



2024



Recueil des résumés

# Réunion annuelle du Groupe Français d'Etudes des Composés d'Insertion

02 – 05 Avril 2024  
Dourdan (91)





Cette année la réunion annuelle du Groupe Français d'Etude des Composés d'Insertion (GFECI 2024) est organisée par 3 laboratoires franciliens (ICMPE-Université Paris-Est Créteil, PHENIX-Sorbonne Université et ICMMO-Université Paris Saclay).

### **Comité d'organisation du GFECI 2024**

Rita BADDOUR-HADJEAN (ICMPE, Université Paris-Est Créteil, Thiais)

Gladys BERNARI (ICMPE, Université Paris-Est Créteil, Thiais)

Sylvain FRANGER (ICMMO, Université Paris Saclay)

Jean-Pierre PEREIRA-RAMOS (ICMPE, Université Paris-Est Créteil, Thiais)

Damien DAMBOURNET (PHENIX, Sorbonne Université)



**Le comité d'organisation tient à remercier le bureau du GFECI pour sa collaboration active et ses précieux conseils.**

Le GFECI est un groupe thématique de la Société Chimique de France. Il est animé par un bureau qui compte 6 membres :

Claire HÉROLD (IJL Nancy), Présidente

Nicolas DUPRÉ (IMN Nantes), Vice-Président

Nicolas LOUVAIN (ICGM, Montpellier), Secrétaire

Marie GUIGNARD (ICMCB, Bordeaux), Trésorière

Rita BADDOUR-HADJEAN (ICMPE, Thiais)

Guillaume ROGEZ (ICPMS, Strasbourg)





Le Comité d'Organisation de la réunion annuelle du Groupe Français d'Etudes des Composés d'Insertion, «GFECI 2024» tient à remercier tous les doctorants, post-doctorants, enseignants-chercheurs, chercheurs, ingénieurs et industriels qui ont choisi de participer à cette nouvelle édition du GFECI.

Nous remercions également les organismes et sociétés qui, par leur soutien, ont rendu possible la tenue de cette manifestation scientifique.

- Le Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS)
- La Société Chimique de France (SCF)
- L'Université Paris-Est Créteil (UPEC)
- L'Université Paris Saclay
- Sorbonne Université
- Le Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E)
- La société BRUKER
- La société BioLogic
- La société HTDS
- La société Origalys

Cette réunion annuelle, comme celle des éditions passées est l'occasion d'échanger et d'actualiser nos connaissances dans le domaine des composés d'insertion dont les applications sont dominées par les thématiques du stockage électrochimique de l'énergie.

Nous vous souhaitons de profiter de ce séjour pour interagir dans la plus grande convivialité sur vos recherches dans le domaine. Que ces journées soient riches en discussions et puissent amorcer des collaborations.

### **Le Comité d'Organisation**

Rita Baddour-Hadjean, Gladys Bernari, Sylvain Franger,

Jean-Pierre Pereira-Ramos, Damien Dambournet



## SPONSORS







## PROGRAMME

### MARDI 2 AVRIL

16h00 Accueil des participants

19h30 Dîner

### MERCREDI 3 AVRIL

8h20-8h30 Ouverture du GFECI

8h30-9h10 **Aline ROUGIER** (ICMCB) *Matériaux et dispositifs électrochromes : au-delà du changement de couleur.*

9h10-9h30 **O1 : Coline ADDA** (CEA Pessac+LITEN) *Synthèse combinatoire par pulvérisation cathodique magnétron et criblage haut débit pour cibler des matériaux d'intérêt*

9h30-9h50 **O2 : Ngoc-Tram PHUNG** (PMC Polytechnique) *Impact of methyl content on B-doped methylated silicon anode performance in Li-ion batteries*

9h50-10h10 **O3 : Xavier BRUANT** (Ecole polytechnique) *Effet des contraintes mécaniques sur la réponse électrochimique des électrodes en silicium amorphe*

10h10-10h15 **Flash présentation ORIGINALYS**

10h15-10h30 Pause Café

10h30-10h50 **O4 : Mickaël BOLMONT** (IJL) *Optimisation de l'élaboration de carbones durs pour les électrodes négatives de batterie Na-ion*

10h50-11h10 **O5 : Elisa GREPIN** (Collège de France) *Synthèse d'oxydes lamellaire de sodium à haute teneur en sodium stables à l'humidité pour application aux batteries sodium-ion*

11h10-11h30 **O6 : Maxandre CAROFF** (LRCS) *Etude de la réactivité de matériau d'anode lamellaire organique pour batterie Na-ion*

11h30-11h50 **O7 : Marie GUIGNARD** (ICMCB) *Exploration du système  $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$  de structure de type post-spinelle comme matériaux d'électrode positive pour batteries sodium-ion*

11h50-12h10 **O8 : Anastasia GREBENSHCHIKOVA** (ICMCB, CEA LITEN, LRCS), *Sulfate based positive electrode materials for Na-ion batteries*

12h10-12h15 **Flash présentation BRUKER**

12h15-14h00 Déjeuner

14h-14h40 **Christine TAVIOT GHEHO** (ICCF) *Relations structures-propriétés au sein de phases hydroxydes lamellaires, simples LSH et doubles HDL, incorporant des espèces électroactives et des principes actifs.*

14h40-15h00 **O9 : Pacôme CHAPEL** (ICPMS) *Approche « chimie douce » pour l'insertion de cation de métaux de transition et de terres rares dans des oxydes lamellaires de type perovskite*

15h00-15h20	<b>O10 : <u>Julius AKINRIBIDO</u></b> (ICMMO, GEEPS, IRCP) <i>Multiscale Contributions to Charge Transport in Lithium-ion Batteries</i>
15h20-15h40	<b>O11 : <u>Mathieu COGNIARD</u></b> (CEA LITEN) <i>Caractérisation des procédés d'oxydoréduction du manganèse au sein du matériau rocksalt désordonné <math>Li_2MnO_2F</math> par spectroscopie d'absorption des rayons X operando</i>
15h40-16h00	<b>O12 : <u>Francesco LA PORTA</u></b> (Synchrotron Soleil) <i>Operando characterization of Li-ion batteries combining X-ray absorption and Raman Spectroscopy</i>
16h00-16h05	<b>Flash présentation BIOLOGIC</b>
<b>16h05-17h00</b>	<b>Session POSTERS et Pause Café</b>
17h00-17h20	<b>O13 : <u>Jean-Claude BADOT</u></b> (IRCP) <i>Evidence of Charge Density Waves in <math>Li_{3-1.5x}Ni_xN</math> from Broadband Dielectric Spectroscopy measurements</i>
17h20-17h40	<b>O14 : <u>Benjamin RONDEAU</u></b> (ICMMO) <i>Synthèse et caractérisation d'un nouvel oxide à haute entropie</i>
17h40-18h00	<b>O15 : <u>Justine ZINNI</u></b> (IJL) <i>Sur le transfert électronique entre métal et plans de graphène dans les composés d'intercalation graphite – alcalino-terreux</i>
18h00-18h20	<b>O16 : <u>Allan LEBRETON</u></b> (IMN, IEMN) <i>Influence de la polarisation du substrat sur les performances électrochimiques de couches minces de nitrure de vanadium</i>
18h20-18h25	<b>Flash présentation HTDS</b>
<b>18h25-19h15</b>	<b>Session POSTERS</b>
<b>19h30</b>	<b>Dîner</b>

#### JEUDI 4 AVRIL

<b>8h30-9h10</b>	<b>S. OUKASSI</b> (CEA LETI) <i>Microbatteries : du matériau au composant</i>
9h10-9h30	<b>O17 : <u>Renald SANGARANE</u></b> (LEM) <i>Electrodes bleu de Prusse à haute capacité pour fenêtres intelligentes bifonctionnelles</i>
9h30-9h50	<b>O18 : <u>Loris RASPADO</u></b> (IJL) <i>Synthèse innovante de nanoparticules de <math>TiO_2</math> enrobé de carbone comme matériau hôte pour l'intercalation d'ions <math>Na^+</math> comme électrode négative de batterie Na-ion</i>
9h50-10h10	<b>O19 : <u>Damien DAMBOURNET</u></b> (PHENIX) <i>Structural features and Diffusion Mechanisms in a disordered Fluoride-ion conductor</i>
<b>10h10-10h30</b>	<b>Pause Café</b>
10h30-10h50	<b>O20 : <u>Régis PORHIEL</u></b> (ICCF) <i>Réversibilité de l'oxyde de fer (II, III) sur feuillets de graphène en batteries lithium-ion</i>
10h50-11h10	<b>O21 : <u>Léna PINEAU</u></b> , (CEA) <i>Structural evolution of Prussian White powder for sodium-ion cathodes depending on air exposure</i>
11h10-11h30	<b>O22 : <u>Flora CHELOUAH</u></b> , (LRCS/RS2E) <i>Vers le recyclage direct de matériaux actifs de cathode (type NMC) de batteries Li-ion dégradées</i>
11h30-11h50	<b>O23 : <u>Mariia BOFANOVA</u></b> (IMN) <i>Nanocharacterization with Li tracing for Li-ion batteries</i>

11h50-12h10	<b>O24 : <u>Corentin BOURDIOL</u></b> , (CEA LITEN, ICMMO), <i>Développement d'une nouvelle méthode de récupération sélective du lithium appliquée au recyclage des batteries lithium ion</i>
<b>12h10-14h00</b>	<b>Déjeuner</b>
<b>14h00-17h00</b>	<b>Temps libre</b>
17h00-17h20	<b>O25 : <u>Saioul NGOUN</u></b> (CEA) <i>Electrochemical performance and structural evolution of <math>Li_3Nb_2O_5</math>, a promising high-rate anode for Li-ion batteries</i>
17h20-17h40	<b>O26 : <u>Matthias AUDREN-PAUL</u></b> (CEA) <i>Passivation d'électrodes composites poreuses « 5 V » par dépôt de couches atomiques (ALD)</i>
17h40-18h00	<b>O27 : <u>Yannis ZEKHENINE</u></b> (CEA) <i>Development of new quinone-based cathode materials toward the valorisation of organic lithium-ion batteries</i>
18h00-18h20	<b>O28 : <u>Aswadh Shyma SAJEEVAN</u></b> (IMN) <i>Implementation of a polycarbonate electrolyte in a rechargeable Li-organic battery</i>
18h20-18h40	<b>O29 : <u>Haowen SUN</u></b> (ICMPE) <i>Exploring the insertion properties of a new cathode material for M-ion battery (M = Li, Na, K): the high-pressure <math>\beta</math>-<math>V_2O_5</math> polymorph</i>
18h40-19h00	<b>O30 : <u>Evan FEVRIER</u></b> (LRCS, CERI-MP) <i>Batteries à circulation au sodium à base de médiateurs : Étude et intégration de matériaux d'insertion</i>
<b>19h00-20h00</b>	<b>Assemblée Générale</b>
<b>20h00</b>	<b>Diner de gala</b>

## VENDREDI 5 AVRIL

9h10-9h50	<b>Arnaud PEREZ</b> (LCMCP): <i>Quels matériaux pour les batteries tout-solide?</i>
9h50-10h10	<b>O31 : <u>Na LI</u></b> (PHENIX) <i>Electrochemical <math>Al^{3+}</math> intercalation into molecular materials</i>
10h10-10h30	<b>O32 : <u>Navid SOLATI</u></b> (LCMCP, LISE) <i>2-Dimensional Heterostructures with Enhanced Sodium Ion Storage Capacity</i>
<b>10h30-11h10</b>	<b>Pause café</b>
11h10-11h30	<b>O33 : <u>Shunsuke SASAKI</u></b> (IMN) <i>Zipper-type structure transformation by insertion chemistry of layered polychalcogenides</i>
11h30-11h50	<b>O34 : <u>Emmanuel PETIT</u></b> (ICMCB) <i>Stabilité thermique de <math>Na_{3-x}V_2(PO_4)_2F_{3-y}O_y</math> : Influence de la substitution du Fluor par l'Oxygène et Mécanismes de dégradations</i>
11h50-12h10	<b>O35 : <u>Long Hoang Bao NGUYEN</u></b> (ICGM) <i>Influence of <math>K^+</math> Solvation Structure on Its Intercalation Mechanism in Graphite</i>
12h10-12h25	<b>Conclusion et Remise des prix</b>
<b>12h30</b>	<b>Déjeuner</b>





## Conférenciers invités



## Matériaux et Dispositifs électrochromes : au-delà du changement de couleur

A. Rougier

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

Les matériaux et dispositifs électrochromes ont la propriété de moduler leurs propriétés optiques sous l'application d'un potentiel. Décrits comme des batteries optiques, la multitude de combinaison en terme de *(i)* matériaux et *(ii)* architectures de dispositifs, permet aujourd'hui d'adresser un vaste champ d'applications tel que les rétroviseurs automobiles, les fenêtres intelligentes, les étiquettes intelligentes ou le camouflage infrarouge. Chaque application suscitant des défis en terme de matériaux et de conception de dispositifs, cette présentation comportera plusieurs exemples issus de familles de matériaux variées, oxydes, polymères ou hybrides.

