature intermittente, des dispositifs de stockage de l'énergie pouvant être chimiques, mécaniques, thermiques... Parmi eux les supercondensateurs permettent un stockage électrostatique de charges (supercondensateurs à base de carbones activés¹), mais certains systèmes, dits pseudocapacitifs,^{2,3} font en outre intervenir des réactions redox rapides de surface. Ce mode de stockage permet d'accéder à de plus hautes densités d'énergie, au détriment d'une puissance plus faible. Les oxydes de manganèse⁴ sont d'excellents matériaux pseudocapacitifs mais assez peu conducteurs électroniques. Notre objectif est d'améliorer cette conductivité en les associant avec des oxydes de cobalt conducteurs⁵. Diverses stratégies de synthèse sont reportées dans la littérature, permettant d'obtenir par exemple des oxydes binaires⁷, des structures cœur-coquille ou des hydroxydes doubles lamellaires Co-Mn par électrodéposition⁸... Nous proposons une approche « architecturale » de synthèse de matériaux. En partant d'oxydes de Mn et de Co lamellaires, nous les exfolions pour obtenir des nanofeuillets⁹ de nature différente. La synthèse se décompose en 3 étapes :

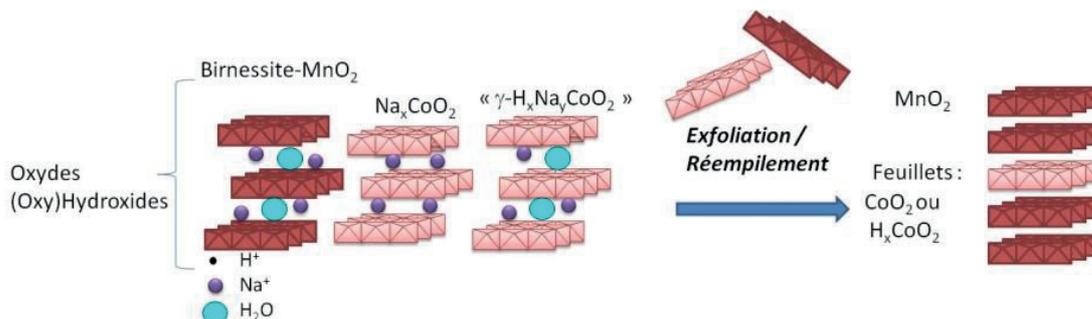


Figure 1 : Stratégie de synthèse de nanomatériaux par exfoliation-réempilement de matériaux lamellaires

- En premier lieu, la synthèse des matériaux lamellaires initiaux est réalisée à basse température dans des conditions de chimie douce
 - L'oxyde de manganèse lamellaire (la birnessite) a été choisi pour ses propriétés pseudocapacitives extrêmement intéressantes, permettant d'accéder à de bonnes densités d'énergie. De plus, celui-ci est prometteur car abondant, peu coûteux et peu toxique.
 - l'oxyhydroxyde de cobalt lamellaire possède quant à lui d'excellentes propriétés de conductivité électronique, susceptible ainsi de favoriser une forte densité de puissance.

- Dans un second temps, intervient une étape d'exfoliation : un agent exfoliant (TBAOH) s'intercale entre les lamelles et va atténuer les forces d'interaction électrostatique entre les lamelles. A la suite de divers cycles d'ultrasonication et de centrifugation, une suspension colloïdale stable est obtenue.
- Enfin, un réassemblage des lamelles est réalisé grâce à une étude précise de la charge des lamelles. Pour cela, il est nécessaire de mesurer le potentiel zéta des particules. Celui-ci correspond à la charge de surface des particules en suspension. En connaissant le pH pour lequel le potentiel zéta s'annule, il est possible de jouer sur celui-ci afin d'obtenir des nouveaux matériaux réempilés combinant les propriétés des matériaux initiaux.

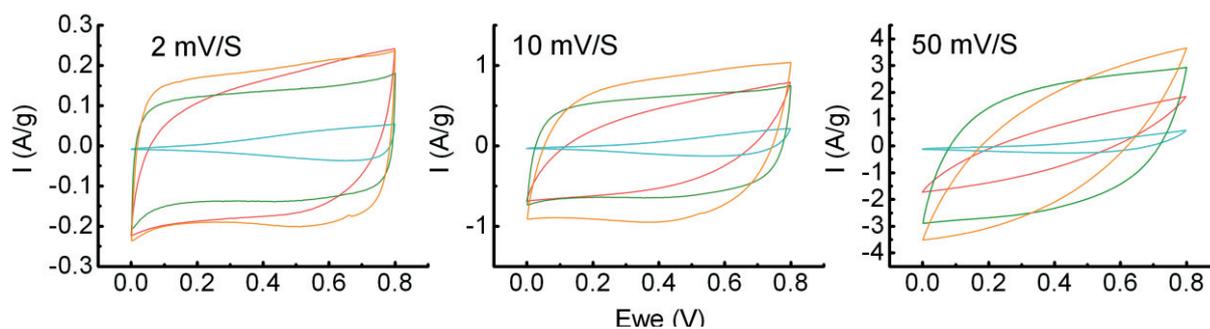


Figure 2 : Courbes de voltamétrie cyclique de matériaux lamellaires de l'oxyhydroxyde de cobalt (bleu), oxyde de manganese (rouge), mixtes 50wt% Mn - 50wt% Co (vert) et 75wt%

Les propriétés électrochimiques obtenues pour ces nanocomposites s'avèrent meilleures que celles des matériaux initiaux (**Figure**) tant en densité d'énergie qu'en puissance. Cette stratégie originale est prometteuse et ouvre la voie à des réempilements de différente nature, notamment à base d'(oxy)hydroxydes de nickel et de graphène.

Références

- (1) Miller, J. R.; Simon, P. *Science* **2008**, *321* (5889), 651–652.
- (2) Conway, B. E.; Gileadi, E. *Trans. Faraday Soc.* **1962**, *58* (0), 2493–2509.
- (3) Augustyn, V.; Simon, P.; Dunn, B. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (5), 1597–1614.
- (4) Brousse, T.; Toupin, M.; Dugas, R.; Athouël, L.; Crosnier, O.; Bélanger, D. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153* (12), A2171–A2180.
- (5) Godillot, G. Electrodes pour supercondensateurs à base d'oxydes de cobalt conducteurs, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2012.
- (6) Hui, K. N.; San Hui, K.; Tang, Z.; Jadhav, V. V.; Xia, Q. X. *J. Power Sources* **2016**, *330*, 195–203.
- (7) Zhang, G.; Ding, F.; Sang, L.; Wang, G.; Feng, M.; Ma, Z.; Shao, G. *J. Solid State Electrochem.* **2016**, 1–8.
- (8) Jagadale, A. D.; Guan, G.; Li, X.; Du, X.; Ma, X.; Hao, X.; Abudula, A. *J. Power Sources* **2016**, *306*, 526–534.
- (9) Ma, R.; Sasaki, T. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48* (1), 136–143.

O6

Synthèse et fonctionnalisation d'hydroxydes simples lamellaires par des molécules possédant une fonction de greffage acide phosphonique

Quentin Evrard^a, Paul-Alain Jaffrès^b, Mélissa Roger^b, Alain Pautrat^c, Jean-Michel Rueff^c,
Guillaume Rogez^a

^a Institut de Physique et Chimie de Strasbourg, Université de Strasbourg et CNRS, UMR 7504

^a 23 rue du Loess, BP43, 67034 Strasbourg cedex, France

^b Laboratoire de Chimie Électrochimie Moléculaires et Chimie Analytique, UMR 6521

^b 6 avenue Victor Le Gorgeu, 29238 Brest cedex 3, France

^c Laboratoire de Cristallographie et Science des Matériaux, UMR CNRS 6508

^c 6 Boulevard Maréchal Juin, 14050 Caen cedex 4, France

Depuis la découverte des propriétés exceptionnelles des dérivés de graphène, une attention croissante à la conception de nouveaux systèmes multifonctionnels basés sur des nano-feuillets a été observée. L'approche des matériaux hybrides organiques-inorganiques est idéale pour apporter une multifonctionnalité au sein un seul et unique matériau. Les hydroxydes simples lamellaires sont de formule générale $M^{II}_2(OH)_3(X) \cdot mH_2O$ ($M = Co, Cu, Ni \dots$ et $X = \text{nitrate, acétate} \dots$). En effet, ces matériaux sont très connus pour leurs capacités d'échange anionique sur un fonctionnement similaire aux hydroxydes dits « double lamellaires » qui possèdent eux des feuillets chargés. Les hydroxydes simples lamellaire sont des matériaux de choix pour l'insertion greffage de molécules organiques très diverses et ont été étudiés à de multiples reprises par le passé.¹⁻²

Dans cette communication sera présentée l'avancée de mes travaux de fonctionnalisation de ces hydroxydes par des molécules possédant une fonction de greffage acide phosphonique qui n'a été explorée que rarement dans les HSL à notre connaissance. Les molécules insérées sont des acides de type fluorène-phosphoniques, benzène-phosphoniques ou bien encore des acides thiophènes-phosphoniques, Elles peuvent posséder une ou deux fonctions de greffage ainsi que des fonctions supplémentaires afin de faire varier la polarisation ou la fonctionnalité additionnelle recherchée (figure 1).

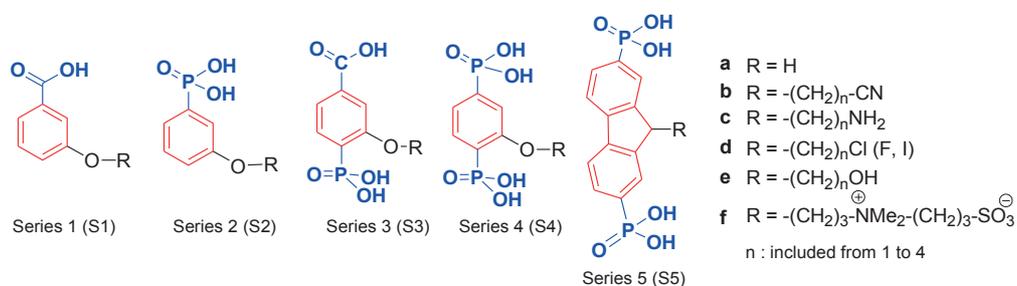


Figure 1 : Exemple de molécules servant à fonctionnaliser les hydroxydes simples lamellaires.

Seront discutés lors de cette présentation les moyens de synthétiser ces matériaux hybrides, notamment via une technique de préintercalation développée au laboratoire³ ainsi que les résultats obtenus au niveau de la caractérisation de ces matériaux via cette méthode de synthèse (figure 2).

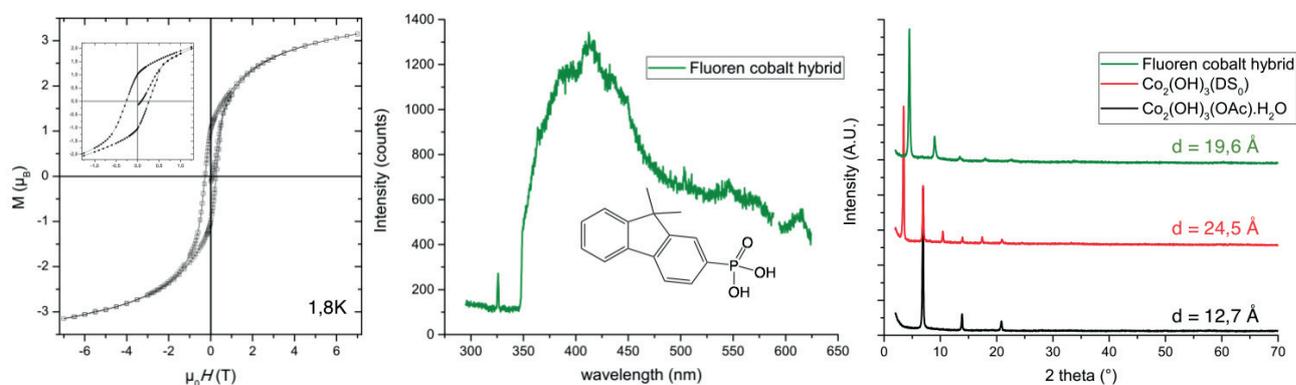


Figure 2 : Courbe d'aimantation, spectre de photoluminescence et diffractogrammes de XRPD de l'hybride obtenu par la fonctionnalisation de l'hydroxyde de cobalt avec l'acide dimethyl-fluorène phosphonique.

Les propriétés de luminescence, de magnétisme et le comportement diélectrique de certains des matériaux hybrides ainsi obtenus seront également abordés lors de cette présentation.

Références

- (1) G. Rogez ; C. Massobrio ; P. Rabu ; M. Drillon, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 1031.
- (2) R. Bourzami; S. Eyele-Mezui; E. Delahaye; M. Drillon; P. Rabu; N. Parizel; S. Choua; P. Turek ; G. Rogez *Inorg. Chem.* 53 (2014) 1184.
- (3) E. Delahaye, S. Eyele-Mezui, J.-F. Bardeau, C. Leuvrey, L. Mager, P. Rabu, G. Rogez, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 6106.

Réactivité de la birnessite vis-à-vis de l'ion ammonium

R. Coustel,^a H. Boumaiza,^{a,b,c} G. Kervern,^d C. Despas,^a G. Medjahdi,^e L. Bergaoui,^{b,c} C. Ruby

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

^b Département de Génie Biologique et Chimique, Institut National des Sciences Appliquées et de Technologies (INSAT), Université de Carthage, Tunis, Tunisie

^c Laboratoire de Chimie des Matériaux et Catalyse, Faculté des Sciences de Tunis, Université El Manar, Tunisia

^d Laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations (CRM2), UMR 7036 CNRS/Université de Lorraine

^e Institut Jean Lamour (IJL), UMR 7198 CNRS/Université de Lorraine

Les différents mécanismes présidant au cycle de l'azote restent sujets à controverse (1). En sus des voies biochimiques (nitrification-dénitrification, Anammox) conduisant à la formation de N_2 au sein des océans, Luther et al. (2) ont notamment mis en évidence un mécanisme faisant intervenir la chimie du manganèse. Ce mécanisme suspecté de jouer un rôle important du fait de l'abondance des oxydes de manganèse dans le milieu naturel reste cependant mal compris. Cette observation est le point de départ de notre étude sur la compréhension de la réactivité de la birnessite vis-à-vis des ions ammonium, NH_4^+ .

La birnessite est un des oxydes de manganèse les plus abondants de l'environnement (sols, sédiments), il s'agit d'un oxyde lamellaire dont les feuillets (négativement chargés) constitués d'octaèdres $Mn^{III/IV}O_6$ sont séparés par des cations (Na^+ , K^+) hydratés. L'obtention de birnessite synthétique par réaction d'oxydoréduction entre les ions permanganate, MnO_4^- , et manganèse (II) en milieu alcalin a été optimisée pour obtenir une phase pure exempte d'hausmannite (Mn_3O_4) (3) (voir figure 1).

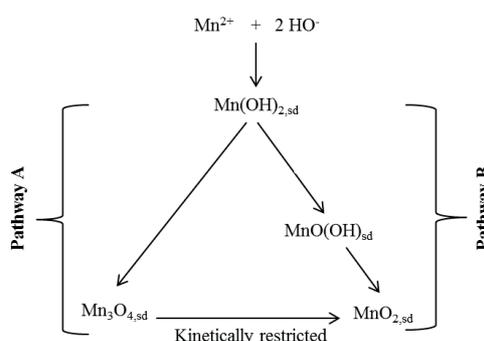


Figure 1 : Schéma des voies de formation de l'hausmannite et de la birnessite en solution alcaline (3)

Plongée dans une solution de NH_4^+ , la birnessite sodique est initialement le siège d'un échange cationique. Cependant la détection de traces de nitrate en solution, la mise en évidence dans le solide par spectroscopie de photoémission X (XPS) d'au moins deux environnements distincts de l'azote à un faible degré d'oxydation et une évolution structurale du solide (FTIR et DRX) mettent en évidence le rôle de réactions d'oxydoréduction dans le devenir de ce système.

Par ailleurs, il a été montré que la RMN du solide pouvait être mise à profit pour affiner la compréhension de la structure de la birnessite sodique (4) en dépit du caractère paramagnétique de ce matériau. Nous présenterons les premiers résultats de RMN obtenus sur le système NH_4^+ -birnessite, visant à sonder l'environnement de l'ion ammonium NH_4^+ et ses interactions avec les feuillets.

Références

- (1) J.A. Brandes, A.H. Devol, C. Deutsch *Chem. Rev.* 107 (2007) 577
- (2) G.W. Luther, B. Sundby, B.L. Lewis, P.J. Brendel, N. Silverberg *Geochim. Cosmochim. Acta* 61 (1997) 4043
- (3) H. Boumaiza, R. Coustel, G. Medjahdi, C. Ruby, L. Bergaoui *J. Solid State Chem.* 248 (2017) 18
- (4) K.A. Aldi, J. Cabana, P.J. Sideris, C.P. Grey *Am. Mine.* 97 (2017) 883

Interfaces solide-électrolyte liquide dans les électrodes de batteries : interactions ions-électrons

Jean-Claude Badot^a, Anshuman Agrawal^{a,b,c}, Loic Assaud^b,
Olivier Dubrunfaut^c, Sylvain Franger^b, Bernard Lestriez^d

^a Chimie Paris Tech, PSL Research University, CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris Paris, France

^b Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, Université de Paris-Sud, CNRS, Orsay, France

^c Group of Electrical Engineering - Paris, UMR CNRS 8507, Centrale Supélec, Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, Univ Paris-Sud, Gif-sur-Yvette, France

^d Institut des Matériaux Jean Rouxel, UMR CNRS 6502, Université de Nantes, Nantes, France

Une compréhension des propriétés de transport dans les électrodes composites est fondamentale pour améliorer les performances des batteries. Ces électrodes poreuses (Fig. 1) sont constituées d'un matériau actif semi-conducteur (A), de carbone (C) et d'un liant polymère (B).

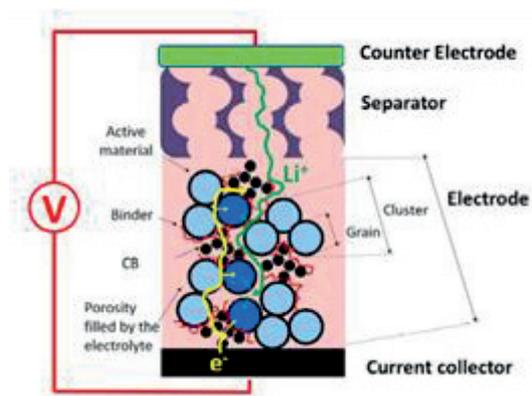


Figure 1 : Schéma d'une électrode composite. CB = noir de carbone ; binder = liant polymère.

Le carbone (noir de carbone, fibres) est percolé afin d'assurer un meilleur transfert électronique dans le matériau. La présence d'un réseau de pores facilite les transferts ioniques lorsqu'ils sont remplis d'électrolyte (E). Les électrodes composites ont des architectures constituées d'agglomérats de particules de C et de A. Cependant, la présence d'interfaces AA, CC, AC, AE et CE modifie le transfert électronique et la diffusion ionique.

La mesure simultanée de ces transferts de charges est réalisée par la spectroscopie diélectrique in et ex situ (de 40 Hz à 10 GHz) qui tient à la fois compte des contraintes imposées par la nature des échantillons et des mobilités des espèces mobiles (ions et électrons). En effet, la tortuosité du réseau poreux entraîne une limitation de la diffusion ionique dans l'électrode. Le transfert électronique dans le matériau actif (1) et le carbone est perturbé par la présence de l'électrolyte à cause des interactions ion-électron, interaction dipôle-électron aux interfaces.

Références

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

O9

Analyse acoustique pour l'étude des phénomènes d'insertion au sein des matériaux de batteries

Vincent Maignon^a, Florence Degret^a, Nicolas Guillet^b, et Pierre-Xavier Thivel^a

^a Univ. Grenoble Alpes, CNRS, LEPMI, F-38000 Grenoble, France

^b Univ. Grenoble Alpes, INES, F-73375 Le Bourget du Lac, France
CEA, Liten, F-38054 Grenoble, France

Les réactions électrochimiques qui se produisent au sein de systèmes tels que les batteries conduisent généralement à d'importantes modifications structurales, notamment des gonflements aux électrodes. C'est le cas pour de nombreuses de batteries utilisant des électrodes à base de composés d'insertion, telles que les batteries Li-ion ou Na-ion.

La technique de caractérisation d'émission acoustique ultrasonore permet de détecter les ondes élastiques transitoires émises par le relâchement de contrainte mécanique au sein des matériaux. Cette technique de contrôle non destructif (CND) permet d'obtenir des informations indépendamment des paramètres physiques usuellement utilisés pour l'étude des batteries (tension, courant, température), rendant ainsi son utilisation complémentaire aux techniques d'analyse électrochimiques. Il est ainsi possible de relier l'émission des signaux acoustiques aux évènements primordiaux de la vie d'une batterie, notamment la formation, avec la première lithiation du matériau d'électrode négative et la formation de la couche de passivation (SEI) [1].

La technique acousto-ultrasonore dite « active » consiste à émettre une onde ultrasonore de caractéristiques connues et d'étudier sa propagation au travers de la batterie. Elle nécessite l'utilisation d'un capteur piézoélectrique générant le signal incident et d'un capteur piézoélectrique détectant le signal transmis au travers de la batterie. Les variations des caractéristiques physiques principales de cette onde (amplitude, durée, fréquence, énergie, décalage temporel par rapport au signal émis) sont attribuées à des variations physiques des matériaux et interfaces traversées par l'onde acoustique et peuvent être relié à différents indicateurs d'état tels que le SoC par exemple [2].

Le dispositif expérimental de la technique acousto-ultrasonore est détaillé figure 1.

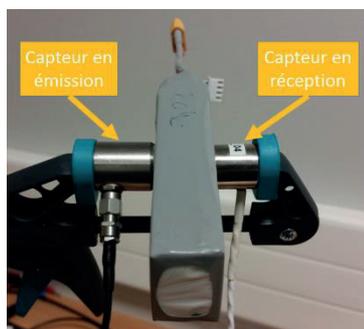


Figure 1: Dispositif expérimental composé de deux capteurs en contact avec la batterie

L'analyse des résultats est basée sur l'étude des variations observées sur le signal reçu. Grâce à la méthodologie développée par [3], chaque signal est positionné dans un espace de faible dimension puis associé à une couleur pour une meilleure visualisation. Plus les couleurs sont proches plus les signaux se ressemblent.

Nous pouvons ainsi représenter d'infimes variations des propriétés physiques au sein des matériaux de batteries au cours du fonctionnement. La figure 2 présente l'évolution de la tension de la batterie en fonction du temps au cours de plusieurs cycles charge/décharge à

différents régimes de charge (2C, C, C/2, C/4, C/10), avec chaque sondage acoustique ultrasonore représenté par un point coloré suivant les caractéristiques propres du signal reçu.

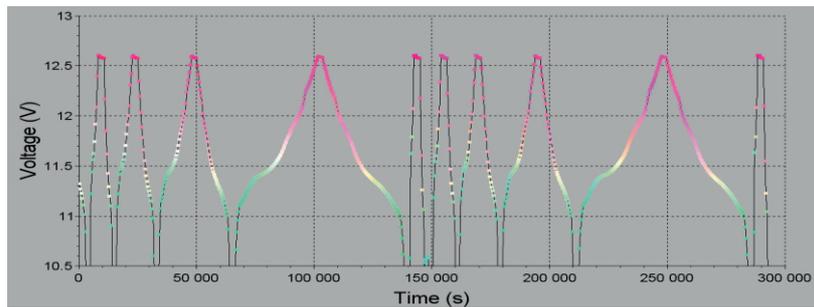


Figure 2 : évolution de la tension d'une batterie LiPo (3S, 2200 mAh) en fonction du temps au cours de cycles successifs charge-décharge à 25 °C.

La coloration déterminée à partir des particularités physiques de chaque signal reçu s'avère être fortement corrélée avec la variation de l'état de charge de la batterie et ce, quel que soit le régime de charge et de décharge appliqué. Il est donc possible d'estimer la valeur de SoC à partir des particularités physiques du signal reçu, indépendamment de toute connaissance des informations électrochimiques (U, I). Les variations de forme des salves sont expliquées par les changements de densité des matériaux d'électrode au cours de l'insertion et la désinsertion des ions lithium. Certains paramètres, tels que l'amplitude ou la force du signal reçu, sont identifiés comme prépondérants pour l'estimation du SoC. La figure 3 permet de bien apprécier la cohérence entre l'évolution de la puissance du signal acoustique en fonction de l'état de charge de la batterie.

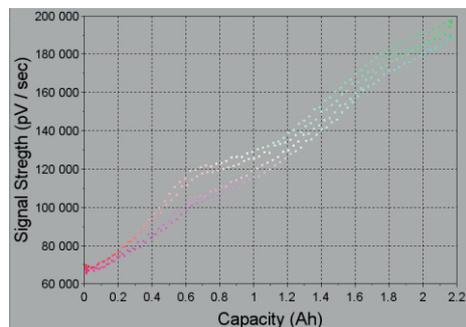


Figure 3 : évolution de la force du signal en fonction de la capacité au cours de 2 cycles de charge-décharge de la batterie LiPo (3S, 2200 mAh) à régime C/2 et à 25 °C.

Cette technique a été appliquée avec succès à de nombreuses batteries de différents types et de différentes chimies. Nous pouvons en conclure que les techniques d'émission acoustique et d'émission acousto-ultrasonore présentent un réel intérêt pour l'étude, l'utilisation et la surveillance des batteries. Nos travaux montrent qu'un traitement approprié permet de disposer d'un indicateur de SoC fiable, indépendamment des indicateurs électrochimiques standards.

Références

- (1) N. Kircheva, S. Genies, D. Brun-Buisson, P.-X. Thivel, Study of Solid Electrolyte Interface Formation and Lithium Intercalation in Li-Ion Batteries by Acoustic Emission, *J. of The Electrochem. Soc.*, 159 (1) A18-A25 (2012)
- (2) L. Gold, T. Bach, W. Virsik, A. Schmitt, J. Müller, T.E.M. Staab, G. SEXTL, Probing lithium-ion batteries' state-of-charge using ultrasonic transmission – Concept and laboratory testing, *J. Power Sources*. 343 (2017) 536–544. doi:10.1016/j.jpowsour.2017.01.090.
- (3) S. Lespinats, B. Fertil, P. Villemain, J. Hérault, RankVisu: Mapping from the neighborhood network, *Neurocomputing*. 72 (2009) 2964–2978. doi:10.1016/j.neucom.2009.04.008.

Electrode positive enduite en voie aqueuse

Elise Gutel^a, Sophie Chazelle^a, Arianna Moretti^b, Iraxte de Meatza^c, Willy Porcher^a

^a CEA Grenoble – Liten

^a 17 Avenue des Martyrs, 38054 Grenoble cedex 9

^b Karlsruhe Institute of Technology (KIT)

^b PO Box 3640, Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

^c IK4-CIDETEC

^c Parque Tecnológico de San Sebastián, Paseo Miramón 196, Donostia-San Sebastián, Spain

La majorité des électrodes positives pour batterie Li-ion sont formulées avec un liant fluoré du fait de son excellente stabilité chimique et électrochimique (jusqu'à 5V vs Li⁺/Li). Néanmoins ce liant nécessite l'emploi d'un solvant toxique pour être solubilisé, la N-méthyl-2-pyrrolidone, afin d'obtenir une encre d'électrode où ses composants sont dispersés. Cette encre est ensuite enduite, c'est-à-dire déposée sous forme de bande à une épaisseur contrôlée et séchée pour former l'électrode. La réglementation impose aux usines de production européennes de s'équiper d'un système de récupération du solvant lors de cette phase de séchage. Ainsi, le coût associé à l'emploi de ce solvant est bien supérieur au simple coût de son approvisionnement et il représente au niveau de la cellule Li-ion environ 10% du prix. En fin de vie, la combustion de ce liant engendre en plus la génération de composés organiques volatiles.

Le projet européen H2020 SPICY (Silicon and Polyanionic chemistries and architectures of Li-ion for high energy battery) vise à augmenter la densité d'énergie des cellules Li-ion, notamment par le développement de matériau amélioré comme le LiMn_xFe_{1-x}PO₄ en remplacement du LiFePO₄ à l'électrode positive ou par la substitution du graphite par du silicium à l'électrode négative. SPICY a aussi pour objectif de diminuer le coût des cellules, via par exemple le passage à la voie aqueuse pour l'enduction des électrodes positives.

L'électrode négative est généralement enduite en voie aqueuse. Le mélange de liant employé alors est de la carboxyméthyle cellulose de sodium (Na-CMC) qui va donner à l'encre d'électrode des propriétés adaptées au procédé d'enduction et un latex de styrène et de butadiène (SBR) qui va améliorer les propriétés mécaniques de l'électrode. Par contre, ce mélange de liant n'est stable que jusqu'à un potentiel de 4,3V.

De nouveaux liants ont récemment été développés et montrent qu'il serait désormais possible d'enduire la plupart des électrodes positives sans compromis sur les performances. La mise en œuvre de ces liants sera présentée en même temps que leurs performances électrochimiques. Une partie sera spécifiquement dédiée au séchage de ces électrodes incorporant ces nouveaux liants. Bien que montrant plus d'affinité avec l'eau, leur stabilité thermique plus élevée permet d'atteindre des quantités d'eau résiduelle plus faible dans l'électrode par rapport à la voie conventionnelle.

Surface fluorination for active electrode protection technology

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

^a Institut Charles Gehardt (ICGM) – CNRS : UMR5253 – Equipe AIME Université de Montpellier, place Eugène Bataillon, 34095 cedex 5, France.

^b Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF) UMR CNRS 6296, Université Clermont Auvergne, Chimie 5, 24, avenue Blaise Pascal, 63178 Aubière cedex, France.

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

In all domains, materials need protection: protection against corrosion, weathering, or scratches. Our objective is to provide protection to metal oxides in the field of energy storage. Used as electrode, metal oxides are extremely sensitive to their chemical environment.^{1, 2} For instance, in Li-ion batteries (LiBs) metal oxides (MO), the active material, is slowly covered by carbonates species originating from the reduction of the electrolyte. This passivation, in addition to other inherent restrictions in batteries, lead to an irreversible capacity loss and ionic and electronic conductivities fading. We propose an innovative concept to protect metal oxides materials: the surface fluorination. **In Li-ion batteries, the surface fluorination will limit capacity fading by preventing the unwanted lithium consumption.**

Titanium oxides are attractive anode materials owing to their versatile redox chemistry, relative abundance, and nontoxic nature, and, worth mentioning, they are industrially produced on a large scale, up to 5 million metric tons worldwide in 2010³ for several applications. In theory, they are able to deliver a capacity of 335.6 mA h g⁻¹ when one lithium ion is considered. With an average potential of 1.8 V vs Li⁺/Li, titanium oxides should not have been suffering from electrolyte degradation. Indeed, most of the electrolyte's degradation are usually observed below 1.0 V vs Li⁺/Li. Still, the electrolyte degradation occurs on the first charge/discharge cycle, and seems to keep going with cycling.

Hence, surface fluorination is expected to provide good enhancement by reducing surface reactivity of the electrode material. The main objective is to study the influence of the surface fluorination (through molecular or atomic fluorine) on the electrochemical behavior of TiO₂ electrodes under operating conditions.

Titanium oxyfluoride TiOF₂, *i.e.* bulk fluorination product of anatase TiO₂ by molecular fluorine F₂, has already been studied as an electrode material in Li-ion secondary battery systems.⁴ It has shown capacity as high as 220 mA h g⁻¹ and good cyclability at high current rates at an average potential of 2.3 V vs. Li⁺/Li⁴. Thereafter, titanium oxides surfaces were fluorinated by molecular fluorine F₂ to investigate the surface modifications and their influence on TiO₂ electrochemical performances. An original fluorination process has been elaborated, easy to implement, safe and efficient. This is a one-shot gas-solid synthesis process which involves xenon difluoride XeF₂, a strong fluorinating agent, solid at room temperature with a low vapor pressure.⁵

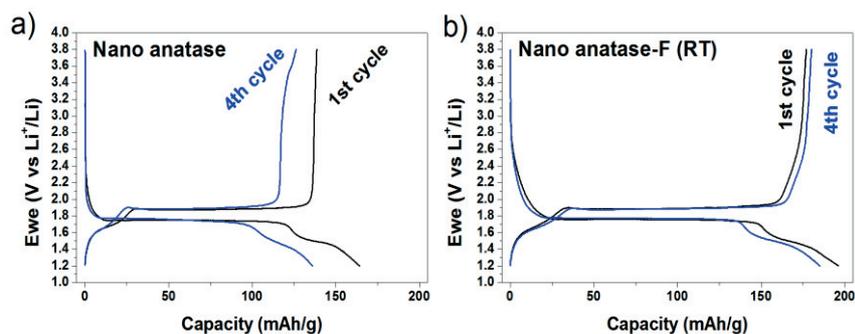


Figure 1 : Galvanostatic charge-discharge curves for TiO_2/Li (a) and $\text{TiO}_2\text{-F}/\text{Li}$ (b) half-cells, at $C/20$ current density; electrolyte is LiPF_6 EC:PC:3DMC 1M.

The synthesis and characterization of surface fluorinated titanium dioxide materials have been carried out by molecular and atomic fluorine F_2 . First, XRD analysis showed no crystallized fluorinated phase formed after F_2 treatment regardless the concentration of fluorinating agent. In addition, quantitative analysis of the fluorine was performed by ^{19}F NMR and DMFIT, fluorine has been detected and quantified at 0.3 wt.%. The influence of surface fluorination on electrochemical properties has been investigated by galvanostatic measurements, using solvent-free PTFE formulation for electrode mixture. As shown in Figure 1, the fluorination allows enhancing the capacity and cyclability, and reducing the electrode polarization. The influence of surface fluorination has been studied by EIS and XPS. High resolution spectra by X-ray photoelectron spectrometry provide us information about surface carbon and fluorine environments. First results show a new surface reactivity for fluorinated materials and a thinner SEI.

Références

- (1) S. K. Martha, E. Markevich, V. Burgel, G. Salitra, E. Zinigrad, B. Markovsky, H. Sclar, Z. Pramovich, O. Heik, D. Aurbach, I. Exnar, H. Buqa, T. Drezen, G. Semrau, M. Schmidt, D. Kovacheva and N. Saliyski, *J. Power Sources*, 2009, **189**, 288-296.
- (2) Y. B. He, B. Li, M. Liu, C. Zhang, W. Lv, C. Yang, J. Li, H. Du, B. Zhang, Q. H. Yang, J. K. Kim and F. Kang, *Sci. Rep.*, 2012, **2**, 913.
- (3) TDMA, Cefic – The European Chemical Industry Council, 2010.
- (4) N. Louvain, Z. Karkar, M. El-Ghozzi, P. Bonnet, K. Guerin and P. Willmann, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 15308-15315.
- (5) J. G. Malm, H. Selig, J. Jortner, S. A. Rice, *Chemistry of Xenon*. *Chem. Rev.* 1965, **65** (2), 199-236.

Fonctionnalisation d'oxydes lamellaires assistée par micro-onde : insertion, greffage et synthèse *in situ*

Yanhui Wang^a, Emilie Delahaye^a, Cédric Leuvre^a, Fabrice Leroux^b, Pierre Rabu^a,
Guillaume Rogez^a

^a Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, UMR 7504 CNRS-Unistra, 23 rue du Loess, BP 43, 67034 Strasbourg cedex 2, France

^b Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, Equipe Matériaux Inorganiques, CNRS UMR 6296, UFR Sciences et Technologies, 24 avenue des Landais, BP 80026, 63171 Aubière cedex, France

Parmi les composés lamellaires, les oxydes lamellaires à structure pérovskite restent un sujet de prédilection en chimie du solide et en science des matériaux. Ces composés peuvent être divisés en trois familles : Dion-Jacobson, Ruddlesden-Popper et Aurivillius.^[1] En plus de leurs caractéristiques structurales, les pérovskites lamellaires peuvent présenter des propriétés physiques particulièrement intéressantes : diélectriques, optiques, photovoltaïques ou magnétiques.^[1] Nous sommes particulièrement intéressés par les phases d'Aurivillius, connues pour leur caractère ferroélectrique.^[2-4] La littérature rapporte la fonctionnalisation de telles phases pérovskites lamellaires, mais le mode opératoire utilisé est extrêmement long (plus d'une semaine de réaction), et les molécules insérées jusque-là sont extrêmement simples (amines ou alcools aliphatiques uniquement).