Depuis les premiers travaux de Deb à la fin des années 60, le trioxide de tungstène,  $\text{WO}_3$ , représente l'état de l'art des matériaux inorganiques électrochromes [1]. Sous forme de couches minces, il commute d'un état incolore à bleu à l'état réduit suivant la réaction,  $\text{WO}_3 + x\text{M}^+ + e^- \leftrightarrow \text{M}_x\text{WO}_3$  ( $\text{M} = \text{H}, \text{Li}, \text{Na}..$ ). Si  $\text{WO}_3$  est utilisé dans les vitrages intelligents commerciaux depuis la fin des années 90, la mise en évidence d'avancées récentes en terme de composition (stoechiométrie W/O) et de mise en forme permet d'accéder à des améliorations telles une dualité spectrale visible et proche infrarouge ou un gain en énergie de fonctionnement (effet mémoire). Ainsi, une non stoechiométrie dans des poudres nanométriques entrainera une modulation des propriétés optiques dans le proche infrarouge tandis qu'un fort effet mémoire, associé à une persistance de la couleur sans application d'un potentiel, sera favorisé pour des couches poreuses [2]. Si l'origine de cette dernière propriété fait toujours débat, elle est commune à d'autres oxydes électrochromes tels  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Ce dernier présente l'avantage d'un multichromisme commutant de façon réversible d'un état orange, à vert, bleu et gris. Profitant de ces couleurs multiples, des afficheurs électrochromes ont été conçus sur papier. La montée en échelle de procédés de laboratoire (doctor blade, bar coating), à des procédés industriels tels la flexographie a permis le développement de prototypes dont la réalisation et l'impact environnemental ont fait l'objet d'un suivi par une analyse du cycle de vie [3]. En parallèle une recherche exploratoire sur de nouveaux systèmes hybrides, basés sur l'association de ligands organiques et noeuds métalliques, a montré des propriétés prometteuses quant à une modulation de couleur dépendante de la nature de l'électrolyte et à la possibilité de coupler la propriété électrochrome à une propriété de couche protectrice à l'oxydation. Ainsi, des couches de "Surface-Anchored Metal-Organic Frameworks", SurMOFs de formulation  $\text{Zn}_2(\text{PDICl}_4)_2$ , commutant d'orange à bleu ou vert en électrolyte lithié ou non lithié, respectivement, présentent une grande stabilité électrochimique et mécanique qu'elles soient déposées sur verre/ITO ou sur PET/nanofils d'argent.

En résumé, à travers l'association de matériaux variés, incluant oxydes, polymères, nanofils métalliques, liquides ioniques, cette présentation illustrera différents exemples pour lesquels la modulation de couleur ne constitue plus l'unique objectif d'un dispositif électrochrome.

- (1) S. Deb, *Philosophical Magazine*, 27(4) 801-822 1973.
- (2) B. Faccira L. Teulé-Gay, J. Le Hébel, C. Labrugère-Sarroste, F. Ibalot, H-Y. Huang, Y.-C. Huang, C.-L. Dong, J-P. Salvetat, M. Maglione, and A. Rougier, *Advanced Materials Interfaces*, 10(33), (2023) 2300549
- (3) K. Kamali, D. Lee, R. Futsch, E. Glogic, A. Rougier, and G. Sonnemann *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 12(4), (2024) 1501
- (4) A. Mazel, L. Rocco, N. Penin and A. Rougier, *Advanced Optical Materials*, 2, (2023) 2202939.



## **Relations structures-propriétés au sein de phases hydroxydes lamellaires, simples LSH et doubles HDL, incorporant des espèces électroactives et des principes actifs**

**Christine TAVIOT GHEHO**

ICCF Clermont-Ferrand

Layered Double Hydroxides LDH of general formula  $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]A^{m-}_{x/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  have been widely studied in the literature in the recent years. The variety of composition of LDH, in particular the chemistry of the interlayer region endows these materials with many interesting properties which make them potentially usable in many fields, for instance as anion exchangers in pollution control, as multifunctional filler in polymers, as drug delivery systems, as electrode materials for supercapacitors and (bio)sensors... Owing to the low crystallinity of LDH, establishing the structure-property relationship for these materials is not an easy task. Indeed, these materials contain many defects attributed to mismatches in the geometry/charge density of the host layers and guest anions preventing an ideal packing of the slabs and also inhibiting crystal growth. The lecture will focus on the application of X-ray scattering for a detailed description of the crystal chemistry of LDH materials.



## Microbatteries: du matériau au composant

Sami Oukassi<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Université Grenoble Alpes, CEA, Leti,  
F-38000 Grenoble, France

Les composants de micro-stockage électrochimique de l'énergie, en particulier les microbatteries tout solide ont fait l'objet de travaux divers ces dernières années. Deux approches ont été principalement considérées : l'optimisation du composant en vue d'une intégration dans une application (souvent en lien avec l'internet des objet), et l'utilisation du composant en tant que système modèle en vue d'étudier les aspects fondamentaux des mécanismes d'intercalation.

Plusieurs oxydes de métaux de transition ont été considéré au cours de la dernière décade comme matériau d'intercalation pour microbatteries<sup>1-3</sup>, et en particulier le LiCoO<sub>2</sub><sup>4</sup>. Une première phase a consisté à étudier la croissance du matériau par voie de dépôt sous vide et de définir les propriétés structurales et physico-chimiques, et leur corrélation avec les propriétés de transport ionique. Une deuxième phase a été axée autour des réactions électrochimiques en phase solide, dans le volume des électrodes et aux interfaces électrode/électrolyte. La modélisation multi-physique a permis de mettre en évidence une hétérogénéité d'intercalation limitant la performance en stockage<sup>5</sup>. Des caractérisations operando en microdiffraction réalisés en partenariat à l'ESRF ont permis de valider expérimentalement les résultats de simulation et les données électrochimiques mesurées.

Les nouveaux appareils électroniques multifonctionnels tels que les appareils IoT et les appareils portables n'ont plus besoin d'un dispositif de micro-stockage d'énergie conventionnel, mais d'une source d'énergie qui peut être parfaitement intégrée à l'ensemble du système et assurer une fonction supplémentaire. Ces fonctions peuvent être classées en cinq catégories : structurelles<sup>6</sup>, mécaniques<sup>7</sup>, optiques<sup>8,9</sup>, hybrides et ionotroniques<sup>10-12</sup>. La sélection de matériaux d'intercalation et l'intégration dans une architecture composant nous a permis de réaliser ces fonctions et contribuer à la compréhension des mécanismes associés.

### Références

- (1) Oukassi, S.; Salot, R.; Pereira-Ramos, J. P. Elaboration and Characterization of Crystalline RF-Deposited V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Positive Electrode for Thin Film Batteries. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *256* (1). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.07.115>.
- (2) Oukassi, S.; Salot, R.; Pereira-Ramos, J.-P. Microfabricated Solid State Thin Film Lithium Batteries. In *Materials Research Society Symposium Proceedings*; 2006; Vol. 973.
- (3) Salot, R.; Martin, S.; Oukassi, S.; Bedjaoui, M.; Ubrig, J. Microbattery Technology Overview and Associated Multilayer Encapsulation Process. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *256* (3 SUPPL.). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.09.086>.
- (4) Oukassi, S.; Bazin, A.; Secouard, C.; Chevalier, I.; Poncet, S.; Poulet, S.; Boissel, J.; Geffraye, F.; Brun, J. Millimeter Scale Thin Film Batteries for Integrated High Energy Density Storage. *Proc. IEEE Int. Electron Devices Meet.* **2019**, 618–621.
- (5) Celè, J.; Franger, S.; Lamy, Y.; Oukassi, S. Minimal Architecture Lithium Batteries: Toward High Energy Density Storage Solutions. *Small* **2023**, *1*, 2207657. <https://doi.org/10.1002/SMLL.202207657>.

- (6) Oukassi, S.; Poncet, S.; Frutos, J. R.; Salot, and R. Design, Microfabrication and Characterization of Free Form Factor, Lightweight Thin Film Battery for Powering Bioinspired Nano-Drones Based on MEMS Actuation You May Also like Fabrication of a Thin Film Battery Using a Rapid-Thermal-Annealed LiNiO<sub>2</sub> Catho. In *Journal of Physics: Conference Series*; 2019; p 1407 012036. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1407/1/012036>.
- (7) Oukassi, S., Giroud-Garampon, C., Poncet, S., Salot, R. Ultra-Thin Rechargeable Lithium Ion Batteries on Flexible Polymer: Design, Low Temperature Fabrication and Characterization. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164* (9), A1785–A1791. <https://doi.org/10.1149/2.0281709jes>.
- (8) Oukassi, S.; Giroud-Garampon, C.; Dubarry, C.; Ducros, C.; Salot, R. All Inorganic Thin Film Electrochromic Device Using LiPON as the Ion Conductor. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2016**, *145*. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.06.052>.
- (9) Oukassi, S.; Baggetto, L.; Dubarry, C.; Van-Jodin, L. Le; Poncet, S.; Salot, R. Transparent Thin Film Solid-State Lithium Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b16364>.
- (10) Trotti, P.; Oukassi, S.; Molas, G.; Bernard, M.; Aussenac, F.; Pillonnet, G. In Memory Energy Application for Resistive Random Access Memory. *Adv. Electron. Mater.* **2021**, *7* (12). <https://doi.org/10.1002/aelm.202100297>.
- (11) Trotti, P.; Pillonnet, G.; Molas, G.; Oukassi, S.; Nowak, E. Experimental Set-Up For Novel Energy Efficient Charge-Based Resistive RAM (RRAM) Switching. In *IEEE International Conference on Microelectronic Test Structures*; 2020; Vol. 2020-May. <https://doi.org/10.1109/ICMTS48187.2020.9107936>.
- (12) Nguyen, N.; Schneegans, O.; Salot, R.; Lamy, Y.; Giapintzakis, J.; Mai, V. H.; Oukassi, S. An Ultralow Power Li x TiO<sub>2</sub> -Based Synaptic Transistor for Scalable Neuromorphic Computing. *Adv. Electron. Mater.* **2022**, *2200607*, 2200607. <https://doi.org/10.1002/aelm.202200607>.

## Quels matériaux pour les batteries tout-solide ?

Arnaud Perez<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, LCMCP, Paris, France

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

La découverte de conducteurs ioniques solides avec d'excellentes propriétés de conduction du lithium a permis d'accélérer la recherche sur les systèmes de stockage électrochimique de l'énergie dites « batteries tout-solide ». Cette technologie porte plusieurs promesses telles qu'une amélioration de la densité d'énergie et de la sécurité par rapport aux batteries Li-ion ainsi qu'une augmentation de la densité de puissance grâce à un nombre de transport du lithium proche de l'unité.

Cette technologie porte aussi de nombreux changements de paradigmes qui impactent directement l'architecture de la batterie et le choix des matériaux d'électrode et d'électrolyte. L'assemblage de plusieurs matériaux solides de composition et de réactivité différentes nécessite non seulement d'imaginer de nouveaux procédés mais aussi de comprendre leurs interactions chimiques, électrochimiques et mécaniques.

Cet exposé se focalisera sur les nouvelles contraintes liées aux changements volumiques des matériaux d'insertion lors des cycles de charge et décharge. Je discuterai des liens structure-propriétés dans les matériaux « zero-strain » dont les changements volumiques sont faibles, voire nuls, lors du cyclage et de leur intérêt pour les batteries tout-solide. Si le matériau d'électrode négative  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  est connu et utilisé depuis de nombreuses années, peu de matériaux d'électrode positive ont été rapportés. L'intérêt de ces matériaux dans le cadre de la technologie tout-solide sera discuté en prenant en compte la balance entre tenue en cyclage et densité d'énergie.





## Communications orales





## Synthèse combinatoire par pulvérisation cathodique magnétron et criblage haut débit pour cibler des matériaux d'intérêt

Coline Adda<sup>a</sup>, Frédéric Le Cras<sup>a,b,c</sup>, Gunay Yildirim<sup>a</sup>

<sup>a</sup> CEA PRTT

<sup>a</sup> 28 Av. Gustave Eiffel, 33600 Pessac

<sup>b</sup> CEA LITEN

<sup>b</sup> 17 rue des Martyrs 38054 Grenoble cedex 9

<sup>c</sup> Univ. Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, ICMCB, UMR 5026,

<sup>c</sup> F-33600 Pessac, France

Les accumulateurs Li-ion sont actuellement les systèmes de stockage d'énergie électrique les plus performants pour les applications nomades (électronique, mobilité électrique, etc...). Au niveau matériau, bien de que nombreuses avancées aient été réalisées ces dernières années, tant sur la densité d'énergie, la cyclabilité et la sécurité, des gains de performance sont toujours nécessaires, auxquels s'ajoutent de nouvelles contraintes sur la disponibilité et la recyclabilité des matériaux. Le développement de nouveaux matériaux plus complexes ou couplage de matériaux est donc plus que jamais d'actualité.

A ce titre, les approches par criblage haut-débit visant l'évaluation rapide de bibliothèques de matériaux peuvent s'avérer très utiles. La pulvérisation cathodique magnétron se révèle être une technique de choix pour la création de telles bibliothèques en survolant des diagrammes pseudo-ternaire. De nombreuses chimies (oxydes, sulfures, etc...) sont en effet accessibles, et la possibilité de déposer de nombreux types de couches minces, conducteur et isolant est intéressante.

Une première méthode de synthèse combinatoire est la voie de la co-pulvérisation, comme présentée sur la Figure 1 en haut.

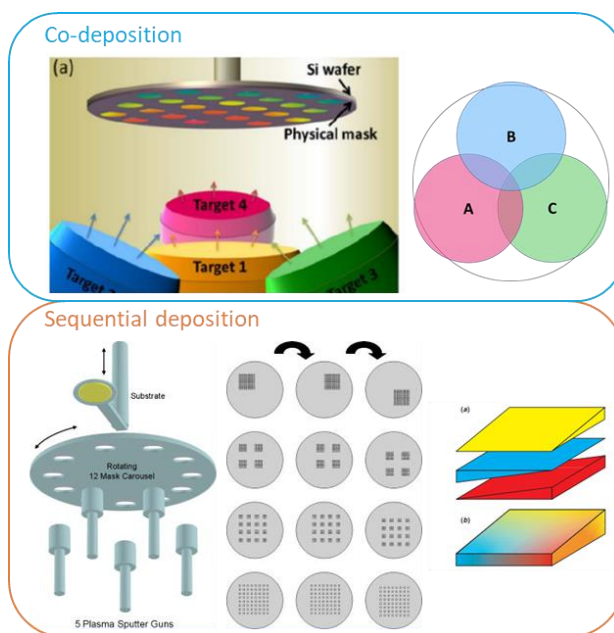


Figure 1 : Dépôt combinatoire par pulvérisation cathodique magnétron : en haut, dépôt en co-pulvérisation avec cathodes inclinées (1). Le gradient de composition dépend de la position sur le substrat et d'inclinaison de la cible. En bas, dépôt séquentiel avec masques de cibles. Le gradient de composition dépend de la séquence de masques utilisée (2-3).

Avec cette méthode, les cibles sont légèrement inclinées et orientées vers le substrat. Ceci permet de ‘mélanger’ les espèces provenant des différentes cibles au sein d’une même couche. Un recuit n’est donc pas forcément nécessaire. Le gradient de composition est donc fonction de l’inclinaison des cibles.

Une autre méthode de dépôt combinatoire est le dépôt séquentiel comme montré Figure 1 en bas. Les cibles des différents matériaux choisis sont positionnées parallèlement à la table tournante supportant les substrats. A chaque fois qu’un substrat passera devant une cible, une faible quantité du matériau pulvérisé sera déposé dessus, les masques de cibles permettent un dépôt non spatialement homogène. Le point faible du dépôt séquentiel est la nécessité de faire un recuit post-dépôt afin d’homogénéiser le matériau dans l’épaisseur. Ce recuit peut en effet être problématique pour des matériaux sensibles à la température et à l’air.

La pulvérisation permet donc la synthèse combinatoire de nombreuses bibliothèques de matériaux et en la combinant avec des caractérisations automatisées, nous avons des méthodes qui permettent de révéler rapidement les relations propriétés/matériaux et de cibler des compositions d’intérêt.

L’équipe de Jeff Dahn à l’université de Dalhousie, a été la première à proposer des études combinatoires dans le domaine des batteries (4) afin d’explorer de tels diagrammes pour des matériaux d’électrodes négatives de systèmes Li-ion. La cellule combinatoire proposée permet par exemple la caractérisation électrochimique par voltamétrie cyclique simultanée de 64 compositions différentes. Cette cellule est présentée sur la Figure 2.

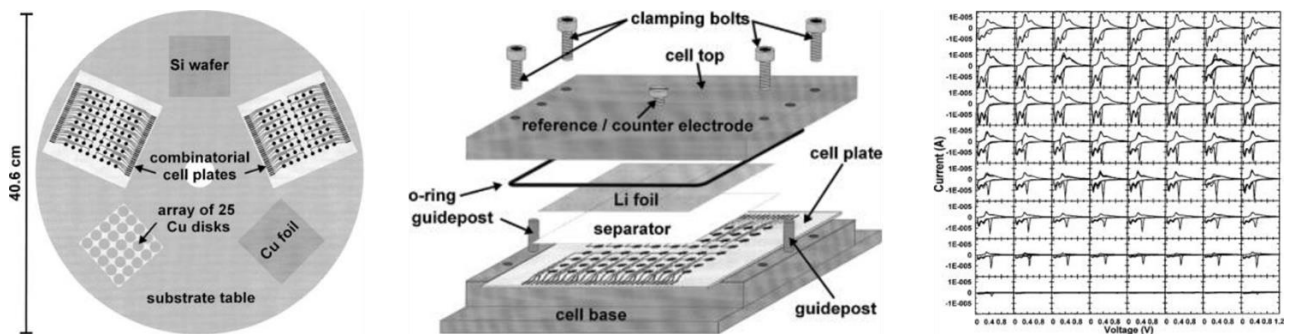


Figure 2 : Exemple de système pour dépôt combinatoire et cellule électrochimique de criblage haut débit avec électrode négative commune (5). Les voltamétries cycliques obtenues avec la cellule électrochimique sont présentées à droite.

Dans ce projet, nous avons utilisé la co-pulvérisation cathodique magnétron pour préparer des couches minces à gradient de composition pour étudier de manière efficace des diagrammes pseudo-ternaires en utilisant des techniques de caractérisation « haut-débit ». Ces caractérisations ont pour but de créer des bases de données composition / structure / comportement électrochimique.

- (1) Y. Liu, J. Padmanabhan, B. Cheung, J. Liu, Z. Chen, B. E. Scanley, D. Wesolowski, M. Pressley, C. C. Broadbridge, S. Altman, U. D. Schwarz, T. R. Kyriakides & J. Schroers. *Sci. Report.* 6 (2016) 26950
- (2) J. S. Cooper, G. Zhang, P. J. McGinn. *Rev. Sci. Instrum.* 76 (2005) 062221
- (3) M D Fleischauer, T D Hatchard, A Bonakdarpour & J R Dahn. *Meas Sci Technol*, 16 (2005) 212
- (4) J. R. Dahn, S. Trussler, T. D. Hatchard, A. Bonakdarpour, J. R. Mueller-Neuhaus, K. C. Hewitt, & M. D. Fleischauer. *Chem. Mater.* 14 (2002) 3519
- (5) M. D. Fleischauer, T. D. Hatchard, G. P. Rockwell, J. M. Topple, S. Trussler, S. K. Jericho, M. H. Jericho & J. R. Dahn. *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A1465

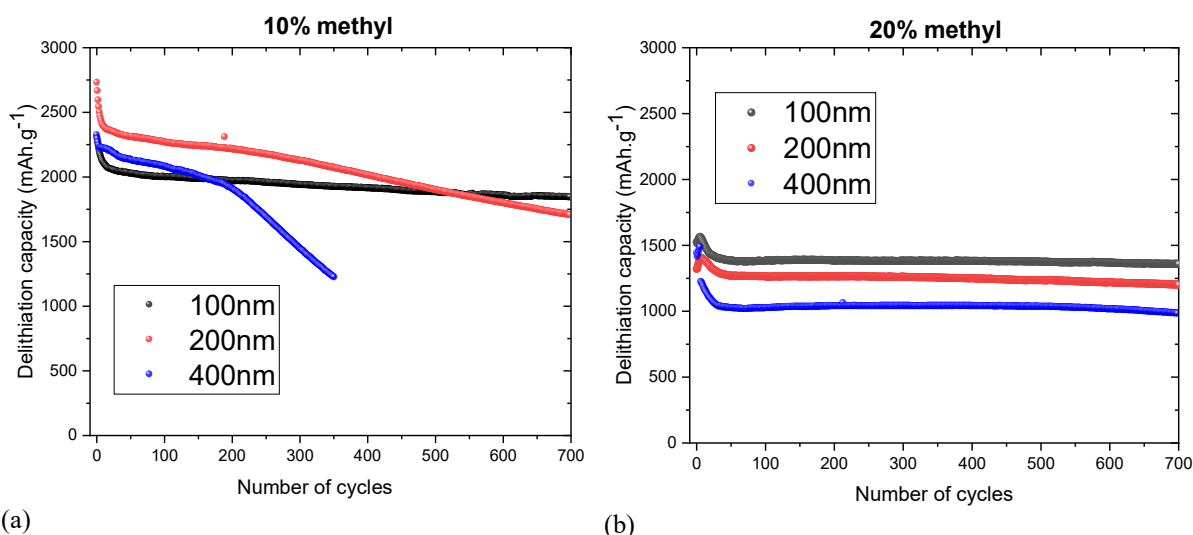
## Impact of methyl content on B-doped methylated silicon anode performance in Li-ion batteries

Ngoc-Tram Phung,<sup>a</sup> Yue Feng,<sup>a</sup> Théodore Poupardin,<sup>a</sup>  
Catherine Henry de Villeneuve,<sup>a</sup> Michel Rosso,<sup>a</sup> François Ozanam<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire PMC, Ecole Polytechnique-CNRS, IP Paris, 91128 Palaiseau, France

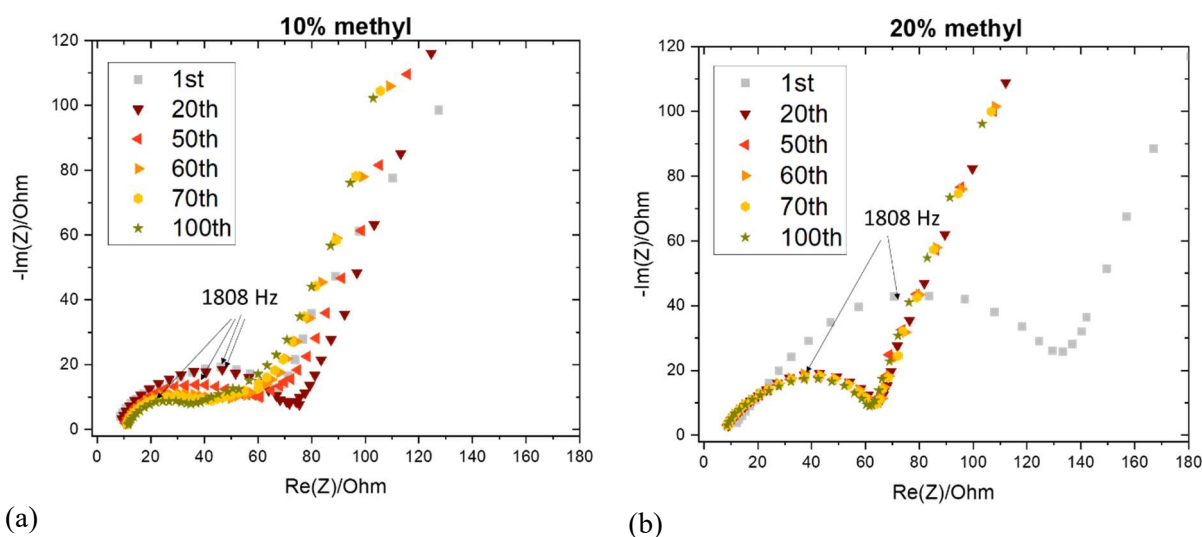
Methylated amorphous silicon has already demonstrated some advantages as compared to silicon in terms of mechanical properties [1] and cyclability for Li-ion batteries (LIB) [2]. Increasing the methyl content was shown to increase the mechanical softening of the material. However, the electrical conductivity of methylated amorphous silicon drops by several orders of magnitude by increasing the methyl content in the material, which prevents to investigate in details electrodes with methyl concentration larger than 10%. By significantly increasing the conductivity of the material doping gives the ability to work with higher methyl content and/or thicker films.

B-doped methylated silicon thin film electrodes (different thicknesses and different methyl contents) were investigated in half-cell configuration and cycled in the range of 0.025V - 1V at C/2 rate (electrolyte: LP30 with 5% FEC). Figure 1 shows the cycling performance of 10% (a) and 20% (b) methylated amorphous silicon thin-film electrodes with 2% boron doping and different thicknesses (100nm, 200nm, 400nm). For the 10% methyl content (Figure 1a), 100 nm thick sample has a capacity retention of 78% after 700 cycles (with a capacity around 1800 mAh/g) of full lithiation/delithiation. However, a faster degradation is observed for thicker electrodes (200nm and 400nm). On the contrary for B-doped methylated amorphous silicon with 20% methyl (Figure 1b), the cycling stability is impressive regardless of thickness, remaining above 81% of its initial capacity after 700 cycles (for 400nm samples).



(a) (b)  
Figure 1. Delithiation capacity upon cycling of 10% methyl (a) and 20% methyl (b) B-doped amorphous silicon with different thicknesses: 100nm (black), 200nm (red) and 400 nm (blue).

Figure 2 shows electrochemical impedance spectroscopy (EIS) preliminary results. Data are recorded in the delithiated state after 1<sup>st</sup>, 20<sup>th</sup>, 50<sup>th</sup>, 60<sup>th</sup>, 70<sup>th</sup> and 100<sup>th</sup> cycles. For 10% methylated amorphous silicon, the magnitude of the first semicircles decreases during the first 100 cycles, while keeping the same characteristic of frequency at 1808 Hz. In the case of the 20% methylated amorphous silicon, the impedance decreases after the first cycles, but remains relatively stable from cycle 20<sup>th</sup> to cycle 100<sup>th</sup>. Interestingly, no increase or decrease is observed in the semicircle diameter, suggesting a limited SEI growth and a stable structural electrode evolution upon cycling [3].



(a) (b)  
 Figure 2. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) analysis of 10% methyl (a) and 20% methyl (b) B-doped amorphous silicon during 100<sup>th</sup> cycles.

Operando ATR-FTIR is currently being investigated for the case of high methyl content in order to obtain a further quantitative and qualitative understanding of the SEI evolution during cycling.