Nous avons donc développé de nouveaux outils pour la fonctionnalisation d'une phase Aurivillius $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$ (BST), basé sur le chauffage micro-ondes, ce qui permet de protoner ($\text{H}_2\text{Bi}_{0.1}\text{Sr}_{0.85}\text{Ta}_2\text{O}_7$ (HST)) et fonctionnaliser la phase de BST en environ 5 heures de réaction. Nous avons ainsi réussi à obtenir des composés fonctionnalisés par des *n*-alkylamines ou des α,ω -alkyldiamines identiques à ceux décrits dans la littérature,^[5,6] mais de manière beaucoup plus rapide (5 heures contre une dizaine de jours) (Figure 1). Cette stratégie nous a permis d'insérer des amines beaucoup plus complexes, telles que des polyamines, la cyclohexylamine, ou des amines portant des groupes aromatiques.^[7]

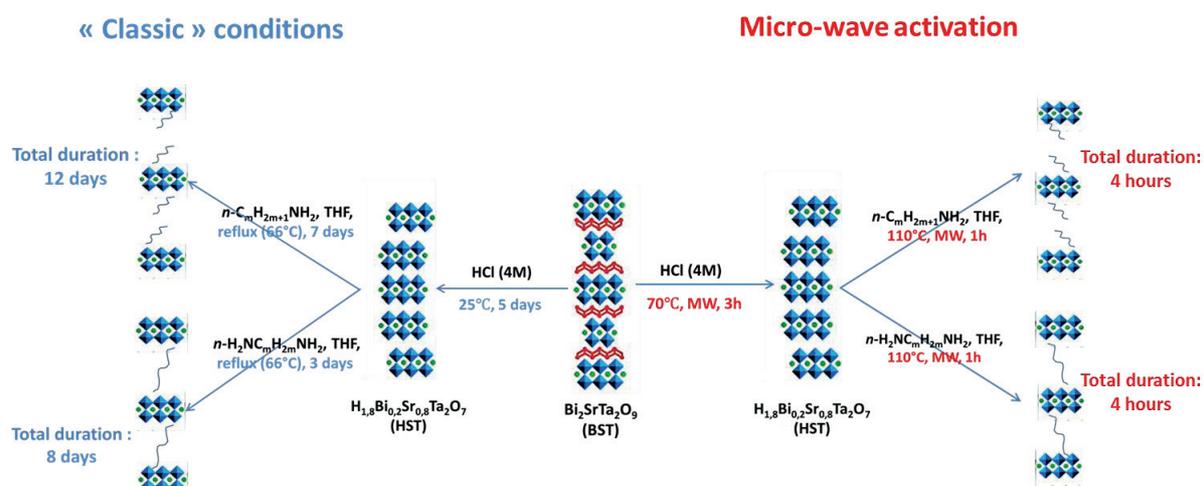


Figure 1 : Comparaison de la fonctionnalisation de la phase d'Aurivillius $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$ par des amines aliphatiques : conditions classiques (gauche) et conditions micro-ondes (droite).

Cette approche a pu être étendue au greffage de divers alcools dans HST, toujours en utilisant des réactions assistées par micro-ondes. Outre des mono-alcools aliphatiques linéaires, le greffage de HST par des diols aliphatiques et des alcools encombrés a également été réalisé. Nous avons ainsi pu mettre en évidence le pontage de α,ω -alkyldiols dans l'espace interlamellaire. Enfin, la réactivité comparée des fonctions amines et alcools vis-à-vis de l'insertion dans HST a été étudiée, soit entre deux molécules différentes, soit dans une seule molécule (5-amino-1-pentanol).^[8]

Enfin je présenterai l'utilisation d'une réaction, *in situ*, pour ne plus être limité par les réactions d'insertion/greffage. La réaction qui a été choisie est la cyclo-addition 1,3-dipolaire catalysée (ou réaction "click"), assistée par micro-onde (Figure 2).^[9]

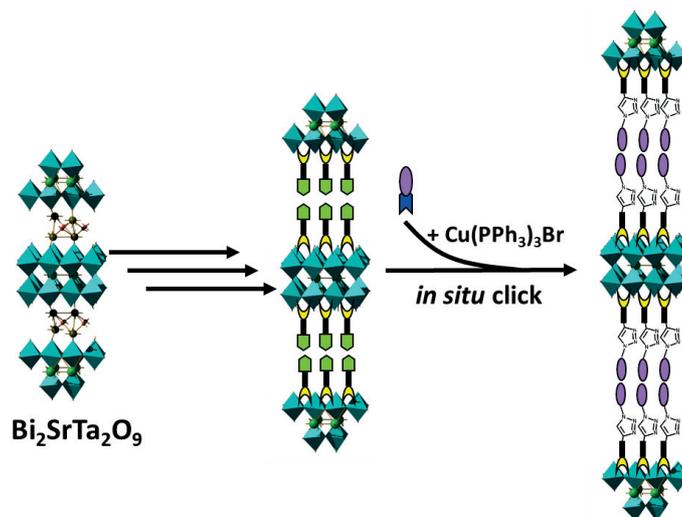


Figure 2 : Schéma de la fonctionnalisation de la phase d'Aurivillius $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$ par modification post-synthèse *in situ* activée par micro-ondes.

Références

- (1) R. E. Schaak, D. Afzal, J. A. Schottenfeld, T. E. Mallouk, *Chem. Mater.* 14 (2002) 442.
- (2) E. C. Subbarao, *J. Phys. Chem. Solids* 23 (1962) 665.
- (3) A. Kingon, *Nature* 401 (1999), 658.
- (4) N. C. Bristowe, J. Varignon, D. Fontaine, E. Bousquet, P. Ghosez, *Nat. Commun.* 6 (2015) 6677.
- (5) Y. Tsunoda, W. Sugimoto, Y. Sugahara, *Chem. Mater.* 15 (2003) 632.
- (6) S. Tahara, T. Yamashita, G. Kajiwara, Y. Sugahara, *Chem. Lett.* 35 (2006) 1292.
- (7) Y. Wang, E. Delahaye, C. Leuvrey, F. Leroux, P. Rabu, G. Rogez, *Inorg. Chem.* 55 (2016) 4039.
- (8) Y. Wang, Hybridation of Layered Oxides : From Insertion to *in Situ* Synthesis, Thèse de l'Université de Strasbourg (2016).
- (9) Y. Wang, E. Delahaye, C. Leuvrey, F. Leroux, P. Rabu, G. Rogez, *Inorg. Chem.* 55 (2016) 9790.

O13

Modélisation des propriétés vibrationnelles d'Hydroxydes Doubles Lamellaires

Erwan Andre^a, Jean Fabel^a, Arnaud Di Bitetto^a, Pierrick Durand^b et Cedric Carteret^a

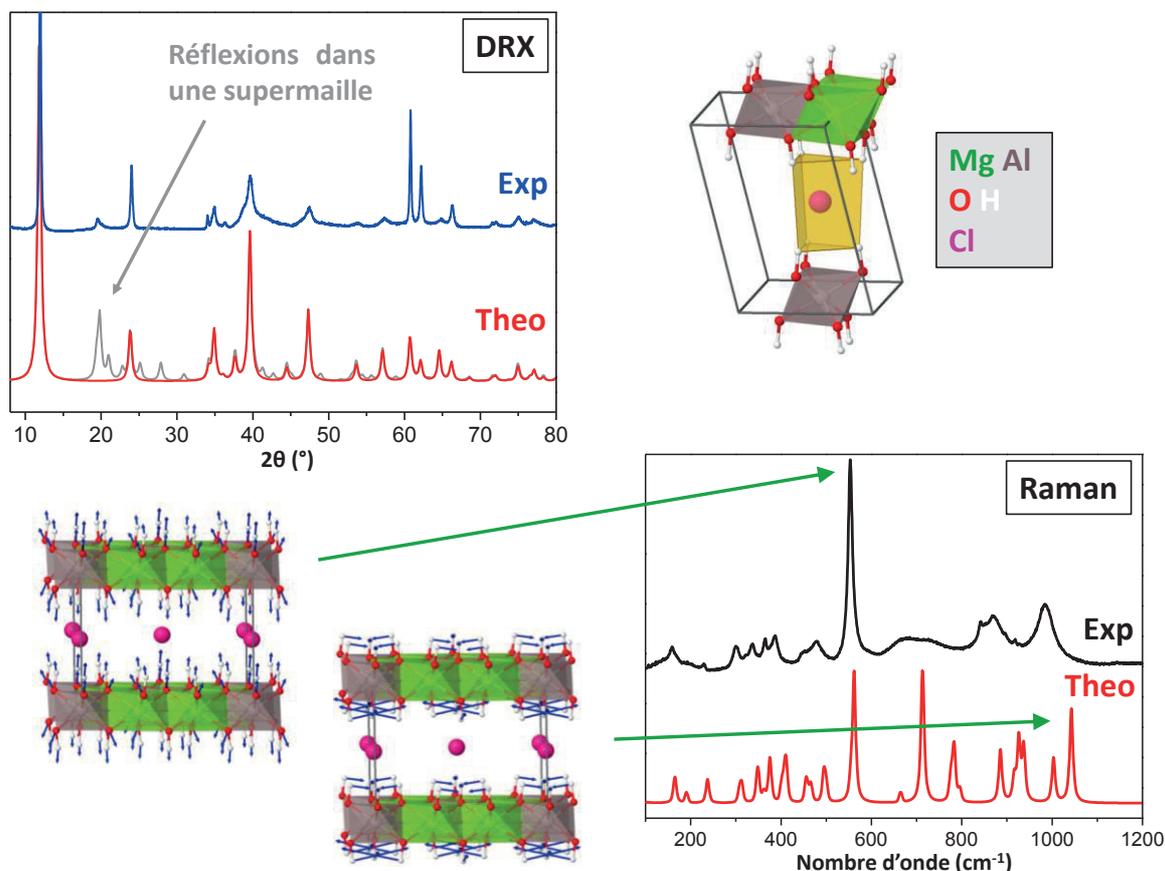
^a Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (LCPME), UMR 7564 CNRS – Université de Lorraine.

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

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

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

Les propriétés d'intercalation des Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) leur permettent de piéger ou d'échanger une grande diversité d'espèces anioniques (organiques ou inorganiques). Ces propriétés d'échange sont gouvernées à la fois par les interactions électrostatiques des anions avec les feuillets d'hydroxydes, mais également par un réseau d'interactions hydrophiles/hydrophobes entre les anions, les feuillets et l'eau intercalée. Si la méthode de choix pour caractériser les modifications structurales de ces composés reste la diffraction des rayons X, les spectroscopies vibrationnelles (Infrarouge et Raman) apportent des informations à l'échelle moléculaire et permettent de sonder les interactions entre les différents constituants. Or l'interprétation des données expérimentales, et en particulier des spectres vibrationnels, bénéficie grandement de l'apport des méthodes de simulation quantiques.



Comparaison théorie-expérience pour l'HDL $[Mg_{0.66}Al_{0.33}(OH)_2Cl]$

Toutefois pour pouvoir simuler les propriétés des HDL, il est au préalable nécessaire de construire un modèle raisonnable. Un tel modèle doit être suffisamment simple pour être abordable en termes de puissance de calcul, mais doit également permettre de reproduire fidèlement les résultats expérimentaux. Sa construction nécessite donc un dialogue entre théorie et expérience. Dans le cas de ces travaux, les matériaux sont modélisés en DFT (Density Functional Theory) via une approche périodique au moyen du code de calcul CRYSTAL14 qui présente la particularité d'utiliser des fonctions de base atomiques. Nous montrerons, au travers de quelques exemples sur des HDL de type MgAl, en quoi une approche théorie/expérience permet de trancher des questions d'ordre anionique, de taux d'hydratation, ou encore de polytypisme.

Si la construction d'un modèle théorique des HDL n'est pas triviale, leur synthèse et la mesure expérimentale de leurs signatures vibrationnelles requièrent également une attention particulière. Notamment ces composés étant très sensibles à l'humidité, il est nécessaire de parfaitement contrôler leur état d'hydratation lors des différentes caractérisations.

La simulation de spectre vibrationnels, à partir de la structure modèle optimisée, permet une attribution des spectres expérimentaux. Plusieurs outils sont alors utilisés pour analyser ces spectres. Outre l'animation des modes, la substitution isotopique permet d'estimer la contribution des différents atomes dans chacun des modes de vibration. En utilisant ces outils, nous présenterons l'exemple de l'HDL $[Mg_{0,66}Al_{0,33}(OH)_2Cl]$. Nous réaliserons l'attribution de ses différentes bandes de vibration (Infrarouge et Raman) et montrerons comment elles peuvent être reliées à celles de la brucite $Mg(OH)_2$ par perturbations progressives de la structure de ce composé. Pour finir, en comparant les signatures vibrationnelles de l'HDL chlorurée avec celles d'HDL pour lesquels le chlorure est substitué par différents anions, il sera possible de faire quelques commentaires sur la nature des interactions entre feuillet et anion interfoliaire.

Etude des modifications structurales associées à la désintercalation de Li^+ à haut potentiel ($E > 4.3 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$) pour différents LiCoO_2 ($\text{Li}:\text{Co} \geq 1$)

Marie Duffiet^{1,2,3}, Maxime Blangero², Stéphane Levasseur³, Laurent Gautier³, Claude Delmas¹, Dany Carlier¹

¹ CNRS, Univ. Bordeaux, Bordeaux INP, ICMCB UPR 9048, F-33600 Pessac, France

² Umicore, Materials Research and Development, Cheonan-Shi, Chungnam-Do 330-200, Korea

³ Umicore Research & Development, Kasteelstraat 7, B-2250 Olen, Belgium

L'oxyde lamellaire O3- LiCoO_2 (groupe d'espace R-3m) est un des matériaux d'électrode positive les plus communément utilisés dans les batteries Li-ion commerciales. Le cyclage de ces batteries se fait généralement entre 3.0 et 4.4 V vs graphite (4.3 V vs Li^+/Li), au cours duquel $x(\text{Li}^+) = 0.62$ peuvent être désinsérés réversiblement du matériau initial, correspondant à une capacité spécifique de 174 mAh/g.

Un excès en lithium lors de la synthèse a permis de révéler l'existence de composés analogues dits surlithiés¹, notés O3- $\text{Li}_{1+t}\text{Co}_{1-t}\text{O}_2$, au sein desquels les Li^+ en excès substituent certains Co^{3+} présents dans les feuillets. Bien que possédant la même structure de type O3 que LiCoO_2 , il a été démontré que l'existence de défauts locaux induits par l'excès de Li^+ dans les feuillets de ces composés menait à une signature électrochimique à bas potentiel ($< 4.3 \text{ V}$) complètement différente de celle de LiCoO_2 (voir figure 1).

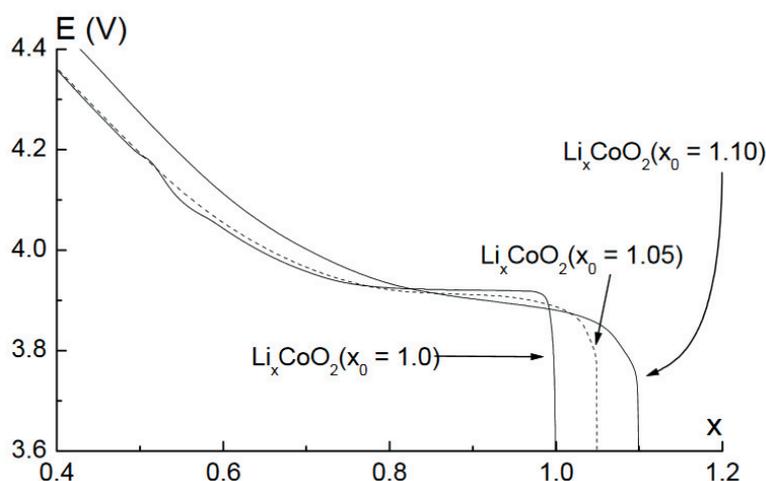


Figure 1 : Comparaison de la courbe électrochimique de Li_xCoO_2 en fonction de différents taux initiaux en lithium x ($x = 1.00$, $x = 1.05$ et $x = 1.10$).

Peu d'articles²⁻⁵ font état du comportement électrochimique de LiCoO_2 au-delà de 4.3 V vs Li^+/Li , et il n'existe pas à notre connaissance d'étude similaire pour les composés surlithiés. Or, un gain de capacité notable pourrait être envisagé par l'extraction des ions Li^+ restants dans la structure hôte à plus haut potentiel. A l'heure actuelle, les tests menés à de tels potentiels conduisent à une mauvaise cyclabilité globale de la batterie, qui empêche toute application industrielle. Deux phénomènes pourraient être les causes majeures de cette mauvaise performance : la forte dégradation de l'électrolyte, et/ou les transitions de phase ($\text{O3} \rightarrow \text{H1,3} \rightarrow \text{O1}$) observées pour LiCoO_2 .

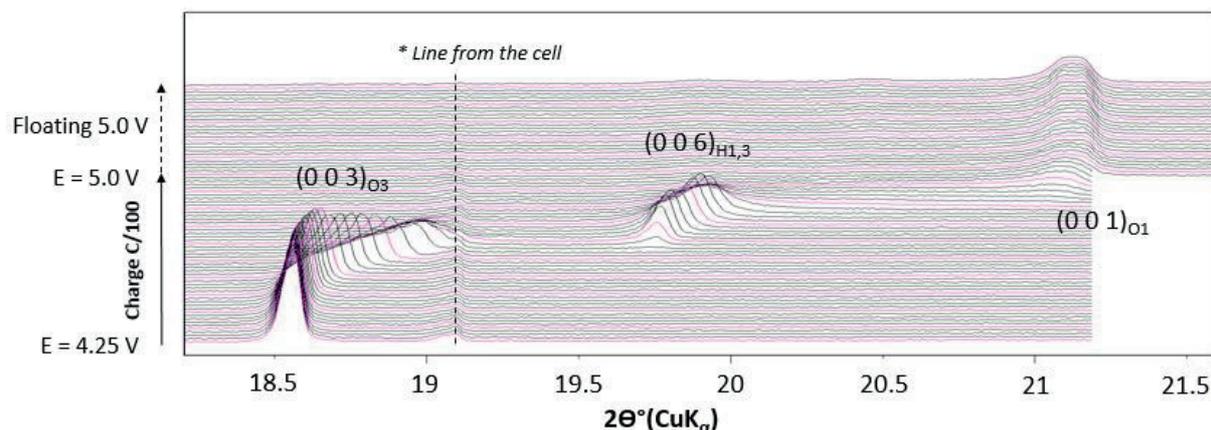


Figure 2 : Cumul de différents diffractogrammes RX obtenus pendant la charge d'une électrode à base de LiCoO_2 entre 4.25 et 5.0 V vs Li^+/Li .

Un premier élément de progression est donc la compréhension des mécanismes de formation des phases H1,3 et O1 à haut potentiel selon la stœchiométrie de la phase initiale. Nous présenterons de nouveaux résultats obtenus par diffraction des rayons X in situ (DRX *in situ*, voir figure 2) sur des électrodes chargées à haut potentiel à partir d'un matériau dit stœchiométrique ($\text{Li}:\text{Co} = 1.00$) et d'un matériau surlithié ($\text{Li}:\text{Co} = 1.04$). Il sera démontré que le ratio $\text{Li}:\text{Co}$ initial influence clairement les mécanismes de transition de phase $\text{O3} \rightarrow \text{H1,3} \rightarrow \text{O1}$, ainsi que le comportement électrochimique des systèmes LiCoO_2 au-dessus de 4.3 V vs Li^+/Li .

Références

- (1) Levasseur, S. *et al. Chem. Mater.* **15**, 348–354 (2003).
- (2) Ohzuku, T. & Ueda, A. *J. Electrochem. Soc.* **141**, 2972–2977 (1994).
- (3) Amatucci, G. G., Tarascon, J. M. & Klein, L. C. **143**, 1114–1123 (1996).
- (4) Chen, Z., Lu, Z. & Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **149**, A1604–A1609 (2002).
- (5) Ven, A. V. der, Aydinol, M. K. & Ceder, G. *J. Electrochem. Soc.* **145**, 2149–2155 (1998).

Investigation du système $\text{Li}_3\text{Ru}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_4$: structures et réactivité vis-à-vis de l'insertion et de l'extraction d'ions Li^+

Quentin Jacquet ^{a,b}, Arnaud Perez ^{a,b}, Dmitry Batuk ^{a,c}, Gwenaëlle Rousse ^{a,b}, Jean-Marie Tarascon ^{a,b}

^a Collège de France, Chaire de Chimie du Solide et de l'Energie, UMR 8260, 11 place Marcelin Berthelot, 75231 Paris CEDEX 05, France

^b Sorbonne Universités – UPMC Univ Paris 06, 4 place Jussieu, F-75005 Paris, France

^c EMAT, University of Antwerp, Groenenborgerlaan 171, B-2020 Antwerp, Belgium

L'étude de $\text{Li}_2\text{Ru}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{O}_3$ comme matériau modèle a permis de montrer que la grande capacité du Li – Rich NMC, un oxyde lamellaire promoteur comme cathode de batterie Li-ion, est due à la participation inattendue des oxygènes du réseau dans la réaction redox ($2 \text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2^{n-}$) (1). Depuis, cette propriété de redox anionique a été observée dans d'autres matériaux tels que les phases à structure NaCl désordonnées $\text{Li}_{1.3}\text{Mn}_{0.4}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_2$ (2), ou les phases à structure NaCl tridimensionnelles telles que le composé β – Li_2IrO_3 (3). Des études théoriques ont mis en évidence l'importance de la présence de niveaux non – liants de l'oxygène O_{2p} proches du niveau de Fermi pour permettre le redox de l'oxygène, et une étude plus récente a montré que la densité de ces états non-liants de l'oxygène pouvait être modulée en jouant sur le rapport O/M (3). Afin d'étudier la relation entre la densité d'état non liant et les propriétés électrochimiques, de nouveaux matériaux, de type NaCl, présentant un important ratio O/M sont considérés. Dans ce contexte nous avons étudié le système $y \text{Li}_3\text{RuO}_4 - (1 - y) \text{Li}_3\text{NbO}_4$ pour $0 < y < 1$. La synthèse de ces matériaux ainsi que leurs évolutions structurales en fonction de y seront présentés tout autant que leurs comportements électrochimiques vis-à-vis du Li^+ .

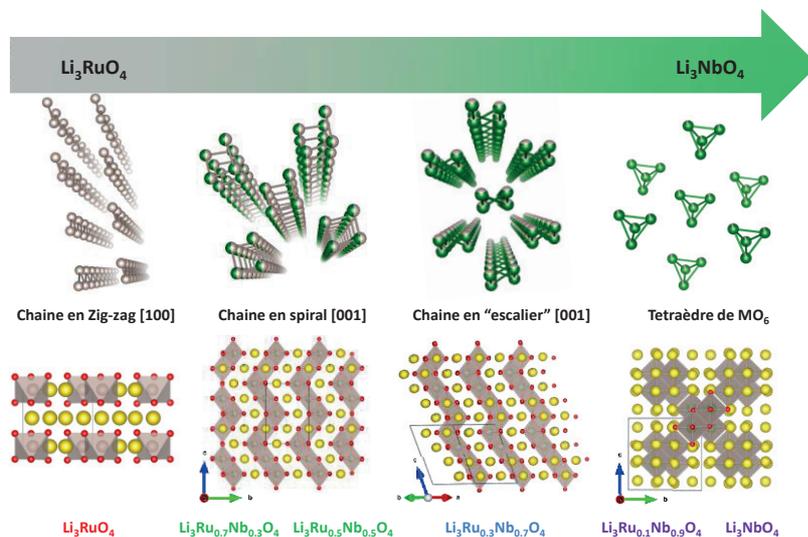


Figure 1: Structures des $\text{Li}_3\text{Ru}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_4$ pour $y = 1, 0.7, 0.5, 0.3, 0.1, 0$ de gauche à droite. En haut sont présentés les réseaux métalliques mis en évidence par la représentation des liaisons $M - M$. Au milieu est présenté une vue de la structure. Le Ru est en gris, le Nb en vert, le Li en jaune, O en rouge et les MO_6 ($M = \text{Ru}$ ou Nb) en gris.

partageant des arêtes, avec cependant des distributions différentes de Li^+ et M^{5+} au sein des sites octaédriques en fonction de la composition, menant ainsi à des groupes d'espaces et des

Des traitements thermiques à haute température de différentes compositions au sein du diagramme de phase $y \text{Li}_3\text{RuO}_4 - (1-y) \text{Li}_3\text{NbO}_4$ ($y = 0, y = 0.3, y = 0.5, y = 0.7, y = 0.1, y = 1$) ont mené à la formation de phases pures alors que seules les structures pour $y = 0$ et $y = 1$ étaient connues. Une étude structurale poussée a été effectuée couplant diffraction des rayons X, diffraction de neutron et HRTEM afin de proposer un modèle structural pour les structures intermédiaires. Tous les matériaux adoptent une structure – dérivée du rocksalt NaCl – composée d'octaèdres LiO_6 et MO_6 ($M = \text{Ru}, \text{Nb}$)

réseaux Ru/Nb différents (Figure 1). La meilleure façon de visualiser les réseaux de Ru/Nb formés est de considérer la représentation des liaisons métalliques dans la structure (figure 1). Avec l'augmentation du taux de niobium, l'arrangement des "liaisons" M – M passe d'une structure en chaîne formant des zig-zag selon la direction [001] pour la composition Li_3RuO_4 , à une structure en spirale selon la direction [001] pour les compositions comprises entre $\text{Li}_3\text{Ru}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_4$ et $\text{Li}_3\text{Ru}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_4$. Au-delà de ces compositions nous avons toujours une structure en chaîne mais avec une organisation en escalier selon la direction [001] pour la composition $\text{Li}_3\text{Ru}_{0.3}\text{Nb}_{0.7}\text{O}_4$. Enfin, lorsque la stœchiométrie s'approche de Li_3NbO_4 , les métaux s'arrangent en tétraèdres formés par quatre entités MO_6 , chaque tétraèdre étant isolé des autres.

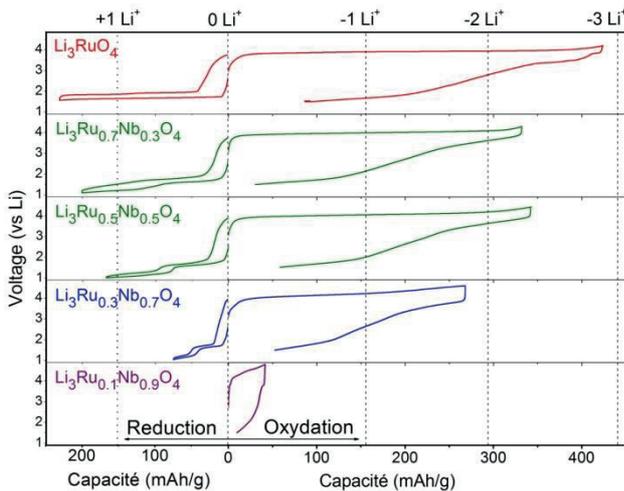


Figure 2 : 1er cycle galvanique – C/10 – de la réduction, à gauche, et de l'oxydation, à droite, pour les composés Li_3RuO_4 , $\text{Li}_3\text{Ru}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_4$, $\text{Li}_3\text{Ru}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_4$, $\text{Li}_3\text{Ru}_{0.3}\text{Nb}_{0.7}\text{O}_4$.

$\text{Ru}^{4+} \rightarrow \text{Ru}^{3+}$, une distorsion a lieu. Le processus d'oxydation (partie droite de la figure 2) a des caractéristiques bien différentes. La charge et la décharge ont des profils distincts, indiquant une évolution du matériau au cours de la charge, comme confirmé par les études DRX *in situ* qui révèle une amorphisation irréversible lors de l'oxydation, et cela pour toutes les compositions.

En conclusion, via l'étude des structures de certains membres de la série $y \text{Li}_3\text{RuO}_4 - (1-y) \text{Li}_3\text{NbO}_4$, deux nouvelles phases – dérivée du rocksalt - ont été découvertes, $\text{Li}_3\text{Ru}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_4$ et $\text{Li}_3\text{Ru}_{0.3}\text{Nb}_{0.7}\text{O}_4$. Ces composées montrent d'intéressantes propriétés vis-à-vis de l'insertion ou de l'extraction de lithium. L'étude structurale par DRX *in situ* indique une évolution réversible dans le cas de la réduction et une amorphisation irréversible dans le cas de l'oxydation. La compensation de charge dans le cas de la réduction est claire alors que le mécanisme redox lors de l'oxydation reste encore problématique. Il s'agit là d'une étude en cours dont les résultats seront rapportés sous peu.

Références :

- (1) M. Sathiya, G. Rousse, K. Ramesha, C.P. Laisa, H. Vezin, M.T. Sougrati, M.-L. Doublet, D. Foix, D. Gonbeau, W. Walker, A.S. Prakash, M. Ben Hassine, L. Dupont, J.-M. Tarascon, Nat. Mater. 12 (2013)
- (2) N. Yabuuchi, M. Takeuchi, M. Nakayama, H. Shiiba, M. Ogawa, K. Nakayama, T. Ohta, D. Endo, T. Ozaki, T. Inamasu, K. Sato, S. Komaba, Proc. Natl. Acad. Sci. 112 (2015) 7650–7655
- (3) P. E. Pearce; A. J. Perez; G. Rousse; M. Saubanère; D. Batuk; D. Foix; E. Mccalla; A. M. Abakumov; G. Van Tendeloo; M. -L. Doublet; J. -M. Tarascon. NATURE MATERIALS (2017).
- (4) Y. Xie, M. Saubanère, M.-L. Doublet, Energy Env. Sci. 10 (2017) 266–274

Les propriétés électrochimiques de ces composés sont étudiées (Figure 2). Pour chaque matériau, mis à part le $\text{Li}_3\text{Ru}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_4$, d'intéressantes capacités en oxydation et en réduction sont observées. En effet, 1.6 Li^+ peuvent être insérés dans Li_3RuO_4 et les 3 Li^+ peuvent en être extraits. Le processus de réduction (partie gauche de la figure 2), est un processus classique d'intercalation, réversible. En considérant la capacité des différents processus de réduction et cela pour les différentes compositions, il est conclu que le ruthénium assure la compensation de charge ($\text{Ru}^{5+} \rightarrow \text{Ru}^{3+}$) lors de l'intercalation du Li^+ . L'étude structurale réalisée par DRX *in situ* montre que pour chaque une des structures, lors de la réduction du $\text{Ru}^{5+} \rightarrow \text{Ru}^{4+}$, une dilatation de la maille est observée alors que pour la réduction du

Réponse structurale de $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.67}\text{N}$ en cours de cyclage électrochimique comme électrode négative de batterie Li-ion

Nicolas Emery¹, Thomas Cavoué¹, Stéphane Bach¹, Pascal Berger², Céline Cénac-Morthé³, Jean-Pierre Pereira-Ramos¹

¹ ICMPE-GESMAT, UMR 7182 CNRS-UPEC, 2 rue Henri Dunant, 94320 Thiais

² LEEL, NIMBE UMR 3299 CEA-CNRS, Centre d'Etudes de Saclay, 91191 Gif sur Yvette

³ CNES, 18 avenue Edouard Belin, 31401 Toulouse

Parmi les nitrures lamellaires de métaux de transition lithiés, les composés au nickel de formule $\text{Li}_{3-xy}\text{Ni}_x\text{N}$ présentent les meilleures tenues en cyclage avec une faible polarisation. En effet, $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.67}\text{N}$, le composé le plus riche en nickel obtenu avec nos conditions de synthèse, délivre une capacité spécifique de 200 mAh.g^{-1} à une tension moyenne de $0,7 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ avec une excellente stabilité sur une centaine de cycles. Après une rapide description de la synthèse et de la caractérisation structurale de la poudre obtenue, la détermination des formules chimiques de cette famille de composé sera abordée. En effet, en fonction des auteurs, différentes stœchiométries sont rapportées avec différents degrés d'oxydation y du nickel [1,2].

Les propriétés électrochimiques du composé le plus riche en nickel dans nos conditions de synthèse, c'est-à-dire $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.67}\text{N}$, seront exposées. La réponse structurale de $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.67}\text{N}$ a été suivie lors des 3 premiers cycles électrochimiques.

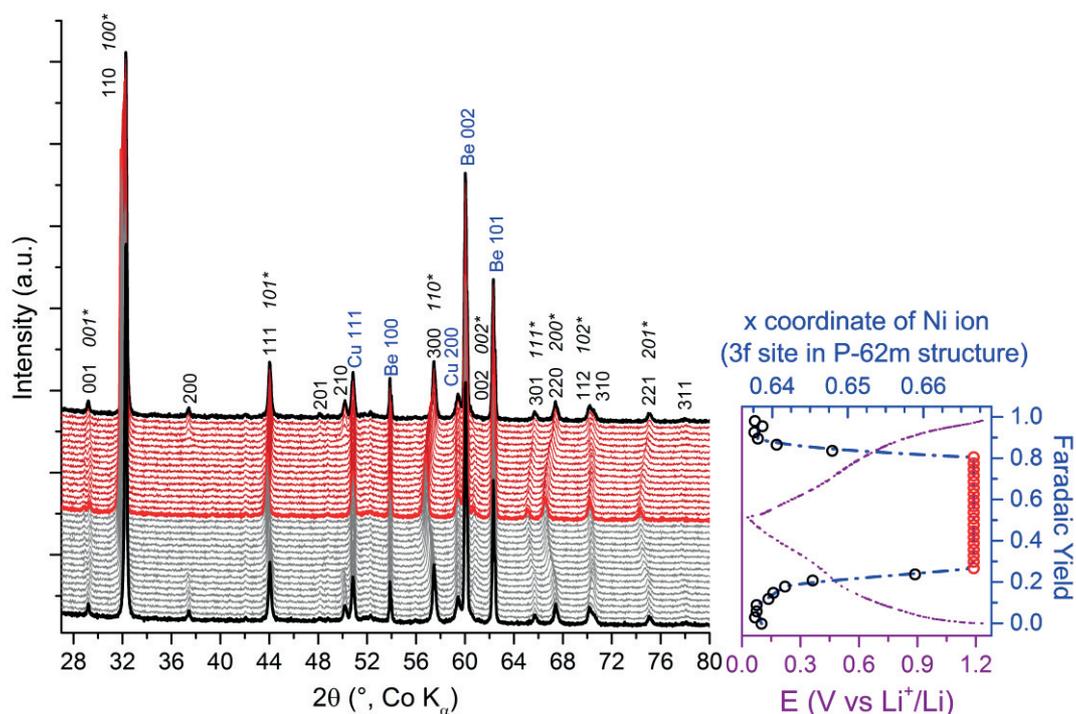


Figure 1 : Diffractogrammes collectés *in-situ operando* lors du 2^{ème} cycle électrochimique (réduction en gris et oxydation en rouge). La courbe électrochimique est présentée sur le graphique de droite avec l'évolution de la position du nickel en fonction du taux de lithium. (Indexation hkl^* : maille $P6/mmm$, indexation hkl : maille $P-62m$)

D'une manière générale, un comportement de type solution solide est observé avec des variations opposées, conduisant à une faible variation de volume, inférieure à 2%.

Une observation plus approfondie révèle la présence de pics additionnels d'intensités relativement faibles, notamment à 37,4 et 50,2°, sur les diffractogrammes des états les plus oxydés (Figure 1). L'emploi d'une maille plane plus grande, avec un paramètre de maille $a' = a \cdot 3^{1/2}$, permet d'indexer la totalité de ces pics de diffraction. Cette nouvelle maille est similaire à celle de $\text{Li}_5[(\text{Li}_{0,23}\text{Ni}_{0,77})\text{N}]_3$, de groupe d'espace P-62m [3], se reliant aisément à la structure initiale de type Li_3N de groupe d'espace P6/mmm par la création de lacunes dans le plan Li_2N . Ces lacunes réparties de façon ordonnée dans la structure conduisent à un déplacement des atomes de nickel et d'azote représenté par les petits vecteurs de la Figure 2. Comme le montre la Figure 1, l'intensité de ces pics de surstructure est directement liée au déplacement des atomes de nickel et d'azote. En effet, la réduction conduit à une diminution progressive de leurs intensités jusqu'à leur disparition alors que l'oxydation engendre leur apparition.

L'excellente stabilité en cyclage de $\text{Li}_2\text{Ni}_{0,67}\text{N}$ s'explique par les faibles variations de volume associées au processus redox (limitées à 2%). Egalement, les déplacements réversibles des atomes de nickel au sein de la structure conduisent à l'implication d'une surstructure pour les états les plus oxydés.