## References

- [1] Y. FENG, *Lithiation of methylated amorphous Silicon*, Thèse de doctorat, Institut Polytechnique de Paris, 2021.
- [2] L. Touahir, A. Cheriet, D. A. D. Corte, J.-N. Chazalviel, C. H. Villeneuve, F. Ozanam, I. Solomon, A. Keffous, N. Gabouze et M. Rosso, «Methylated silicon: A longer cycle-life material for Li-ion batteries,» *Journal of Power Sources*, vol. 240, pp. 551-557, 10 2013.
- [3] J. Guo, A. Sun, X. Chen, C. Wang et A. Manivannan, «Cyclability study of silicon–carbon composite anodes for lithium-ion batteries using electrochemical impedance spectroscopy,» *Electrochimica Acta*, vol. 56, pp. 3981-3987, 4 2011.

## Effet des contraintes mécaniques sur la réponse électrochimique des électrodes en silicium amorphe

Anh Tuan LE<sup>a,b</sup>, Xavier BRUANT<sup>a,b</sup>, François OZANAM<sup>b</sup>, Michel ROSSO<sup>b</sup>,  
Michel JABBOUR<sup>a</sup>, Laurent GUIN<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Mécanique des Solides, École polytechnique,  
CNRS, Institut Polytechnique de Paris, Palaiseau, France

<sup>b</sup> Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, École polytechnique,  
CNRS, Institut Polytechnique de Paris, Palaiseau, France

Lors de sa lithiation, le silicium forme un alliage  $\text{Li}_x\text{Si}$  ( $0 \leq x \leq 3,75$ ), formation qui s'accompagne d'une augmentation de volume pouvant aller jusqu'à 300 %. Selon la géométrie de l'électrode en silicium (couche mince, particule, nanofil, etc.) et la nature des contraintes mécaniques qui s'exercent sur cette dernière (par exemple, permettant ou non l'expansion libre de  $\text{Li}_x\text{Si}$ ) le silicium lithié peut, au cours des cycles de lithiation et délithiation, subir des contraintes mécaniques de compression et traction de l'ordre du gigapascal (1).

Le potentiel chimique d'une espèce diffusant dans un solide dépend non seulement de la concentration du soluté mais également de l'état de contrainte mécanique local du solide hôte (2). En l'espèce, ce phénomène s'applique à la diffusion du lithium dans  $\text{Li}_x\text{Si}$ . Du point de vue électrochimique, c'est *via* ce couplage que la dissipation d'origine mécanique – due aux transformations viscoplastiques subies par  $\text{Li}_x\text{Si}$  – se retrouve dans l'énergie électrique dissipée lors des cycles de lithiation et délithiation. On peut estimer qu'environ 40 % de la polarisation mesurée dans une courbe de charge-décharge d'une électrode en silicium est en fait d'origine mécanique (3).

Dans cette étude, nous nous intéressons à caractériser quantitativement l'effet des contraintes mécaniques sur le potentiel chimique du lithium diffusant dans  $\text{Li}_x\text{Si}$ . Ceci en vue, *in fine*, de quantifier la contribution de la mécanique à la polarisation d'une électrode en silicium et, partant, de préciser dans quelle mesure cette contribution peut être modifiée en jouant sur l'environnement mécanique de l'électrode (géométrie, possibilité ou non de gonflement). Pour ce faire, nous adoptons une approche expérimentale consistant à modifier *operando* l'état de contrainte mécanique d'une électrode de silicium et à mesurer l'effet de ces modifications sur la réponse électrique de l'électrode. Les mesures expérimentales sont interprétées à la lumière d'un modèle de mécanique et thermodynamique des milieux continus.

### 1. Expériences couplées électrochimie et mécanique

Une couche mince de silicium amorphe (épaisseur 50 nm) – constituant l'électrode positive d'une demi-batterie – est déposée sur un support en acier inoxydable (épaisseur 0,2 mm) par le procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma. L'électrode négative est en lithium métallique et l'électrolyte utilisé est  $\text{LiPF}_6$  1M dans EC/DMC + 5% FEC.

Au cours des phases de lithiation et de délithiation, nous exerçons des chargements mécaniques externes qui entraînent des déformations et des modifications de l'état de contrainte mécanique de la couche mince de  $\text{Li}_x\text{Si}$ . Lors d'une lithiation galvanostatique, ces déformations induisent des variations du potentiel d'électrode, variations qui témoignent du changement du potentiel chimique du lithium. A titre d'exemple, une déformation longitudinale de  $2 \cdot 10^{-3}$  induit une variation de potentiel de 2,2 mV (Figure 1a). Les relaxations du potentiel d'électrode faisant suite aux incréments quasi-instantanées de déformation traduisent une évolution des

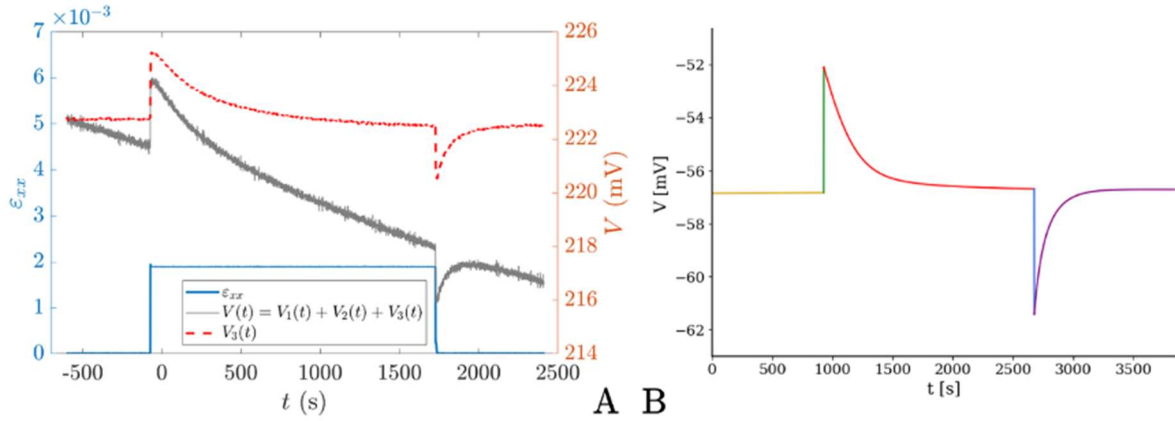


Figure 1 : Évolution du potentiel électrique induite par un créneau de chargement mécanique (A) Mesures expérimentales,  $V$  désigne le potentiel électrique mesuré,  $V_1$  et  $V_2$  ses contributions thermochimique et ohmique,  $V_3$  sa contribution mécanique. (B) Prédiction d'un modèle couplée chimio-mécanique.

contraintes due, d'une part à une relaxation viscoplastique du matériau, et d'autre part à l'insertion continue de lithium dans l'alliage  $\text{Li}_x\text{Si}$ .

## 2. Modèle de mécanique des milieux continus avec couplage chimio-mécanique

Dans les conditions expérimentales en présence, la faible valeur du courant de lithiation et délithiation ( $\pm 1\mu\text{A}$ ) – en regard du coefficient de diffusion du lithium – permet de supposer une concentration quasi-homogène de lithium dans la couche mince de  $\text{Li}_x\text{Si}$ , et de ce fait, une uniformité du champ de contrainte dans la couche mince. Dans ce cadre, les évolutions du potentiel  $V$  résultant d'un créneau de chargement mécanique, proportionnelles au potentiel chimique  $\mu$  du lithium dans le silicium, sont liées, *via* le couplage dit de Larché-Cahn, à l'évolution de la trace de la contrainte  $\sigma$  :

$$\mu_{\text{Li}}(c, \sigma) = \mu_{\text{Li}}^c(c) - \frac{\Omega \text{tr}(\sigma)}{3}, \quad V(I, c, \sigma) = \tilde{V}(I, c) + \frac{\Omega}{3F} \text{tr}(\sigma)$$

avec  $\Omega$  le volume molaire du lithium,  $c$  la concentration de lithium dans le silicium,  $I$  le courant et  $F$  la constante de Faraday.

Avec un modèle viscoplastique de  $\text{Li}_x\text{Si}$  (4,5) calibré exclusivement avec les données de la référence (4) (c'est-à-dire sans paramètre ajustable), nous prédisons l'évolution du potentiel électrique résultant de l'évolution des contraintes mécaniques. Cette approche permet de modéliser les sauts et relaxations du potentiel électrique et rend correctement compte de l'asymétrie entre les deux relaxations faisant respectivement suite au chargement et au déchargement mécanique de l'électrode (Figure 1b). A la marge, quelques écarts quantitatifs entre les prédictions du modèle et les mesures expérimentales appellent à affiner certains aspects du modèle chimio-mécanique. Ces raffinements feront l'objets de travaux ultérieurs.

- (1) V. A. Sethuraman, M. J. Chon, M. Shimshak, V. Srinivasan, P. R. Guduru, *Journal of Power Sources*, 195.15 (2010) 5062.
- (2) F. Larché, J.W. Cahn, *Acta metallurgica*, 21.8 (1973) 1051.
- (3) V.A. Sethuraman, V. Srinivasan, A.F. Bower, P.R. Guduru. *Journal of The Electrochemical Society*, 157 (2010) 1253.
- (4) M. Pharr, Z. Suo, J.J. Vlassak, *Journal of Power Sources*, 270 (2014) 569.
- (5) C. V. Di Leo, E. Rejovitzky, L. Anand, L. *International Journal of Solids and Structures*, 67–68 (2015) 283.

## Optimisation de l'élaboration de carbones durs pour les électrodes négatives de batterie Na-ion

Mickaël Bolmont<sup>a</sup>, Loris Raspado<sup>a</sup>, Lucie Speyer<sup>a</sup>, Sébastien Fontana<sup>a</sup>, Sébastien Cahen<sup>a</sup>,  
Claire Hérold<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut Jean Lamour, UMR 7198 CNRS - Université de Lorraine  
Campus Artem, 2 allée André Guinier, BP 50840, 54011 Nancy Cedex

À l'ère du mix énergétique, il est essentiel de développer des méthodes de stockage de l'énergie propres et durables. Si les batteries lithium-ion sont très répandues dans le domaine du stockage électrochimique, elles restent sujet à controverse notamment par rapport à leur coût en matériaux dits « stratégiques ». La technologie sodium-ion, étudiée depuis de nombreuses années, représente une alternative complémentaire et fiable afin de répondre à la demande mondiale actuelle de ce type de stockage.

A l'électrode négative, les matériaux usuels sont des carbones durs obtenus par pyrolyse de précurseurs abondants et variés (carbohydrates, résines, matériaux biosourcés...). Lors de leur élaboration, l'augmentation de la température de pyrolyse va modifier leur texture mais également enrichir leur teneur en carbone. Or, les caractéristiques physico-chimiques de ces carbones impactent ensuite fortement leurs performances électrochimiques et les mécanismes précis de stockage du sodium dans ces matériaux restent encore sujets à controverse<sup>1</sup> car les résultats fournis par les nombreuses techniques d'analyse mises en œuvre dans la littérature sont parfois en contradiction. Néanmoins, il est admis qu'un carbone dur doit présenter une surface spécifique basse et une proportion élevée de micropores fermés, caractéristiques obtenues par pyrolyse à haute température.

Notre étude s'appuie sur une approche originale : les traitements thermiques sous pression. L'application d'une pression permet, à température modérée (<1000°C), de fermer les pores et d'abaisser la surface spécifique, toutes autres caractéristiques égales par ailleurs. De fait, cette approche facilite la compréhension des mécanismes de stockage du sodium dans les carbones durs, essentielle pour une optimisation subséquente de ces matériaux.

Les différentes caractéristiques (texturales, structurales, chimiques) des carbones durs sont le plus souvent interdépendantes, de sorte qu'il est très difficile d'en étudier une isolément. Pour approfondir la compréhension des phénomènes mis en jeu, l'étude présentée ici porte sur l'influence de la pression appliquée lors de l'élaboration de carbones durs sur leurs propriétés. Des précurseurs simples de structure moléculaire différente (saccharose ou fructose notamment) ont été employés. L'effet escompté de la pression est une modification de la texture poreuse sans modification majeure de la structure ou de la teneur en carbone. Pour cela, des échantillons soumis à une pression comprise entre 1 et 12 bars ont été préparés pyrolysés jusqu'à 950°C, puis analysés grâce à une approche multi-technique (DRX, volumétrie d'adsorption par différentes molécules sondes, pycnométrie hélium, SAXS, microscopies, spectroscopie Raman...) et multi-échelle afin de caractériser au mieux les carbones durs obtenus. L'ensemble des techniques de caractérisation a permis de confirmer que les pyrolyses sous pression permettent en effet d'élaborer des carbones durs à basse température en ne modifiant que la porosité (Figure 1a), toutes choses égales par ailleurs.

Dans un deuxième temps, ces mêmes matériaux ont été testés au regard de leurs propriétés électrochimiques en demi-cellule face à une électrode de sodium métallique afin de pouvoir établir une corrélation entre les propriétés physico-chimiques des carbones et leur comportement en cyclage (Figure 1b).

En accord avec des travaux récents<sup>2,3</sup>, il apparaît que le développement du plateau à bas potentiel lors de la sodiation des carbones durs correspond à l'insertion du sodium dans la porosité fermée développée dans les matériaux lors de la pyrolyse sous pression.

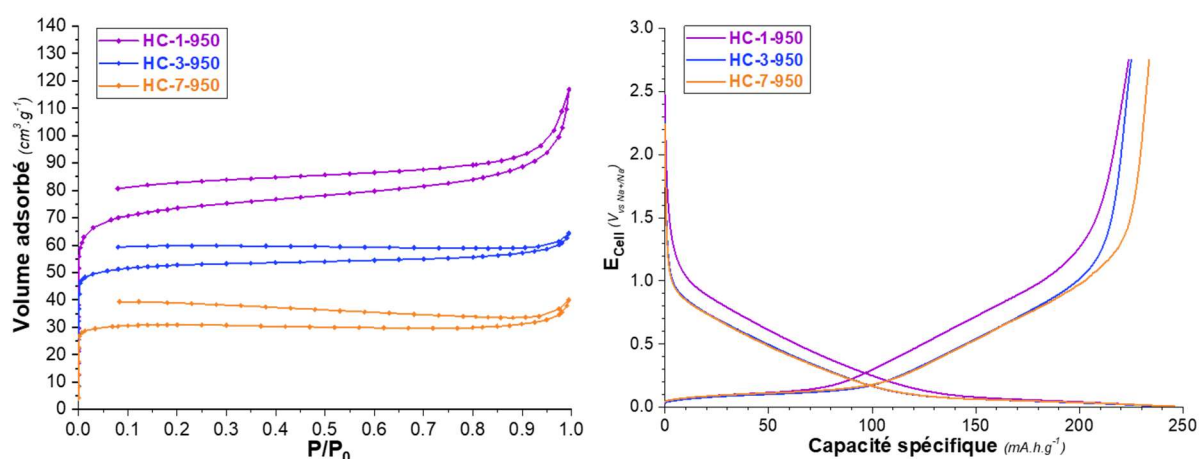


Figure 1 : a) Isothermes d'adsorption  $N_2$ -77K (gauche) et b) courbes de cyclage galvanostatique (droite) de carbones durs élaborés à différentes pressions (1, 3 et 7 bars).

#### Références :

- (1) D. Saurel, B. Orayech, B. Xiao, D. Carriazo, X. Li, T. Rojo, *Advanced Energy Materials* 8 (2018) 1703268.
- (2) H. Tonnoir, D. Huo, C. Davoisne, A. Celzard, V. Fierro, D. Saurel, M. El Marssi, M. Benyoussef, P. Meunier, R. Janot, *Carbon* 208 (2023) 216.
- (3) X. Feng, Y. Li, Y. Li, M. Liu, L. Zheng, Y. Gong, R. Zhang, F. Wu, C. Wu, Y. Bai, *Energy & Environmental Science* (2024).



## Synthèse d'oxydes lamellaire de sodium à haute teneur en sodium stables à l'humidité pour application aux batteries sodium-ion.

Elisa Grépin<sup>1,2,3</sup>, Quentin Jacquet<sup>4</sup>, Ivan A. Moiseev<sup>5</sup>, Antonella Iadecola<sup>2,3,6</sup>, Gwenaëlle Rousse<sup>1,2,3</sup>, Maxim Avdeev<sup>7,8</sup>, Artem M. Abakumov<sup>5</sup>, Jean-Marie Tarascon<sup>1,2,3</sup> and Sathiya Mariyappan<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Chimie du Solide-Energie, UMR 8260, Collège de France, 75231 Paris Cedex 05, France

<sup>2</sup>Sorbonne Université, 4 Place Jussieu, 75005, Paris, France

<sup>3</sup>Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), FR CNRS 3459, France

<sup>4</sup>Univ. Grenoble Alpes, CEA, CNRS, Grenoble INP, IRIG, SyMMES, 38000 Grenoble, France.

<sup>5</sup>Center for Energy Science and Technology, Skolkovo Institute of Science and Technology, 3 Nobel Street, Moscow, 121205, Russia

<sup>6</sup>Physico-Chimie des Électrolytes et Nanosystèmes Interfaciaux (PHENIX), CNRS UMR8234, 75005 Paris, France

<sup>7</sup>School of Chemistry, The University of Sydney, Sydney, NSW 2006, Australia

<sup>8</sup>Australian Centre for Neutron Scattering, Australian Nuclear Science and Technology Organisation, Locked Bag 2001, Kirrawee DC, NSW 2232, Australia

Les batteries au sodium-ion sont à l'aube de la commercialisation, et cela grâce aux avancées notoires s'étant produites ces dernières années au niveau des matériaux d'électrodes positives. Parmi les matériaux les plus étudiés, on citera les composés polyanioniques, les analogues aux bleus de Prusse et les oxydes lamellaires de sodium, ces derniers étant particulièrement attrayants en raison de leur densité énergétique plus élevée, leur sécurité renforcée, leur durabilité et leur faible coût. [1] Les oxydes lamellaires de sodium existent sous différentes formes structurales, à savoir O3, P2 ou P3 où la lettre O et P représente le sodium dans un site octaédrique et prismatique respectivement, tandis que le nombre indique le nombre de couches MO<sub>2</sub> dans la maille unitaire. [2] Parmi ces oxydes, la phase O3 est favorisée dans le cas de compositions stœchiométriques (Na/M = 1 dans NaMO<sub>2</sub>), ce qui permet d'obtenir des capacités plus élevées, tandis que les phases P2/P3 ne peuvent être stabilisées que pour des compositions non stœchiométriques ( $x < 1$  dans Na<sub>x</sub>MO<sub>2</sub>) avec des capacités initiales réduites. En revanche, la phase O3 avec une stœchiométrie en Na complète est souvent sensible à l'humidité de l'air, ce qui complique la manipulation et le stockage du matériau, par rapport aux analogues P2/P3. [3], [4]

Afin d'obtenir des capacités élevées tout en maintenant la stabilité à l'humidité, différentes méthodes telles que l'injection de lacunes d'oxygène, les revêtements de surface, l'introduction de phases mixtes ou d'intercroissances de matériaux de type O et P (O3 - P3 ou O3 - P2), etc., ont été tentées, ce qui a conduit à des performances en cyclage améliorées des matériaux résultants. [5], [6], [7], [8] Cependant, les compositions et conditions de synthèse rapportées sont souvent empiriques et manquent d'une comparaison équitable pour identifier la raison derrière les améliorations de performance observées. De plus, étant donné que la stabilisation de la structure de type O ou P dépend de la stœchiométrie en sodium, de la nature des métaux de transition et des conditions de synthèse, il est important de comprendre les facteurs qui contrôlent la formation d'une phase particulière et les arrangements microstructuraux, sans lesquels une synthèse à grande échelle ne pourrait être réalisée.

Par conséquent, dans la présente étude, nous proposons une composition Na<sub>0.85</sub>Ni<sub>0.38</sub>Zn<sub>0.04</sub>Mn<sub>0.48</sub>Ti<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> que nous avons stabilisée dans les phases O3, O3-P3 et O3-P2 en ajustant les conditions de synthèse, et nous mettons également en lumière la logique derrière

la formation de cette phase particulière et des arrangements microstructuraux qui modifient à leur tour leurs performances électrochimiques. La stœchiométrie en sodium de 0.85 est choisie pour se situer dans la limite intermédiaire de P2/P3 (0.6-0.7 Na par M) et O3 (1 Na/M) [9]; tandis que les ions des métaux de transition Ni, Zn, Ti et Mn ont été fixés à partir de nos travaux précédents, car ils ont montré des performances cycliques stables lorsqu'ils sont cyclés avec leur pleine capacité (presque 100%). [10]

Tous les paramètres de synthèse par voie céramique sont soigneusement analysés pour comprendre la formation des structures possibles et les changements de surface qui se produisent, en mettant en évidence l'importance des étapes de refroidissement et de l'atmosphère de calcination. Les phases formées ont été comparées pour leurs performances électrochimiques ainsi que pour la stabilité à l'humidité des matériaux vierges. Les résultats montrent qu'un matériau de phase unique O3 avec une microstructure correctement ajustée présente à la fois une capacité élevée de  $\sim 170$  mAh/g et une stabilité à l'humidité par rapport aux structures d'intercroissances O-P. Le comportement de cette phase peut être expliqué par des mesures microscopiques, qui ont montré une densification de la surface, phénomène bien connu des oxydes lamellaires, agissant comme une barrière physique contre l'humidité, mais suffisamment fine pour ne pas affecter la capacité. Ainsi, à travers la relation synthèse-structure-performances électrochimiques identifiée ici, cette étude constituera une référence fiable pour optimiser la synthèse des oxydes lamellaires de sodium les plus performants en vue de leur commercialisation.

#### Références

- [1] X. Liang, J.-Y. Hwang, and Y.-K. Sun, "Practical Cathodes for Sodium-Ion Batteries: Who Will Take The Crown?," *Adv. Energy Mater.*, vol. n/a, no. n/a, p. 2301975, doi: 10.1002/aenm.202301975.
- [2] C. Delmas, C. Fouassier, and P. Hagenmuller, "Structural classification and properties of the layered oxides," *Phys. BC*, vol. 99, no. 1, pp. 81–85, Jan. 1980, doi: 10.1016/0378-4363(80)90214-4.
- [3] S. Mariyappan, Q. Wang, and J. M. Tarascon, "Will Sodium Layered Oxides Ever Be Competitive for Sodium Ion Battery Applications?," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no. 16, pp. A3714–A3722, 2018, doi: 10.1149/2.0201816jes.
- [4] E. Grépin, I. A. Moiseev, A. M. Abakumov, J.-M. Tarascon, and S. Mariyappan, "Rational Selection of Sodium Layered Oxides for High Performance Na-Ion Batteries: P2 vs O3 vs P2-O3 Intergrowths," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 170, no. 8, p. 080510, Aug. 2023, doi: 10.1149/1945-7111/acec66.
- [5] P. A. Maughan, A. B. Naden, J. T. S. Irvine, and A. R. Armstrong, "Manipulating O3/P2 phase ratio in biphasic sodium layered oxides via ionic radius control," *Commun. Mater.*, vol. 4, no. 1, Art. no. 1, Feb. 2023, doi: 10.1038/s43246-023-00337-8.
- [6] P. A. Maughan, A. B. Naden, J. T. S. Irvine, and A. R. Armstrong, "High Energy Density Li/Ni/Co-Free O3/P2 Sodium Layered Oxide Intergrowth for Sodium-Ion Batteries," *Batter. Supercaps*, vol. n/a, no. n/a, p. e202300089, doi: 10.1002/batt.202300089.
- [7] X. Liang, T.-Y. Yu, H.-H. Ryu, and Y.-K. Sun, "Hierarchical O3/P2 heterostructured cathode materials for advanced sodium-ion batteries," *Energy Storage Mater.*, vol. 47, pp. 515–525, May 2022, doi: 10.1016/j.ensm.2022.02.043.
- [8] J. Chen *et al.*, "Enhanced cycle stability of Na<sub>0.9</sub>Ni<sub>0.45</sub>Mn<sub>0.55</sub>O<sub>2</sub> through tailoring O3/P2 hybrid structures for sodium-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 406, pp. 110–117, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.10.058.
- [9] C. Zhao *et al.*, "Rational design of layered oxide materials for sodium-ion batteries," *Science*, vol. 370, no. 6517, pp. 708–711, Nov. 2020, doi: 10.1126/science.aay9972.
- [10] S. Mariyappan *et al.*, "The Role of Divalent (Zn<sup>2+</sup>/Mg<sup>2+</sup>/Cu<sup>2+</sup>) Substituents in Achieving Full Capacity of Sodium Layered Oxides for Na-Ion Battery Applications," *Chem. Mater.*, vol. 32, no. 4, pp. 1657–1666, Feb. 2020, doi: 10.1021/acs.chemmater.9b05205.

## Réactivité de matériau d'anode lamellaire organique pour batterie Na-ion

Maxandre Caroff<sup>ab</sup>, Carine Davoisne<sup>ab</sup>, Matthieu Becuwe<sup>ab</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides, UMR 7314,

<sup>b</sup>Université de Picardie Jules Verne,

<sup>ab</sup>15 rue Baudelocque, 80039 Amiens Cedex, France

L'augmentation de la demande en batteries électriques pour la mobilité mais aussi pour l'ensemble des technologies nomades et numériques pose de nombreux défis. Parmi eux, l'extraction de métaux critiques pourrait mettre en tension certaines filières comme celle du cuivre ou du cobalt. L'utilisation de matériaux organiques permettra de limiter la demande en métaux en plus d'être facilement recyclable et d'avoir des structures chimiques adaptables et à bas coût(1). Parmi le panel de matériaux, le sel de sodium de l'acide 2,6-naphtalene dicarboxylique ( $\text{Na}_2\text{-NDC}$ ) est un matériau prometteur comme électrode négative pour des applications de batteries(2). Récemment, des travaux ont montré tout son intérêt au sein d'un prototype de batteries sodium-ion hybride, une fois associé au bien connu NVPF(3). Cependant, différents aspects sont encore à élucider comme les phénomènes de réactivité électrochimique intrinsèques du matériau, la contribution des interfaces, et les possibles dégradations ou évolutions du matériau actif durant le cyclage de la batterie.