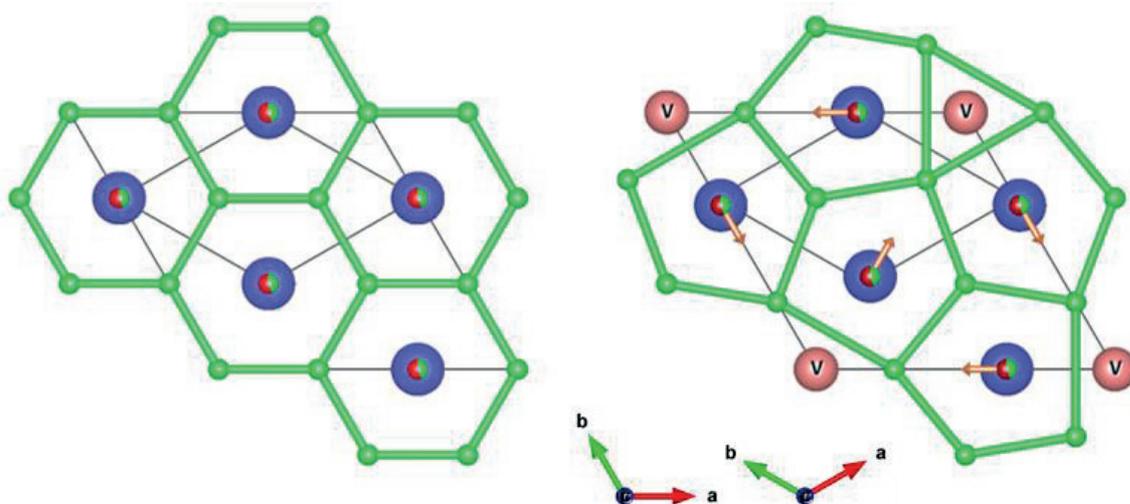


Figure 2 : structures de $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,67}\text{N}$ projetées dans le plan ab . Celle de droite, à l'état réduit est de groupe d'espace P6/mmm (petite maille), celle de gauche, à l'état oxydé, est de groupe d'espace P-62m (grande maille).

Références

- (1) D.H. Gregory, P.M. O'Meara, A.G. Gordon, J.P. Hodges, S. Short, J.D. Jorgensen, *Chem. Mater.* 14 (2002) 2063-2070
- (2) R. Niewa, Z.-L. Huang, W. Schnelle, Z. Hu, R. Kniep, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 629 (2003) 1778-1786
- (3) J. Klatyk, P. Höhn, R. Kniep, *Z. Kristall.-NCS*, 213 (1998) 31

Les phosphures de silicium comme matériaux d'électrode négative pour les batteries Li-ion et Na-ion

Gaël Coquil^a, Lorenzo Stievano^a, Moulay-Tahar Sougrati^a, Julien Fullenwarth^a, David Zitoun^b, Gal Grinbom^b, Nicolas Dupré^c, Laure Monconduit^a

^a Institut Charles Gerhardt de Montpellier – UMR 5253 CNRS

^a Université de Montpellier, Place Eugène Bataillon, 34090 Montpellier

^b Institute for Nanotechnology and Advanced Materials

^b Bar-Ilan University Ramat-Gan, 5290002 Israel

^c Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes

^c 2 Chemin de la Houssinière, 44300 Nantes

La diminution des ressources fossiles ainsi que l'augmentation de la consommation énergétique mondiale nous poussent à développer de nouveaux systèmes de stockages toujours plus performants. Actuellement les batteries lithium-ions dominent le marché, néanmoins il est nécessaire de les optimiser et d'améliorer leurs performances afin de subvenir à nos besoins futurs. De plus, au vu de la géolocalisation et de la faible abondance des ressources de lithium, il apparaît judicieux de développer en parallèle les batteries sodium-ions qui suscitent un intérêt particulier depuis 2012 et qui pourraient dans un avenir assez proche être une alternative intéressante aux batteries Li-ion.

Peu de recherches sont actuellement menées sur les phosphures de silicium en tant que matériaux d'électrode négatives des LiBs et NaBs, pourtant ils présentent de fortes capacités massiques. La phase SiP₂, dont la capacité théorique de 2900 mAh.g⁻¹ (vs Li), a été préparée par mécanosynthèse. SiP₂ cristallise après 16h de broyage mécanique dans une structure cubique de type pyrite dont le groupe d'espace est Pa-3. Le matériau est ensuite préparé et testé électrochimiquement en demi-pile vs Li et Na. Si et P étant de très mauvais conducteurs, une formulation d'électrode riche en carbone a été nécessaire 50% SiP₂ / 38% CB / 12% CMC pour le cyclage de SiP₂.¹

Durant la première décharge à un régime de C/4, 1 mole de SiP₂ réagit avec 9 moles de Li ce qui correspond à une capacité de 2700 mAh.g⁻¹. 7 moles de Li sont ensuite désinsérées ce qui permet d'obtenir une capacité réversible de 2080 mAh.g⁻¹ (22% de capacité irréversible). Après 35 cycles la capacité se stabilise autour de 750 mAh.g⁻¹ avec une efficacité coulombique de 99%. Afin de mieux comprendre les mécanismes de lithiation/délithiation de la phase SiP₂, des analyses de DRX in-situ ont été mesurées pendant le cyclage. SiP₂ est alors transformée en une phase amorphe, qui est ensuite convertie en une phase bien cristallisée en fin de décharge. Cette phase cristallisée subit une évolution de paramètres de maille lors de l'insertion des derniers Li, qui sera discutée lors de la présentation.

SiP₂ a également été testé vis-à-vis de Na à un régime de C/2. Lors de la première décharge 4,6 moles de Na réagissent par mole de SiP₂ correspondant à une capacité de 1370 mAh.g⁻¹. Ensuite 3.8 moles de Na sont désinsérées (17% de capacité irréversible) correspondant à une capacité réversible de 1130 mAh.g⁻¹. Après 35 cycles, une capacité de 770 mAh.g⁻¹ est calculée avec une efficacité coulombique fluctuant autour de 100%. Du fait de l'amorphisation de la phase SiP₂ lors de la sodiation/désodiation nous avons fait appel à la RMN du ²³Na, ³¹P et ¹⁹F pour tenter de comprendre le mécanisme réactionnel.

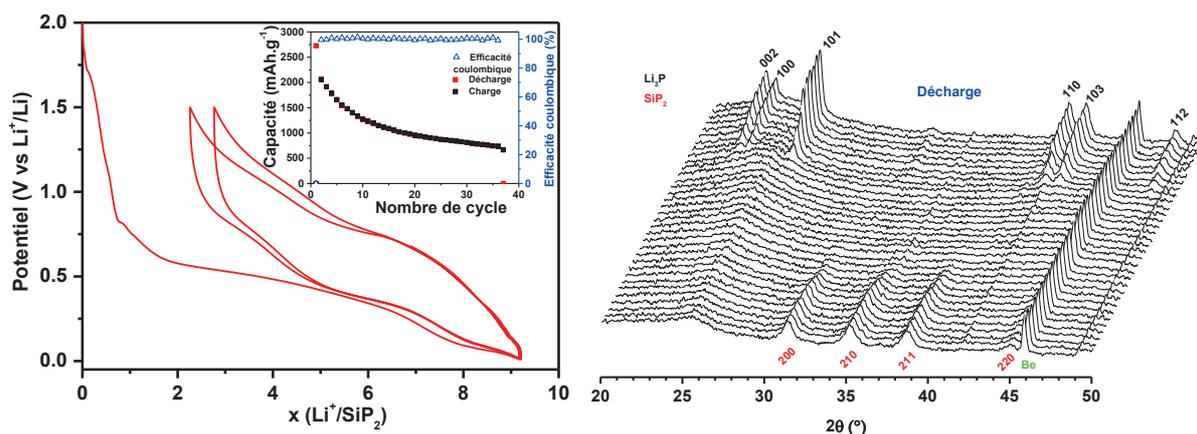


Figure 1 : a) Profil galvanostatique, capacité spécifique et efficacité coulombique de SiP_2/Li cyclé à C/4, b) Operando DRX enregistré à C/5 durant la première décharge de SiP_2/Li

Afin d'améliorer les performances électrochimiques de l'électrode, nous avons étudié la phase ternaire FeSi_4P_4 qui présente une capacité théorique de 2477 mAh.g^{-1} vs Li. La présence du Fe devrait permettre d'absorber les variations volumiques qui interviennent lors du cyclage, accroître la conductivité thermique et ainsi améliorer la cyclabilité du matériau. La phase FeSi_4P_4 a été synthétisée par mécanosynthèse en utilisant un broyeur planétaire pendant 25h. FeSi_4P_4 cristallise dans une structure triclinique dont le groupe d'espace est P1. Le profil de la première décharge à un régime de C/2 indique que 24 moles de Li réagissent par mole de FeSi_4P_4 ce qui correspond à une capacité de 2200 mAh.g^{-1} . 19 moles de Li sont ensuite désinsérés correspondant à une capacité réversible de 1750 mAh.g^{-1} . Après 40 cycles, on conserve une capacité de 1120 mAh.g^{-1} avec un rendement coulombique proche de 100%. Le mécanisme de lithiation/délithiation a été étudié par spectroscopie Mössbauer ^{57}Fe in-situ et mesures magnétiques afin de suivre le mécanisme redox du matériau.

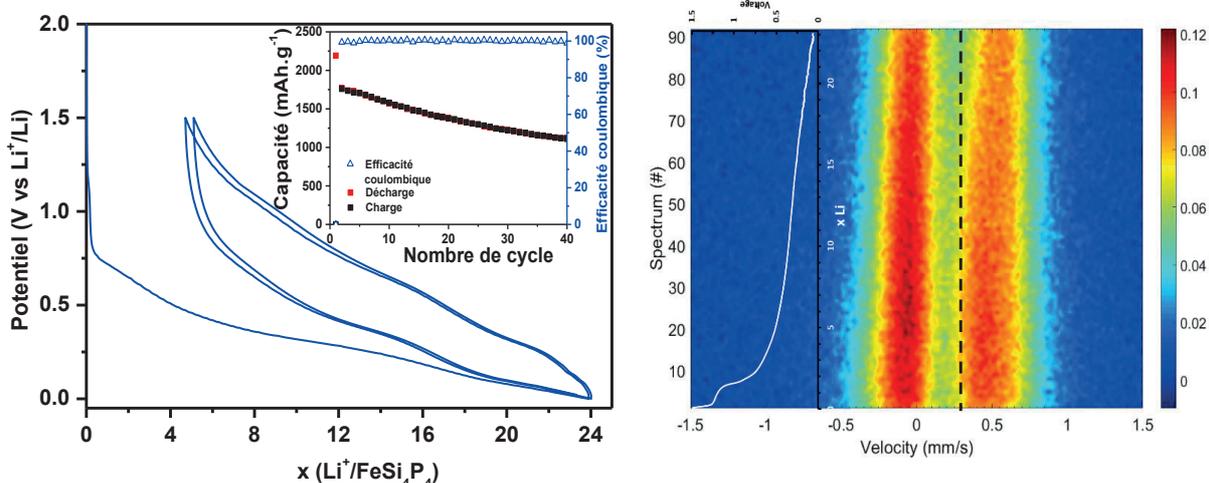


Figure 2 : a) Profil galvanostatique, capacité spécifique et efficacité coulombique de $\text{FeSi}_4\text{P}_4/\text{Li}$ cyclé à C/2, b) spectres Mössbauer Operando de ^{57}Fe enregistré à C/8 durant la première décharge de $\text{FeSi}_4\text{P}_4/\text{Li}$

Des mesures électrochimiques FeSi_4P_4 vs Na ont aussi été réalisées. L'ensemble des performances de ces nouveaux matériaux d'électrodes sera détaillée, et des mécanismes électrochimiques proposés.

Références

(1) Duveau, D., Sananes Israel, S., Fullenwarth, J., Cunin, F. & Monconduit, L. Pioneer study of SiP_2 as negative electrode for Li- and Na-ion batteries. *J. Mater. Chem. A* 3228–3232 (2016). doi:10.1039/C6TA00103C

Oxydes polycationiques comme matériaux d'électrodes de supercondensateurs

O. Crosnier^{a,c}, N. Goubard-Bretesché^{a,c}, F. Favier^c et T. Brousse^{a,c}

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

^b*Institut Charles Gerhardt, CNRS UMR 5253 – Université Montpellier 2, 34095 Montpellier Cedex 5*
^c*Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Énergie, CNRS FR 3459, 80039 Amiens Cedex*

Les condensateurs électrochimiques (Electrochemical Capacitors, ECs, aussi appelés communément supercondensateurs) affichent des performances intermédiaires entre les condensateurs conventionnels et les batteries [1, 2]. Parmi les dispositifs actuellement disponibles dans le commerce, les condensateurs électrochimiques à double couche (EDLC) représentent la famille la plus importante. Ils sont généralement constitués de deux électrodes symétriques à charbon actif séparées par une membrane polymère trempée dans un électrolyte organique. De tels systèmes stockent des charges de manière électrostatique dans la double couche électrochimique qui provient de la séparation des charges aux interfaces électrode / électrolyte lors de la polarisation des électrodes. Puisqu'aucune réaction faradique n'est impliquée dans leur mécanisme de charge-stockage, ils présentent une excellente stabilité cyclique (quelques millions de cycles) et de bonnes densités d'énergie gravimétrique et volumétrique de 5 à 10 Wh.kg⁻¹ et de 5 à 8 Wh.L⁻¹. D'autres types de supercondensateurs utilisent des matériaux "pseudocapacitifs", c'est-à-dire des matériaux qui présentent une signature électrochimique très proche du comportement capacitif des EDLC, mais qui provient d'un mécanisme de stockage de charges complètement différent. En effet, ce type de matériaux utilise des réactions redox (faradiques) de surface rapides et réversibles pour stocker l'énergie (contrairement aux batteries qui stockent des charges dans la masse des matériaux d'électrode).

Pour combiner les avantages des EDLC organiques et des systèmes aqueux symétriques, la conception de supercondensateurs aqueux asymétriques a été proposée. Ces dispositifs comprennent soit deux matériaux pseudocapacitifs, soit un matériau pseudocapacitif et un matériau carboné capacitif qui présentent des fenêtres électroactives complémentaires avec des surtensions pour la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER) sur le côté négatif et pour la réaction d'évolution de l'oxygène (OER) du côté positif. Il en résulte que l'on peut obtenir des tensions de cellule d'exploitation approchant 2 V, conduisant à des densités d'énergie compétitives sans les inconvénients d'utiliser un électrolyte organique.

Les densités d'énergie et de puissance spécifiques doivent être augmentées et l'amélioration de la capacité volumétrique des supercondensateurs, qui est l'un des facteurs limitant les applications stationnaires actuelles, est essentielle [3]. Afin de répondre à ces exigences, notre intérêt a porté sur les oxydes de haute densité fonctionnant dans les électrolytes aqueux. Même si la tension de la cellule du système AC / AC (carbone activé) est de 2,7 V alors qu'elle est limitée à 1,2 V pour les oxydes, les oxydes de haute densité sont particulièrement prometteurs. Parmi les matériaux étudiés, notre intérêt a porté sur différents matériaux tels que MnO₂, Fe₃O₄ et FeWO₄ [4]. Les tungstates métalliques (M²⁺WO₄) représentent un groupe important d'oxydes inorganiques à haute densité avec d'excellentes propriétés fonctionnelles

et électroniques [5]. Le tungstate de fer (FeWO_4) cristallise dans la structure de type wolframite, caractérisée par des octaèdres distordus $[\text{MO}_6]$ et $[\text{WO}_6]$.

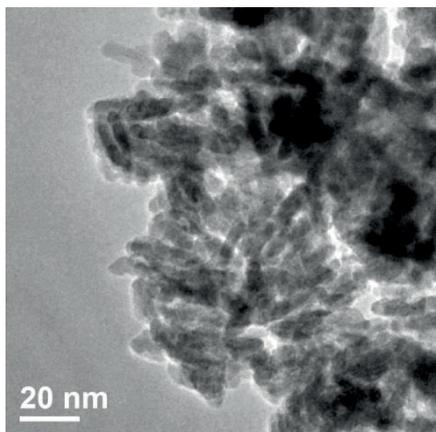


Figure 1 : Image MET de FeWO_4 synthétisé par voie polyol

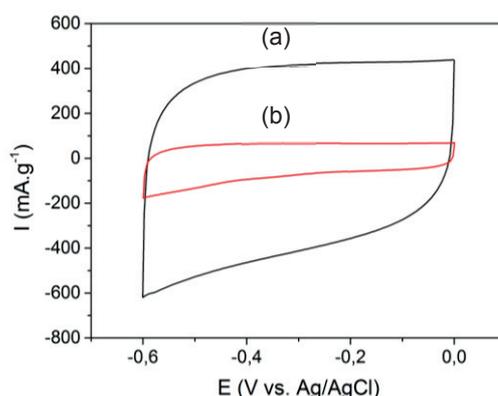


Figure 2 : Voltammogrammes de FeWO_4 synthétisé par (a) voie polyol et (b) synthèse hydrothermale. Vitesse 20mV/s, électrolyte LiNO_3 5M.

Il a été synthétisé par divers procédés à basse température (synthèse polyol [6], hydrothermale [7]) afin d'obtenir des nanoparticules de surface spécifique élevée (Figure 1) qui ont été caractérisées et testées électrochimiquement (figure 2) comme matériaux d'électrodes de supercondensateur dans des électrolytes aqueux.

Les propriétés électrochimiques très prometteuses de FeWO_4 ont été attribuées aux réactions redox de surface $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ grâce à des études XAS sur la ligne ROCK du synchrotron SOLEIL, et sont étroitement liées à la surface spécifique. Les conditions de synthèse, les caractérisations des matériaux et les performances électrochimiques des électrodes ainsi que des dispositifs complets seront détaillées dans la présentation.

Référence

- (1) P. Simon, Y. Gogotsi, *Nature Mater.* 7 (2008) 845.
- (2) J.W. Long, D. Bélanger, T. Brousse, W. Sugimoto, M.B. Sassin, O. Crosnier, *MRS Bull.* 36 (2011) 513.
- (3) N. Goubard-Bretesché, O. Crosnier, F. Favier, T. Brousse, *Electrochim. Acta* 206 (2016), 458.
- (4) N. Goubard-Bretesché, O. Crosnier, C. Payen, F. Favier, T. Brousse, *Electrochem. Commun.* 57 (2015) 61.
- (5) Kim, D. W.; Cho, I.-S.; Shin, S. S.; Lee, S.; Noh, T. H.; Kim, D. H.; Jung, H. S.; Hong, K. S., *J. Solid State Chem.* 184, (2011) 2103.
- (6) J. Ungelenk, M. Speldrich, R. Dronskowski, C. Feldmann, *Solid State Sci.* 31 (2014) 62.
- (7) S.H. Yu, B. Liu, M.S. Mo, J.H. Huang, X.M. Liu, Y.T. Qian, *Adv. Funct. Mater.* 13 (2003) 639.

Intercalation de lanthanoïdes dans le graphite en milieu eutectique fondu

Mickaël Bolmont, Sébastien Cahen, Ghouti Medjahdi, Philippe Lagrange, Claire Hérold

Institut Jean Lamour - UMR 7198 CNRS-Université de Lorraine
Faculté des Sciences et Technologies, B.P. 70239, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex

Il a été montré par de nombreux exemples au cours des dernières décennies que les milieux alliages fondus à base de métal alcalin permettent l'intercalation de différents métaux s'intercalant difficilement ou pas du tout par réaction directe avec le graphite. Le métal alcalin joue alors le double rôle de fondant et de pré-écarteur des feuillets de graphène. De nombreux composés inédits ont ainsi pu être synthétisés. Cependant, cette méthode présente des limites pour l'intercalation de certains métaux, notamment ceux dont les alliages avec les alcalins présentent des températures de fusion si élevées qu'elles risquent de provoquer la formation de carbures. La recherche d'autres milieux réactionnels favorables aux réactions d'intercalation demeure donc un défi. La voie liquide est privilégiée par rapport à la phase gazeuse car elle permet notamment d'accroître l'activité chimique du réactif à intercaler, en l'occurrence un métal, pour favoriser son intercalation. La température doit cependant rester modérée et le milieu choisi être apte à dissoudre le métal à intercaler. Notre choix s'est ainsi porté sur un milieu réactionnel à point de fusion relativement bas : l'eutectique LiCl-KCl dont la température de fusion est voisine de 350°C. Une étude préliminaire menée par Hagiwara *et al.* [1] avait déjà mis en évidence la possibilité de synthétiser des composés d'intercalation dans ce milieu. Cette étude reste toutefois très peu documentée à la fois en ce qui concerne les conditions expérimentales et en résultats.

Les deux sels alcalins LiCl et KCl sont préalablement dégazés sous vide dynamique secondaire puis pesés en boîte à gants sous atmosphère d'argon purifié afin de réaliser le mélange eutectique, qui est fondu dans un réacteur en acier inoxydable ; le milieu réactionnel est alors prêt et son inertie chimique vis-à-vis du graphite est vérifiée. Le métal à intercaler est introduit à son tour dans le réacteur et lorsque le mélange est homogène, une plaquette de pyrographite fixée à un porte-échantillon en tungstène y est introduite. Le réacteur est fermé et la réaction se déroule à l'extérieur de la boîte à gants pendant une durée de plusieurs jours. Après réaction, l'échantillon est extrait du mélange réactionnel puis caractérisé par diffraction des rayons X.

Les premiers essais ont porté sur le calcium : à l'issue de 6 jours de réaction à 450°C, un mélange des phases LiC₆, LiC₁₈ et CaC₆ est observé, ce qui conduit à imaginer une réaction partielle du calcium avec LiCl. Dans ce milieu, le potentiel standard du couple Ca²⁺/Ca serait donc vraisemblablement inférieur à celui de Li⁺/Li, autorisant la réduction des ions Li⁺ en lithium métallique, alors capable de s'intercaler avant même que le calcium ne le fasse à son tour.

Le cas du baryum est plus net car le composé obtenu en faisant réagir un échantillon de graphite pyrolytique avec une solution de baryum dissous dans l'eutectique fondu, n'est autre que la phase de premier stade BaC₆ intercalée à cœur. D'après l'échelle de potentiels redox connus dans ce milieu, le couple Ba²⁺/Ba présente un potentiel clairement inférieur à celui du couple Li⁺/Li [2], ce qui favorise la formation de lithium puis son intercalation et donc enfin celle du baryum.

Forts de ces premières observations, nous avons poursuivi nos essais avec un lanthanoïde, l'euprimum. Les premiers résultats obtenus s'avèrent très prometteurs puisqu'il a été ainsi possible de synthétiser le composé EuC_6 de premier stade [3], comme le montre le diffractogramme de la Figure 1. Ce composé semble de plus être particulièrement pur, comme l'indiquent les premières analyses par faisceau d'ions effectuées à la microsonde nucléaire. Ce résultat est d'autant plus intéressant qu'il est très difficile de préparer EuC_6 en phase vapeur, l'intercalation n'étant jamais réalisée au cœur de l'échantillon lorsque celui-ci est une plaquette de pyrographite. De plus, lorsque ce composé est préparé en milieu alliage fondu Eu-Li, il contient des quantités non négligeables de lithium [4].

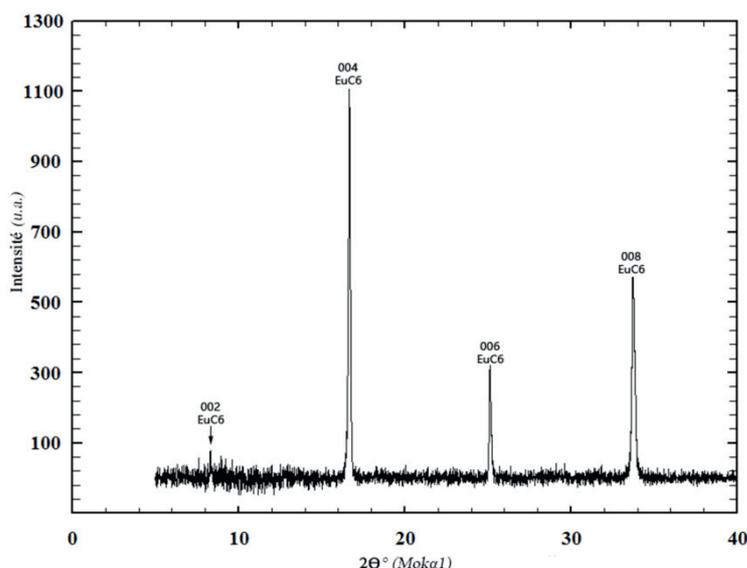


Figure 1 : diffractogramme 00l du composé de premier stade EuC_6

Ce composé EuC_6 a fait l'objet de mesures magnétiques qui mettent en évidence une transition antiferromagnétique aux environs de 40K, en très bon accord avec les résultats antérieurs [5].

Cette étude se poursuit actuellement avec l'objectif d'utiliser ce milieu eutectique fondu en vue de synthétiser de nouveaux composés, notamment à base de lanthanoïdes.

Références

- (1) R. Hagiwara, M. Ito, Y. Ito, Carbon 34(12) (1996) 1591.
- (2) H. Rida, S. Cahen, C. Hérold, P. Lagrange, Carbon 48 (2010) 3190.
- (3) A. J. Bard, Encyclopédia of electrochemistry of the elements, 10 (1976) 11.
- (4) S. Cahen, H. Rida, P. Berger, M. Fauchard, P. Lagrange, J.F. Marêché, C. Hérold, Carbon 77 (2014) 803.
- (5) H. Suematsu, K. Ohmatsu, R. Yoshizaki, Sol. State Com. 38 (1981) 1103.

Performance des électrodes négatives à base de carbones durs dans des demi-cellules à sodium : effet de la taille des particules dans deux milieux électrolytiques différents

Santos-Peña, Jesus^{a,b}, Aspe, Barthèlemy^a, Defforge, Thomas^c, Autret, Cécile^c, Gautier, Gaël^c, Damas, Christine^{a,b}, Claude-Montigny, Bénédicte^{a,b}

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

^b *Laboratoire de Recherche Correspondante CEA/DAM, Le Ripault, F-37260, Monts, France*

^c *Université François Rabelais de Tours, CNRS, CEA, INSA-CVL, GREMAN UMR 7347, Tours, France*

Les carbones durs (appelés ici *hard carbons*, HC) représentent les matériaux les plus utilisés comme électrodes négatives des batteries à ions sodium en raison de la faible intercalation du sodium dans le graphite. Deux modèles sont maintenant proposés pour décrire le mécanisme d'insertion du sodium dans ces structures carbonées désordonnées. Le modèle de Dahn et al. [1] considère que la région en pente, présente sur les courbes potentiel vs capacité spécifique, qui se développe entre le potentiel de circuit ouvert (OCP) et approximativement 0,15V vs Na/Na⁺ correspond à l'intercalation des ions Na⁺ dans les couches de graphène des domaines turbostratiques des HC. A partir de ce potentiel de 0,15 V se développe un pseudoplateau qui est lié à l'adsorption des ions dans la microporosité de la structure et les défauts. Plus récemment, Ji et d'autres auteurs [2,3] ont proposé un mécanisme radicalement opposé dans lequel la région en pente serait associée au stockage d'ions dans les défauts du HC. Le plateau quant à lui contiendrait plusieurs phénomènes, attribués à l'intercalation des ions dans les feuillets, suivi par le dépôt électrolytique pour former Na métallique et une faible contribution due à l'adsorption des ions dans les micropores. Pour les deux modèles, il semble évident que la microporosité du HC est impliquée, même à des degrés divers, dans la charge totale en sodium. Cela justifie les nombreuses publications quant à son effet sur les performances des HC dans les batteries à ions sodium.

En revanche, très peu d'études se sont focalisées sur le rôle de la taille des particules dans ces performances. Il a été rapporté une influence directe sur l'aire de surface spécifique qui conduit à une dégradation de l'électrolyte pour former une interface d'électrolyte solide qui empêche l'accès des ions sodium de l'électrolyte au matériau [4,5]. Dans cette étude, nous apportons plus d'informations sur cet effet.

Nous avons préparé un HC à partir d'un traitement thermique de cellulose à 900°C. Ensuite, ce HC a été broyé dans un broyeur planétaire pendant 5 ou 10 minutes afin de diminuer la taille de particules (de l'ordre de quelques microns). Les résultats de DRX ainsi que les spectres Raman des échantillons montrent une augmentation de la teneur en défauts et une diminution de la teneur en domaines turbostratiques à cause du broyage. Les images de TEM confirment cette observation. Les propriétés texturales demeurent intacte, exception faite de l'aire de surface spécifique qui augmente avec la diminution de taille de la particule. Ensuite les électrodes ont été cyclées dans une demi-cellule au sodium avec un électrolyte classique (NaClO₄ 1M dans un mélange EC/PC (1/1 v/v) avec un additif FEC) ou dans une solution NaClO₄ 1M dans THF.

Le premier cycle de charge/décharge de ces électrodes avec l'électrolyte classique est représenté dans la Figure 1. L'influence de la taille de particule autant dans la sodiation (Figure 1a) que dans la désodiation (Figure 1b) est évidente. Une première étape, antérieure à la région classique en pente est plus élargie pour des tailles de particule plus petites. La région en pente, quant à elle, semble à peine être influencée par la taille. Au contraire, l'effet le plus important se situe sur le pseudoplateau, qui rétrécit quand la taille diminue.

Nous présenterons dans cette communication notre interprétation sur l'impact de la taille des particules de HC sur la performance de ces électrodes en considérant un deuxième milieu électrolytique. Nous discuterons, ensuite, le mécanisme qui nous semble plus adéquat pour expliquer le stockage de charges dans les HC.

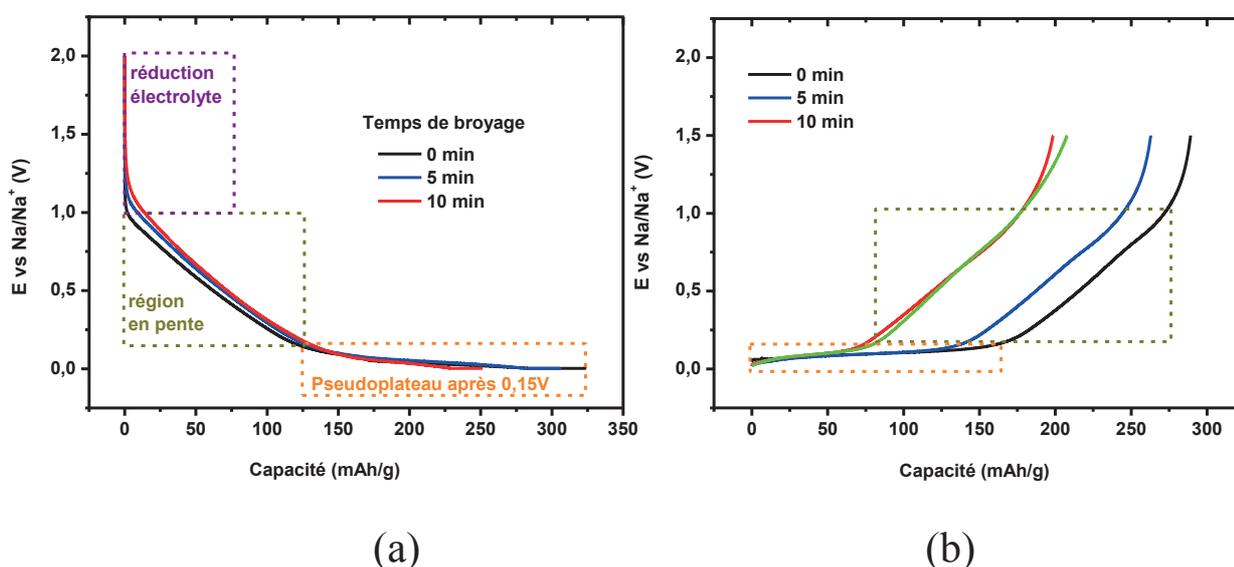


Figure 1 : premier cycle charge/décharge de demi-cellules au Na avec des électrodes à base de HC dans un électrolyte NaClO₄ 1M dans un mélange EC/PC (1/1 v/v) avec 2% en masse de l'additif FEC sous un régime de C/20.

Remerciements : Ces travaux ont été réalisés grâce au financement de la Région Centre via le Projet IA Albattros.

Références

- (1) J. Dahn et al., *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A803.
- (2) X. Ji et al. *Nano. Lett.* 15 (2015) 5888.
- (3) L. Hu et al., *Acc. Chem. Res.* 49 (2016) 231.
- (4) M.M. Doeff et al. *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) L169.
- (5) D. Billaud et al. , *Electrochim. Acta* (1999).

Développement de nouveaux matériaux organiques pour une application dans le domaine du stockage électrochimique

Alia Jouhara^a, Élise Deunf^a, Nicolas Dupré^a, Dominique Guyomard^a, Franck Dolhem^{b,c},
Philippe Poizot^{a,d}

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

^b Laboratoire de Glycochimie, des Antimicrobiens et des Agroressources (LG2A) - FRE CNRS 3517, Université de Picardie Jules Verne, 33 rue Saint-Leu, 80039, Amiens, France.

^c Réseau sur le Stockage Électrochimique de l'Énergie (RS2E) - FR CNRS 3459, France

^d Institut Universitaire de France (IUF), 103 bd Saint-Michel, 75005, Paris, France

Face à l'épuisement des ressources énergétiques d'origine fossile et à l'augmentation de la production des gaz à effet de serre et de leurs impacts sur le réchauffement climatique, la transition vers les énergies renouvelables apparaît comme la seule alternative viable à long terme. En conséquence, il convient donc de mettre en œuvre de nouvelles stratégies pour la gestion et le stockage de ces énergies. En effet, le stockage électrochimique de ces énergies inépuisables est devenu un enjeu important pour notre société, que ce soit dans le domaine du stockage stationnaire ou pour l'alimentation de l'électronique nomade. Mais, quelle que soit l'application, les techniques de stockage électrochimique actuelles sont constituées d'éléments inorganiques non renouvelables, issus de l'extraction minière et leur fabrication nécessite des procédés de synthèse très énergivores ^[1].

Dans ce contexte, la conception des accumulateurs à faible empreinte environnementale prend sens pour assurer les besoins essentiels de notre société moderne. Une des pistes envisagée consiste à utiliser les composés organiques en tant que matériaux actifs d'électrode. D'une part, les matériaux organiques sont constitués d'éléments naturellement abondants (C, H, O, N, voire S). D'autre part, la richesse de la chimie organique en termes de synthèse offre de grandes possibilités pour concevoir des matériaux organiques électroactifs capables d'insertion de cation (type *n*) mais aussi d'anion (type *p*) ^[2-4]. De plus, en jouant sur la nature donneur ou accepteur des substituants R/R' du système organique, on peut modifier le comportement électrochimique des matériaux (Figure 1).

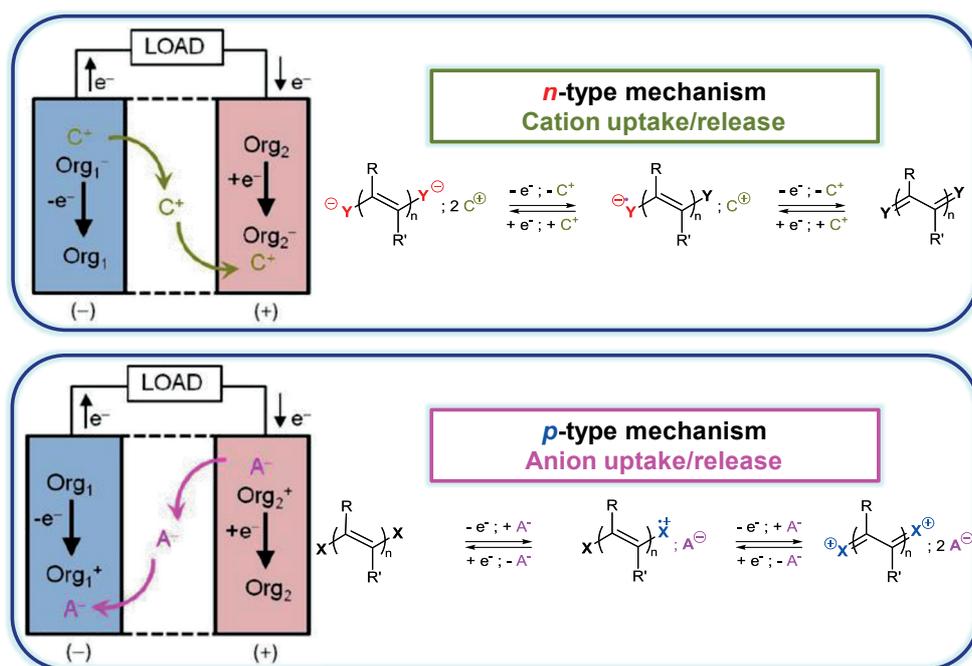


Figure 1 : Schémas illustrant le principe de fonctionnement des matériaux de type n et p.

Dans cette communication, nous présenterons la synthèse, les caractérisations ainsi que les performances électrochimiques d'un nouveau matériau d'électrode organique non polymérique. Des éléments relatifs au mécanisme électrochimique intervenant dans ce matériau seront également présentés.

Références

- (1) S. Renault, S. Gottis, A.-L. Barrès, M. Courty, O. Chauvet, F. Dolhem, P. Poizot, *Energy Environ. Sci.* (2013), **6**, 2124.
- (2) A.-L. Barrès, J. Geng, G. Bonnard, S. Renault, S. Gottis, O. Mentré, C. Frayret, F. Dolhem, P. Poizot, *Chem. – Eur. J.*, (2012), **18**, 8800.
- (3) E. Deunf, P. Moreau, E. Quarez, D. Guyomard, F. Dolhem, P. Poizot, *J. Mater. Chem. A*, (2016), **4**, 613.
- (3) E. Deunf, N. Dupré, E. Quarez, P. Soudan, D. Guyomard, F. Dolhem, P. Poizot, *CrystEngComm*, (2016) **18**, 6076.

Transferts ioniques déclenchés par illumination : le cas des nanocristaux de TiO_2 vers des batteries Li-ion photoniques

Gaspard Bouteau^{a,b}, Iryna Sagaidak^{a,b}, Christian Andriamiadamanana^{a,b}, Albert Nguyen Van Nhien^c, Christel Laberty-Robert^{b,d}, Frédéric Sauvage^{*a,b}

^a Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides, Université de Picardie Jules Verne, CNRS UMR7314, 33 rue Saint Leu, 80039 Amiens Cedex

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

^c Laboratoire de Glycochimie, des Antimicrobiens et des Agroressources, Université de Picardie Jules Verne, CNRS UMR7378, 33 rue Saint Leu, 80039 Amiens Cedex

^d Sorbonne Université, UPMC, CNRS-UMR 7574, Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (CNRS UMR 7574), Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Collège de France, Bâtiment C-D, 11 place Marcelin-Berthelot, 75231 Paris, France

L'augmentation de la population mondiale nous amène à reconsidérer la manière dont l'énergie est produite, stockée et utilisée. Les ressources fossiles ont permis de pouvoir nous alimenter pendant de nombreuses années, mais leur raréfaction et leur impact sur l'environnement font de celles-ci des sources d'énergies en déclin. A ce titre, les ressources renouvelables telles que le photovoltaïque offrent une alternative écologique d'envergure. De nos jours, les différentes technologies utilisées pour produire de l'énergie à partir du rayonnement solaire sont limitées par leur intermittence. Le couplage de tels systèmes avec des solutions de stockage (notamment électrochimique) permettent d'envisager une utilisation et une gestion plus efficace de ces ressources permettant d'équilibrer l'offre à la demande. Toutefois, le coût élevé de la solution conversion et stockage est un frein à leur démocratisation à grande échelle.

Au laboratoire, nous étudions la possibilité d'associer les fonctions de conversion et de stockage de l'énergie solaire à l'échelle du dispositif ou de la molécule. En plus d'être potentiellement un levier sur les coûts de conversion + stockage, ces systèmes, qui représenteraient une avancée scientifique et technologique intéressante, permettrait de proposer des solutions élégantes comme des batteries Li-ion rechargeables sous illumination ou encore des panneaux photo-voltaïques non intermittents.

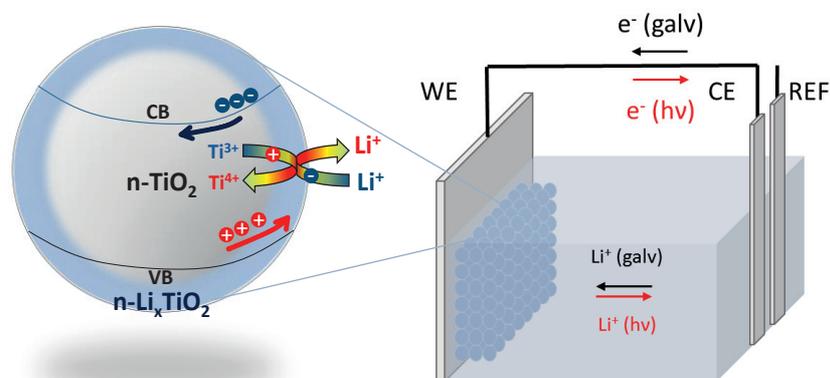


Figure 1 : Représentation schématique de la séparation de charges et de la désinsertion des ions Li^+ dans les nanocristaux de Li_xTiO_2 sous l'incidence d'un rayonnement lumineux

Vers de tels systèmes, nos études se portent sur la possibilité de créer des mouvements ioniques induits par l'absorption de lumière au sein de matériaux à conduction mixte (ionique et électronique). Notre démarche est d'utiliser des matériaux semi-conducteurs comprenant un métal de transition (redox) conducteur ionique (eg. Lithium), ayant une constante diélectrique élevée pour favoriser la dissociation de l'exciton. Enfin la haute division des particules permet de promouvoir la couche de déplétion vis-à-vis de leurs volume (figure 1).

Nos premiers travaux se sont portés sur des électrodes mésoscopiques de TiO_2 anatase dont les propriétés de type-n permettent la désinsertion photo-induite d'ions lithium grâce à un transfert de trou d'électron vers le Ti^{3+} sous illumination. Ce phénomène a pour effet de remonter le potentiel de l'électrode de travail comme présenté sur la figure 2. Ce type de réaction est connu de la littérature grâce aux travaux de Tributsch dans les années 1980 qui a montré la photo-insertion possible d'ion cuivreux dans des semi-conducteurs de type p. Toutefois, ces réactions sont confinées à l'extrême surface, limitées par la profondeur de déplétion ^(1,2). Un premier apport de nos travaux est la démonstration d'une photo-réaction quantitative grâce aux particules très divisées dont la taille est de l'ordre de 4 nm, développant une surface active de 300 m²/g.

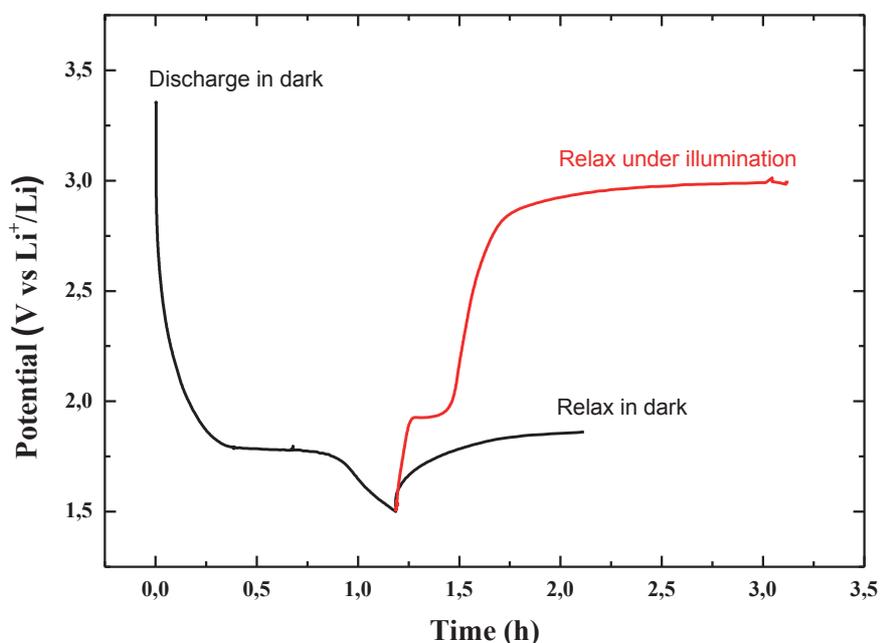


Figure 2 : Courbe de décharge galvanostatique d'une électrode de TiO_2 suivie d'une relaxation dans le noir (en noir) comparée à une relaxation sous illumination (en rouge)

Pendant cette présentation, nous présenterons nos travaux sur la compréhension et la caractérisation de ce phénomène intéressant par des techniques spectroscopiques couplées à l'électrochimie (absorption UV-Visible et photo-luminescence résolue en temps) mais aussi les limitations actuelles de ces demi-dispositifs. Une limitation importante concerne la « cyclabilité » des électrodes qui reste restreinte à quelques cycles de décharge/photo-recharge se traduisant par une perte significative de la capacité accompagnée par une augmentation des temps d'illumination nécessaires à la photo-recharge. L'origine de ces limitations sera discutée également en détails ainsi que les perspectives de ces travaux.

Références

- (1) H. Tributsch et al. *Appl. Phys.* 23, (1980) 61
- (2) K. Hirakawa et al. *Synthetic Metals* 71 (1995) 2237

Les composés $\text{LiM}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Gd}$) comme électrolytes solides de batteries Li-S

Julien Nguyen, Benoit Fleutot, Raphaël Janot

Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides, UMR 7314 CNRS
Université de Picardie Jules Verne, 33 rue st Leu 80039 AMIENS

Afin de remplacer les électrolytes liquides des batteries Li-ion qui sont très inflammables et peuvent donc conduire à des problèmes de sûreté importants, il existe aujourd'hui de nombreuses recherches visant à trouver de nouveaux conducteurs ioniques solides présentant des conductivités élevées à basses températures. Parmi différentes familles de conducteurs ioniques, certains borohydrures métalliques sont récemment apparus comme des phases intéressantes pouvant présenter des conductivités ioniques élevées. Ainsi, LiBH_4 présente à 117°C une transition structurale d'une phase orthorhombique vers une phase hexagonale accompagnée d'un saut de conductivité de 4 décades [1]. La phase LiBH_4 hexagonale possède une conductivité purement ionique d'environ $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à 120°C . De façon intéressante, il a été possible de stabiliser ce polymorphe hexagonal à température ambiante par substitution partielle de BH_4^- par Γ^- (e.g. préparation de solutions solides $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ par mécanosynthèse) permettant d'obtenir des conductivités de l'ordre de 10^{-4} S/cm à 25°C [2]. Une autre approche consiste à confiner LiBH_4 dans des matrices nanoporeuses (carbones ou silices) permettant d'améliorer grandement la mobilité ionique et donc la conductivité [3].

Nos travaux ont visé à préparer de nouvelles phases $\text{LiM}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ avec M étant un lanthanide, par mécanosynthèse suivie d'un recuit sous argon [4-5], à partir des précurseurs MCl_3 et LiBH_4 , selon la réaction suivante :



Ces phases sont parfaitement stables sous atmosphère inerte jusqu'à des températures de plus de 200°C . La résolution de la structure cristallographique des phases $\text{LiM}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Gd}$) a été menée à l'aide d'un rayonnement synchrotron. Elles cristallisent dans une maille cubique de groupe d'espace $I-43m$ présentant un cœur quasi-cubique M_4Cl_4 entouré de tétraèdres BH_4^- . Les cations Li^+ viennent occuper partiellement un site cristallographique entre les tétraèdres BH_4^- , ce qui suggérerait une mobilité ionique élevée.

Cette mobilité a été confirmée par spectroscopie d'impédance électrochimique puisque des conductivités élevées de $1.10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante jusque près de $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 100°C ont été mesurées (cf. Figure 1a). Nous avons démontré, notamment par des expériences complémentaires en courant continu, que cette conductivité est purement ionique, puisque la conductivité électronique est limitée à environ $10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante. Il est à souligner que les conductivités ont été mesurées sur des pastilles des matériaux obtenus après broyage et contenant donc 2 moles de LiCl , ce dernier composé étant non-conducteur. En fait, il s'avère que la présence de 2 moles de LiCl ne correspond qu'à 18 % en volume, ce qui n'empêche pas d'avoir une percolation au sein de la pastille et ne modifie pas la conduction

ionique. Au contraire, nous avons montré que la présence de LiCl aide à l'obtention de pastilles ayant une bonne tenue mécanique par simple pressage à température ambiante.

La possible utilisation des composés $\text{LiM}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ comme électrolytes solides a été poursuivie à la fois pour des batteries Li-ion et Li-Soufre. En ce qui concerne ce deuxième type de batterie, nous avons obtenu des performances électrochimiques prometteuses. L'utilisation d'un électrolyte solide est en effet très bénéfique pour les batteries Li-soufre, puisqu'il permet la suppression de la dissolution des polysulfures rencontrée habituellement avec les électrolytes liquides [6]. Une étude fine de la stabilité des composés $\text{LiM}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ à l'interface avec l'électrode négative a été menée. Dans des cellules symétriques avec du lithium métallique comme électrodes, la formation d'une interface résistive a été malheureusement observée, surtout pour $M = \text{La}$ ou Gd . Afin de contourner cette difficulté, une électrode négative faite d'un alliage Li-In a été par la suite utilisée. Dans le cas où $M = \text{Ce}$, une interface parfaitement stable chimiquement et électro-chimiquement a été obtenue. Par ailleurs, nous avons montré par voltammétrie cyclique que la phase $\text{LiCe}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ est stable électrochimiquement jusque +7 V vs. Li-In.

Des batteries tout-solide ont ensuite été assemblées, utilisant le matériau $\text{LiCe}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ (+ 2 LiCl) comme électrolyte, un alliage Li-In comme électrode négative et une électrode positive composite faite du matériau $\text{LiCe}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ (+ 2 LiCl), de noirs de carbone et de soufre. Des performances encourageantes ont été obtenues à 45°C avec une capacité atteignant 250 mAh/g de S, une assez bonne réversibilité et une polarisation limitée à environ 0.4 V (cf. Figure 1b).

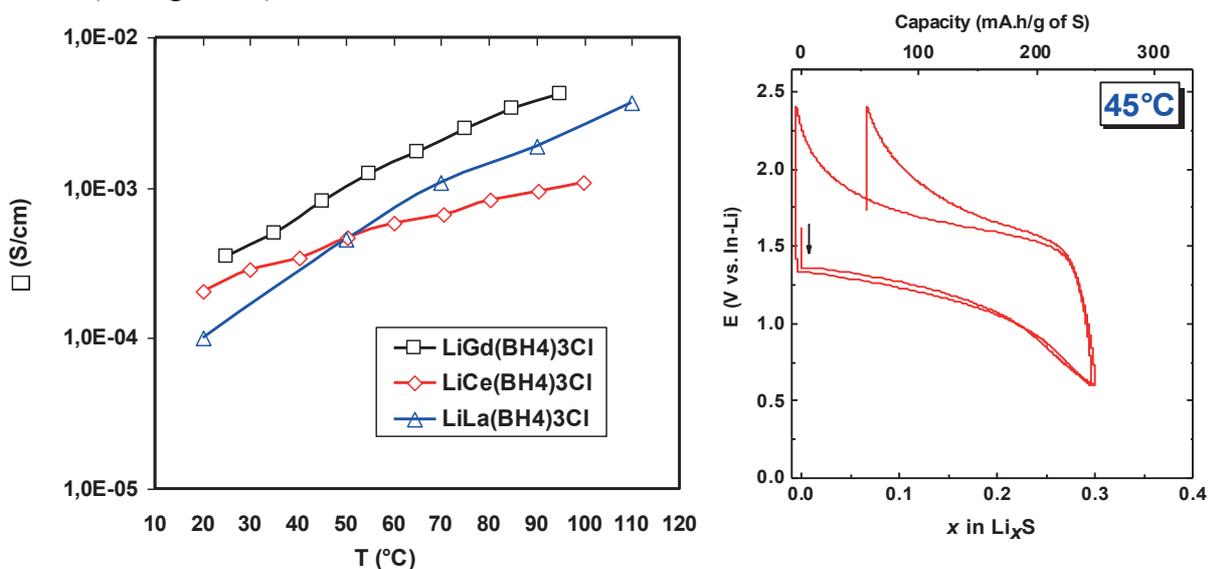


Figure 1 : (a) Conductivités ioniques en fonction de la température des phases $\text{LiM}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$, (b) Cyclage galvanostatique à 45°C au régime de C/100 d'une batterie Li-S utilisant $\text{LiCe}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ comme électrolyte solide

Références

- (1) M. Matsuo, Y. Nakamori, S. Orimo, H. Maekawa, H. Takamura, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 224103
- (2) H. Maekawa, M. Matsuo, H. Takamura, Y. Noda, T. Karahashi, S. Orimo, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 894
- (3) D. Blanchard, A. Nale, D. Sveinbjörnsson, T. Eggenhuisen, M. Verkuijlen, T. Vegge, A. Kentgens, P. de Jongh, *Adv. Funct. Mater.* 25 (2015) 184
- (4) M. Ley, D. Ravnsbæk, Y. Filinchuk, R. Janot, Y. Cho, J. Skibsted, T. Jensen, *Chem. Mater.* 24 (2012) 1654
- (5) M. Ley, S. Boulineau, R. Janot, Y. Filinchuk, T. Jensen, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 21267
- (6) C. Barchasz, F. Molton, C. Duboc, J.-C. Lepretre, S. Patoux, F. Alloin, *Anal. Chem.* 84 (2012) 3973

La richesse électrochimique vis-à-vis du lithium d'un nouveau composé Li_3IrO_4

Arnaud Perez^{a,b,c}, Quentin Jacquet^{a,b,c}, Antonella Iadecola^{c,d}, Gwenaëlle Rousse^{a,b,c},
Hervé Vezin^{c,e}, Jean-Marie Tarascon^{a,c}

^a Collège de France, Chimie du Solide et Energie, UMR 8260 - 11 place Marcelin Berthelot, 75005 Paris, France

^b Sorbonne Universités - UPMC Univ Paris 06 - 4 Place Jussieu, 75005 Paris, France

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

^d Synchrotron SOLEIL, CNRS : UMRUR1, L'Orme des Merisiers Saint-Aubin - BP 48 91192 Gif-sur-Yvette Cedex, France

^e Université Lille 1, CNRS UMR 8516-LASIR - F-59655 Villeneuve d'Ascq, France

Les oxydes lamellaires riches en Li de type NMC (Ni, Mn, Co) sont considérés comme les matériaux de cathode positive les plus prometteurs pour améliorer la densité d'énergie des batteries Li-ion.¹ Ces matériaux, de formule Li_2MO_3 ($M = \text{métal de transition}$) présentent des capacités exacerbées ($>280 \text{ mAh/g}$) grâce à la possibilité d'enlever des électrons non seulement des orbitales anti-liantes M-O^* , mais aussi des niveaux non liants $\text{O}(2p)$ de l'oxygène.² L'étude de matériaux modèles à base de Ru et d'Ir ont permis de mettre en évidence la formation d'espèces oxydées de l'oxygène de type $(\text{O}_2)^{n-}$ à l'aide d'expériences de RPE, XPS, TEM et de diffraction des neutrons.^{3,4} Afin d'augmenter la participation de l'oxygène au redox, il devient intéressant d'augmenter le ratio O/M en se tournant vers les oxydes de formule Li_3MO_4 , comme cela a été proposé par Yabuuchi et collaborateurs avec les matériaux de type rocksalt désordonnés $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{M}_{0.4}\text{O}_2$ ($M = \text{Mn, Fe}$).⁵

Nous avons ainsi synthétisé Li_3IrO_4 , un nouveau composé du diagramme ternaire Li-Ir-O. Ce matériau possède une structure lamellaire, avec des feuillets de Li et des feuillets mixtes Ir/Li dans lesquels la distribution du lithium et de l'iridium dans les sites cationiques est désordonnée (Figure 1).

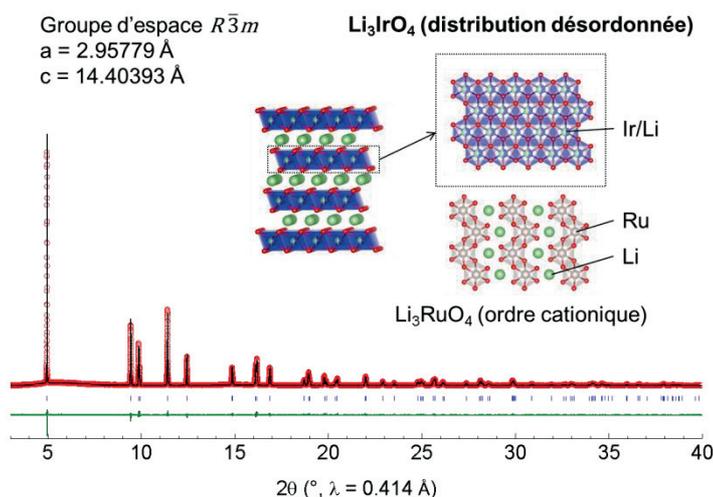


Figure 1 : Affinement Rietveld du diffractogramme sur poudre de Li_3IrO_4 . La structure est de type lamellaire, avec un désordre cationique Ir/Li dans les feuillets mixtes.

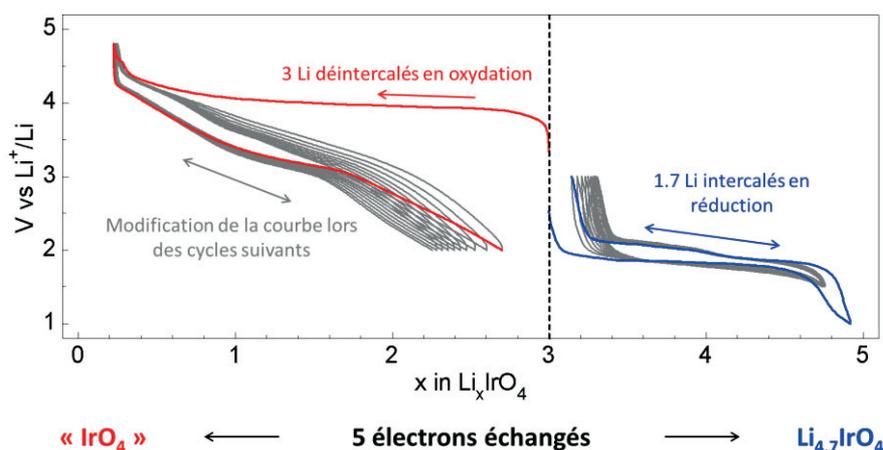


Figure 2 : Courbe électrochimique de Li_3IrO_4 . Le matériau peut à la fois insérer et déintercaler du lithium grâce aux redox de l'iridium et de l'oxygène.

L'étude des propriétés électrochimiques vis-à-vis du lithium de Li_3IrO_4 présente une grande richesse (Figure 2). Près de 5 Li peuvent être échangés par le matériau, grâce à un processus d'intercalation très réversible en réduction ($3 < x < 5$), et une profonde transformation structurale du matériau en oxydation ($0 < x < 3$) qui s'accompagne d'une modification de la courbe de cyclage.

L'affinement des données de diffraction des neutrons du composé réduit ($\text{Li}_{4.7}\text{IrO}_4$) nous a permis d'expliquer le mécanisme d'insertion de Li supplémentaire par un glissement des feuillets $(\text{Li}_{1/2}\text{Ir}_{1/2})\text{O}_2$ permettant l'insertion du Li dans des sites tétraédriques de l'interfeuille. Lors de l'oxydation, des mesures de diffraction des rayons X *in situ* ont permis de mettre en évidence une amorphisation irréversible du matériau, et des mesures de pression suggèrent la formation de gaz à la fin de la charge ($0 < x < 1$). Afin d'obtenir des informations supplémentaires sur la structure locale, notamment sur le processus d'amorphisation et la distorsion des octaèdres IrO_6 , l'analyse EXAFS *operando* au seuil L_{III} de l'iridium a été utilisée.

Enfin, l'étude des données XANES couplées à des mesures de RPE *ex situ* nous permettent de discuter des participations de l'iridium et de l'oxygène lors de processus redox permettant d'échanger près de $5 e^-$. L'insertion réversible de Li supplémentaire ($3 < x < 5$) est possible grâce à la réduction de l'iridium, tandis que la désinsertion de Li ($0 < x < 3$) est accompagnée de l'oxydation de l'oxygène lors de la première charge, avec la participation de l'iridium lors des cycles suivants.

Cette étude met en évidence le rôle du ratio O/M sur le redox des oxydes de métaux de transition riches en Li, et nous permet de mieux comprendre les relations entre redox cationique et anionique qui sont déterminantes pour le développement de matériaux de cathode à grande capacité pour batteries Li-ion.

Références

- (1) P. Rozier & J. M. Tarascon, *Journal of The Electrochemical Society* 162, A2490–A2499 (2015).
- (2) Y. Xie, M. Saubanère and M.-L. Doublet, *Energy Environ. Sci.* 10, 266–274 (2017).
- (3) M. Sathiya, G. Rousse, K. Ramesha, C. Laisa, H. Vezin, M. Sougrati, M.-L. Doublet, D. Foix, D. Gonbeau, W. Walker, A. Prakash, M. Ben Hassine, L. Dupont and J.-M. Tarascon, *Nat Mater* 12, 827–835 (2013).
- (4) E. McCalla, A. M. Abakumov, M. Saubanère, D. Foix, E. J. Berg, G. Rousse, M.-L. Doublet, D. Gonbeau, P. Novák, G. V. Tendeloo, R. Dominko and J.-M. Tarascon, *Science* 350, 1516–1521 (2015).
- (5) N. Yabuuchi, M. Takeuchi, M. Nakayama, H. Shiiba, M. Ogawa, K. Nakayama, T. Ohta, D. Endo, T. Ozaki, T. Inamasu, K. Sato and S. Komaba, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 112 (2015) 7650–7655

Étude du comportement électrochimique et structural de V_2O_5 nanostructuré

Da Huo^a, Alicia Contreras^a, Barbara Laik^a, Pierre Bonnet^b, Katia Guérin^b, Diane Muller-Bouvet^a, Céline Cenac-Morthé^c, Rita Baddour-Hadjean^a, Jean-Pierre Pereira-Ramos^a

^a Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est (ICMPE/GESMAT)

^a UMR 7182 CNRS-UPEC, 2 à 8 rue Henry Dunant, 94320 Thiais, France

^b Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF)

^b UMR 6296 CNRS-Université Blaise Pascal, BP 10448, F-63000 Clermont-Ferrand, France

^c Centre National d'Études Spatiales (CNES)

^c 18 avenue Edouard Belin, F-31401, Toulouse cedex 9, France

L'intérêt du pentoxyde de vanadium V_2O_5 comme matériau d'intercalation a été reconnu dès les années 70 grâce à sa grande capacité spécifique, son potentiel de fonctionnement élevé et son faible coût. Cependant, le développement de V_2O_5 micrométrique est limité par son irréversibilité structurale pour plus de 1 ion lithium inséré par mole d'oxyde et une diffusion lente des ions Li^+ . Actuellement, la recherche s'oriente vers le V_2O_5 nanométrique afin d'augmenter la surface électroactive et raccourcir le chemin de diffusion des ions Li^+ .

Dans cette étude, le V_2O_5 nanométrique a été synthétisé par un processus de fluoration-défluoration de V_2O_5 micrométrique. Les poudres obtenues sont composées de particules en forme de calissons (Figures 1 (a) et (b)), très poreuses, avec une taille de cristallites autour de 13-30 nm. Une comparaison de l'allure des courbes galvanostatiques de décharge/charge et des voltampérogrammes de nano- V_2O_5 avec celles de micro- V_2O_5 (Figures 2 (a) et (b)) indique l'absence des signatures caractéristiques de la formation du système γ/γ' . La première réduction est très similaire dans ces deux cas. Cependant une nette différence apparaît lors de l'oxydation : les pics de courant assimilés à la présence des phases très déformées γ/γ' vers 3,6 V sont complètement absents.

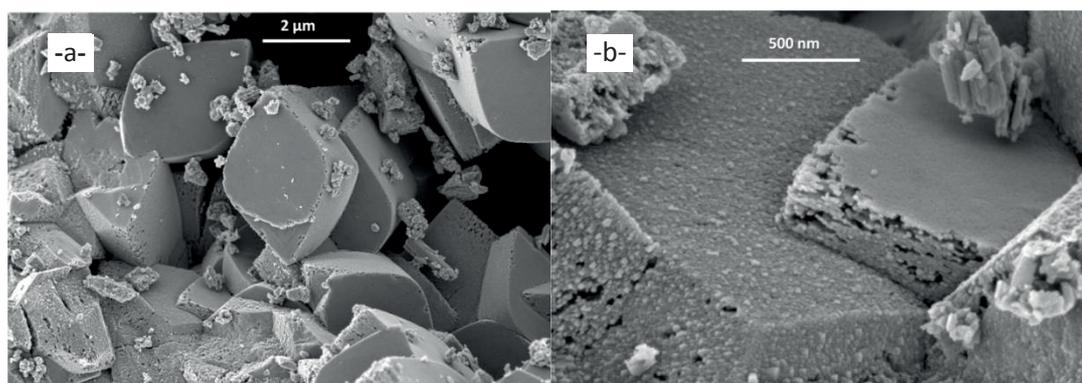


Figure 1 : Clichés MEB de la poudre de V_2O_5 nanométrique

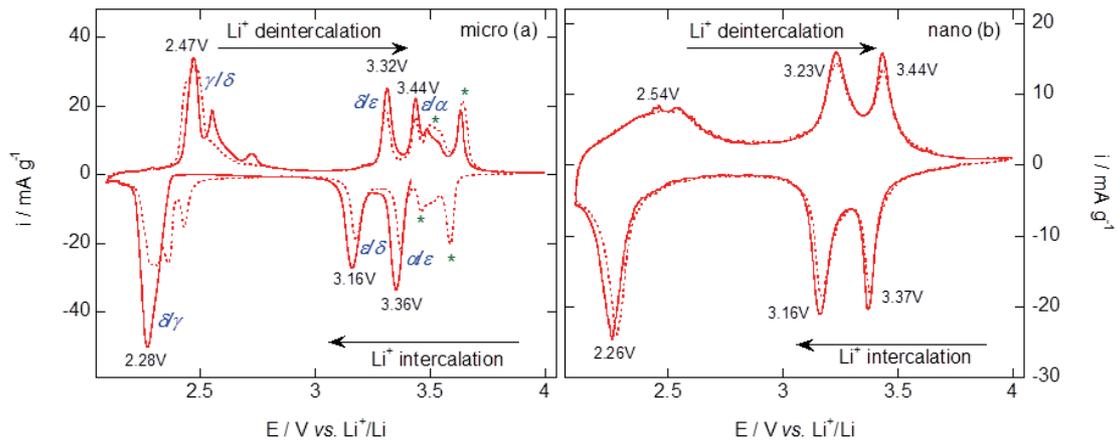


Figure 2 : 1^{er} et 2^e voltampérogrammes enregistrés à $10 \mu\text{V s}^{-1}$ entre 4,0 et 2,1 V de V_2O_5 micrométrique (a) et nanométrique (b)

Afin de comprendre ce phénomène particulier, une étude ex-situ de la réponse structurale du nano- V_2O_5 pendant la première décharge ($0 \leq x \leq 1,8$) a été effectuée par diffraction des rayons X et microspectrométrie Raman. Tous les pics de diffraction peuvent être indexés dans une maille orthorhombique (groupe d'espace Pmmn) sans l'apparition de nouvelle structure. Les phases les plus déformées (phase δ et phase γ) ne sont jamais observées dans le cas de V_2O_5 nanométrique. Un examen plus précis permet d'observer une contraction du paramètre a et une dilatation de la distance interfeuillet, c'est-à-dire du paramètre c (Figure 3 (a)). Les évolutions linéaires de ces paramètres s'apparentent au comportement de solution solide. Les spectres Raman confirment l'absence de la région biphasée et l'existence d'une phase ϵ dans un domaine de composition beaucoup plus étendu ($0 \leq x \leq 1,8$). Une réversibilité structurale est démontrée par DRX et spectroscopie Raman après un cycle complet. On démontre ici une forte modification du diagramme de phase du système $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ induit par l'effet de taille nano et ce sur un grand domaine de composition en lithium.

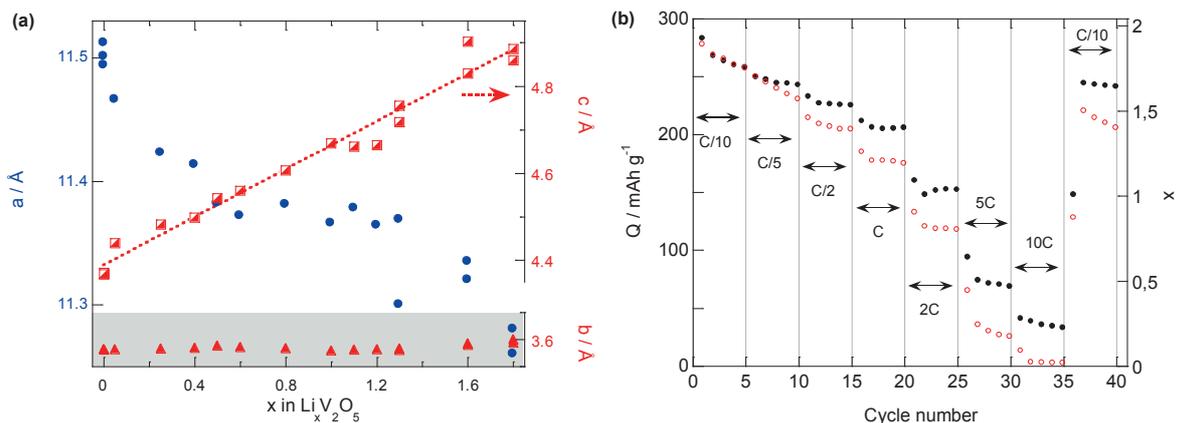


Figure 3 : (a) Évolution des paramètres de maille a , b , c en fonction du taux d'insertion de lithium x dans V_2O_5 nanostructuré. (b) Évolution des capacités en fonction du nombre de cycles et du régime appliqué

Ces changements structuraux limités et réversibles permettent d'obtenir une capacité spécifique de 260 mAh g^{-1} à faible régime et de 150 mAh g^{-1} à 2C (Figure 3 (b)). De plus, il est remarquable de constater une excellente stabilité sur au moins 50 cycles de la capacité autour de 200 mAh g^{-1} à un régime de 1C.

Li-ion battery ultra-thick electrode: state of the art and perspectives

Lorenzo Zolin^a, Pablo Jimenez^b, Joël Gaubicher^b, Willy Porcher^a, Bernard Lestriez^{b,c}

^aCEA Grenoble – Liten

^a 17 Avenue des Martyrs, 38054 Grenoble cedex 9

^bCNRS – IMN

^b 2 rue de la Houssinière, BP32229, 44322 Nantes cedex 3

^cCNRS – University of Nantes

1 Quai de Tourville, 44035 Nantes Cedex 1

In order to meet the challenge of a transition from fossil fuels to green energies, the rapid development of energy storage systems is crucial. In fact, a characteristic of energy produced from renewable sources is to be discontinuous in time (e. g. photovoltaic or wind turbines). So, it is mandatory to establish a reliable, economic and high-performing electric energy storage grid. Nowadays, advanced devices that convert and store energy are the focus of intensive attentions and lithium-ion batteries could hold the promise of effective solution for a clean electric future.

Nevertheless, the needs to improve performances and reduce costs of Li-ion batteries encourage different research strategies. Among them, an increase in the basis weight of the electrodes active material allows to improve the energy density and to reduce the costs associated with the electrochemical inactive materials (current collectors and separator) at the same time. The maximum loading achievable by the current industrial reference process, the “slot die coating”, is however limited at around 5 mAh.cm⁻² by the migration of the binder during solvent evaporation phase. Today, an important research effort to increase this value is noticeable in the scientific literature, with different approaches.

Singh et al. [1] carried out a systematic study about the maximum active mass loading (surface capacity) achievable with the standard “slot die coating” process. A limit of around 10 mAh.cm⁻² was imposed by the process constraints, with significant performance losses at moderate C-rates (e.g. > C / 10).

An additional path of research is focused on metallic foams as current collectors [2]. The electrode slurry is in this case impregnated inside this current collector. The so obtained electrodes by Wang et al. could achieve a specific capacity of around 10 mAh.cm⁻² at low C-rates ($i = C / 50$). However, the high specific weight of the metallic foams and their incompressibility, which leads to electrodes with very high porosity (> 60%), are limitations for the transfer of this approach toward industry.

Here, an innovative and efficient process, filtration, is proposed for the production of ultra-thick electrodes with a specific capacity between 10 and 25 mAh.cm⁻². In particular, this research focuses on the adaptation of filtration process in order to obtain Li-ion battery electrodes and on the development of a pseudo-3D current collector. This innovative current collector suitable for the filtration process, besides collecting the electrons, participates in the transversal electrical conductivity and improves the adhesion of the active layer.