L'objectif de cette étude est de comprendre la réactivité fine du matériau en se focalisant sur sa structure cristallographique et son impact sur les performances électrochimiques, ainsi que son évolution au cours du cyclage de la batterie. Dans cette optique, différentes phases amorphes et cristallines et différentes morphologies de  $\text{Na}_2\text{NDC}$  ont été synthétisées par solubilisation-reprécipitation et par lyophilisation. Les évolutions structurales et microstructurales de ces composés ont été suivies par DRX *operando* et par Microscopie Electronique à Transmission (MET) *ex situ* à différents états de charge.

Ainsi, trois différentes morphologies/cristallinités dites « modèles » ont été ainsi obtenues : plaquette, aiguille (cristallins) et amorphe. Pour les deux morphologies cristallisées, le suivi par DRX *operando* (Fig1) révèle i) une amorphisation partielle du matériau lors de l'insertion des ions  $\text{Na}^+$  dans la structure (décharge) et ii) l'apparition et la disparition d'une nouvelle phase cristalline au milieu du cyclage. De plus, un suivi du matériau en cyclage par MET *ex situ* (Fig2) montre un broyage électrochimique et une dissolution préférentielle des particules lors de la décharge. Ainsi le matériau est fortement impacté lors du 1<sup>er</sup> cycle de charge-décharge, ce qui entraîne une modification de sa réactivité électrochimique.

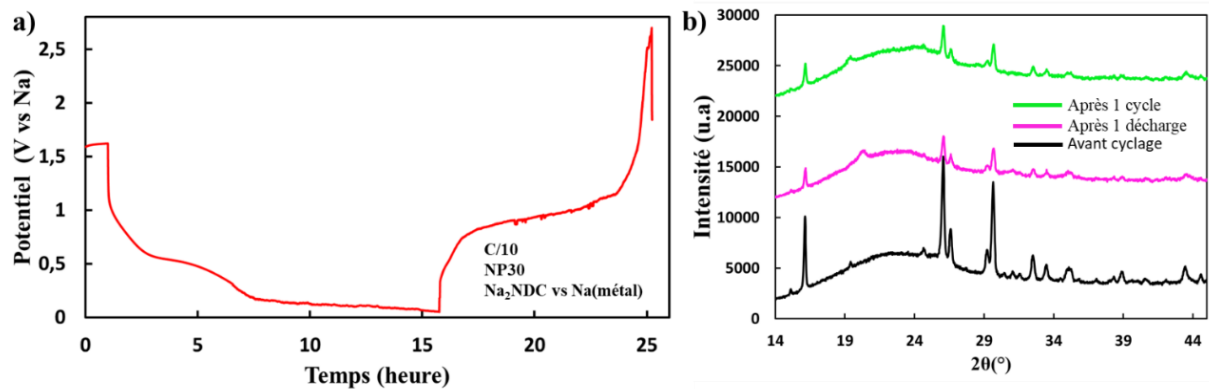
De façon intéressante, l'échantillon amorphe montre une activité électrochimique différente marquée par une courbe en « S » au lieu d'un plateau de réduction. De plus, lors de la charge, certaines réactivités ne sont pas observées. Ce comportement électrochimique semble similaire à celui des échantillons cristallisés aillant effectués plusieurs cycles (et donc aillant été amorphisé). Le changement de mécanisme réactionnel entre le 1<sup>er</sup> et le 2<sup>ème</sup> cycle des échantillons cristallisés semble donc provenir de leur amorphisation lors de la réduction.

Nous avons montré que le mécanisme réactionnel d'insertion des ions  $\text{Na}^+$  dans le  $\text{Na}_2\text{NDC}$  dépend de sa cristallinité. Ce matériau subit une amorphisation et une destructuration à l'insertion des ions  $\text{Na}^+$ , ce qui détériore les performances de la batterie un fur et à mesure des cycles.

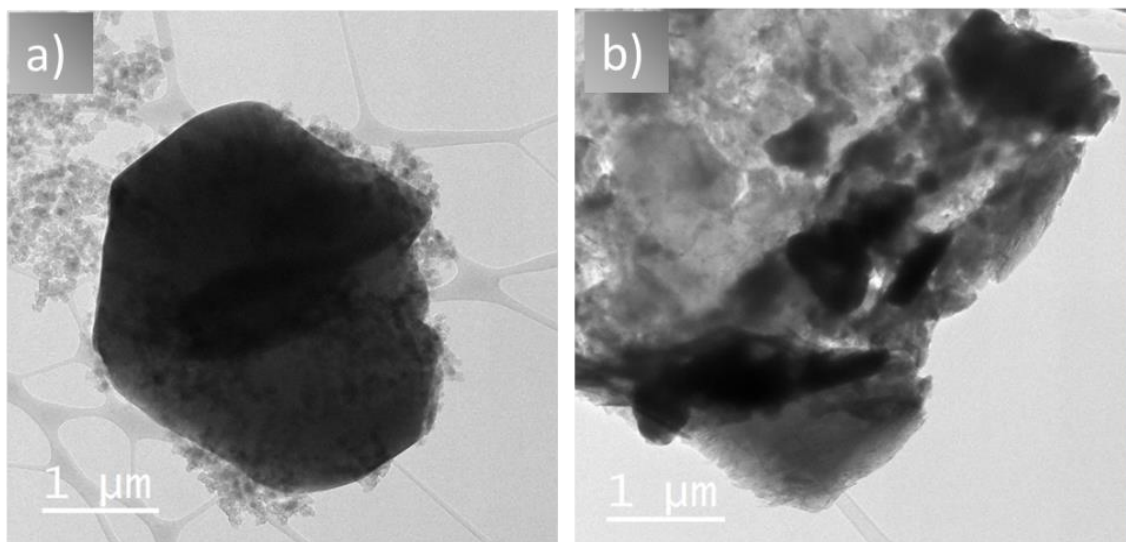
(1) Philippe Poizot, Joël Gaubicher, Stéven Renault, Lionel Dubois, Yanliang Liang, and Yan Yao, *Chemical Reviews* 120 (14), (2020), 6490-6557

(2) J.M. Cabañero, V. Pimenta, K.C. Cannon, R.E. Morris, A.R. Armstrong, *ChemSusChem*. 12 (2019), 4522–4528

(3) Roberto Russo, François Rabuel, Mathieu Morcrette, Carine Davoisne, Gregory Gachot, Arash Jamali, Gwenaëlle Toussaint, Philippe Stevens, Matthieu Becuwe, *Sustainable Materials and Technologies*, (2023), Volume 36, 2214-9937



*Fig 1 : a) Courbe de cyclage du Na<sub>2</sub>NDC (plaquettes) vs Na en cellule de DRX operando  
b) Diffractogramme aux rayons X du Na<sub>2</sub>NDC a t=0h, t=15.5h et t=25h du cyclage*



*Fig 2 : Image MET ex situ de particules de Na<sub>2</sub>NDC précipité dans le méthanol  
a) avant cyclage, b) après une décharge*

## Exploration du système $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$ de structure de type post-spinelle comme matériaux d'électrode positive pour batteries sodium-ion

Louise Benincasa<sup>a</sup>, Mathieu Duttine<sup>a</sup>, Céline Goujon<sup>b</sup>, Murielle Legendre<sup>b</sup>, Matthew R. Suchomel<sup>a</sup>, Marie Guignard<sup>a</sup>

<sup>a</sup> ICMCB

<sup>a</sup> Université de Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, ICMCB, UMR 5026, 33600, Pessac

<sup>b</sup> Institut Néel

<sup>b</sup> Université Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP

Au cours des quinze dernières années, la recherche sur les batteries au sodium s'est considérablement accélérée. Les batteries au sodium sont en effet considérées comme une alternative viable aux systèmes à base de lithium en raison de la disponibilité abondante et du faible coût du sodium. Dans la grande majorité des technologies de batteries au sodium actuellement envisagées, les mécanismes électrochimiques de stockage de l'énergie impliquent des réactions d'intercalation d'ions sodium à l'électrode positive. Les matériaux d'électrode positive les plus étudiés aujourd'hui sont les oxydes lamellaires au sodium, les composés polyanioniques ou les analogues au bleu de Prusse. Chaque famille de matériaux présente ses avantages et ses inconvénients. La structure bidimensionnelle des oxydes lamellaires est par exemple instable si la désodiation est trop profonde, tandis que les composés polyanioniques et les analogues au bleu de Prusse possèdent des capacités plus faibles en raison de la présence de groupements  $\text{PO}_4^{3-}$  ou  $\text{CN}^-$ . Par conséquent, dans le but d'identifier des matériaux d'électrode optimisés pour les batteries sodium-ion, il est intéressant de poursuivre de nouvelles explorations fondamentales de systèmes d'oxyde avec des structures tridimensionnelles intrinsèquement plus stables et des rapports de fraction de masse plus élevés d'espèces électrochimiquement actives.

Dans le travail présenté ici, nous explorons les systèmes d'oxyde de structure de type post-spinelle riches en fer. Du point de vue de la durabilité des matériaux, il s'agit d'une stratégie extrêmement attrayante, étant donné que le fer est le quatrième élément le plus abondant dans la croûte terrestre et qu'il présente peu de risques pour la santé et l'environnement. En outre, le couple redox  $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$  (3,4 V par rapport à  $\text{Na}^+/\text{Na}$ ) se compare favorablement à d'autres métaux de transition, offrant ainsi des densités d'énergie théoriques élevées. En partant des compositions  $\text{NaFeTiO}_4$  (1) et  $\text{NaFeRuO}_4$  (2) précédemment rapportées, qui peuvent être synthétisées dans des conditions de pression ambiante, ce travail examine en détail les défis synthétiques associés à l'augmentation de la teneur en fer dans ces structures de type post-spinelle à base de sodium.

Alors qu'il n'a pas été possible d'insérer davantage de fer dans le système  $\text{NaFe}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$  que pour  $\text{NaFeTiO}_4$ , nous avons montré grâce à la diffraction des rayons X et la microsonde de Castaing qu'il existait une solution solide pour des valeurs de  $x$  comprise entre 1 et 1.13 dans le système  $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$  (Figure 1). Ces composés ont été synthétisés grâce à des techniques de synthèse sous hautes pressions d'oxygène. Cependant, il est rapidement apparu que l'introduction de fer dans la structure de type post-spinelle entraîne une diminution de la taille des canaux de diffusion pour les ions sodium. Par conséquent le taux de désintercalation et d'intercalation du sodium est très limité. Les composés riches en fer de structure de type post-

spinelle ne sont donc pas de bons candidats pour être utilisés comme matériaux d'électrode positive pour les batteries sodium-ion.

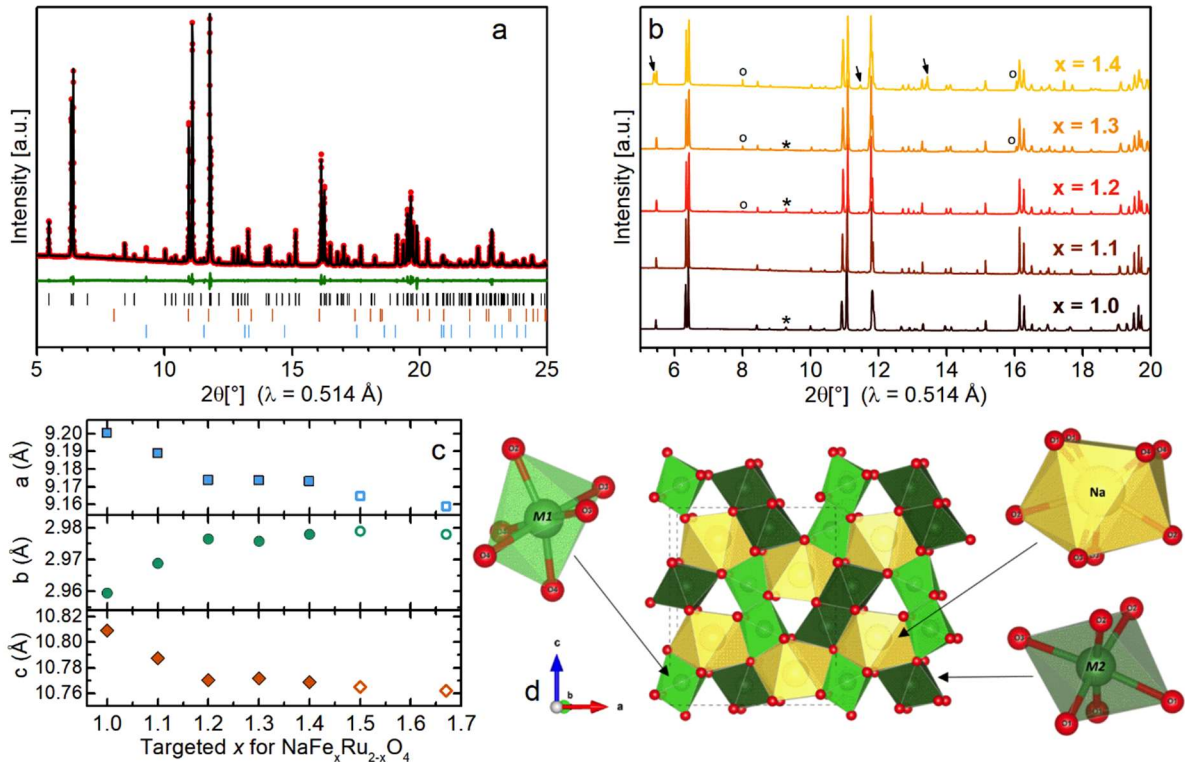


Figure 1 : Données de diffraction des rayons X sur poudre et détails structuraux dérivés pour les compositions  $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$ . (a) Affinement de Rietveld à partir des données de diffraction synchrotron pour l'échantillon  $x = 1,2$  avec  $I_{\text{obs}}$  (points rouges),  $I_{\text{calc}}$  (ligne noire),  $I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}$  (ligne verte). Les réflexions de Bragg sont représentées par des marques noires pour la phase cible de structure de type post-spinelle, et par des marques brunes et bleues pour les phases secondaires  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\sim 2 \text{ \%wt}$ ) et  $\text{RuO}_2$  ( $\sim 1 \text{ \%wt}$ ), respectivement. (b) Diffraction synchrotron des poudres (ligne de lumière CRISTAL) pour plusieurs compositions d'échantillons  $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$ , avec des pics de phase secondaire significatifs marqués par des flèches, des cercles et des astérisques, pour les phases oxyde lamellaire au sodium,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{RuO}_2$  respectivement. (c) Paramètres de maille pour les échantillons  $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$ . (d) Structure cristalline des phases  $\text{NaFe}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_4$  de structure de type post-spinelle, mettant en évidence les octaèdres  $\text{MO}_6$  qui définissent des canaux occupés par des cations  $\text{Na}^+$ .