Despite their considerable thickness, the electrodes supported by this current collector own appropriate mechanical properties. Therefore, it is possible to press them and to achieve a low porosity, improving considerably the energy density. The electrochemical performances of complete ultra-thick cells will be presented and compared with results obtained with the other different approaches.

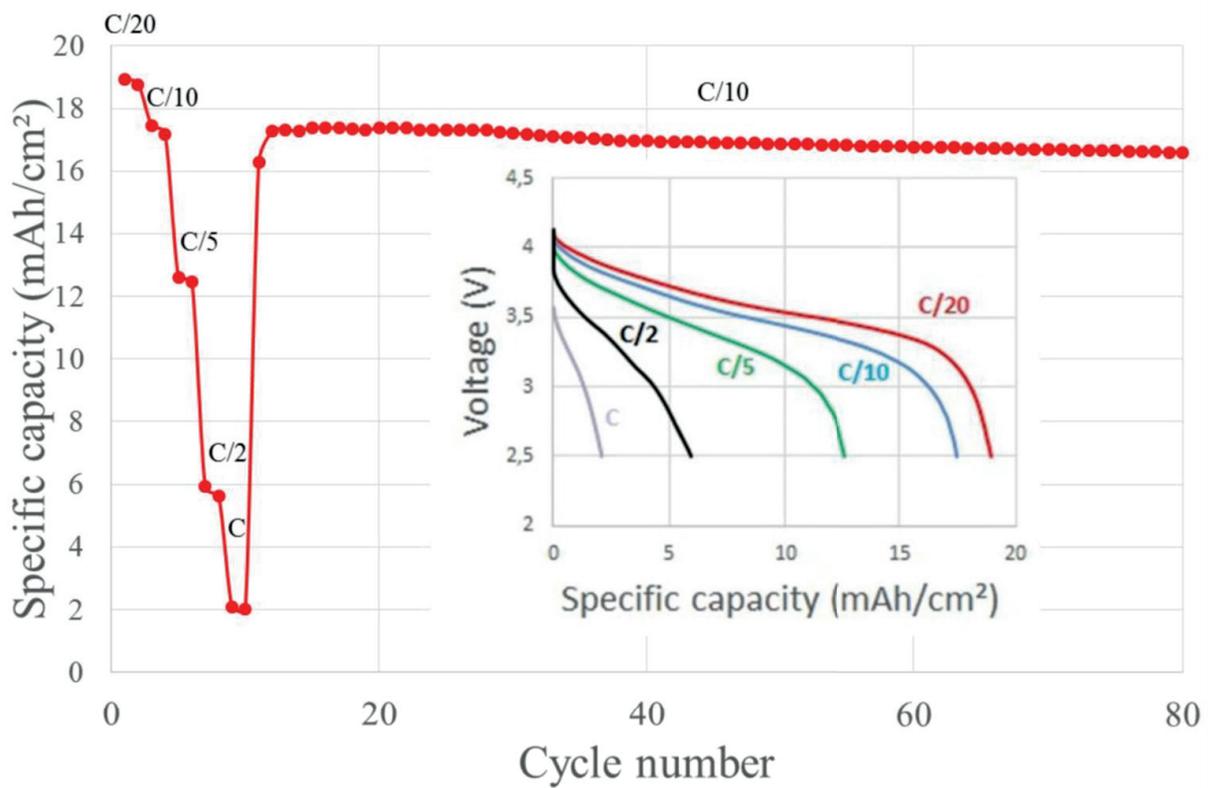


Figure 1: Electrochemical performance of a ultra-thick Li-ion cell (NMC-Graphite) with a nominal-specific capacity of 19 mAh.cm-2.

Regarding the filtered ultra-thick Li-ion cell, excellent performance (Fig. 1) can be observed at low C-rate along with good capacity retention upon cycling. In addition, if required the cell is capable of sustaining pulse of high current without being damaged.

Références

- (1) M. Singh, J. Kaiser, H. Hahn, A systematic study of thick electrodes for high energy lithium ion batteries, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 782(2016) 245.
- (2) J. S. Wang, P. Lia, E. Sherman, M. Verbrugge, H. Tataria, Formulation and characterization of ultra-thick electrodes for high energy lithium-ion batteries employing tailored metal foams, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 8714.

Caractérisation de la SEI et mécanisme de fin de vie d'électrodes de Silicium en batteries Li-ion complètes

Nicolas Dupré^a, Lucille Quazuguel^a, Philippe Moreau^a, Maxime Boniface^b, Eric De Vito^b, Sandrine Lyonnard^b, Pascale Bayle Guillemaud^b, Dominique Guyomard^a

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

^b Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA), INAC, F-38054 Grenoble 9, France

Le silicium est un matériau d'électrode négative pour batteries au lithium très attrayant par rapport au graphite en raison de sa très forte capacité spécifique (3572mAh g⁻¹ contre 372mAh g⁻¹ pour le graphite). Son utilisation conduit toutefois à une perte de capacité irréversible élevée en raison de variations de volume des particules de l'ordre de 300% au cours du cyclage électrochimique. La décrépitation de l'électrode ainsi que les fissures au sein des particules de silicium entraînent la création de nouvelles surfaces réagissant avec l'électrolyte lors de réactions parasites. Ces processus peuvent conduire à la perte de contact électrique entre les particules de silicium et le réseau percolant et résoudre le problème de l'importante perte de capacité qui en découle est encore aujourd'hui un défi (1).

Le comportement du silicium cyclé face au lithium métal est maintenant bien connu et des méthodes pour optimiser ses performances (cyclabilité, durée de vie...) ont été largement décrites dans la littérature (2, 3). Dans cette configuration, l'alimentation en lithium n'étant pas limitée, les mécanismes de défaillance peuvent être différents de ceux obtenus en batterie Li-ion. Encore aujourd'hui, le mécanisme de fin de vie d'une batterie Li-ion utilisant une électrode négative à base de silicium n'est pas encore compris et maîtrisé. Dans ce travail, l'électrode de silicium est cyclée face à LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O₂ (NMC) qui contient initialement le lithium cyclable, avec un électrolyte classique LiPF₆ 1M dans EC:DMC et en utilisant une limitation de capacité spécifique à 1200 mAh/g et un régime de cyclage d'un lithium en 2 heures (Figure 1). Des techniques de caractérisations complémentaires (RMN ⁷Li, ¹⁹F, XPS, STEM-EELS et TOF-SIMS) permettent d'étudier l'interphase silicium/électrolyte et son évolution lors du vieillissement/cyclage pour comprendre le mécanisme de défaillance d'électrodes de silicium en cellules Li-ion.

Les analyses de surface montrent qu'un simple contact du silicium avec l'électrolyte ne suffit pas à former une SEI efficace et que la dégradation progressive de l'électrolyte au cours du cyclage est un processus complètement différent d'un simple vieillissement calendaire. La capacité spécifique des batteries Li-ion chute rapidement en fonction du nombre de cycle en raison de la rapide consommation du lithium disponible au cours de réaction parasite participant à la formation de la SEI. Au cours du cyclage, des amas épais et hétérogènes de LiF et des carbonates apparaissent en surface des particules de silicium. Le développement de la partie inorganique de la SEI se produit principalement au cours des premiers cycles alors que la dégradation des solvants organiques est continue. Après un cyclage prolongé, tous les ions lithium initialement contenus dans l'électrode positive ont été consommés et sont soit piégés dans la SEI soit dans l'électrolyte. Bien que la cellule ne puisse plus fonctionner, la dégradation des solvants organiques continue et conduit à la formation de produits de dégradation non-lithiés en surface de la SEI.

Ces résultats permettent une meilleure compréhension du mécanisme de fin de vie de batteries Li-ion utilisant une électrode négative à base de silicium et montrent l'importance d'analyses combinant des techniques complémentaires apportant des informations sur différentes zones de l'électrode à différentes échelles. Le recoupement des résultats obtenus des différentes techniques de caractérisations utilisées permet de décrire un mécanisme de formation de la SEI (4). Les raisons de la chute rapide de capacité de l'électrode de silicium en configuration de cellule complète par rapport à la configuration demi-cellule seront discutées.

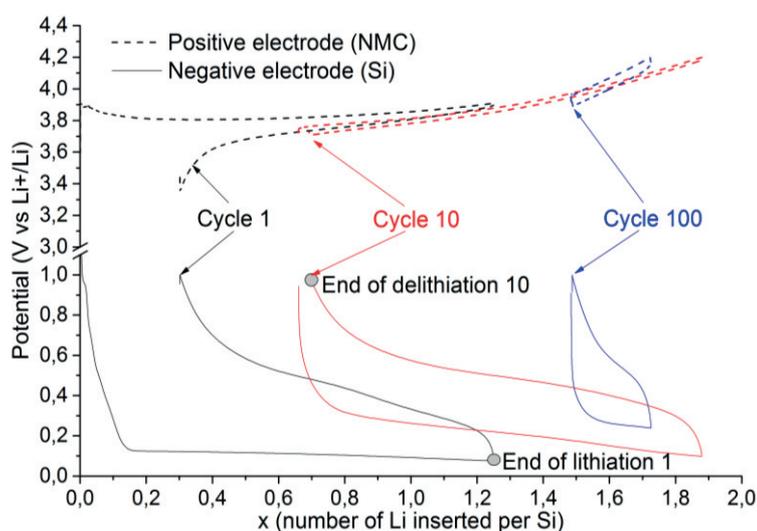


Figure 1: Comportement électrochimique de l'électrode négative de silicium (ligne continue) et de l'électrode positive de NMC (tirets) en fonction de la composition en lithium de l'électrode de silicium, pour différents cycles.

Références :

- (1) Mazouzi, D. et al. J. Power Sources, 220, 180-184 (2012)
- (2) Obrovac, M. N., & Krause, L. J. J. Electrochem. Soc., 154, A103 (2007)
- (3) Mazouzi, D., Lestriez, B., Roué, L., & Guyomard, D. Electrochem. Solid-State Lett., 12(11) (2009)
- (4) N. Dupré, P. Moreau, E. De Vito, L. Quazuguel, M. Boniface, A. Bordes, C. Rudisch, P. Bayle-Guillemaud, D. Guyomard, Chem. Mat. 28(8) (2016) 2557

Suivi par spectrométrie de masse de l'influence de l'eau et des matériaux d'électrode positive sur les mécanismes de dégradation thermique d'un électrolyte de batterie

Bertrand Gaulupeau^{a,b}, Bruno Delobel^b, Sébastien Cahen^a, Sébastien Fontana^a, Claire Hérold^a

^a Institut Jean Lamour, UMR 7198 CNRS-Université de Lorraine, Faculté des Sciences et Technologies, BP 70239, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy cedex, France

^b Technocentre Renault, 1 avenue du Golf, 78288 Guyancourt, France.

Les accumulateurs lithium-ion sont désormais l'une des technologies principales mises en jeu dans les véhicules hybrides et les véhicules électriques. Toutefois, du fait de la recherche de densités d'énergies embarquées toujours plus importantes pour ces technologies, le développement de dispositifs toujours plus sûrs devient un thème de recherche majeur dans les laboratoires s'intéressant aux dispositifs de stockage et de conversion de l'énergie.

Dans une batterie Li-ion, le sel mis en jeu dans l'électrolyte, souvent LiPF₆, est capable de supporter des différences de potentiel relativement importantes. Toutefois, sa stabilité thermique moyenne reste un point clé dans l'étude de la stabilité des électrolytes liquides. En effet, il a été reporté dans la littérature que, dans des conditions abusives de température, le matériau d'électrode positive pouvait avoir un effet catalytique sur la formation de molécules fluoro-organiques telles que le 2-fluoroéthanol (FCH₂CH₂OH), le fluoroéthanol éther ((FCH₂CH₂)₂O), le bis-(2-fluoroéthyl)-éther¹,... Néanmoins, en ce qui concerne le 2-fluoroéthanol, ce résultat n'a pas été reproduit par la suite².

Cette étude a pour but d'apporter des éléments de compréhension expliquant la nature des espèces constituant la phase gazeuse née d'un élément de batterie Li-ion placé en conditions abusives de température. En effet, à l'échelle d'une cellule complète, les espèces gazeuses qui ont pu être mises en évidence sont principalement des hydrocarbures, du CO, du CO₂ et de l'acide fluorhydrique³⁻⁴. Dans le cas d'études sur des éléments isolés d'une cellule (électrolyte seul ou électrolyte en présence de matériau électro-actif), les espèces gazeuses qui peuvent être détectées sont en revanche bien différentes¹⁻².

Afin de mieux appréhender ces phénomènes et de comprendre ces divergences, nous avons développé une méthode originale. Celle-ci s'appuie sur un réacteur dans lequel des mélanges simples ou complexes sont dégradés thermiquement et où les produits de dégradation volatils formés sont conduits vers un spectromètre de masse permettant une analyse en temps réel avec une grande sensibilité. Des analyses RMN du fluor sont également mises en œuvre *ex situ* afin de conforter ces analyses. Dans cette étude, nous présenterons l'étude de la dégradation thermique d'un électrolyte simplifié, permettant de valider l'efficacité du dispositif expérimental. Puis, des éléments de réponse seront apportés, afin de conclure sur l'effet catalytique des matériaux d'électrode positive sur les mécanismes de dégradation. Enfin, des mécanismes d'hydrolyse conduisant à la formation de molécules fluoro-organiques seront discutés.

Parmi les résultats remarquables, il est intéressant de constater que la formation du 2-fluoroéthanol en conditions abusives n'est pas observée lors de l'étude d'un mélange électrolyte-LiCoO₂ : seule la présence d'eau permet en réalité d'initier la formation de cette molécule (Figure 1).

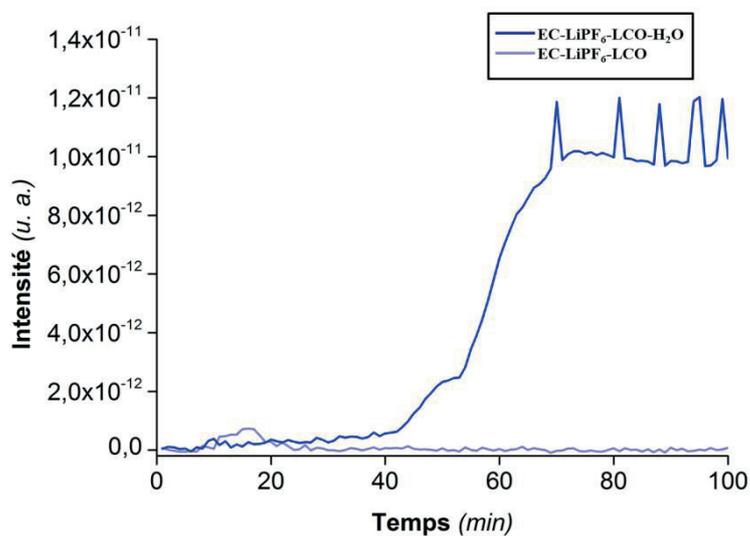


Figure 1 : Evolution du canal $m/z = 31$ enregistré par spectrométrie de masse à $T = 240^{\circ}\text{C}$ pour le mélange EC/LiPF₆ dans lequel a été ajouté 1000ppm d'eau avec ou sans LiCoO₂.

Références

- (1) A. Hammami, N. Raymond, et M. Armand, *Nature* 424 (2003) 635.
- (2) C. L. Campion, W. Li, et B. L. Lucht, *J. Electrochem. Soc* 152 (2005) A2327.
- (3) P. Ribière, S. Grugeon, M. Morcrette, S. Boyanov, S. Laruelle, et G. Marlair, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 5271.
- (4) P. Andersson, P. Blomqvist, A. Lorén, et F. Larsson, *Fire Technology*, SP Report (2013) 15.

Amélioration de la sécurité et des performances électrochimiques d'une électrode négative : nouvelle méthode d'enrobage

Benoît Fleutot^{a,b}, Carine Davoisne^{a,b}, Grégory Gachot^{a,b}, Sébastien Cavalaglio^{a,b}, Sylvie Grugeon^{a,b}, Virginie Viallet^{a,b}

^a LRCS, Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides, Université Picardie Jules Verne, CNRS UMR 7314, 33 Rue Saint Leu, 80039 AMIENS

^b RS2E, Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie, CNRS FR3459, 33 Rue Saint Leu, 80039 AMIENS

Le développement rapide des véhicules électriques nous oblige à prendre en compte le volet sécurité au cours de nos recherches sur les de nouveaux matériaux d'électrodes, les d'électrolytes, de nouvelles technologies, mais également lors de l'optimisation des performances des systèmes actuels tels que les batteries Li-ion (commerciales). Ceci passe notamment par la prise en compte des phénomènes de dégradation à haut régime de cyclage. En raison de la croissance dendritique à la surface du lithium et de son instabilité vis-à-vis des électrolytes conventionnels, il lui est préféré d'autres types d'électrode négative présentant un couple redox à plus haut potentiel. Parmi ceux-ci, le titanate de lithium $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) offre de nombreux avantages comme un potentiel d'oxydo-réduction à 1,55 V vs Li^+/Li , une capacité de l'ordre de 175 mAh.g^{-1} entre 2,5 et 1,0 V vs Li^+/Li , la formation d'une SEI limitée ainsi que l'absence d'expansion volumique au cours du cyclage [1]. Néanmoins, le LTO souffre d'un phénomène de dégazage au cours des processus de cyclage et de stockage, principalement à température modérée, suite à des réactions interfaciales entre le matériau actif et l'électrolyte conduisant à la formation de CO_2 , d'alcane et de H_2 , posant un problème de sécurité [2]. De plus, il présente une faible conductivité électronique ($\sim 10^{-13} \text{ S.cm}^{-1}$) et de faibles coefficients de diffusion (de $10^{-13} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ à $10^{-9} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$).

Diverses solutions ont été proposées dans la littérature afin de palier à ces inconvénients, chacune n'abordant qu'une facette du problème. En effet les nanomatériaux permettent de réduire la longueur de diffusion à travers la particule et s'accompagnent de bonnes performances électrochimiques à haut régime (137 mAh.g^{-1} à 57C) au détriment de l'efficacité coulombique au premier cycle et de la tenue mécanique précaire de l'électrode [3]. De plus, ce type de particules augmente la surface de contact du matériau actif avec l'électrolyte liquide et, sans protection, accroît ainsi le phénomène de dégazage. Une autre possibilité est d'enrober le matériau actif par un conducteur électronique améliorant la conduction surfacique [4]. Néanmoins il est nécessaire de rendre cette couche poreuse afin de permettre la conduction ionique, induisant ainsi un contact direct entre le LTO et l'électrolyte liquide, conduisant au même phénomène de dégazage.

Ainsi, pour résoudre ces problèmes, l'enrobage du LTO par un conducteur hybride semble être une solution intéressante, d'autant qu'elle pourrait être transférée à d'autres matériaux et/ou technologies. Pour cela, l'enrobage doit répondre à plusieurs critères : une couche dense afin d'éviter tout contact direct avec l'électrolyte liquide, ainsi qu'une conduction mixte afin d'améliorer les performances à haut régime de cyclage et préserver la neutralité du système au cours des cycles répétés de charge et décharge. Divers matériaux peuvent constituer ce type d'enrobage : pour la conduction électronique, du carbone peut être employé, et pour la partie ionique, il est possible de se tourner vers les électrolytes solides utilisés dans les batteries tout-solide par exemple.

La première étape, développée au cours de cette présentation [5], est l'obtention, pour la première fois dans la littérature, d'une couche homogène dense d'un conducteur ionique à base de phosphate (Li_3PO_4) (Figure 1) à la surface d'une poudre de matériau actif. Pour cela, la synthèse par « Spray-Dryer », technique industrielle, a été employée. Chaque matériau a été analysé finement par XRD, SEM, XPS et TEM afin d'optimiser l'enrobage autant du point de vue de l'épaisseur que de l'homogénéité. Afin de mieux comprendre son influence sur la cyclabilité, les performances électrochimiques du LTO en fonction de l'épaisseur du « coating » et de son inhomogénéité ont été analysées à différents régimes. Ils ont révélé une amélioration de cyclabilité à haut régime de cyclage avec une épaisseur intermédiaire (+ 30 mAh.g⁻¹ à 5 C avec 5 nm de revêtement) du fait de la modification de l'énergie de surface. De plus, il permet une diminution significative des phénomènes de dégazage et donc un gain de sécurité (analyses GC/MS). Ces résultats valident notre approche et ouvrent la voie à de nouveaux concepts comme le développement d'enrobage de type hybride et leur utilisation dans l'amélioration des performances électrochimiques de nouveaux matériaux actifs.

Il est à noter que ce type d'enrobage trouve également une application dans les batteries tout-solide céramiques afin de réduire la réactivité entre le matériau actif et l'électrolyte solide au sein de l'électrode composite au cours de la mise en forme et du fonctionnement de la batterie. Ce point sera également développé.

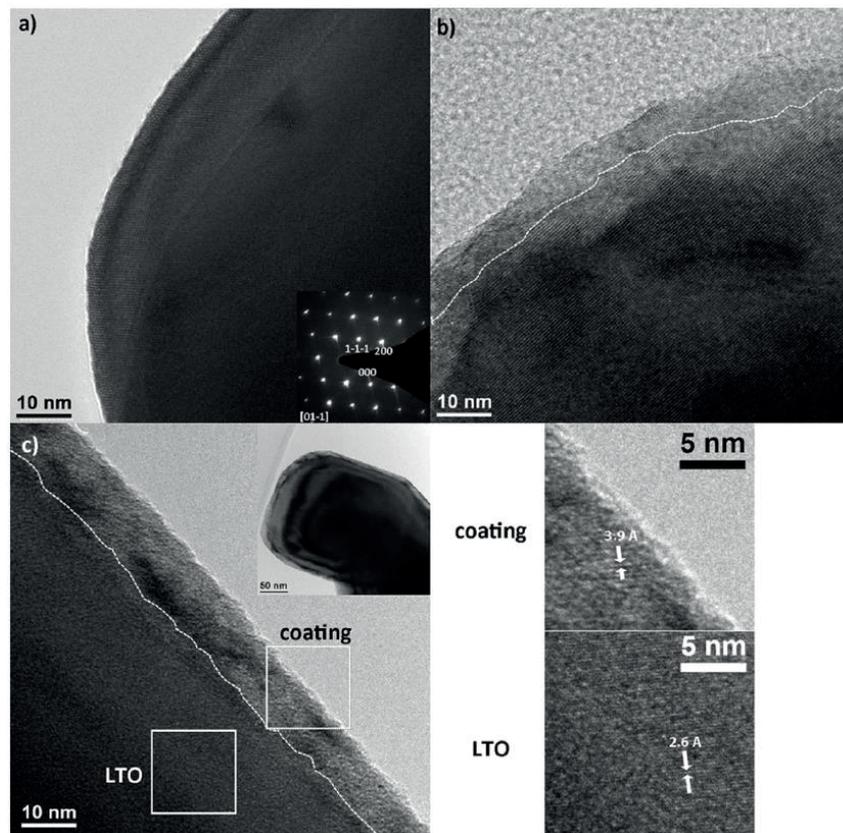


Figure 1 : Images HRTEM de (a) LTO nu avec cliché de diffraction associé, (b) LTO avec 5% massique d'enrobage de type Li_3PO_4 et (c) avec 10 % massique d'enrobage [5]

Références

- (1) T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc* 142 (1995) 1431.
- (2) R. Bernhard, S. Meini, H.A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc* 161 (2014) A497.
- (3) J. Chen, L. Yang, S. Fang, Y. Tang, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 6596.
- (4) X. Li, M. Qu, Z. Hu, *Solid State Ionics* 181 (2010) 635.
- (5) B. Fleutot, C. Davoisne, G. Gachot, S. Cavalaglio, S. Grugeon, V. Viallet, *App. Surf. Sci.* 400 (2017) 139.

Vieillessement des séparateurs de batteries Li-ion : impact sur les performances et la sécurité

Xavier Fleury^{a,b}, Sylvie GENIES^a, Pierre-Xavier THIVEL^b

^aCEA-Tech GRENOBLE

17 Avenue des Martyrs, 38000 France

^bUniversité Grenoble Alpes, CNRS, LEPMI

1130 Rue de la Piscine, 38610 Saint Martin d'Hères

Le séparateur, bien qu'inactif électrochimiquement, est un élément clé de la sécurité fonctionnelle d'une batterie Li-ion. S'il devait, au cours du vieillissement de la batterie ou suite à des conditions abusives, ne plus assurer son rôle d'isolant électrique, il pourrait y avoir emballement thermique et/ou court-circuit. Ces dégradations peuvent aussi avoir une incidence sur les performances globales notamment en puissance [1] [2].

L'objectif de ce travail est donc la compréhension des mécanismes de dégradation du séparateur à travers la caractérisation de son évolution au cours de différents vieillissements : calendaire et en cyclage. Ces caractérisations sont de trois sortes : mécanique, électrochimique et physico-chimique.

Des batteries commerciales NMC/Graphite avec séparateur en polyéthylène (PE) microporeux ont été vieillis suivant différentes conditions : en calendaire à 100% d'état de charge, respectivement à 45°C (K45) et à 60°C (K60) et en cyclage à 1C en charge et en décharge à 45°C (K32). Après vieillissement, les séparateurs ont été récupérés et, avant toute caractérisation, ont été lavés par montage Soxhlet pendant 48h dans du carbonate de diméthyle (DMC) et comparés à un séparateur neuf (Kneuf). L'étude par pycnométrie hélium des séparateurs PE provenant des cellules K45 et K60 montre une diminution de leurs porosités tandis que celle du séparateur de la batterie K32 reste inchangée (Figure 1). La diminution de porosité semble être corrélée à une modification des propriétés mécaniques du séparateur, caractérisées en traction. Enfin, des tests électrochimiques, d'impédance et de C-Rate, ont été effectués et montrent une chute de la capacité à fort régime, ce qui peut être expliqué par une limitation du transport des ions lithium (Figure 1).

Cette limitation peut provenir de la diminution de la porosité observée sur les séparateurs vieillis en calendaire. Les propriétés du séparateur K32 ne semblent aucunement modifiées après le vieillissement en cyclage.

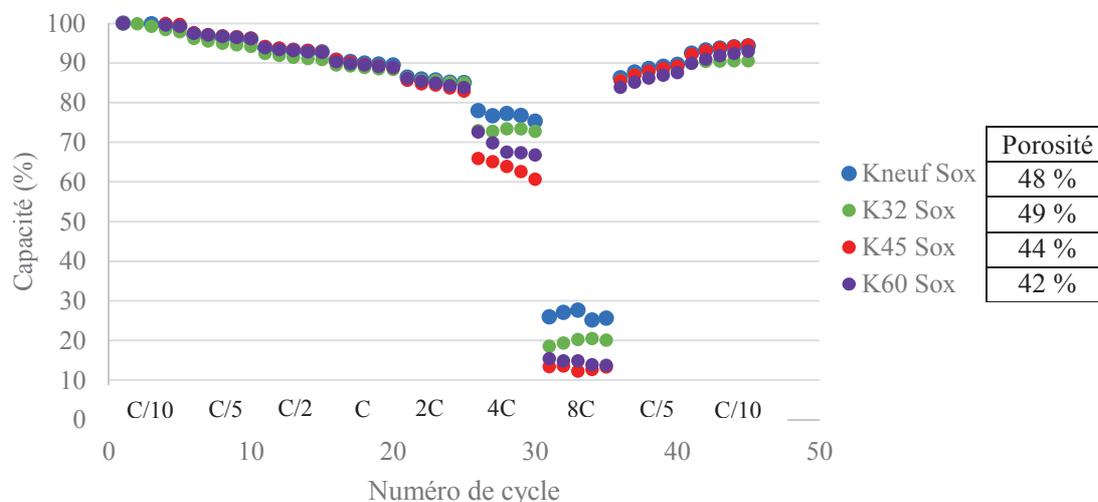


Figure 1 : Résultats en C-Rate à différents régime de courant corrélés aux résultats de porosimétrie hélium sur les séparateurs neuf, vieillis en calendaire et en cyclage, lavés par Soxhlet au DMC

Afin, de pouvoir mieux comprendre ces phénomènes, des vieillissements similaires ont été réalisés en pile bouton de façon contrôlée et de manière à connaître toutes les caractéristiques des matériaux et électrolyte utilisés. Ainsi, un plan d'expérience a été mené sur des piles bouton NMC/Graphite avec séparateur PE vieillis en calendrier à différents potentiels (3,2V ; 3,7V et 4,2V) et à différentes températures (45°C ; 60°C et 75°C) pendant 1 mois. Une coloration brune, déjà vu sur les séparateurs des cellules commerciales, a ainsi été observée sur les séparateurs des piles vieillis dans les conditions les plus drastiques (température et potentiel élevés). Des observations par microscopie à force atomique (AFM) ont été menées sur les séparateurs neuf, vieillis à 3,2V et à 4,2V à 60°C (Figure 2). Celles-ci ont ainsi pu démontrer la présence d'un dépôt à la surface du séparateur et cela même pour les échantillons lavés par montage Soxhlet pendant 48h dans le carbonate de diméthyle. Le dépôt étant largement plus important pour le séparateur vieilli à 4,2V.

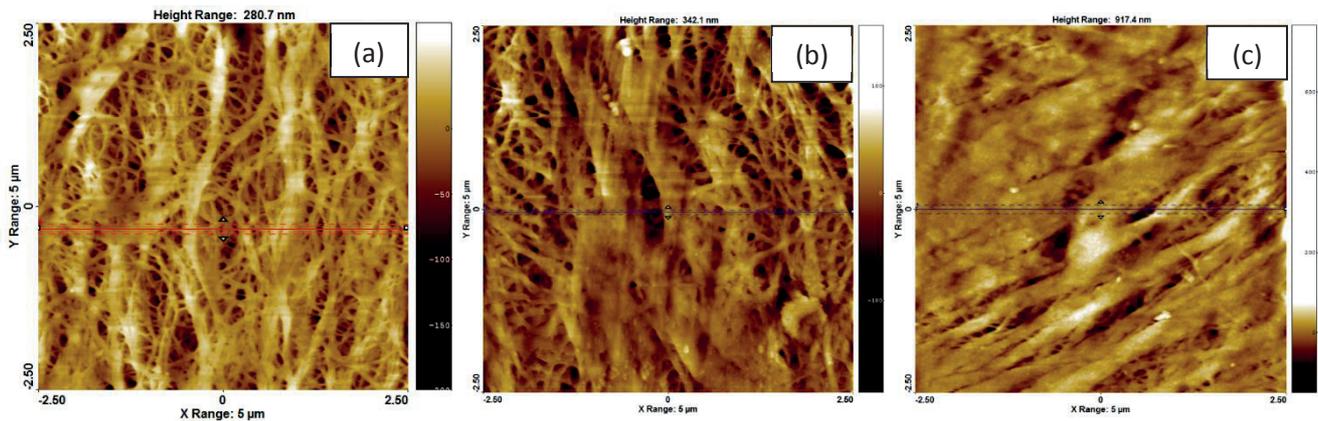


Figure 2 : Analyses par microscopie à force atomique des surfaces des séparateurs lavés par Soxhlet au DMC neuf (a), vieilli à 3,2V à 60°C (b) et vieilli à 4,2V à 60°C (c)

En vue de connaître la nature chimique de ce dépôt, des analyses en spectroscopie infrarouge, Raman et photoélectronique X (XPS) ont été effectuées. Alors que les premières n'ont pas permis de discriminer ce dépôt certainement trop fin, les deuxièmes ont mis au jour une importante fluorescence. Cette fluorescence rend donc impossible toute analyse des spectres Raman. Les analyses en XPS ont, quant à elles, permis de déceler la présence de nouvelles liaisons chimiques liants carbone et oxygène [3] et phosphore et oxygène, confirmant ainsi la présence d'un dépôt ou d'une modification de l'extrême surface des séparateurs dont la nature exacte reste à identifier.

Références

- (1) C. Peabody et C. B. Arnold, *J. Power Sources*, vol. 196 (2011), p. 8147
- (2) X. Chen *et al.*, *J. Power Sources*, vol. 213 (2012), p. 160
- (3) Y.-C. Tseng, H.-L. Li, et C. Huang, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 56 (2016), p. 01AF03

Communications par affiche

INTERCALAIRE

INTERCALAIRE

Communications par affiche

A1

Substitution par Co et/ou Cu d'Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) de type ZnAl pour le design de photocatalyseurs.

Sanghoon Kim^a, Jean Fahel^a, Pierrick Durand^b, Erwan Andre^a, Cedric Carteret^a

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

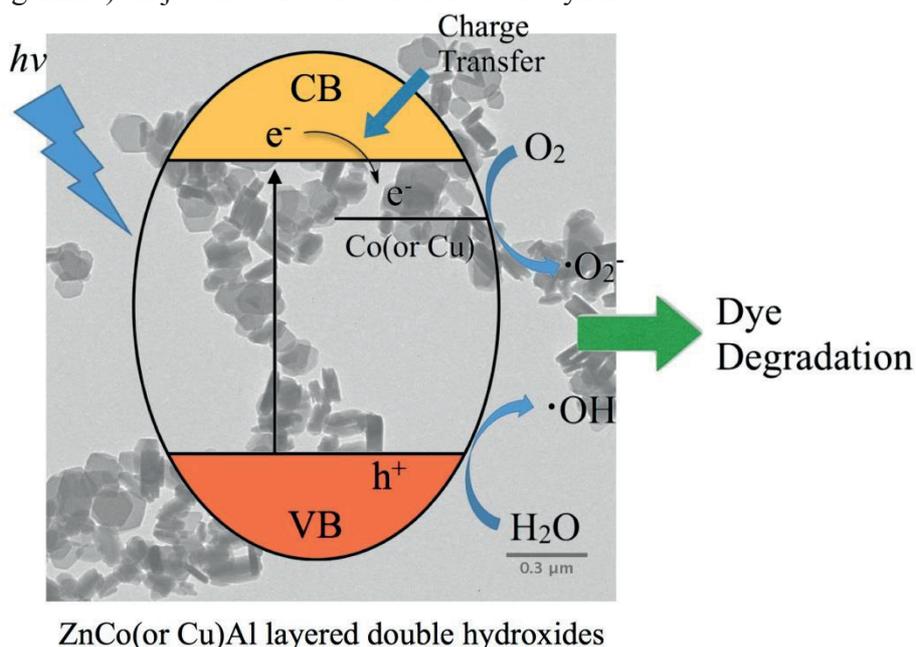
^a 405 rue de Vandœuvre, 54602, Villers-lès-Nancy.

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

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

Le traitement des eaux usées est devenu un enjeu majeur dû à l'augmentation rapide des concentrations de composés organiques toxique introduits par les industries du cuir ou des cosmétiques. L'une des voies de traitement privilégiée repose sur la dégradation photocatalytique de ces polluants au moyen de matériaux à base de titane ou de zinc qui sont photosensibles, stables, faiblement toxiques et peu cher à produire. Toutefois, les gaps optiques importants, ainsi que la recombinaison rapide des paires électrons trous post irradiation dans ces matériaux, sont des freins importants à leur utilisation pour de telles applications. Pour contourner cet obstacle, il est possible de doper le matériau avec d'autres métaux de transition tels que le cuivre ou le cobalt et nombreuses méthodes ont été proposées pour y parvenir. Cependant ces méthodes requièrent souvent de nombreuses étapes et/ou nécessitent des traitements thermiques à haute température. Il existe donc un besoin fort de nouveaux matériaux à base de zinc facilement synthétisables, permettant d'intégrer des quantités contrôlées de Co et/ou de Cu.

Les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) sont connus justement pour leur grande flexibilité de composition. Ils peuvent, en particulier, incorporer au sein des feuillets d'hydroxydes une grande diversité de cations métalliques divalents ou trivalents. De plus, il est possible de faire varier facilement les proportions relatives des deux types de cations (dans une certaine gamme) en jouant sur leur ratio lors de la synthèse.



Les travaux présentés au sein de ce poster portent ainsi sur le design d'HDL ternaires [Zn/Co/Cu]Al pour la photo-dégradation de polluant organiques¹. Les matériaux synthétisés ont été caractérisés par différentes techniques physico chimiques : de diffraction (DRX), de spectroscopies (Infrarouge, Raman, UV-Vis), ou de microscopie (MET). Il a ainsi été possible d'évaluer la cristallinité des matériaux, de contrôler l'absence de phases annexes amorphes et de suivre l'évolution des propriétés optiques des HDL pour les différentes substitutions. Leur activité photocatalytique a été mesurée pour la dégradation d'un colorant (OrangeII), choisi comme modèle de polluant organique. Une amélioration très nette de l'activité photocatalytique est observée pour tous les HDL ternaires, comparés à celle de l'HDL ZnAl initial. Un taux de substitution optimal Co(ou Cu)/Zn de 1:3 a été observé, qui met en évidence le rôle du zinc comme facteur limitant la génération d'espèces oxydantes. Le meilleur des HDL synthétisé a montré des capacités de photo-dégradation comparables à celles des oxydes de titane, qui sont les composés de référence pour ce type d'application.