Références :

- (1) A.F. Reid, A. D. Wadsley, M. J. Sienko, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 112.
- (2) J. Darriet, A. Vidal, *Bull. Soc. fr. minéral. cristallogr.* 98 (1975) 374.

## Iron and sulfate based positive electrode materials for Na-ion batteries

Anastasia Grebenshchikova<sup>abc</sup>, Jacob Olchowka<sup>a</sup>, Laurence Croguennec<sup>a</sup>,  
Christian Masquelier<sup>b</sup>, Loic Simonin<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, Bordeaux INP

<sup>a</sup> 87 Avenue du Docteur Schweitzer, Pessac, France, F33600

<sup>b</sup> Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides, Université de Picardie Jules Verne

<sup>b</sup> 15 Rue Baudelocque, Amiens, France, F80039

<sup>c</sup> Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Energies Nouvelles et les nanomatériaux, CEA

<sup>c</sup> 17 Avenue des Martyrs, Grenoble, France, F38054

Concept of Na-ion batteries is among the most emerging battery technologies to deal with the issue of critical and scarce elements used in Li-ion batteries. Portable electronics demand high energy density, preferring use of V- and Mn-based Na-ion positive electrode materials, while for stationary applications, where battery mass is less important, the price of the components plays main role. Since 2023 Mn has been classified as a critical raw material by EU committee, encouraging search and development of new materials based on abundant Fe. Stability of polyanionic frameworks ensure longer cycling life of the battery as well as greater safety in contrast to layered oxides. As a representative of polyanionic electrode materials, phosphates are extensively explored, leaving space for search of new pure sulfate and mixed phosphate-sulfate based phases.

From this point of view, we revisited already presented  $\text{NaFe}_2\text{PO}_4(\text{SO}_4)_2$  (NFPS), which crystallizes in NaSICON structural type [1-4]. High-purity samples of NFPS were synthesized and studied by means of X-ray, neutron and electron diffractions, scanning electron microscopy and electrochemical methods. Thorough investigation enabled us to propose a new structure description and to discuss the relationship between synthesis conditions, stoichiometry and electrochemical performance. Theoretical capacity of the material (127 mAh/g for 2 moles of  $\text{Na}^+$ ) was obtained at C/30 cycling rate due to optimization of morphology and electrode formulation. Step-by-step up-scaling of the synthesis ensured 8 g of NFPS per batch.

As NFPS contains Fe in the oxidation state 3+, it is worth trying to obtain by direct synthesis the sodiated compound to be used in the battery which would be started from charge. New series of phases of the same element composition as NFPS, but with  $\text{Fe}^{2+}$ , adopting different structural type than NaSICON, were synthesized via newly established easy up-scalable solid-state way. Exploration of other successful synthesis methods of this series of materials would be discussed. Challenges of different synthesis strategies linked to control of stoichiometry and promising electrochemical performance will be presented.

A new phase based on only abundant elements, such as Na, Fe and S, obtained via simple ball-milling procedure, could be suggested as a cheap and efficient positive electrode material for stationary storage. Advantages of this synthesis method are necessity to use only two easily-available precursors, while neither solvent, nor heating is not required. One of the main advantages of this material is excellent stability of cycling. Structure and electrochemical experiments would also be presented.

## Acknowledgments

As a part of the DESTINY PhD programme, this abstract is acknowledged by funding from the European Union's Horizon2020 research and innovation programme under the Marie Skłodowska-Curie Actions COFUND (Grant Agreement #945357)"

## Références

1. K. Shiva, P. Singh, W. Zhou, J. B. Goodenough, *Energy Environmental Science* 9 (2016) 3103–3106.
2. H. Ben Yahia, R. Essehli, R. Amin, K. Boulahya, T. Okumura, I. Belharouak, *Journal of Power Sources* 382 (2018) 144–151.
3. S. F. Li, X. K. Hou, Z. Y. Gu, Y. F. Meng, C. De Zhao, H. X. Zhang, X. L. Wu, *New Journal of Chemistry* 45 (2021) 4854–4859.
4. P. Salame, K. Kotalgi, M. Devakar, P. More, *Materials Letters* 313 (2022) 131763.



## Approche « chimie douce » pour l'insertion de cation de métaux de transition et de terres rares dans des oxydes lamellaires de type pérovskite

P. Chapel<sup>1</sup>, Y. Wang<sup>1</sup>, C. Leuvrey<sup>1</sup>, M. Lenertz<sup>1</sup>, D. Ihiawakrim<sup>1</sup>, O. Ersen<sup>1</sup>, J. Poulizac<sup>2</sup>, V. Rouchon<sup>2</sup>, P. Rabu<sup>1</sup>, G. Rogez<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> IPCMS, UMR CNRS-Unistra 7504, Strasbourg, France

<sup>2</sup> IFPEN, Solaize, France

(\*) rogez@unistra.fr

Le développement des matériaux hybrides (organique/inorganique) afin d'obtenir des matériaux multifonctionnels trouve des applications dans de nombreux domaines de recherche.<sup>1</sup> Parmi ces matériaux, les pérovskites lamellaires (type Aurivillius, Dion-Jacobson, Ruddlesden-Popper) sont des candidats de choix dès lors que la possibilité de les fonctionnaliser avec des composés organiques a été largement démontrée.<sup>2</sup> A la suite de travaux sur l'insertion de molécules organiques assistée par voie micro-ondes, notre groupe s'intéresse à l'insertion de métaux de transition dans ces structures lamellaires hybrides, avec notamment pour objectif de pouvoir synthétiser ensuite un réseau de coordination dans l'espace interlamellaire confiné (Figure 1).

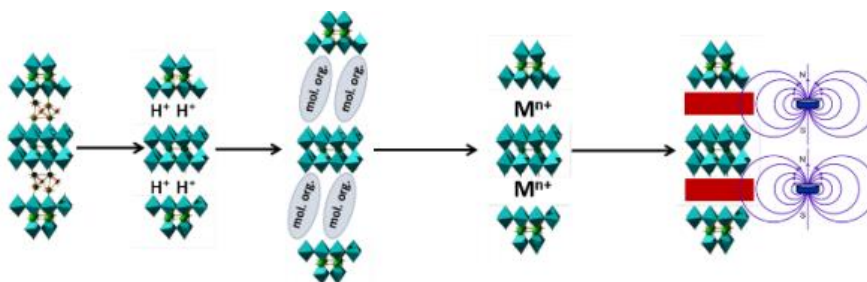


Figure 1: Schéma d'une voie de synthèse en milieu confiné de réseaux de coordination 2D.

Dans cette présentation, je décrirai les modes opératoires et mécanismes d'insertion de métaux de transition et de terre rares dans une phase d'Aurivillius  $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$  et dans une phase Dion-Jacobson  $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$ . Je détaillerai plus particulièrement les conditions d'insertion d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  (influence de la phase lamellaire de départ, de l'intermédiaire organique utilisé ou encore de la température) à l'aide de plusieurs techniques de caractérisation comme la diffraction des rayons X, la spectroscopie Infrarouge et la microscopie électronique à balayage. Les composés obtenus conservent leur caractère lamellaire, avec une évolution de la distance interlamellaire en accord avec le remplacement de l'ammonium intermédiaire par le cation métallique (de 3,6 nm à 1,1 nm) (Figure 2.a). Les analyses quantitatives permettent de montrer l'influence de l'intermédiaire choisi ainsi que l'importance de la température de réaction sur la quantité de cuivre inséré (Figure 3).

Une étude en microscopie électronique à transmission couplée à la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) permet une visualisation directe de la présence des ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans l'espace interlamellaire en accord avec la structure et le mécanisme d'insertion proposés. Enfin, les propriétés de luminescence des composés fonctionnalisés par des cation de terre rare (europium, dysprosium et néodyme) seront présentées.

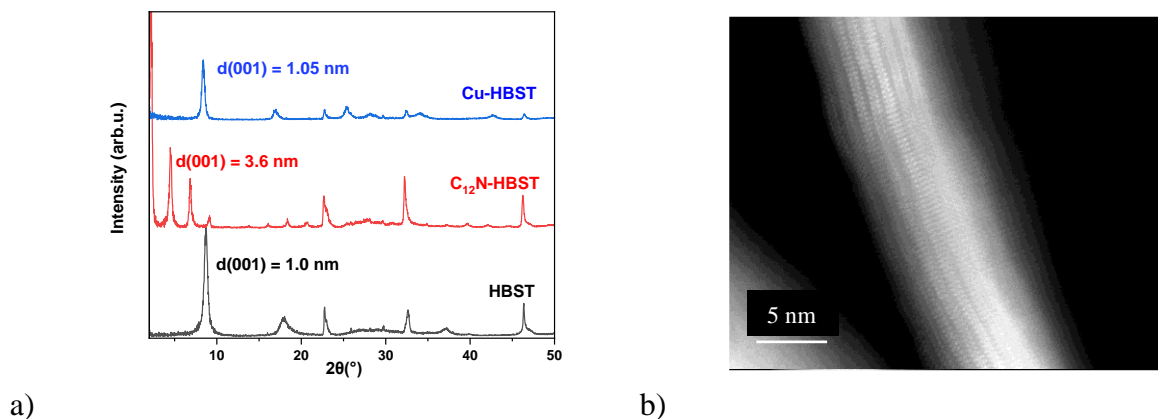


Figure 2 : a) Diffraction des rayons X du  $H_2Bi_{0.1}Sr_{0.85}Ta_2O_7$  (HBST) ( $C_{12}H_{25}NH_3$ ) $HBi_{0.1}Sr_{0.85}Ta_2O_7$  ( $C_{12}N$ -HBST) et  $Cu_{0.6}H_{1.2}Bi_{0.1}Sr_{0.85}Ta_2O_7$  (Cu-HBST)  
 b) Image en microscopie électronique à transmission du composé  $Cu_{0.6}H_{1.2}Bi_{0.1}Sr_{0.85}Ta_2O_7$ .

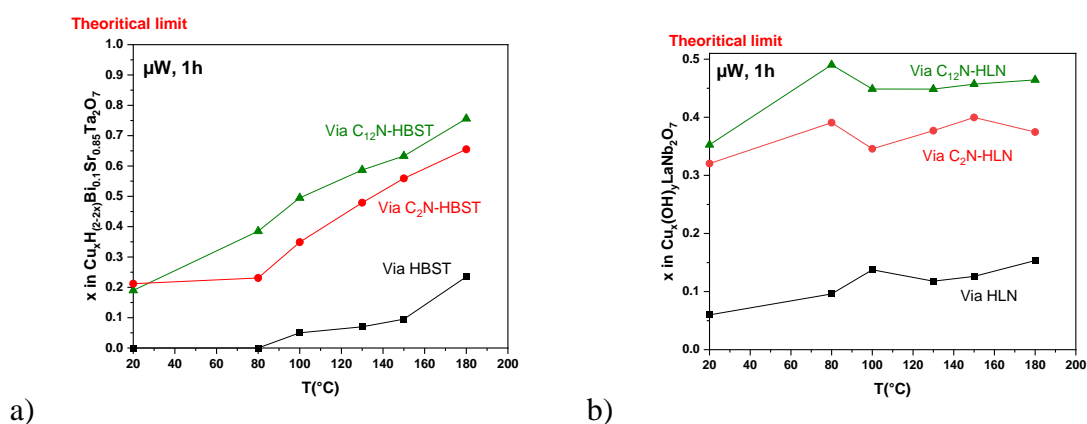


Figure 3 : Quantité de cuivre inséré en fonction de la température à partir de :  
 a)  $H_2Bi_{0.1}Sr_{0.85}Ta_2O_7$  (HBST), ( $C_{12}H_{25}NH_3$ ) $HBi_{0.1}Sr_{0.85}Ta_2O_7$  ( $C_{12}N$ -HBST) et ( $C_2H_5NH_3$ ) $HBi_{0.1}Sr_{0.85}Ta_2O_7$  ( $C_2N$ -HBST)  
 b)  $HLaNb_2O_7$  (HLN), ( $C_{12}H_{25}NH_3$ ) $LaNb_2O_7$  ( $C_{12}N$ -HLN) et ( $C_2H_5NH_3$ ) $LaNb_2O_7$  ( $C_2N$ -HLN)

Références :

- (1) Gomez-Romero, P.; Pokhriyal, A.; Rueda-García, D.; Bengoa, L. N.; González-Gil, R. M. Hybrid Materials: A Metareview. *Chem. Mater.* (2024), 36 (1), 8–27.
- (2) Wang, Y.; Nikolopoulou, M.; Delahaye, E.; Leuvre, C.; Leroux, F.; Rabu, P.; Rogez, G. Microwave-Assisted Functionalization of the Aurivillius Phase  $Bi_2SrTa_2O_9$  : Diol Grafting and Amine Insertion vs. Alcohol Grafting. *Chem. Sci.* (2018), 9 (35), 7104–7114..