Référence

(1) S. Kim, J. Fahel, P. Durand, E. André, C. Carteret, *Eur. J. Inorg. Chem.* 3 (2017) 669.

A2

Développement de nouveaux matériaux organiques d'intercalation pour électrodes de batteries

Vincent Cadiou^{a,b}, Élise Deunf^a, Éric Quarez^a, Dominique Guyomard^a, Thibaut Gutel^b, Philippe Poizot^{a,c}

^a Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN) – UMR CNRS 6502

Université de Nantes, 2 Rue de la Houssinière, B.P. 32229, 44322 Nantes

^b Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA) –
DRT/LITEN/DEHT/STB/LM, 17 Rue des Martyrs, 38054 Grenoble

^c Institut Universitaire de France (IUF), 103 Boulevard Saint-Michel, 75005 Paris Cedex 5

L'accroissement de la population terrestre s'accompagne d'une demande énergétique croissante liée à l'utilisation des technologies modernes et à la volonté d'une qualité de vie meilleure. La nécessité de se tourner vers des énergies plus vertes apparaît indispensable pour y répondre tout en limitant l'épuisement des ressources fossiles actuelles. Les systèmes de stockage électrochimiques de l'énergie constituent un maillon d'importance pour une transition vers une ingénierie énergétique durable.

Ainsi, dans l'objectif de promouvoir des accumulateurs moins polluants, une voie de recherche potentielle consiste à développer des matériaux d'électrode organiques. Constitués d'éléments naturellement abondants (C, H, O, N, voire S), les composés organiques peuvent être préparés au moyen de techniques de synthèse faiblement énergivores à partir de réactifs potentiellement biosourcés¹. Leur recyclage peut être aussi grandement simplifié et ces composés peuvent à minima être valorisés énergétiquement en fin de vie (combustion). L'objectif des travaux menés entre l'IMN et le CEA-Liten s'inscrit dans cette thématique et vise à préparer et à caractériser des matériaux d'électrode organiques innovants pour le stockage électrochimique.

Cette présentation sera axée sur une étude comparative des dérivés de l'acide 2,5-(dianilino)téréphtalique (H₂DAnT). En effet, une fois lithié (Li₂DAnT), celui-ci devient insoluble et utilisable comme matériau d'électrode ; sa réaction électrochimique permettant l'intercalation réversible d'anion (dopage de *type p*)², ce qui diffère des mécanismes classiques d'insertion de cations comme Li⁺.

Le procédé de synthèse de ce matériau électroactif a donc été optimisé afin de le rendre simple et plus « vert ». La structure cristallographique du matériau à l'état hydraté a pu être résolue, il s'agit d'un composé qui présente une structure de type lamellaire (Figure 1). Suivant le même protocole de synthèse, il a été possible de préparer une phase à base de magnésium dont la structure hydratée a aussi pu être résolue.

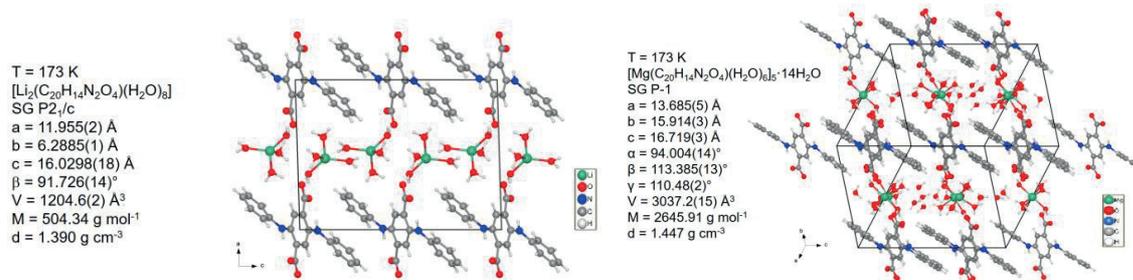


Figure 1 – Structure cristallographique du composé $\text{Li}_2\text{DAnT} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (gauche) et celle relative à la phase $\text{MgDAnT} \cdot 8.8\text{H}_2\text{O}$ (droite)

Cette famille de matériaux lamellaires, dont la structure sera présentée en détails, a été testée en tant qu'électrode positive, et montre des premières performances électrochimiques intéressantes vis-à-vis de l'insertion réversible d'anions (Figure 2).

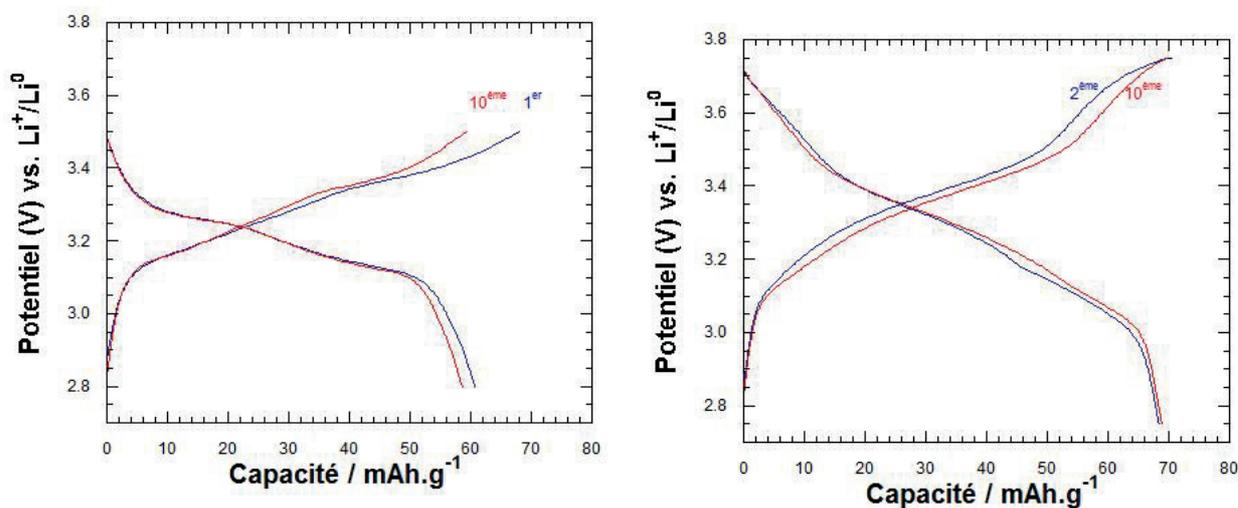


Figure 2 – Courbes électrochimiques (potentiel = $f(\text{capacité})$) caractéristiques de Li_2DAnT (gauche) et de MgDAnT (droite) anhydres, mesurées en mode galvanostatique à un régime d'un électron échangé par mole en 5 heures, dans l'électrolyte $\text{LiClO}_4 (1\text{M}) - \text{PC}$.

Références

- (1) P. Poizot and F. Dolhem, *Energy Environ. Sci.* **4** (2011) 2003.
- (2) E. Deunf, P. Moreau, E. Quarez, D. Guyomard, F. Dolhem, P. Poizot, *J. Mater. Chem. A* **4**, (2016) 6131.

An in-depth understanding of $\text{Na}_3\text{V}^{\text{III}}_{2-x}(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-x}$ developed for Na-ion batteries

T. Broux^{a,b}, T. Bamine^a, L. Nguyen^{a,b}, F. Fauth^c, L. Simonelli^c, L. Stievano^d, B. Fleutot^b,
M. Ménétrier^a, D. Carlier^a, C. Masquelier^b, L. Croguennec^a

^a ICMCB-CNRS, Univ. Bordeaux, Bordeaux INP, F-33608 Pessac cedex, France

^b LRCS, Université de Picardie Jules Verne, F-80039 Amiens Cedex 1, France

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

^d CNRS, Univ. Montpellier, ICGM, F-34095 Montpellier Cedex 5, France

Polyanionic materials such as $\text{Na}_3\text{V}^{\text{III}}_{2-x}(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-x}$ ($0 \leq x \leq 2$) are of high interest as positive electrode for Na-ion batteries since they offer competitive electrochemical performances compared to sodiated transition metal oxides.¹ The composition $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ($x = 0$) has the highest theoretical energy density among the series. Based on the structure, a charge disproportion of 2V^{IV} into V^{III} and V^{V} has been proposed to occur in $\text{Na}_1\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, as recently supported by ^{51}V MAS NMR revealing the presence of the diamagnetic ions V^{V} in the highly deintercalated compositions.^{2,3} A V K-edge XANES study has shown furthermore that this disproportion occurs immediately after the extraction of the first Na^+ ion, *i.e.* after reaching the composition $\text{Na}_2\text{V}^{\text{III}}\text{V}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (Fig. 1). Surprisingly a lot of discrepancies are reported throughout the literature considering the structure and electrochemical properties of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$.⁴ In fact, most of the compounds reported are slightly oxidized due to synthesis conditions resulting in a partial oxygen substitution for fluorine, and thus in mixed valence within the bi-octahedral unit $\text{V}_2\text{O}_8\text{F}_{3-x}\text{O}_x$ (Fig. 2).⁵ In order to get an in-depth understanding of this system, a series of compositions was synthesized and characterized combining synchrotron X-ray diffraction, XAS, NMR and EIS spectroscopies to galvanostatic electrochemical tests.

Acknowledgements:

This research is performed in the frame of the French network RS2E (<http://www.energie-rs2e.com>) and of the European network ALISTORE-ERI (<http://www.alistore.eu>). This project is funded by the French National Research Agency ANR (Labex STORE EX and Descartes project SODIUM) and by the H2020 European Program (Project NAIADES).

References:

- [1] Ponrouch, A.; Dedryvère, R.; Monti, D.; Demet, A. E.; Mba, J. M. A.; Croguennec, L.; Masquelier, C.; Johansson, P.; Palacin, M. R., *Energy & Environmental Science* **2013**, 6, 2361-2369.
- [2] Bianchini, M.; Fauth, F.; Brisset, N.; Weill, F.; Suard, E.; Masquelier, C.; Croguennec, L., *Chemistry of Materials* **2015**, 27, 3009-3020.
- [3] Broux, T.; Bamine, T.; Simonelli, L.; Stievano, L.; Fauth, F.; Ménétrier, M.; Carlier, D.; Masquelier, C.; Croguennec, L., *Journal of Physical Chemistry C*, **just accepted manuscript**, 10.1021/acs.jpcc.6b11413
- [4] Bianchini, M.; Brisset, N.; Fauth, F.; Weill, F.; Elkaim, E.; Suard, E.; Masquelier, C.; Croguennec, L., *Chemistry of Materials* **2014**, 26, 4238-4247.
- [5] Broux, T.; Bamine, T.; Fauth, F.; Simonelli, L.; Olszewski, W.; Marini, C.; Ménétrier, M.; Carlier, D.; Masquelier, C.; Croguennec, L., *Chemistry of Materials* **2016**, 28, 7683-7692.

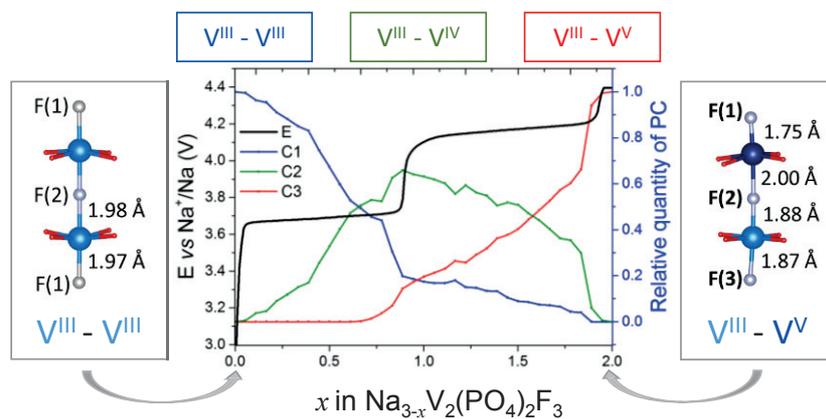


Fig. 1: Redox processes involved upon cycling of the cells $\text{Na}/\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ and revealed combining analyses performed using V K edge XANES and ^{51}V MAS NMR

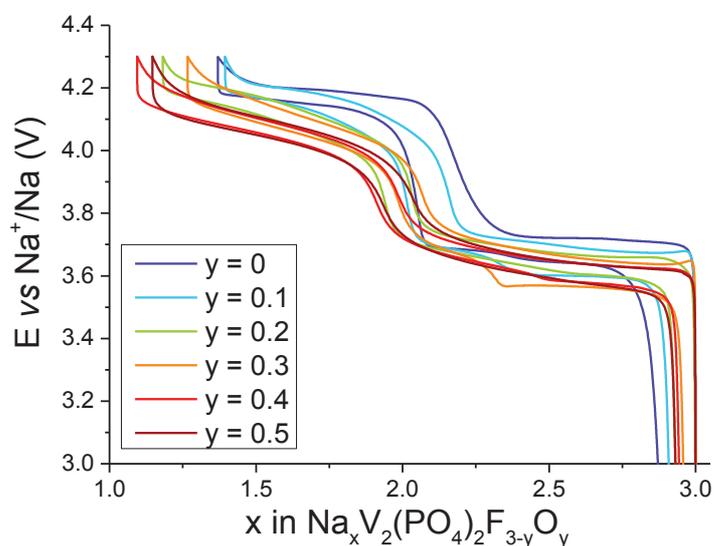


Fig. 2: Impact of oxygen substitution for fluorine on the electrochemical signature obtained for the cells $\text{Na}/\text{Na}_3\text{V}^{\text{III}}_{2-x}(\text{V}^{\text{IV}})_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-x}$ ($0 \leq x \leq 0.5$)

A4

Etude des modifications structurales associées à la désintercalation de Li^+ à haut potentiel ($E > 4.3 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$) pour différents LiCoO_2 ($\text{Li}:\text{Co} \geq 1$)

Marie Duffiet^{1,2,3}, Maxime Blangero², Stéphane Levasseur³, Laurent Gautier³, Claude Delmas¹, Dany Carlier¹

¹ CNRS, Univ. Bordeaux, Bordeaux INP, ICMCB UPR 9048, F-33600 Pessac, France

² Umicore, Materials Research and Development, Cheonan-Shi, Chungnam-Do 330-200, Korea

³ Umicore Research & Development, Kasteelstraat 7, B-2250 Olen, Belgium

L'oxyde lamellaire O3- LiCoO_2 (groupe d'espace R-3m) est un des matériaux d'électrode positive les plus communément utilisés dans les batteries Li-ion commerciales. Le cyclage de ces batteries se fait généralement entre 3.0 et 4.4 V vs graphite (4.3 V vs Li^+/Li), au cours duquel $x(\text{Li}^+) = 0.62$ peuvent être désinsérés réversiblement du matériau initial, correspondant à une capacité spécifique de 174 mAh/g.

Un excès en lithium lors de la synthèse a permis de révéler l'existence de composés analogues dits surlithiés¹, notés O3- $\text{Li}_{1+t}\text{Co}_{1-t}\text{O}_2$, au sein desquels les Li^+ en excès substituent certains Co^{3+} présents dans les feuillets. Bien que possédant la même structure de type O3 que LiCoO_2 , il a été démontré que l'existence de défauts locaux induits par l'excès de Li^+ dans les feuillets de ces composés menait à une signature électrochimique à bas potentiel ($< 4.3 \text{ V}$) complètement différente de celle de LiCoO_2 (voir figure 1).

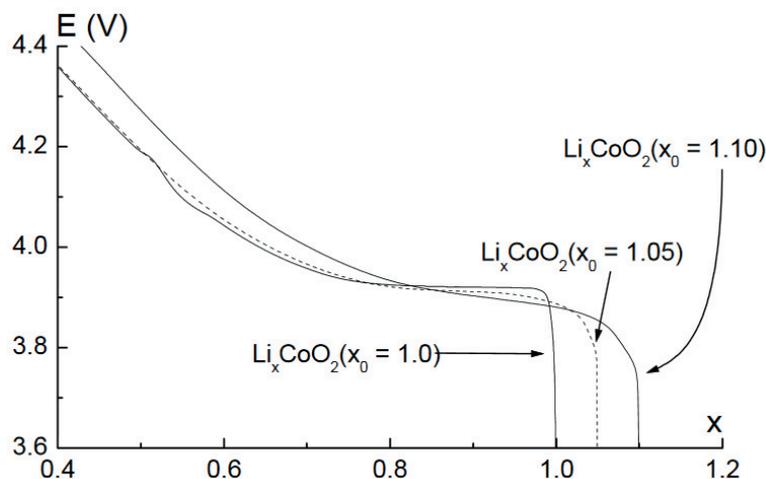


Figure 1 : Comparaison de la courbe électrochimique de Li_xCoO_2 en fonction de différents taux initiaux en lithium x ($x = 1.00$, $x = 1.05$ et $x = 1.10$).

Peu d'articles²⁻⁵ font état du comportement électrochimique de LiCoO_2 au-delà de 4.3 V vs Li^+/Li , et il n'existe pas à notre connaissance d'étude similaire pour les composés surlithiés. Or, un gain de capacité notable pourrait être envisagé par l'extraction des ions Li^+ restants dans la structure hôte à plus haut potentiel. A l'heure actuelle, les tests menés à de tels potentiels conduisent à une mauvaise cyclabilité globale de la batterie, qui empêche toute application industrielle. Deux phénomènes pourraient être les causes majeures de cette mauvaise performance : la forte dégradation de l'électrolyte, et/ou les transitions de phase ($\text{O3} \rightarrow \text{H1,3} \rightarrow \text{O1}$) observées pour LiCoO_2 .

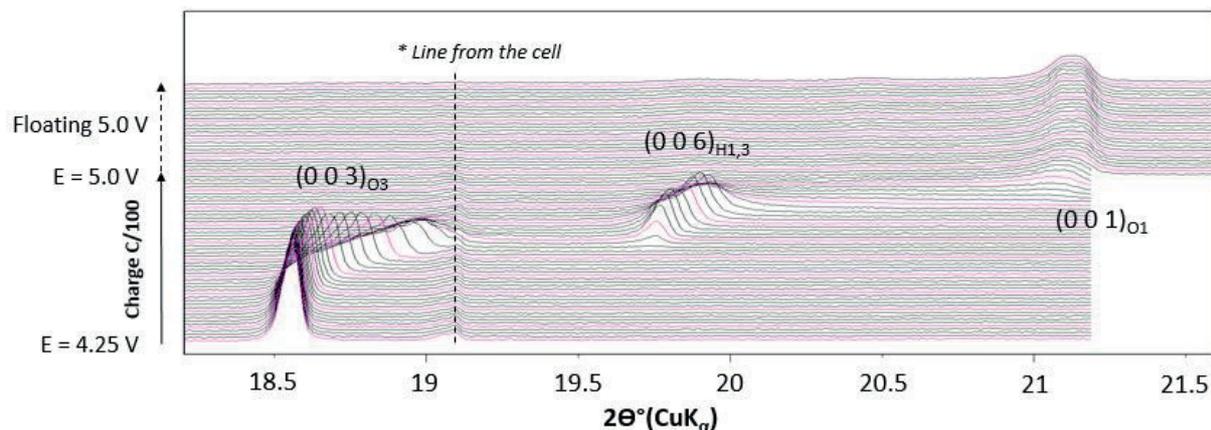


Figure 2 : Cumul de différents diffractogrammes RX obtenus pendant la charge d'une électrode à base de LiCoO_2 entre 4.25 et 5.0 V vs Li^+/Li .

Un premier élément de progression est donc la compréhension des mécanismes de formation des phases H1,3 et O1 à haut potentiel selon la stoechiométrie de la phase initiale. Nous présenterons de nouveaux résultats obtenus par diffraction des rayons X in situ (DRX in situ, voir figure 2) sur des électrodes chargées à haut potentiel à partir d'un matériau dit stoechiométrique ($\text{Li}:\text{Co} = 1.00$) et d'un matériau surlithié ($\text{Li}:\text{Co} = 1.04$). Il sera démontré que le ratio $\text{Li}:\text{Co}$ initial influence clairement les mécanismes de transition de phase $\text{O3} \rightarrow \text{H1,3} \rightarrow \text{O1}$, ainsi que le comportement électrochimique des systèmes LiCoO_2 au-dessus de 4.3 V vs Li^+/Li .

Références

- (1) Levasseur, S. *et al. Chem. Mater.* **15**, 348–354 (2003).
- (2) Ohzuku, T. & Ueda, A. *J. Electrochem. Soc.* **141**, 2972–2977 (1994).
- (3) Amatucci, G. G., Tarascon, J. M. & Klein, L. C. **143**, 1114–1123 (1996).
- (4) Chen, Z., Lu, Z. & Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **149**, A1604–A1609 (2002).
- (5) Ven, A. V. der, Aydinol, M. K. & Ceder, G. *J. Electrochem. Soc.* **145**, 2149–2155 (1998).

Caractérisations *in-situ operando* du matériau d'électrode négative de batteries Li-ion Li_7MnN_4

Nicolas Emery¹, Eddie Panabière¹, Diane Bouvet-Muller¹, Stéphane Bach^{1,2}, Olivier Crosnier³, Thierry Brousse³, Alain Michalowicz¹, Jean-Pierre Pereira-Ramos¹

¹ ICMPE-GESMAT, UMR 7182 CNRS-UPEC, 2 rue Henri Dunant, 94320 Thiais

² Université d'Evry Val d'Essonne, Dépt. Chimie, Bd Francois Mitterrand, 91025 Evry

³ IMN, UMR6502, La chanterie, Rue Christian Pauc, 44306 Nantes

Li_7MnN_4 est un nitrure de structure tridimensionnel particulièrement prometteur. En effet, avec une capacité spécifique de 300 mAh.g^{-1} à régime lent et conservant une capacité de 150 mAh.g^{-1} à régime 5C, Li_7MnN_4 apparait comme une solution intermédiaire au graphite en terme de capacité et au titanate $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ en terme de cinétique [1,2].

Cette capacité, disponible autour de 1,2 V vs Li^+/Li , correspond à l'extraction/insertion de 1,7 lithium par formule chimique. Dans ce travail, nous avons étudié la réponse structurale et les mécanismes rédox associés à un cycle électrochimique complet par spectroscopie d'absorption X au seuil du manganèse et diffraction des rayons X *in-situ operando*.

La courbe galvanostatique, composée de deux plateaux successifs situés à 1,16 et 1,18 V vs Li^+/Li suivis d'une augmentation rapide du potentiel, est bien décrite par deux domaines diphasiques puis d'un domaine comportement de type solution solide [3]. Les trois phases cristallines impliquées dans ce mécanisme sont de symétrie cubique, conduisant à une variation de volume globale limitée à seulement 7 % [3]. L'analyse d'un faisceau de spectres XAS collecté au seuil K du manganèse révèle l'implication de seulement 3 environnements distincts du manganèse (Figure 1). L'utilisation du concept simple de charge de coordination [4] associé à une comparaison avec des oxydes de références permet d'attribuer à ces trois environnements un degré d'oxydation formel.

La combinaison de ces 2 approches (XRD et XAS) permet de décrire finement les propriétés électrochimiques de Li_7MnN_4 et d'expliquer ses bonnes performances.

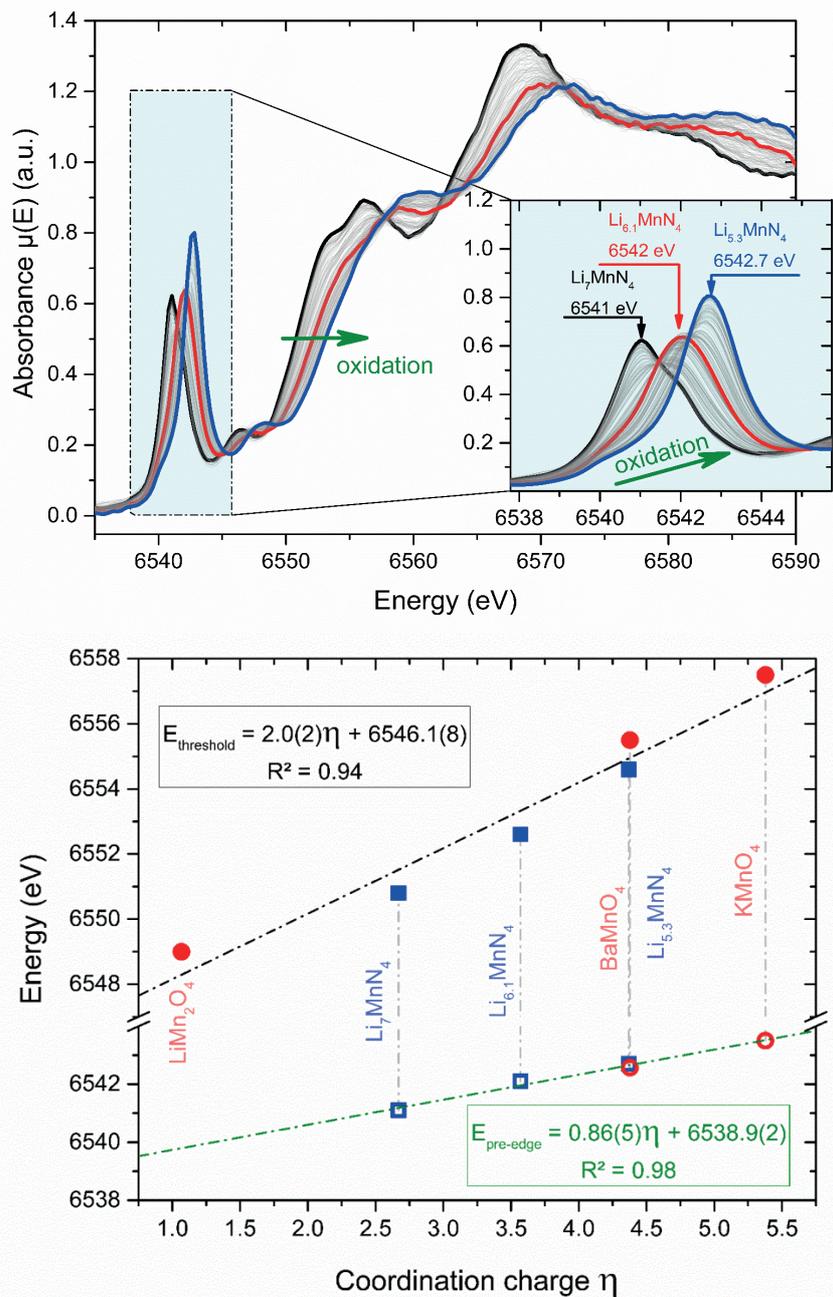


Figure 1 : (gauche) Série de spectres enregistrée au seuil K du manganèse et (droite) énergies de pré-seuil et de seuil de $\text{Li}_{7-x}\text{MnN}_4$ ($x=0, 0,9$ et $1,7$) et de références en fonction de leurs charges de coordination.

Références

- (1) E. Panabière, N. Emery, S. Bach, J.-P. Pereira-Ramos, P. Willmann, *Electrochim. Acta*, 97 (2013) 393-397
- (2) E. Panabière, N. Emery, S. Bach, J.-P. Pereira-Ramos, P. Willmann, *J. Alloys and Comp.* 663 (2016) 624-630
- (3) N. Emery, E. Panabière, O. Crosnier, S. Bach, T. Brousse, P. Willmann, J.-P. Pereira-Ramos, *J. Power Sources* 247 (2014) 402-405
- (4) S. P. Cremer, T.K. Eccles, F.W. Kutzler, K. O. Hodgson, L.E. Mortenson, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1287-1288

A6

Intercalation de métaux alcalins dans des mousses de graphène

Lucie Speyer, Sébastien Fontana, Sébastien Cahen, Claire Hérold

Institut Jean Lamour - UMR 7198 CNRS-Université de Lorraine
Faculté des Sciences et Technologies, B.P. 70239, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex

Le graphène ainsi que ses matériaux dérivés sont très étudiés à l'heure actuelle en raison de leurs propriétés exceptionnelles dans divers domaines. Parallèlement à la recherche sur l'obtention de matériaux bidimensionnels, un grand nombre d'études s'est plus récemment focalisé sur les matériaux graphéniques tridimensionnels, constitués de feuillets de graphène froissés ou bien assemblés sous forme de mousses. Ce type de structures présente l'avantage de restituer, au moins partiellement, les propriétés du graphène, tout en présentant une grande surface accessible et une texture poreuse intéressante (micro- et méso- porosité) : cette combinaison est particulièrement attrayante dans certains domaines d'application comme l'énergie. De plus ces matériaux peuvent être préparés en quantité assez importante. En effet, la plupart des méthodes de préparation de ces matériaux graphéniques tridimensionnels fait intervenir l'oxyde de graphène, matériau facilement obtenu à partir de l'oxydation du graphite. Parmi les voies d'élaboration plus originales, l'une d'elles fait intervenir une réaction solvothermale entre un alcool et un métal alcalin suivie d'un traitement thermique du produit issu de la réaction. Cette méthode de synthèse bottom-up, contrairement aux méthodes plus classiques, est une voie qui peut fournir de grandes quantités de matériau dont les caractéristiques sont particulièrement intéressantes. Ce matériau est en particulier constitué de cavités délimitées par des parois de graphène multicouche (de l'ordre d'une dizaine de feuillets de graphène) [1]. Il possède par ailleurs une teneur en oxygène très faible comparée à celle de l'oxyde de graphène. Compte tenu de la structure, de la texture poreuse et de la pureté chimique de ces mousses de graphène, il apparaissait fort intéressant d'en étudier les capacités en tant que matériaux hôtes pour l'intercalation de métaux alcalins : les alcalins lourds potassium et césium d'une part, et le sodium d'autre part.

Les mousses de graphène ont été préparées par réaction solvothermale entre l'éthanol et le sodium ; l'éthanolate ainsi obtenu a été pyrolysé à 850°C pendant 8 heures puis le produit obtenu a été finalement lavé à l'acide chlorydrique. Après dégazage sous vide secondaire dynamique, la poudre est introduite avec le métal alcalin, en boîte à gants sous atmosphère d'argon purifié, dans un réacteur bitherme qui est ensuite scellé sous vide. Pour la réaction d'intercalation, menée en phase vapeur, le sodium, le potassium et le césium sont maintenus à 210°C, 180°C et 160°C respectivement. A l'issue de cette réaction, la poudre est conditionnée dans un capillaire en verre de Lindemann pour son étude par diffraction des rayons X et dans une cellule en quartz partiellement remplie d'hélium pour la spectroscopie Raman. Le cas de l'échantillon ayant réagi avec le césium est présenté figure 1.

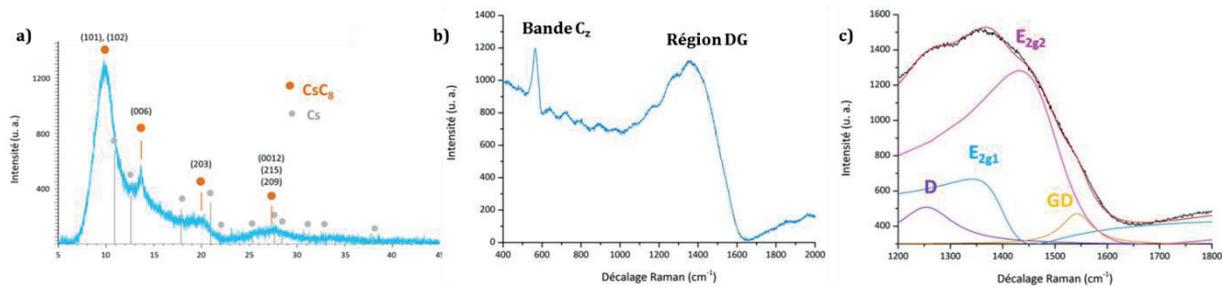


Figure 1 : a) diffractogramme (2θ , Mo $K_{\alpha 1}$) d'une mousse de graphène après réaction avec la vapeur de césium.

b) spectre Raman correspondant et c) modélisation de la région DG ($\lambda = 633$ nm).

Le diffractogramme (figure 1a) atteste de la présence d'un composé d'intercalation, bien que le nombre de feuillets superposés dans l'échantillon réseau hôte soit inférieur à 10. La distance interplanaire voisine de 592 pm laisse penser à l'obtention du composé de premier stade CsC_8 [2]. Ceci est confirmé par le spectre Raman dont les bandes C₂ et DG (figure 1b) sont typiques de celles attendues pour un composé de stade 1 [3]. La modélisation de la région DG (figure 1c) à partir de plusieurs contributions (D et GD associées à l'échantillon de départ ; E_{2g1} et E_{2g2} pour le composé d'insertion) confirme l'hypothèse de l'obtention d'un composé de stade 1.

Il est à noter que la prise de masse mesurée suite à la réaction d'intercalation conduit pour les trois métaux alcalins à des valeurs très élevées qui correspondent respectivement à des formules $NaC_{2,5}$, $KC_{2,7}$ et $CsC_{2,8}$, beaucoup plus riches que les composés d'intercalation du graphène de stade 1 correspondants. L'obtention de ces composés très riches en métal s'explique d'une part par l'intercalation du métal alcalin dans les espaces interfeuillets des empilements de graphène multicouche qui constituent les parois des mousses, d'autre part par son piégeage dans la porosité du matériau. Le cas du sodium est particulièrement intéressant car ce métal alcalin s'intercale très difficilement dans le graphène, ne menant qu'à des composés pauvres. Dans le cas de particules avec un faible empilement de couches de graphène, l'intercalation se produit à cœur dans tous les intervalles graphitiques.

Ces mousses de graphène intercalées peuvent être aisément mises en solution dans un solvant polaire comme le DMSO, elles conduisent ainsi à des dispersions stables pendant plusieurs mois. A partir de ces dispersions, des films ont été préparés et les premières mesures de conductivité électrique attestent de valeurs largement supérieures à celles relevées dans la littérature, ce qui confirme la grande qualité structurale des échantillons. Actuellement, l'intercalation de métaux alcalins dans des échantillons de type mousses graphéniques vise également un second objectif. Les composés dont le caractère anisotrope est exacerbé pourraient en effet présenter des propriétés physiques modifiées par rapport à celles de composés d'intercalation massifs obtenus à partir de plaquettes de pyrographite.

Références

- (1) L. Speyer, S. Fontana, S. Cahen, J. Ghanbaja, G. Medjahdi, C. Hérold, *Solid State Sciences* 50 (2015) 42.
- (2) D. Guérard, P. Lagrange, M. El Makrini, A. Hérold, *Carbon* 16 (4) (1978) 285.
- (3) J.C. Chacon-Torres, T. Pichler, *Phys. Status Solidi B* 248 (11) (2011) 2744.

Phosphures d'étain Sn_xP_3 comme électrodes négatives pour les batteries sodium-ion

Vincent Gabaudan^{ab}, Romain Berthelot^{ab}, Lorenzo Stievano^{ab}, Laure Monconduit^{ab}

^a Institut Charles Gerhardt de Montpellier (ICGM - UMR5253)

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

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

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

Les batteries lithium-ion (LiB) sont aujourd'hui de plus en plus utilisées dans notre société : dans les systèmes nomades, avec l'avènement des véhicules électriques, ou encore pour le stockage résidentiel de l'énergie [1]. La distribution géographique du lithium dans des zones politiquement instables entraîne de fortes fluctuations de son prix sur un marché en plein essor. De plus, 25 ans après le début de leur commercialisation, les performances des LiBs pourraient atteindre d'ici 2020 une certaine limite en terme de performances [2].

Parmi les solutions envisagées pour remplacer le lithium, le sodium est le candidat le plus logique, il est le métal alcalin le plus léger après le lithium et le couple Na^+ / Na possède un potentiel standard de -2.71 V vs ESH. Le sodium occupe aussi aujourd'hui une place de choix dans le développement des batteries de par son abondance et son coût attractif pour un développement à grande échelle. L'absence d'intercalation du sodium dans le graphite, matériau d'anode privilégié dans les batteries au lithium, a relancé la recherche sur les matériaux d'électrodes négatives pour les batteries sodium-ion (NaBs) [3].

Comme c'est le cas pour les LiBs, les matériaux d'électrodes pour les NaBs peuvent être classifiés en différentes catégories suivant les réactions qu'ils forment avec le sodium. Il y a les matériaux d'insertion tels que les oxydes lamellaires, les matériaux de conversion tels que les oxydes et sulfides et les matériaux d'alliage qui forment des composés binaires de type Na-M avec M élément du bloc *p* tels que les métaux (Sn, In, Pb, Bi), les métalloïdes (Si, Ge, As, Sb) ou encore le phosphore [4-5]. Ces matériaux ont la particularité d'interagir de façon réversible avec plusieurs ions sodium et donc de délivrer de fortes capacités. Parmi les composés formant des alliages avec le sodium, l'étain et le phosphore présentent des capacités théoriques élevées de 847 mAh/g et 2597 mAh/g pour la formation de $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ et Na_3P respectivement. Dans cette étude, les composés SnP_3 et Sn_4P_3 présentant des capacités théoriques respectives de 1615 mAh/g et 1133 mAh/g ont été étudiés comme matériaux d'électrode négative pour les NaBs. Ces phases ont été obtenues par mécano-synthèse (2D et 3D) à partir de quantités stœchiométriques d'étain et de phosphore. Elles ont ensuite été caractérisées par diffraction des rayons X et spectroscopie Mössbauer.

Les composés Sn_4P_3 et SnP_3 cristallisent dans le groupe d'espace R-3m (Figure 1a, 1c). L'étain possède deux sites non équivalents dans Sn_4P_3 caractérisés par deux contributions sur le spectre Mössbauer (figure 1b). Pour le composé SnP_3 , l'étain possède un seul environnement octaédrique dans lequel il est entouré par 6 phosphores (figure 1d). La seconde contribution sur le spectre Mössbauer est due à une impureté résiduelle d'oxyde SnO ou de la phase Sn_4P_3 .

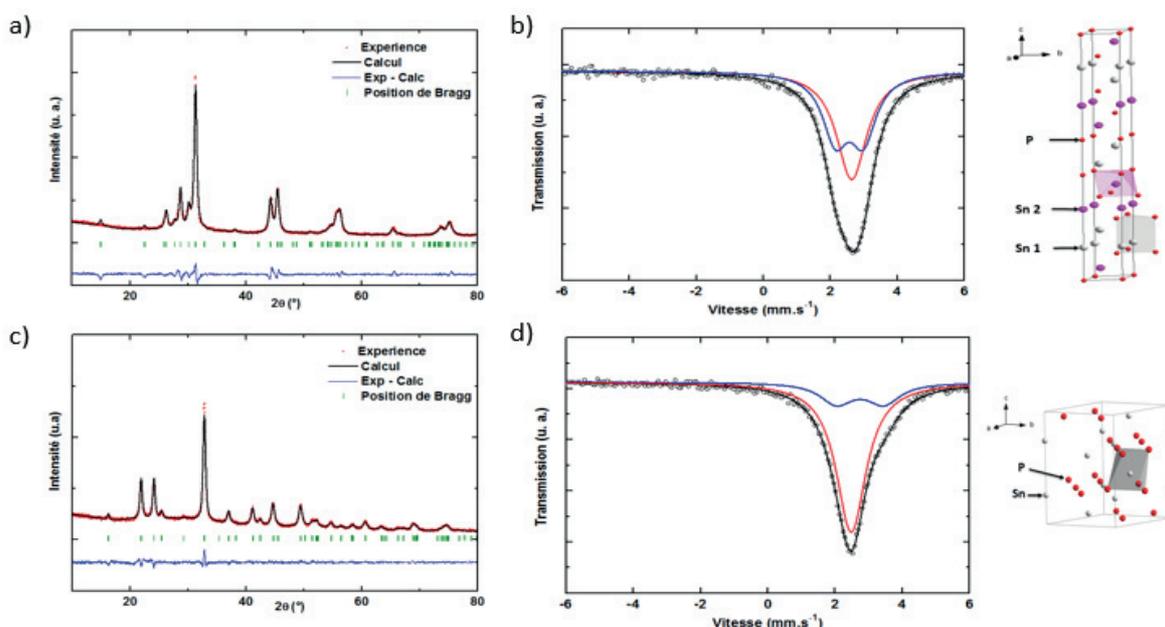


Figure 1 : Caractérisation des phases Sn_4P_3 (a-b) et SnP_3 (c-d) préparées par mécanosynthèse : Affinement DRX à gauche et spectre Mössbauer ^{119}Sn à droite.

Sn_4P_3 a été testé électrochimiquement dans l'électrolyte $\text{NaPF}_6/\text{diglyme}$ (vs Na) après formulation des électrodes avec du carbone et de la carboxymethylcellulose. Sn_4P_3 présente une capacité de première décharge/charge de 890/824 mAh/g à un régime de 2 C (figure 2a). La tenue en cyclage est stable sur une dizaine de cycles puis diminue progressivement jusqu'à 350 mAh/g après 50 cycles. Au cours de la première sodiation de Sn_4P_3 , on observe 2 pics en réduction, un pic large à 0.3 V qui disparaît lors de la deuxième décharge et un pic plus fin à 0.02 V conservé en deuxième décharge. La désodiation est caractérisée par 2 pics observés lors de la première et deuxième charge à 0.12 V et 0.6 V (figure 2b). Des caractérisations en mode operando (DRX et spectrométrie Mössbauer ^{119}Sn) sont en cours pour déterminer les mécanismes de sodiation.

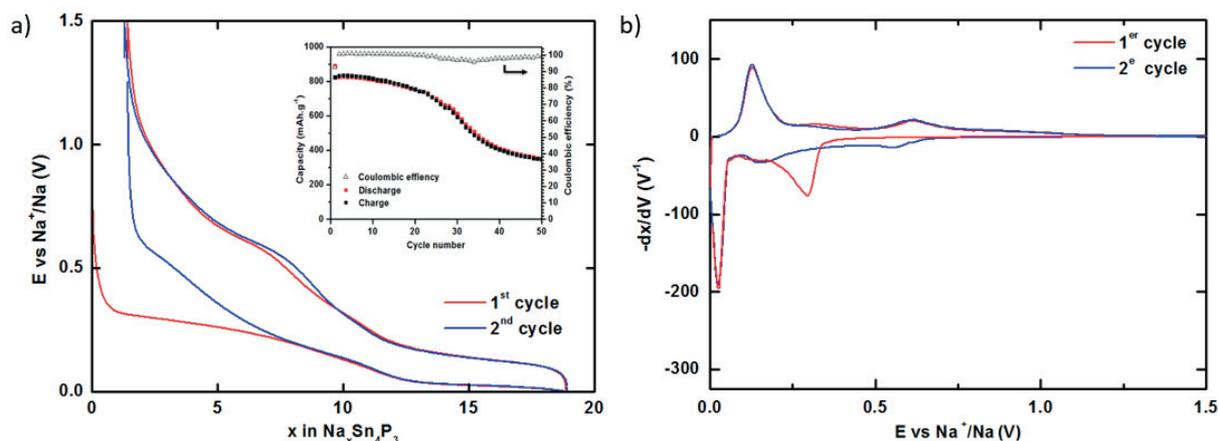


Figure 2 : (a) Courbe galvanostatique et efficacité coulombique d'une cellule $\text{Sn}_4\text{P}_3/\text{Na}$ cyclée avec un régime de 2 C entre 1.5 et 0 V, (b) courbe dérivée associée en fonction du potentiel de Sn_4P_3 durant les 2 premiers cycles.

Références

- (1) Armand, M.; Tarascon, J.-M. *Nature* 2008, 451, 652.
- (2) Van Noorden, R. *Nature*, 2014, 507, 26.
- (3) Dahbi, M.; Yabuuchi, N.; Kubota, K.; Tokiwa, K.; Komaba, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, 16, 15007.
- (4) Darwiche, A.; Marino, C.; Sougrati, M.T.; Fraise, B.; Stievano, L.; Monconduit, L. *J. Amer. Chem. Soc.* 2012, 134, 20805.
- (5) Duveau, D.; Sananes Israel, S.; Fullenwarth, J.; Cunin, F.; Monconduit, L.; *J. Mater. Chem. A*, 2016, 4, 3228.

Préparation et caractérisation de nouvelles phases de type asbolane pour des applications électrochimiques

Liliane Guerlou-Demourgues^{1,2}, Céline Tang^{1,2}, Pierre Bidaud¹

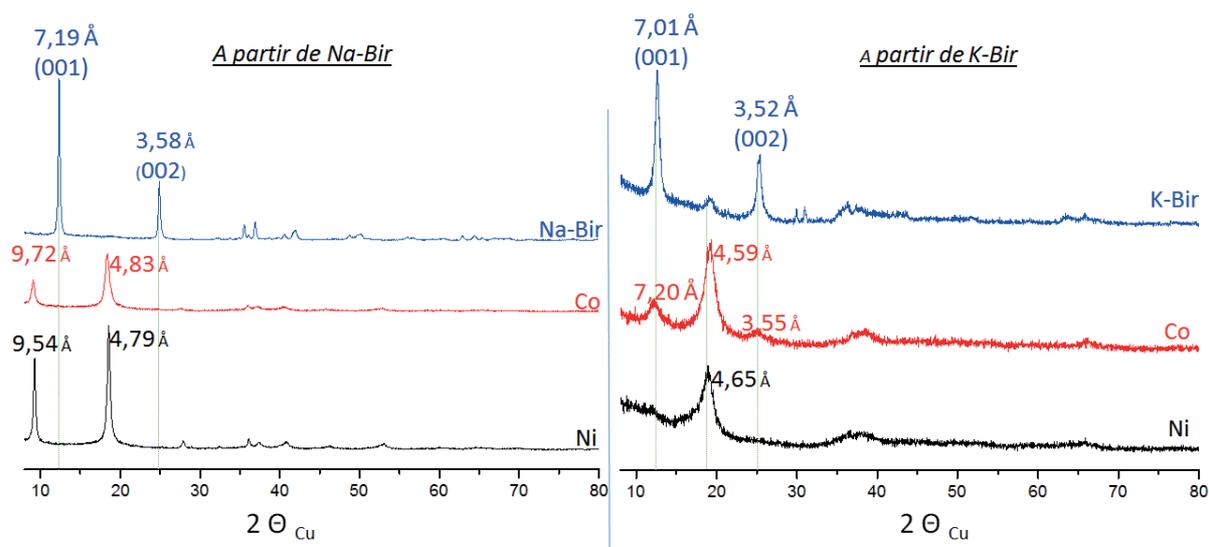
¹ CNRS, Univ. Bordeaux, Bordeaux INP, ICMCB UPR 9048, F-33600 Pessac, France.

²RS2E, Réseau Français sur le Stockage Electrochimique de l'Energie, FR CNRS 3459, France.

Les supercondensateurs asymétriques aqueux de type MnO_2 / C font l'objet de nombreuses études car ils présentent des caractéristiques très intéressantes en terme d'applications : cyclage sur une amplitude de 2 V et très bon maintien des performances lors du vieillissement. Néanmoins, la faible conductivité électronique de MnO_2 limite les performances du système. Afin d'augmenter les densités d'énergie et de puissance de tels supercondensateurs, la stratégie que nous développons au laboratoire vise à synthétiser de nouveaux matériaux lamellaires à base de Mn, Ni et Co présentant un effet de synergie entre les propriétés pseudocapacitives du Mn, les propriétés capacitives du Ni et la bonne conductivité électronique des composés lamellaires comportant du Co^{4+} . Nous nous intéressons ici aux phases de type asbolane, qui sont des minéraux naturels bien connus des minéralogistes pour leur aptitude à piéger les métaux lourds, et dont la structure plus ou moins ordonnée est constituée de feuillets d'oxyde de manganèse alternant avec des feuillets d'(oxy)hydroxydes de nickel / cobalt.

Des résultats préliminaires récemment obtenus au laboratoire montrent que de telles phases géométriques peuvent être synthétisées par des procédés originaux de chimie douce et d'échange interlamellaire topotactique en milieu cobalt et nickel, à partir de phases birnessite de différentes compositions :

Na-Bir : $\text{Na}_{0,3} \text{H}_{0,3} \text{MnO}_2 (\text{H}_2\text{O})_{0,5}$ et K-Bir : $\text{K}_{0,3} \text{H}_{0,3} \text{MnO}_2 (\text{H}_2\text{O})_{0,5}$



Diffractogrammes de rayons X des phases birnessite au Mn de départ et des matériaux obtenus à l'issue des réactions d'échanges en milieu Ni ou Co.

Ainsi que le montrent l'analyse des diffractogrammes de rayons X (Figure ci-dessus) et leur composition chimique, les matériaux obtenus possèdent une structure de type busérite, constituée de feuillets MnO_2 entre lesquels sont intercalés des ions Co ou Ni, conjointement à des molécules d'eau. Les formules chimiques sont du type : $\text{Co}(\text{Ni})_{0.33}\text{MnO}_2, \text{H}_2\text{O}$.

Les premiers résultats concernant le cyclage électrochimique de ces matériaux seront présentés. La réponse obtenue est qualitativement intéressante mais nécessitera de contrôler la composition des matériaux (Ni-Co-Mn ratio) et les caractéristiques de surface (morphologie, surface spécifique).

Couplage des techniques acoustiques et d'analyse thermique pour l'étude des batteries

Nicolas Guillet^a, Vincent Maignon^b, Florence Degret^b, and Pierre-Xavier Thivel^b

^a Univ. Grenoble Alpes, INES, F-73375 Le Bourget du Lac, France
CEA, Liten, F-38054 Grenoble, France

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

Les réactions électrochimiques qui se produisent au sein de systèmes tels que les batteries peuvent générer d'importantes modifications structurales. C'est le cas pour les batteries de technologies aqueuses pour lesquels les cycles de charge et de décharge sont aussi des cycles d'importantes contraintes mécaniques, souvent à l'origine de la diminution des performances. C'est également le cas, mais en moindre mesure, pour beaucoup de batteries utilisant des électrodes à base de composées d'insertion, telles que les batteries Li-ion.

La technique de caractérisation par l'étude des **signaux acoustique ultrasonores** permet de détecter les ondes élastiques transitoires qui se propagent dans les matériaux. Cette technique de contrôle non destructif (CND) peut facilement être mise en œuvre sur des batteries en fonctionnement et les informations obtenues le sont indépendamment des paramètres physiques usuellement utilisés pour l'étude des batteries (tension, courant, température). L'émission des signaux acoustiques est liée à l'apparition de fortes contraintes mécaniques au sein de la batterie. C'est notamment le cas au cours de la formation, lors de la première lithiation du matériau d'électrode négative et la formation de la couche de passivation (SEI)

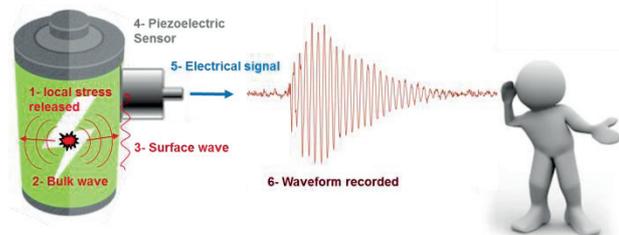


Figure 1 : principe de la technique d'émission acoustique.

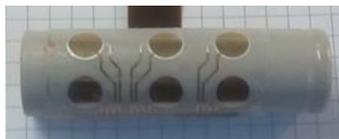


Figure 2 : exemple de réseaux de capteurs PVDF sérigraphiés, déposés sur une batterie de format 18650

(1-3). Elle permet également de détecter les premiers signes de dysfonctionnement (surcharge, sur-décharge, surchauffe) pouvant donner lieu à une dégradation irréversible des matériaux (4). Le dispositif expérimental utilisé pour la détection de signaux acoustiques se compose essentiellement d'éléments piézo-électriques céramiques (PZT, $(\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3)$ ou PVDF (Polyfluorure de vinylidène) placés sur la batterie. Lorsqu'une vibration est détectée par le capteur piézo-électrique, la déformation générée est transformée en signal électrique et enregistré par la chaîne d'acquisition.

L'analyse thermique consiste à mesurer précisément la chaleur dégagée par la batterie au cours de son fonctionnement. La mesure de température de peau d'une batterie à l'aide de thermocouples disposés à sa surface ou l'imagerie infrarouge sont des techniques inadaptées à

la quantification de l'énergie dissipée sous forme de chaleur. Pour cela, l'idéal est de disposer d'un calorimètre pour effectuer des mesures très précises, mais son utilisation pour des systèmes embarqués est inenvisageable. Une alternative au calorimètre est l'utilisation de **capteurs de flux de chaleur** développés par la société

Captec (Lille) (5,6). Ils sont simplement posés à la surface des batteries. Dans le cas de

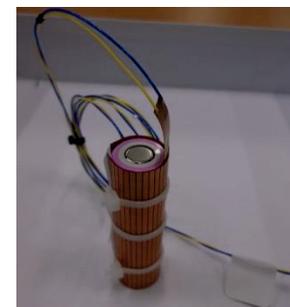


Figure 3 : capteur de flux thermique polygonal installé autour d'une batterie de format 18650

batteries cylindriques, des capteurs polygonaux spécialement développés pour cette application ont été utilisés et sont enroulés autour de la batterie (voir Figure 3). Les mesures réalisées permettent de mettre en évidence d'importantes variations de flux de chaleur dégagée au cours des cycles de charge – décharge (voir Fig. 4).

Nous pouvons également noter le flux de chaleur est négatif au début de la charge. Ce phénomène est attribué aux échanges de chaleur réversible produit par des réactions endothermique qui contrebalancent temporairement les pertes irréversibles (RI^2).

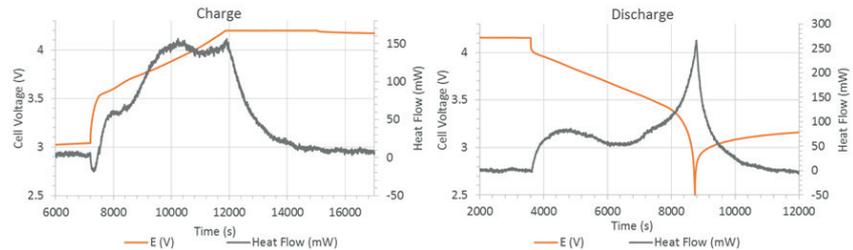


Figure 4 : évolution de la tension de cellule et du flux de chaleur mesuré au cours de la charge et de la décharge à C/2 de cellule 18650, 2500 mAh.

Le couplage de ces deux techniques faciles à mettre en place permet d'apporter des informations complémentaires aux techniques de caractérisation électrochimiques usuelles pour analyser en détails les phénomènes qui se produisent au sein des batteries au cours de leur fonctionnement.

A titre d'exemple nous proposons quelques résultats obtenus sur une batterie commerciale Li-ion cylindrique de format 18650 qui présente un échauffement anormal et non systématique en fin de charge (Fig. 5). Cet échauffement excessif, facilement détecté avec les capteurs de flux, pourrait avoir d'importantes conséquences sur le vieillissement de la batterie et sur sa sécurité. Au même moment, l'émission acoustique met en évidence l'apparition d'évènements très énergétiques (points rouges à $44.2 \text{ fJ} \pm 0.5 \%$) par rapports aux signaux acoustiques habituels (points bleus à $2.1 \text{ fJ} \pm 1.7 \%$). Ces deux techniques permettent donc de détecter très simplement un dysfonctionnement au sein de la batterie, indépendamment des paramètres électrochimiques usuels. Au delà de cet exemple, ces deux techniques s'avèrent être particulièrement intéressantes pour étudier le comportement des matériaux de batteries dans différentes conditions de fonctionnement.

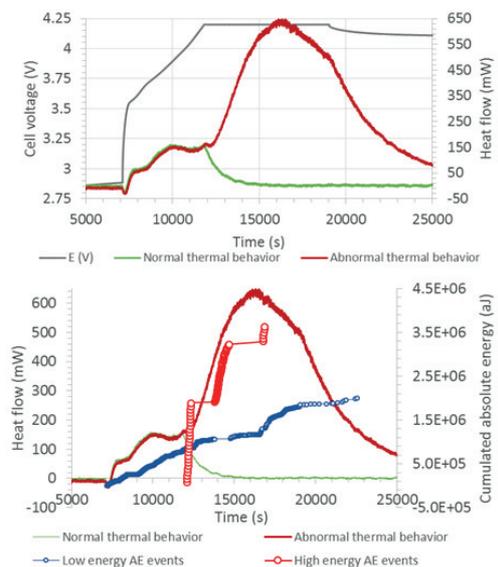


Figure 5 : tension de cellule et flux de chaleur mesuré au cours de la charge d'une batterie Li-ion 18650 dans le cas d'un échauffement normal (vert) et anormal (rouge). Bas : signaux acoustiques détectés au cours d'un échauffement anormal

- (1) N. Kircheva, S. Genies, C. Chabrol, P.X. Thivel, Evaluation of acoustic emission as a suitable tool for aging characterization of LiAl/LiMnO₂ cell, *Electrochim. Acta.* 88 (2013) 488–494.
- (2) P. Barai, P.P. Mukherjee, Mechano-Electrochemical Model for Acoustic Emission Characterization in Intercalation Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) F3123–F3136. doi:10.1149/2.0201411jes.
- (3) K. Rhodes, M. Kirkham, R. Meisner, C.M. Parish, N. Dudney, C. Daniel, Novel cell design for combined in situ acoustic emission and x-ray diffraction study during electrochemical cycling of batteries., *Rev. Sci. Instrum.* 82 (2011) 75107
- (4) A. Tranchot, A. Etienne, P.X. Thivel, H. Idrissi, L. Roué, In-situ acoustic emission study of Si-based electrodes for Li-ion batteries, *J. Power Sources.* 279 (2015) 259–266
- (5) P. Thery, Heat flux sensors, (2014) 1–5. http://www.techno-office.com/file/heat_flux_sensors.pdf.
- (6) T.J. Sauer, O.D. Akinyemi, P. Thery, J.L. Heitman, T.M. DeSutter, R. Horton, Evaluation of a new, perforated heat flux plate design, *Int. Commun. Heat Mass Transf.* 35 (2008) 800–804.

Silicon nano-trees as high surface capacity anodes for lithium-ion batteries

Lucie Leveau^a, Barbara Laïk^b, Jean-Pierre Pereira-Ramos^b, Aurélien Gohier^c,
Pierre Tran-Van^c, Costel-Sorin Cojocaru^b

^a Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces (LPICM)

^a École Polytechnique, Route de Saclay, 91128 Palaiseau Cedex, France

^b Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est (ICMPE/GESMAT)

^b UMR 7182 CNRS-UPEC, 2 à 8 rue Henry Dunant, 94320 Thiais, France

^c Renault SAS (DREAM/DETA/SEE)

^c 1, Avenue du Golf, 78288 Guyancourt, France

Nanostructured silicon electrodes have attracted attention as a potential candidate for high capacity anode in lithium-ion batteries, thanks to their high specific capacity (3580 mAh g^{-1} at RT) and their ability to accommodate silicon volume changes upon cycling⁽¹⁻³⁾. However, the silicon amount deposited on these nanostructured electrodes is generally low (below 0.3 mg cm^{-2}) and leads to low surface capacities. To increase the areal density of silicon on the electrode, a new original structure is proposed⁽⁴⁾: interconnected SiNWs are synthesized on a stainless steel current collector thanks to a two-step CVD process. The second growth leads to a “nano-tree” structure with surface capacities between 1.8 and 7.1 mAh.cm^{-2} . These highly loaded silicon electrodes led to very high surfacic capacities at C/50, up to 7.1 mAh.cm^{-2} .

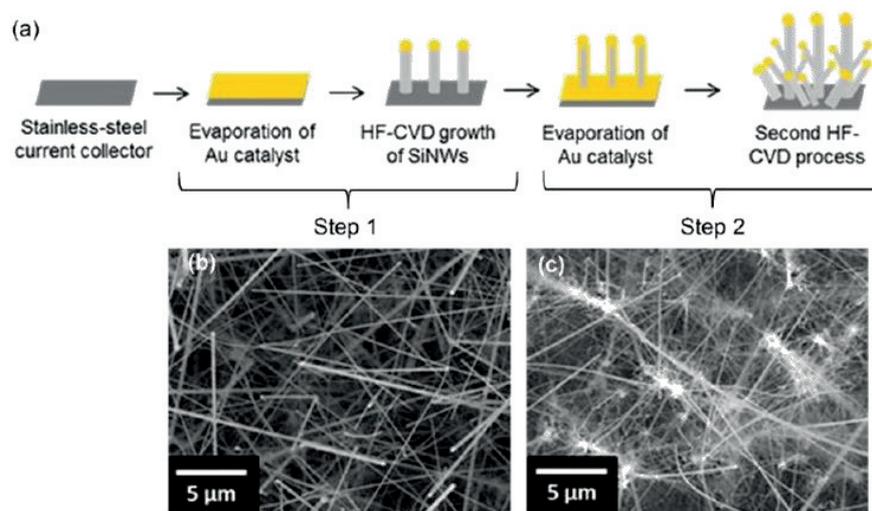


Figure 1 : (a) Schematic description of the growth process of interconnected SiNWs. SEM image of (b) standard SiNWs after the first step (10 nm Au catalyst) and (c) interconnected SiNWs.

They maintain very good rate capabilities and a rather stable cycling is observed for the intermediate loadings, with a capacity maintained above 2.5 mAh.cm^{-2} after 100 cycles at C/5.

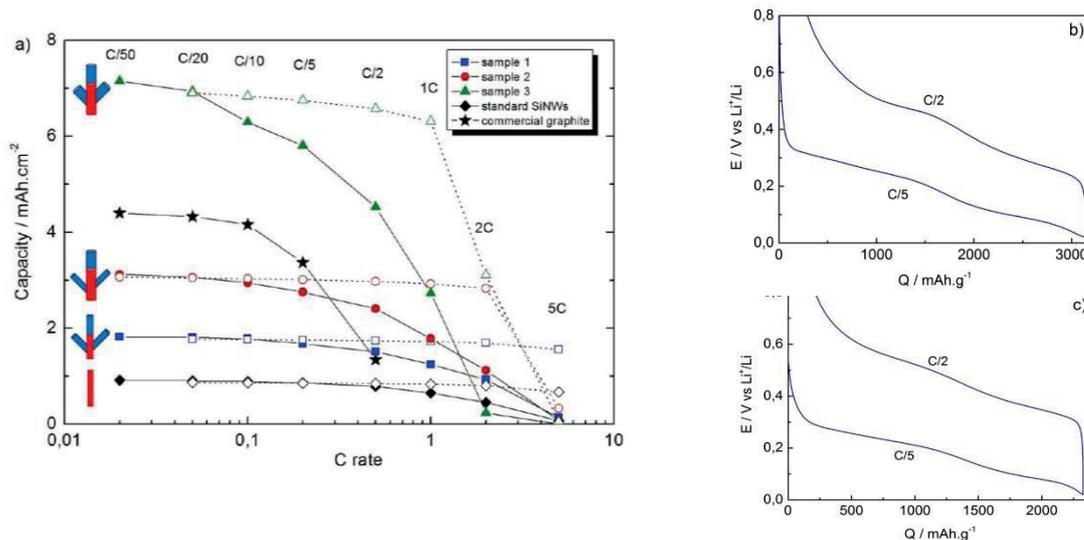


Figure 2 : a) Rate capability of silicon nano-tree electrodes (after a first cycle at C/20 between 20 mV and 800 mV) : cumulated capacities reached at decreasing C-rates until C/50, with different steps from 5C, during lithiation to 20 mV (full marker - solid line) and delithiation to 0.8 V (empty marker - dashed line). Comparison with standard SiNWs electrode, obtained with a 3nm-thick catalyst layer and with a commercial graphite anode (Panasonic NFC 18150F). b,c) Typical shape of the galvanostatic curve for a lithiation at C/5 and a delithiation at C/2 for sample 1 (b), and for sample 3 (c)

Besides, these high loaded nano-tree electrodes can still deliver 38 % of the lithiated capacity and 88 % of the delithiated capacity at 1C which is a very promising performance.

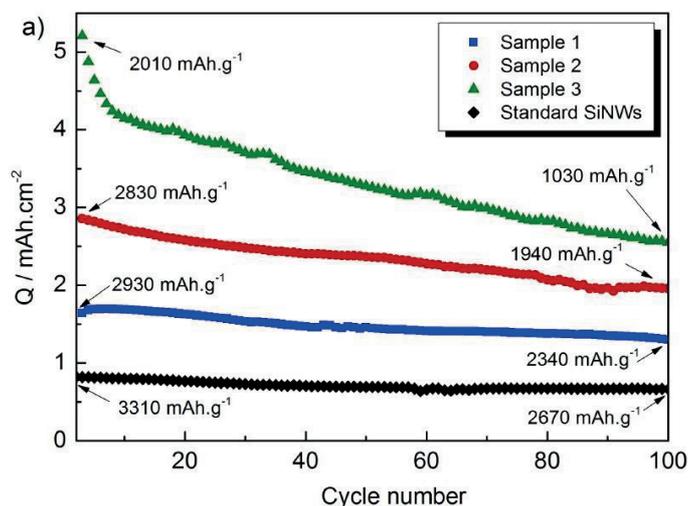


Figure 3 : Evolution of surfacic capacity in function of cycle number

Références

- (1) A. Gohier, B. Laïk et al. *Journal of Power Sources* 203 (2012) 135
- (2) A. Gohier, B. Laïk et al. *Advanced Materials* 24 (2012) 2592
- (3) L. Leveau, B. Laïk et al. *Electrochimica Acta* 157 (2015) 218
- (4) L. Leveau, B. Laïk et al. *Journal of Power sources* 316 (2016) 1

Control of the Si-electrode/electrolyte interface in Li batteries by vacuum deposition techniques

Aude Roland,^a Laure Monconduit,^a Stéphanie Roualdès,^c Mikhael Bechelany,^c Frédérique Cunin,^d and Nicolas Louvain^a

^a Institut Charles Gerhardt de Montpellier – UMR 5253 CNRS

^a Université de Montpellier, Place Eugène Bataillon, 34090 Montpellier

^b Institut Européen des membranes

^b Université de Montpellier, Place Eugène Bataillon, 34090 Montpellier

^c Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier

^c 8 rue de l'Ecole Normale, 34296 Montpellier

In a fast global population growth context and in energy intensive societies, the efficient utilization of renewable energy resources is necessary to accomplish the increased energy demands with the reduction of greenhouse gas emission. However, for large scale production, the renewable energy production requires effective energy storage systems to compensate the production fluctuations.

In this perspective, many researchers find a substantial interest in the field of electrochemical energy storage. For instance, portable electrochemical energy storage sources are mainly represented by Li-ion batteries. Indeed, this technology have a high gravimetric and volumetric capacity but also power density. Then, the point is now to improve their cost and rate capability or charge capacity performances to expand their applications.

Silicon has attracted interest as one of the most outstanding candidate material for next-generation LIB anodes. Indeed, silicon is working at low potential (370 mV vs Li/Li⁺ (1)), it exhibits extremely high gravimetric (3579 mA h g⁻¹) and volumetric capacities (2190 mA h cm⁻³) considering the Li₁₅Si₄ alloy formed at room temperature (2). Moreover, it is the second most abundant element on earth and it is nontoxic. However, despite remarkable advantages, Silicon shows also limiting intrinsic properties. First, silicon suffers from low conductivity (10⁻³ S cm⁻¹ (3)) and Li diffusion coefficient. Secondly, the Li insertion/extraction induces a large volume change, the structural stress causes material pulverization leading to electrical isolations, resulting in a low coulombic efficiency and capacity fade.

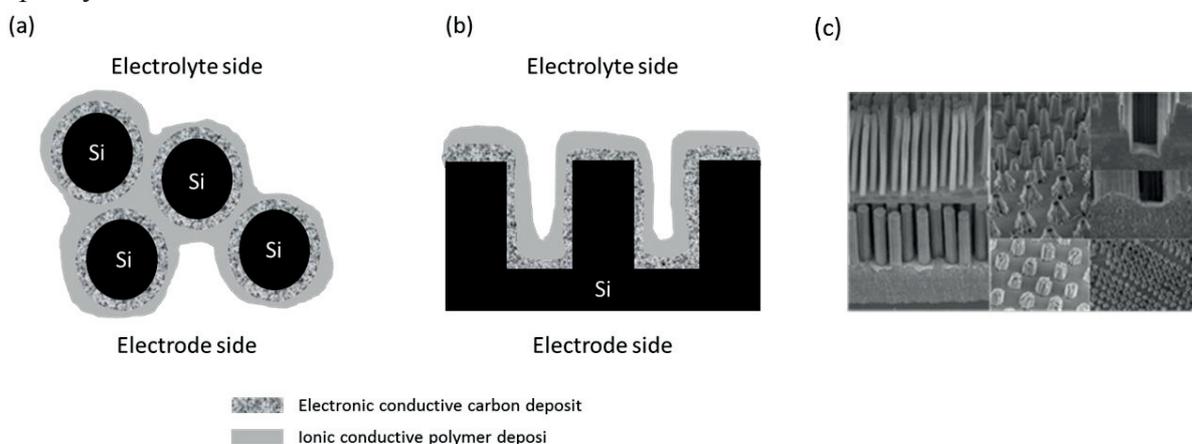


Figure 1: a) Silicon nanoparticles, and b) porous silicon coated by carbon and Li-conducting polymer. c) SEM image of Si nanowires network.

However, these difficulties can be overcome by the nanostructuring (4)(5) of silicon electrodes, where the size reduction offers less probability of material erosion leading to better cycling performances.

In this study, we are comparing the cycling behaviour of different nanostructured silicon such as nanoparticles (<100 nm), nanowires (obtained by gold-assisted chemical etching combined with nanosphere lithography) and porous nanoparticles (obtained by electrochemical etching of silicon wafers) to get a better understanding of the lithiation/delithiation impact with respect to the initial silicon structure.

To overcome the weak conducting properties of silicon, the structures are coated by a conducting porous carbon layer using atomic layer deposition of zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-8) which will be pyrolyzed afterwards (6). ALD is well known to obtain very thin and continuous layer. (7)

Finally, to prevent the irreversible reaction between the silicon and the electrolyte, the active material surface is protected by a layer of ionic conducting polymer by atomic layer deposition.

The purpose with this multi scaled structuration is to improve the cyclability behaviour of silicon and increase capacity performances. Indeed, successive ALD deposition is expected to improve both mechanical (8) and conductive properties.

Références

- (1) H. J. Jung, M. Park, Y. G. Yoon, G. B. Kim, S. K. Joo, *J. Power Sources* 2003, 115, 346
- (2) S. D. Beattie et al. / *Journal of Power Sources* 302 (2016) 426-430
- (3) Glaize, C., & Genies, S. (2013). *Lithium batteries and other electrochemical storage systems*. John Wiley & Sons.
- (4) H. Zhao, W. Yuan, G. Liu, *Nano Today* 2015, 10, 193–212
- (5) Su, Xin, et al. "Silicon-based nanomaterials for lithium-ion batteries: a review." *Advanced Energy Materials* 4.1 (2014)
- (6) Stassen, Ivo, et al. "Chemical vapour deposition of zeolitic imidazolate framework thin films." *Nature materials* 15.3 (2016): 304-310.
- (7) Li, B.; Yao, F.; Bae, J. J.; Chang, J.; Zamfir, M. R.; Le, D. T.; Pham, D. T.; Yue, H.; Lee, Y. H., Hollow carbon nanospheres/silicon/alumina core-shell film as an anode for lithium-ion batteries. *Sci. Rep.* 2015, 5, 7659
- (8) Memarzadeh Lotfabad, E.; Kalisvaart, P.; Cui, K.; Kohandehghan, A.; Kupsta, M.; Olsen, B.; Mitlin, D., ALD TiO₂ coated silicon nanowires for lithium ion battery anodes with enhanced cycling stability and coulombic efficiency. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, 15 (32), 13646-57

γ' -V₂O₅ : un nouveau composé d'insertion du sodium fonctionnant à 3.3 V vs. Na⁺/Na

Marianne Safrany-Renard, Nicolas Emery, Rita Baddour-Hadjean, Jean-Pierre Pereira-Ramos

Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est (ICMPE/GESMAT)
UMR 7182 CNRS-UPEC, 2 à 8 rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France

L'intérêt grandissant pour les batteries au sodium est justifié par le coût et l'abondance des ressources en sodium, ainsi qu'à une chimie d'insertion proche de celle du lithium. Alors que le composé α -V₂O₅ a été un des premiers exemples de composé d'intercalation du lithium, l'insertion du sodium dans ce réseau hôte lamellaire n'a été que très récemment décrite à température ambiante [1]. Une capacité spécifique de 120 mAh.g⁻¹ est rapportée à une tension de 1,6V vs Na⁺/Na [1]. Dans ce travail, le nouveau composé d'insertion du sodium γ' -V₂O₅ est préparé par oxydation chimique de γ -LiV₂O₅ par l'agent oxydant NO₂BF₄. On démontre qu'un ion sodium par mole de γ' -V₂O₅, correspondant à une capacité spécifique de 140 mAh.g⁻¹, peut être inséré à une tension remarquablement élevée de 3,3V vs Na⁺/Na (contre 1,6V dans α V₂O₅).

Alors que la capacité en décharge est peu sensible au régime, celle observée lors de la première charge est profondément affectée, avec un bilan diminuant de 76 à 28 % quand le régime augmente de C/60 à C (figure 1a). Néanmoins, la cinétique d'extraction du sodium est améliorée à 50°C puisqu'un bilan quasi quantitatif en oxydation peut être atteint au régime C/60 (figure 1b).

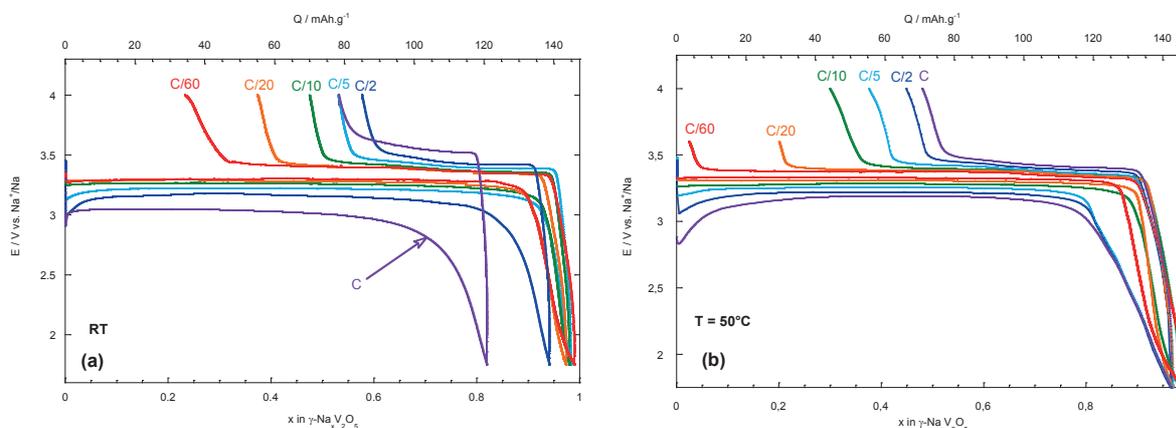


Figure 1 : Courbes galvanostatiques des premiers cycles de décharge-charge de γ' -V₂O₅ à différents régimes entre C et C/60 à température ambiante (a) et à 50°C (b). Electrolyte 1M NaClO₄ dans PC, FEC 2 vol%, Domaine de potentiel 1.75/ 4 V vs. Na⁺/Na.

Les performances en cyclages galvanostatiques de γ' -V₂O₅ sont remarquables à partir du second cycle, une stabilité étant systématiquement observée sur une centaine de cycles à température ambiante comme à 50°C, même pour un régime aussi soutenu que C (figure 2). L'optimisation de la taille des particules par broyage planétaire permet d'améliorer le bilan en charge à température ambiante (90% et 85% aux régimes C/10 et C, respectivement) et de disposer de ce fait d'une capacité stabilisée qui passe de 70 mAh.g⁻¹ (pour le composé non broyé) à 110 mAh.g⁻¹ (pour le composé non broyé) au régime C/10 à température ambiante (figure 2).

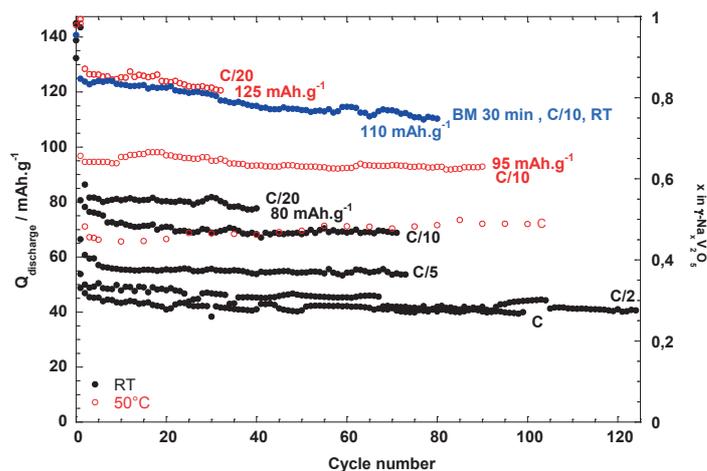


Figure 2 : Evolution de la capacité spécifique en décharge en fonction du nombre de cycles pour une électrode de γ' - V_2O_5 à différents régimes à température ambiante et à 50°C . BM 30 min : composé broyé 30 mn par broyage planétaire. Electrolyte 1M NaClO_4 dans PC, FEC 2 vol%, Domaine de potentiel 1,75/ 4 V vs. Na^+/Na .

Une étude des changements structuraux au cours de l'insertion du sodium dans γ' - V_2O_5 a été effectuée en mettant en œuvre la diffraction des RX et la spectroscopie Raman. La formation d'une phase sodiée $\gamma\text{-Na}_{0,7}\text{V}_2\text{O}_5$ est mise en évidence dès les premiers taux en sodium ($x = 0,1$), qui coexiste avec γ' - V_2O_5 dans le domaine de composition $0,1 \leq x \leq 0,7$. Au-delà de $x = 0,7$, le sodium s'insère dans $\gamma\text{-Na}_{0,7}\text{V}_2\text{O}_5$ sans provoquer de variation structurale notable jusqu'à la composition $\gamma\text{-NaV}_2\text{O}_5$. Ces transformations structurales sont réversibles.

La structure de $\gamma\text{-NaV}_2\text{O}_5$ a été entièrement résolue en s'appuyant sur les données de diffraction des rayons X (Figure 3) et de spectroscopie Raman.

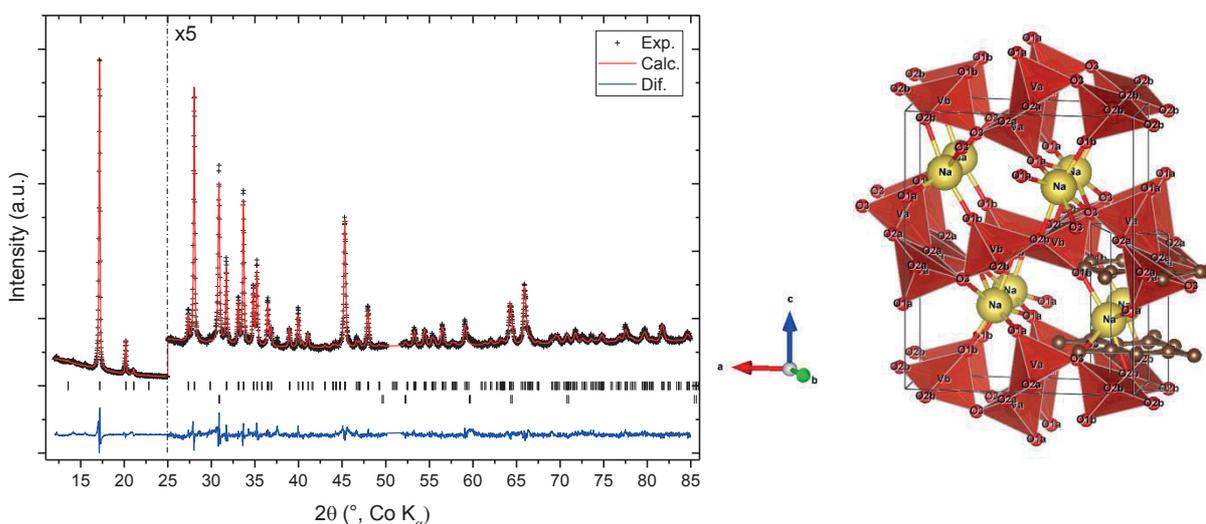


Figure 3 : Affinement Rietveld du diffractogramme de Rayons X et structure de $\gamma\text{-NaV}_2\text{O}_5$

Références

- (1) D. Muller-Bouvet, R. Baddour-Hadjean, M. Tanabe, L.T.N. Huynh, M.L.P. Le, J.P. Pereira-Ramos. *Electrochim. Acta* 176 (2015) 586

Electrodes de supercondensateurs à base de Mn et Co préparées par exfoliation / réempilement de matériaux lamellaires

Céline Tang^{a,b,c}, Domitille Giaume^{b,c}, Philippe Barboux^{b,c} et Liliane Guerlou-Demourgues^{a,c}

^a ICMCB, 87 avenue du Dr Albert Schweitzer, 33600 Pessac, France

^b IRCP, 13 rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France

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

La forte progression démographique mondiale induit une demande d'énergie toujours en hausse. Ceci se traduit par un fort développement de nouvelles énergies renouvelables qui nécessitent, de par leur nature intermittente, des dispositifs de stockage de l'énergie pouvant être chimiques, mécaniques, thermiques.... Parmi eux les supercondensateurs permettent un stockage électrostatique de charges (supercondensateurs à base de carbones activés¹), mais certains systèmes, dits pseudocapacitifs,^{2,3} font en outre intervenir des réactions redox rapides de surface. Ce mode de stockage permet d'accéder à de plus hautes densités d'énergie, au détriment d'une puissance plus faible. Les oxydes de manganèse⁴ sont d'excellents matériaux pseudocapacitifs mais assez peu conducteurs électroniques. Notre objectif est d'améliorer cette conductivité en les associant avec des oxydes de cobalt conducteurs⁵. Diverses stratégies de synthèse sont reportées dans la littérature, permettant d'obtenir par exemple des oxydes binaires⁷, des structures cœur-coquille ou des hydroxydes doubles lamellaires Co-Mn par électrodéposition⁸... Nous proposons une approche « architecturale » de synthèse de matériaux. En partant d'oxydes de Mn et de Co lamellaires, nous les exfolions pour obtenir des nanofeuillets⁹ de nature différente. La synthèse se décompose en 3 étapes :

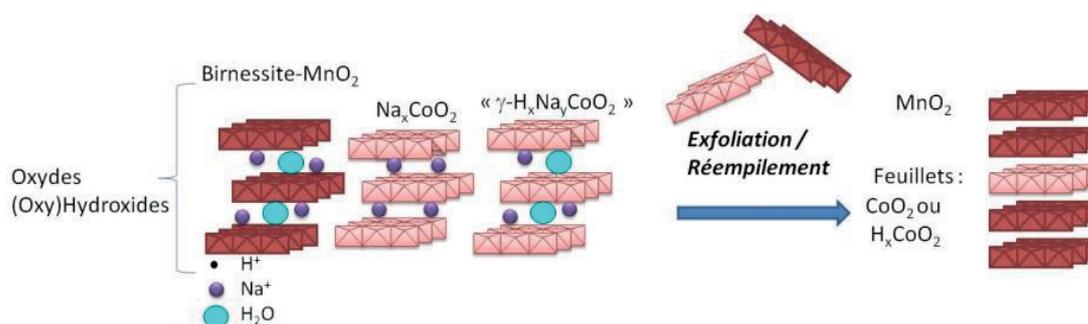


Figure 1-Stratégie de synthèse de nanomatériaux par exfoliation-réempilement de matériaux lamellaires

- En premier lieu, la synthèse des matériaux lamellaires initiaux est réalisée à basse température dans des conditions de chimie douce
 - L'oxyde de manganèse lamellaire (la birnessite) a été choisie pour ses propriétés pseudocapacitives extrêmement intéressantes, permettant d'accéder à de bonnes densités d'énergie. De plus, celui-ci est prometteur car abondant, peu coûteux et peu toxique.
 - l'oxyhydroxyde de cobalt lamellaire possède quant à lui d'excellentes propriétés de conductivité électronique, susceptible ainsi de favoriser une forte densité de puissance.

- Dans un second temps, intervient une étape d'exfoliation : un agent exfoliant (TBAOH) s'intercale entre les lamelles et va atténuer les forces d'interaction électrostatique entre les lamelles. A la suite de divers cycles d'ultrasonication et de centrifugation, une suspension colloïdale stable est obtenue.
- Enfin, un réassemblage des lamelles est réalisé grâce à une étude précise de la charge des lamelles. Pour cela, il est nécessaire de mesurer le potentiel zéta des particules. Celui-ci correspond à la charge de surface des particules en suspension. En connaissant le pH pour lequel le potentiel zéta s'annule, il est possible de jouer sur celui-ci afin d'obtenir des nouveaux matériaux réempilés combinant les propriétés des matériaux initiaux.

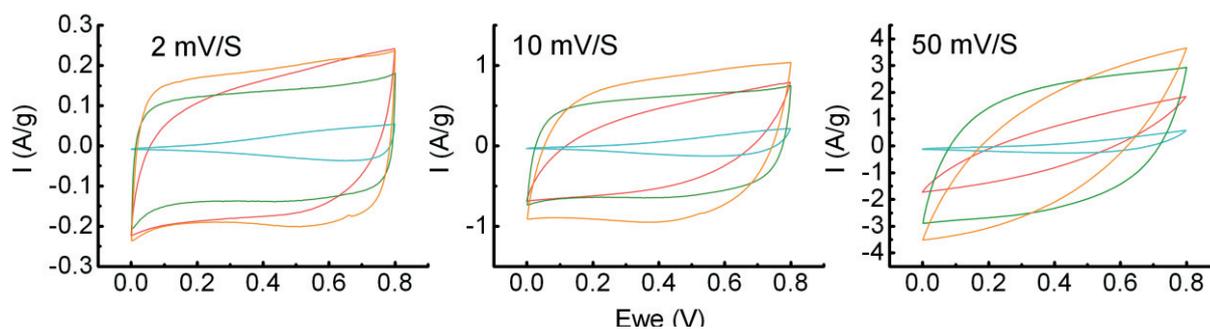


Figure 2-Courbes de voltamétrie cyclique de matériaux lamellaires de l'oxyhydroxyde de cobalt (bleu), oxyde de manganèse (rouge), mixtes 50wt% Mn - 50wt% Co (vert) et 75wt%

Les propriétés électrochimiques obtenues pour ces nanocomposites s'avèrent meilleures que celles des matériaux initiaux (**Figure 2**) tant en densité d'énergie qu'en puissance. Cette stratégie originale est prometteuse et ouvre la voie à des réempilements de différente nature, notamment à base d'(oxy)hydroxydes de nickel et de graphène.

Références

- (1) Miller, J. R.; Simon, P. *Science* **2008**, 321 (5889), 651–652.
- (2) Conway, B. E.; Gileadi, E. *Trans. Faraday Soc.* **1962**, 58 (0), 2493–2509.
- (3) Augustyn, V.; Simon, P.; Dunn, B. *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7 (5), 1597–1614.
- (4) Brousse, T.; Toupin, M.; Dugas, R.; Athouël, L.; Crosnier, O.; Bélanger, D. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 153 (12), A2171–A2180.
- (5) Godillot, G. Electrodes pour supercondensateurs à base d'oxydes de cobalt conducteurs, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2012.
- (6) Hui, K. N.; San Hui, K.; Tang, Z.; Jadhav, V. V.; Xia, Q. X. *J. Power Sources* **2016**, 330, 195–203.
- (7) Zhang, G.; Ding, F.; Sang, L.; Wang, G.; Feng, M.; Ma, Z.; Shao, G. *J. Solid State Electrochem.* **2016**, 1–8.
- (8) Jagadale, A. D.; Guan, G.; Li, X.; Du, X.; Ma, X.; Hao, X.; Abudula, A. *J. Power Sources* **2016**, 306, 526–534.
- (9) Ma, R.; Sasaki, T. *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48 (1), 136–143.

Caractérisation *operando* des batteries lithium/soufre par diffraction et tomographie d'absorption des rayons X

Guillaume Tonin^{a, b, c}, Laura Boutafa^a, Alice Robba^{a, c}, Gavin Vaughan^b, Renaud Bouchet^c, Céline Barchasz^a, Fannie Alloin^c

^a Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA) – Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Energies Nouvelles et les Nanomatériaux (LITEN)

17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble, France

^b European Synchrotron Radiation Facility, CS 40220

F-38043 GRENOBLE Cedex 9, France

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

CNRS, LEPMI, 38000 Grenoble, France

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

33 Rue Saint Leu, 80 039 Amiens Cedex, France

L'expansion du marché des véhicules électriques requiert le développement de nouvelles technologies de stockage de l'énergie plus performantes et moins chères. Dans ce contexte, les batteries lithium/soufre (Li/S)^[1] présentent l'avantage d'une forte densité d'énergie théorique ainsi que de mettre en œuvre des matériaux bas coûts, non toxiques et abondants. Cependant, les mécanismes complexes de dissolution/précipitation^[2] s'opérant lors du fonctionnement de la batterie restent encore mal connus ou sujets à débats et limitent encore la commercialisation de cette technologie. En particulier, une chute de capacité rapide en cyclage est généralement observée et est associée au vieillissement de l'électrode positive. L'utilisation de lithium métal^[3], en tant qu'électrode négative, limite également la cyclabilité de ce système car le dépôt de lithium se fait de manière inhomogène au fur et à mesure des cycles avec la possible formation de dendrites. La compréhension des processus, régissant le fonctionnement de la batterie, est donc cruciale pour améliorer la fiabilité du système. C'est en ce sens que de nombreuses techniques de caractérisations, comme la spectroscopie UV-Vis^[4], la diffraction des rayons X^[5-7,10] ou encore la spectroscopie d'absorption des rayons X^[8] sont utilisées afin de comprendre, au mieux, ce système électrochimique complexe.

De nombreuses caractérisations *ex-situ* ont été reportées dans la littérature. Cependant, elles se limitent à l'étude des matériaux dans un environnement qui n'est pas représentatif du fonctionnement de la batterie^[8]. Tout récemment, de nouvelles techniques *in situ* voire *operando*^[5,9,7] émergent permettant l'analyse du système dans son environnement de fonctionnement mais également en cyclage.

Dans le cadre de ces travaux, deux techniques de caractérisation complémentaires, la diffraction des rayons X (DRX) et la tomographie d'absorption des rayons X, ont été combinées. La DRX *operando* permet de caractériser les changements structuraux des matériaux d'électrode pendant le cyclage^[6,10] (figure 1^[10]) tandis que la tomographie d'absorption des rayons X donne des informations sur les changements morphologiques des matériaux et composants de la batterie lors du cyclage.

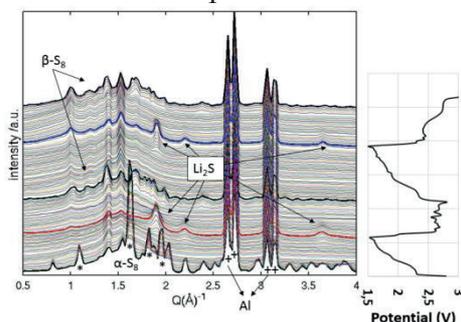


Figure 1^[9] : Evolution des clichés de DRX de l'électrode positive de soufre en fonction du temps, et corrélés au profil électrochimique.

Les expériences de diffraction des rayons X ont été menées sous un faisceau synchrotron à l'ESRF (ID15a), avec une cellule adaptée à ce type d'expériences ($\varnothing 6$ mm) tout en étant représentative d'une cellule de plus grande échelle. Les clichés ont été enregistrés toutes les 40 minutes avec une résolution spatiale de 20 μm , ce qui a permis de caractériser de manière fine la composition de l'électrode positive. Grâce à ces mesures, il a été possible de suivre l'évolution des espèces soufrées en fonction du temps et donc de l'électrochimie, mais également en fonction de la profondeur dans l'électrode (résolution en z).

La tomographie par diffraction des rayons X avec contraste de phase a été utilisée en complément, afin de différencier plus facilement le carbone et le soufre qui ont une densité électronique très similaire et donc une absorption très proche. Des traitements numériques comme la segmentation des données ont permis de suivre l'évolution de l'ensemble de la cellule en fonction du temps (figure 2 [9]).

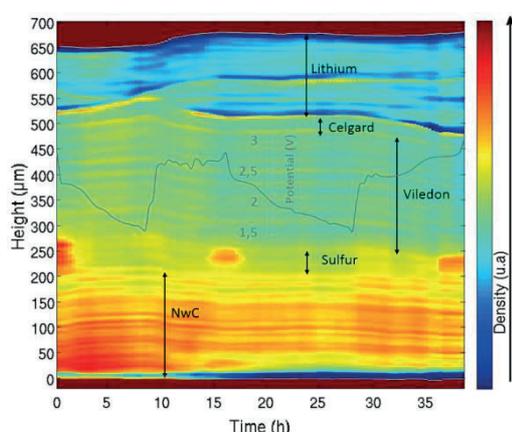


Figure 2 : Suivi temporel et spatial des données de tomographie, corrélés au profil électrochimique.

Ces travaux ont permis de mettre en évidence que le lithium présente un effet mémoire important avec un dépôt du lithium hétérogène (zones plus ou moins denses), ce qui explique la mauvaise réversibilité et donc cyclabilité de l'électrode négative. Du point de vue de l'électrode positive, la précipitation/dissolution du soufre/ Li_2S a pu être suivie en fonction du temps.

En conclusion, la combinaison de la diffraction des rayons X et de la tomographie d'absorption des rayons X est un outil puissant permettant de suivre *operando* le comportement de la cellule, tant au niveau de l'électrode positive que de l'électrode négative. Les informations obtenues sur la morphologie et la chimie des matériaux actifs ont permis de mieux comprendre les phénomènes régissant les processus électrochimiques. Dans les perspectives de ce travail, l'application de ces techniques couplées à un modèle de cellule adapté permettra d'étudier l'influence du design de la cellule sur le comportement de la batterie en cyclage.

Références

- [1] P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick, J.-M. Tarascon, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 19.
- [2] C. Barchasz, F. Molton, C. Duboc, J.-C. Leprêtre, S. Patoux, F. Alloin, *Anal. Chem.* **2012**, *84*, 3973.
- [3] R. Cao, W. Xu, D. Lv, J. Xiao, J.-G. Zhang, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, n/a.
- [4] M. U. M. Patel, R. Dominko, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 2167.
- [5] S. Waluś, C. Barchasz, J.-F. Colin, J.-F. Martin, E. Elkaïm, J.-C. Leprêtre, F. Alloin, *Chem. Commun. Camb. Engl.* **2013**, *49*, 7899.
- [6] S. Waluś, C. Barchasz, R. Bouchet, J.-C. Leprêtre, J.-F. Colin, J.-F. Martin, E. Elkaïm, C. Baetz, F. Alloin, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, n/a.
- [7] N. A. Cañas, S. Wolf, N. Wagner, K. A. Friedrich, *J. Power Sources* **2013**, *226*, 313.
- [8] D. S. Eastwood, P. M. Bayley, H. J. Chang, O. O. Taiwo, J. Vila-Comamala, D. J. L. Brett, C. Rau, P. J. Withers, P. R. Shearing, C. P. Grey, P. D. Lee, *Chem. Commun.* **2014**, *51*, 266.
- [9] J. Nelson, S. Misra, Y. Yang, A. Jackson, Y. Liu, H. Wang, H. Dai, J. C. Andrews, Y. Cui, M. F. Toney, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6337.
- [10] G. Tonin & al., submitted (2017)

Etude électrochimique et structurale des oxydes lamellaires Na_xRhO_2

Louisiane Verger^a, Marie Guignard^a, Claude Delmas^a

^a ICMCB CNRS, 87 avenue du Dr Albert Schweitzer, 33600 Pessac

Les oxydes lamellaires de type Na_xMO_2 ont la capacité d'intercaler réversiblement le sodium. C'est pour cela qu'ils ont tout d'abord été étudiés il y a une trentaine d'années en tant qu'électrode positive dans des batteries. Néanmoins, les recherches sur ces oxydes ont ensuite été négligées au profit des technologies au lithium, plus prometteuses pour les applications visées. Depuis plusieurs années les oxydes au sodium sont de nouveau étudiés, notamment en raison du faible coût et de la disponibilité du sodium. Au delà de leur application en électrochimie, c'est principalement la découverte de propriétés physiques intéressantes, telles que la supraconductivité¹ et de forts coefficients thermoélectriques², qui a suscité un regain d'intérêt pour ces matériaux.

Contrairement aux composés Li_xMO_2 , plusieurs types de structures peuvent être obtenus avec les oxydes Na_xMO_2 , suivant l'agencement des feuillets $[\text{MO}_2]$ et le site occupé par le sodium : O3, P3 ou P2 (figure 1). De plus, de nombreuses transitions de phases interviennent au cours de la désintercalation ou l'intercalation électrochimique du sodium dans Na_xMO_2 . Afin de diminuer les répulsions électrostatiques entre cations, des mises en ordre $\text{Na}^+/\text{lacune}$, $\text{M}^{3+}/\text{M}^{4+}$ peuvent intervenir, ainsi que des liaisons M-M, conférant des propriétés originales aux matériaux.

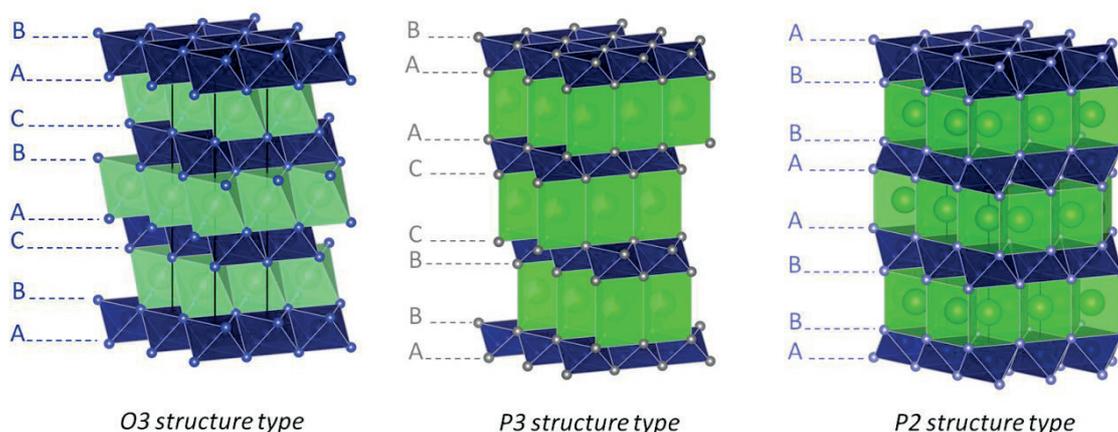


Figure 1 : Représentation des structures O3, P3 et P2 des oxydes lamellaires. Les structures diffèrent par le nombre de feuillets pour décrire la maille (2 ou 3) et le site occupé par le sodium (O : octaédrique, P : prismatique).

Ce travail porte sur l'étude électrochimique et structurale des oxydes lamellaires de type Na_xRhO_2 . Très peu d'études ont été menées sur ce système, bien que des coefficients thermoélectriques prometteurs ont été calculés sur des phases hydratées et pour différentes compositions en sodium³. Le composé de départ NaRhO_2 de structure O3 (empilement des

oxygènes de type ABC selon l'axe c et ions Na^+ en site octaédrique) a tout d'abord été obtenu par voie solide. Son comportement électrochimique a été étudié dans une batterie de type ($\text{Na}_x\text{RhO}_2 / \text{NaPF}_6\text{-PC} / \text{Na}^0$), permettant un contrôle précis du taux de sodium entre les feuillets (figure 2). La désintercalation électrochimique de la phase O3-NaRhO_2 est réversible entre $x=1$ et $x=0.3$. Une distorsion monoclinique ($\text{O}'3$) est observée pour le composé $\text{Na}_{\sim 1/2}\text{RhO}_2$, obtenu par synthèse potentiostatique.

Les structures P2 et O3 diffèrent par l'agencement des feuillets $[\text{MO}_2]$ et il n'est pas possible de passer de l'une à l'autre par voie électrochimique à température ambiante. Aucune phase de type $\text{P2-Na}_x\text{RhO}_2$ n'a pour l'instant été reportée dans la littérature. Néanmoins, des oxydes lamellaires au potassium de type $\text{P2-K}_x\text{RhO}_2$ ont été obtenus sous forme de monocristaux⁴. Nous avons donc envisagé d'obtenir la phase $\text{P2-Na}_x\text{RhO}_2$ par échange ionique à partir de $\text{P2-K}_x\text{RhO}_2$. La synthèse de $\text{P2-K}_x\text{RhO}_2$ a été reproduite, mais avec la présence d'une impureté de O3-NaRhO_2 . Deux types d'échange ionique ont été effectués : (i) par voie liquide en bombe de Parr et (ii) par voie solide dans un tube de verre scellé sous vide. Les deux méthodes permettent de substituer le potassium par le sodium, en conservant la structure P2.

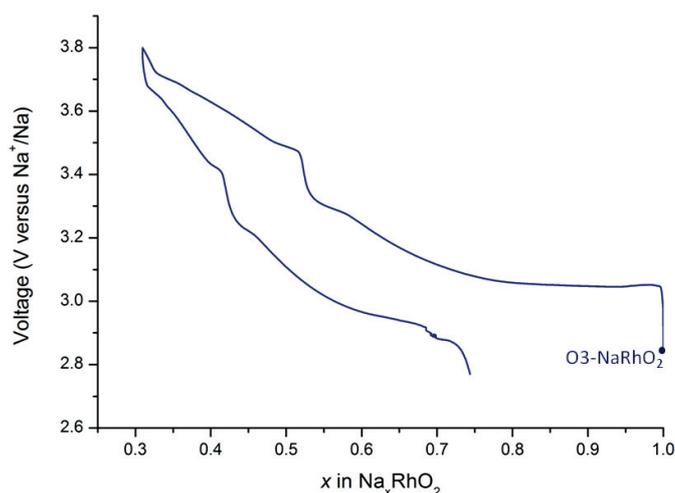


Figure 2 : Courbe de cyclage galvanostatique de la phase O3-NaRhO_2

Références

- (1) Takada, K., Sakurai, H., Takayama-Muromachi, E., Izumi, F., Dilanian, R. A., & Sasaki, T. *Nature* 422 (2003) 53.
- (2) Terasaki, I., Sasago, Y., Uchinokura, K. *Physical Review B* 56 (1997) R12685.
- (3) Saeed, Y., Singh, N., Schwingenschlögl, U. *Scientific Reports* 4 (2014) 4390.
- (4) Zhang B-B, Dong S-T, Chen YB, *et al.* *CrystEngComm* 15 (2013) 5050.

Liste des participants

INTERCALAIRE

INTERCALAIRE

Liste des Participants

Nom	Prénom	e-mail	Organisme
ANDRE	Erwan	erwan.andre@univ-lorraine.fr	LCPME, Villers-lès-Nancy
BADOT	Jean-Claude	jc.badot@chimie-paristech.fr	Chimie ParisTech, Paris
BAUDU	Jean	jbaudu@messer.fr	MESSER, Folschviller
BERTHIER	Eric	eric.berthier@thermofisher.com	ThermoFisher Inel, Artenay
BOUKHOUITE	Amel	amelboukhouite@yahoo.fr	Université Badji Mokhtar, Annaba
BOUTEAU	Gaspard	gaspard.bouteau@u-picardie.fr	LRCS, Amiens
CADIOU	Vincent	vincent.cadiou@cnrs-imn.fr	IMN, Nantes
CAHEN	Sébastien	sebastien.cahen@univ-lorraine.fr	IJL, Nancy
CARLIER	Dany	dany.carlier@icmcb.cnrs.fr	ICMCB, Pessac
CARTERET	Cédric	cedric.carteret@univ-lorraine.fr	LCPME, Villers-lès-Nancy
CHARLES-BLIN	Youn	youn.charles@etu.umontpellier.fr	ICGM, Montpellier
COCHET	Damien	damien.cochet@bruker.com	Bruker, Champs-sur-Marne
COQUIL	Gaël	gael.coquil@gmail.com	ICGM, Montpellier
CORAUX	Johann	johann.coraux@neel.cnrs.fr	Institut Néel, Grenoble
COUSTEL	Romain	romain.coustel@univ-lorraine.fr	LCPME, Villers-lès-Nancy
CROGUENNEC	Laurence	laurence.croguennec@icmcb.cnrs.fr	ICMCB, Pessac
CROSNIER	Olivier	olivier.crosnier@univ-nantes.fr	IMN, Nantes
DELACOURT	Charles	charles.delacourt@u-picardie.fr	LRCS, Amiens
DELOBEL	Bruno	bruno.delobel@renault.com	Renault, Guyancourt
DESFORGES	Alexandre	alexandre.desforges@univ-lorraine.fr	IJL, Nancy
DUFFIET	Marie	marie.duffiet@icmcb.cnrs.fr	ICMCB, Pessac
DUPRE	Nicolas	nicolas.dupre@cnrs-imn.fr	IMN, Nantes
EMERY	Nicolas	emery@icmpe.cnrs.fr	ICMPE, Thiais
EVARD	Quentin	quentin.evard@ipcms.unistra.fr	IPCMS, Strasbourg

Nom	Prénom	e-mail	Organisme
FLEURY	Xavier	xavier.fleury@cea.fr	CEA, Grenoble
FLEUTOT	Benoit	benoit.fleutot@gmail.com	LRCS, Amiens
FONTANA	Sébastien	sebastien.fontana@univ-lorraine.fr	IJL, Nancy
GABAUDAN	Vincent	vincent.gabaudan@gmail.com	ICGM, Montpellier
GAULUPEAU	Bertrand	bertrand.gaulupeau@univ-lorraine.fr	IJL, Nancy
GERARDIN	Corinne	corine.gerardin@enscm.fr	ICGM, Montpellier
GUERLOU- DEMOURGUES	Liliane	liliane.guerlou- demourgues@icmcb.cnrs.fr	ICMCB, Pessac
GUILLET	Nicolas	nicolas.guillet@cea.fr	CEA, Grenoble
HEROLD	Claire	claire.herold@univ-lorraine.fr	IJL, Nancy
HUO	Da	huo@icmpe.cnrs.fr	ICMPE, Thiais
JACQUET	Quentin	quentin.jacquet@college-de-france.fr	Collège de France, Paris
JANOT	Raphaël	raphael.janot@u-picardie.fr	LRCS, Amiens
JOUHARA	Alia	alia.jouhara@cnrs-immn.fr	IMN, Nantes
KERKAR	Olivier	olivier.kerkar@thermofisher.com	ThermoFisher Inel, Artenay
LAGRANGE	Philippe	philippe.lagrange@univ-lorraine.fr	IJL, Nancy
LAIK	Barbara	laik@icmpe.cnrs.fr	ICMPE, Thiais
MAIGRON	Vincent	vincent.maigron@cea.fr	CEA, Grenoble
NGUYEN	Long	long.nguyen@icmcb.cnrs.fr	ICMCB, Pessac
PAUL- BONCOUR	Valérie	paulbon@icmpe.cnrs.fr	ICMPE, Thiais
PEARCE	Paul	paul-emile.pearce@college-de-france.fr	Collège de France, Paris
PEREIRA- RAMOS	Jean-Pierre	pereira@icmpe.cnrs.fr	ICMPE, Thiais
PEREZ	Arnaud	arnaud.perez@college-de-france.fr	Collège de France, Paris
PORCHER	Willy	willy.porcher@cea.fr	CEA, Grenoble

Nom	Prénom	e-mail	Organisme
ROGEZ	Guillaume	rogez@unistra.fr	IPCMS, Strasbourg
ROLAND	Aude	aude.roland@etu.umontpellier.fr	ICGM, Montpellier
RUBY	Christian	christian.ruby@univ-lorraine.fr	LCPME, Villers-lès-Nancy
SANTOS PENA	Jesùs	jesus.santos-pena@univ-tours.fr	PCM2E, Tours
STIEVANO	Lorenzo	lorenzo.stievano@umontpellier.fr	ICGM, Montpellier
TANG	Céline	celine.tang@icmcb.cnrs.fr	ICMCB, Pessac
TAVIOT-GUEHO	Christine	christine.taviot-gueho@univ-bpclermont.fr	ICCF, Clermont-Ferrand
VERGER	Louisiane	louisiane.verger@icmcb.cnrs.fr	ICMCB, Pessac
VERNIERE	Anne	anne.verniere@univ-lorraine.fr	IJL, Nancy
VERRET	Sébastien	sebastien.verret@bio-logic.net	BIO-LOGIC, Seyssinet-Pariset
VIGOLO	Brigitte	brigitte.vigolo@univ-lorraine.fr	IJL, Nancy
VOISIN	Pierre-Julien	pierrejulien.voisin@ametek.com	AMETEK, Elancourt
WIZNER	Agnieszka Marta	awizner@cicenergigune.com	CIC energiGUNE, Minano-Alava
ZOLIN	Lorenzo	lorenzo.zolin@cea.fr	CEA, Grenoble