## Multiscale Contributions to Charge Transport in Lithium-ion Batteries

Julius Akinribido<sup>a,b</sup>, Olivier Dubrunfaut<sup>b</sup>, Sylvain Franger<sup>a</sup>, Jean-Claude Badot<sup>c</sup>, Loïc Assaud<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, CNRS, Université Paris-Saclay, France

<sup>b</sup> GeePs Group of electrical engineering - Paris, CNRS, CentraleSupélec, Sorbonne Université, Université Paris-Saclay, France;

<sup>c</sup> Institut de Recherche de Chimie Paris, CNRS, Chimie ParisTech-PSL, France.

There is an increasing need for improvements to the performance of energy storage technologies to facilitate sustainable energy transition, especially in sectors requiring high power and energy densities, such as electric vehicles and grid storage applications. In lithium-ion batteries, the positive electrode's hierarchical architecture and composite nature present multiple interfacial resistances that limit the electronic and ionic transport, negatively influencing the rate performance. Hence, a better understanding of charge transport across the multiscale architecture can help to achieve improved performance for advanced energy storage applications <sup>(1)</sup>. The use of Broadband Dielectric Spectroscopy (BDS) and its scale-dependent polarization responses over a wide frequency range from 50 Hz to 10 GHz, provides access to the charge transport across the sample and in the bulk of lithium-ion battery active materials such as  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ , (denoted NMC with  $x + y + z = 1$ ) with varying composition of transition metals: NMC333 ( $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ ), NMC532 ( $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ), and NMC811 ( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ ). With the dielectric measurements (BDS), we obtain the influence of the electronic states of the active material and the different contributions of its morphology. Also, the effects of the non-active materials (carbon black, polymeric binder), electrolytes and the cell's state of charge on the conductivity of the bulk and the electronic performance of the electrode sample <sup>(2,3)</sup>. The permittivity and conductivity of electronic origin at all scales of the material architecture are found to be higher with increasing nickel (Ni) content (Figure 1). Also, the cluster conductivity of NMC811 is one order of magnitude higher than that of NMC532, and there is a 25% increase in the presence of a liquid electrolyte due to the reduction in surface resistivity (Figure 2). We could then describe the multiple interfacial contributions and evolutions of the charge transport limitations in the composite lithium-ion battery.

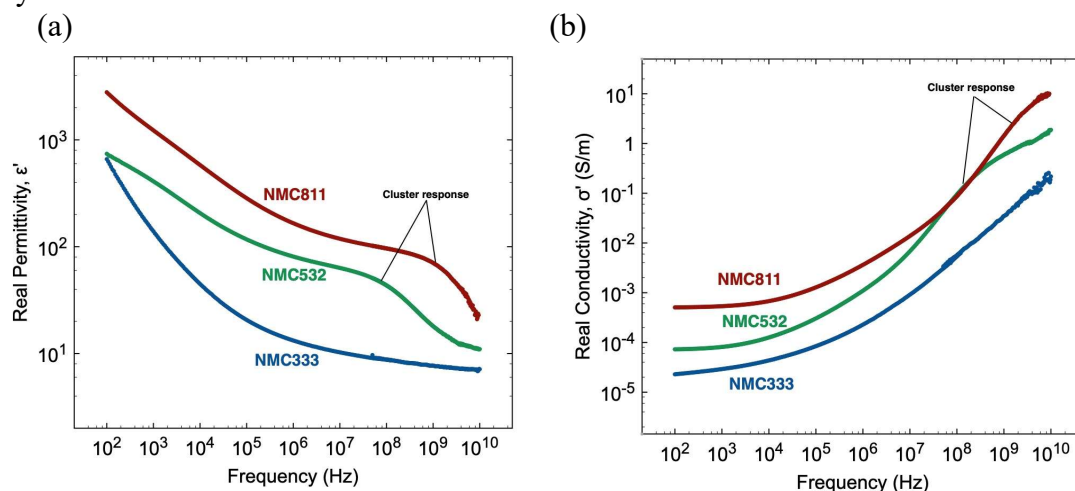


Figure 1: Real parts of (a) permittivity and (b) conductivity as a function of frequency for NMC333, NMC532, and NMC811 dry electrodes at room temperature.

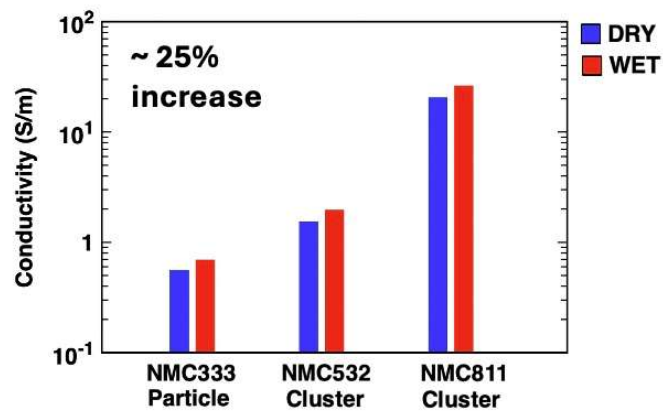


Figure 2: Active material conductivities in dry electrode and wet electrode (plus electrolyte) in NMC333 particle, NMC532 cluster, and NMC811 cluster at room temperature.

#### Références

- (1) J.-C. Badot, B. Lestriez, and O. Dubrunfaut, Mater. Sci. Eng. B Solid State Mater. Adv. Technol., 213, (2016), 213,190.
- (2) K.-A. Seid, J.-C. Badot, C. Perca, O. Dubrunfaut, P. Soudan, D. Guyomard, B. Lestriez, Adv. Energy Mater. 5, (2015), 1400903.
- (3) A. Agrawal, O. Dubrunfaut, L. Assaud, S. Franger, B. Lestriez, J. C. Badot, J. Phys. Chem. C., 125, (2021), 17629.

## **Caractérisation des procédés d'oxydoréduction du manganèse au sein du matériau rocksalt désordonné $\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$ par spectroscopie d'absorption des rayons X *operando***

Mathieu Cogniard<sup>a</sup>, Yohan Biecher<sup>a</sup>, Cesare Atzori<sup>b</sup>, Davide Salusso<sup>b</sup>, Jean-François Colin<sup>a</sup>,

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

<sup>a</sup> 17 avenue des Martyrs, 38054 Grenoble cedex 9, France

<sup>b</sup> European Synchrotron Radiation Facility – BM23/ID24

<sup>b</sup> 71 avenue des Martyrs, 38043 Grenoble cedex 9, France

Les matériaux riches en lithium de structure NaCl désordonnés, de formule  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_{3-u}\text{F}_u$ , sont une classe de matériau bas coût et atteignant des hautes performances en tant qu'électrode positive dans les batteries lithium-ion. En s'affranchissant de la structure lamellaire, ces matériaux permettent l'utilisation de nombreux métaux de transitions abondants comme le fer et le manganèse, tout en conservant une haute densité d'énergie, supérieure à  $900 \text{ Wh.kg}^{-1}$  à l'échelle du matériau (1).

La structure de ces matériaux est représentée sur la figure 1a. L'empilement ABC des anions et des cations, décalé d'une demi-maille conduit à deux réseaux cubiques face centrée. Le caractère désordonné est dû à la répartition aléatoire des ions au sein de leur site cristallographique respectif.

Les performances électrochimiques du matériau étudié,  $\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$  sont présentées figure 1b et 1c. La capacité expérimentale est proche de  $280 \text{ mAh.g}^{-1}$ , en effet, cette valeur s'explique par la participation de l'oxygène au processus d'oxydoréduction du matériau en plus du manganèse (figure 1b) (2)(3). Cependant, la faible stabilité en cyclage du matériau est une limitation à son utilisation et à son développement et semble être en partie explicable par une densification de surface déclenchée par l'oxydation de l'oxygène à haut potentiel (4). Les mécanismes sous-jacents sont encore très discutés dans la littérature, et cette étude a pour but de mettre en lumière l'évolution du matériau durant la (dé)lithiation, par l'analyse de spectres d'absorption des rayons X du manganèse (XAS) obtenus *operando*.

La Figure 2a présente les spectres XAS obtenus lors de la 1<sup>ère</sup> charge du matériau à C/10. Dans un premier temps, la partie proche du seuil des spectres (XANES) a été analysée par comparaison avec des oxydes de références, et par combinaison linéaire. Dans un second temps, une approche par chimométrie utilisant deux techniques, la Principal Component Analysis (PCA) et la Multivariate Curve Analysis – Alternating Least Squares (MCR-ALS) permet de discriminer la contribution de l'oxygène de celle du manganèse lors du premier cycle (Figure 2b). Cette étude a permis d'isoler les composants principaux décrivant la variation observée pendant le cyclage et d'obtenir leur concentration respective. Finalement, l'étude des spectres EXAFS, c'est-à-dire les variations du signal XAS après le seuil, a permis de mieux comprendre la structure locale du matériau en étudiant les sphères de coordination autour du manganèse. En particulier, la présence d'un effet Jahn-Teller important à l'état déchargé a été mise en avant.

### Références

- (1) R. J. Clément, Z. Lun, et G. Ceder, *Energy Environ. Sci.*, vol. 13, no 2, p. 345-373, févr. 2020.
- (2) R. A. House et al., *Energy Environ. Sci.*, vol. 11, n° 4, p. 926-932, avr. 2018
- (3) R. Sharpe et al., *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 142, n° 52, p. 21799-21809, déc. 2020
- (4) K. McColl et al., *Nat Commun*, vol. 13, n° 1, Art. n° 1, sept. 2022
- (5) D. Chen, J. Ahn, et G. Chen, *ACS Energy Lett.*, vol. 6, n° 4, p. 1358-1376, avr. 2021

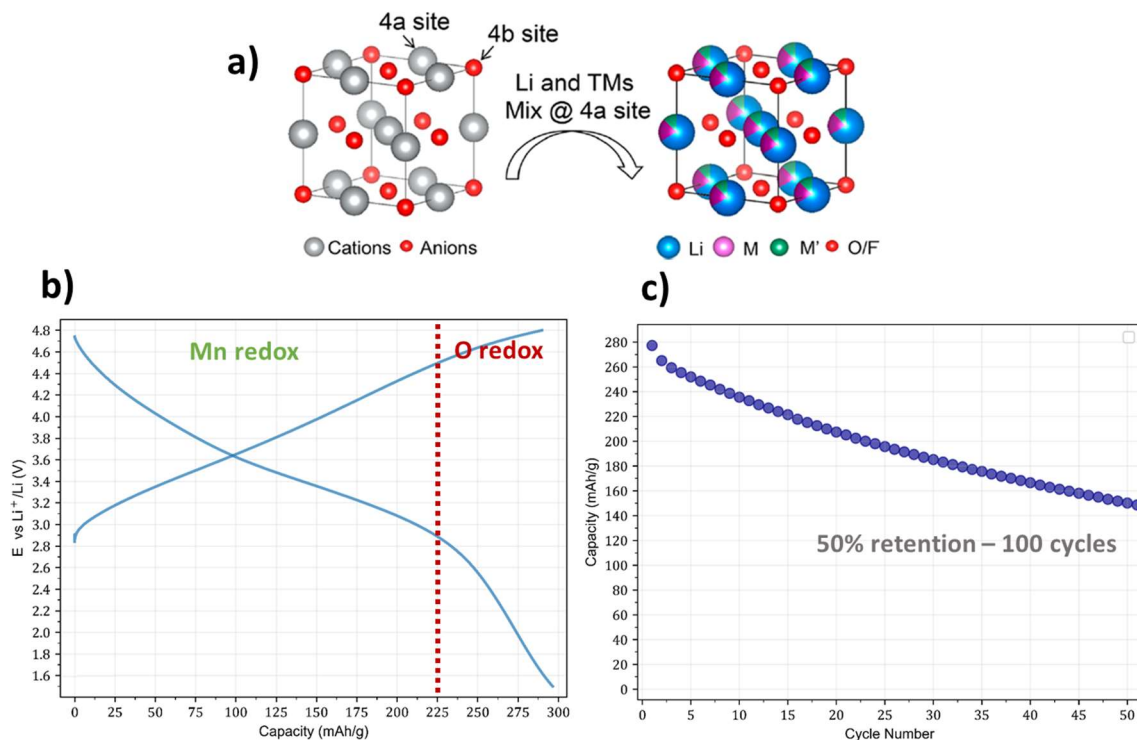


Figure 1 : a) Structure cristallographique des matériaux type NaCl désordonné reproduit à partir de Chen et al. (5) b) 1<sup>er</sup> cycle galvanostatique de  $\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$  à C/10 c) Capacité de décharge en fonction du nombre de cycles à C/10

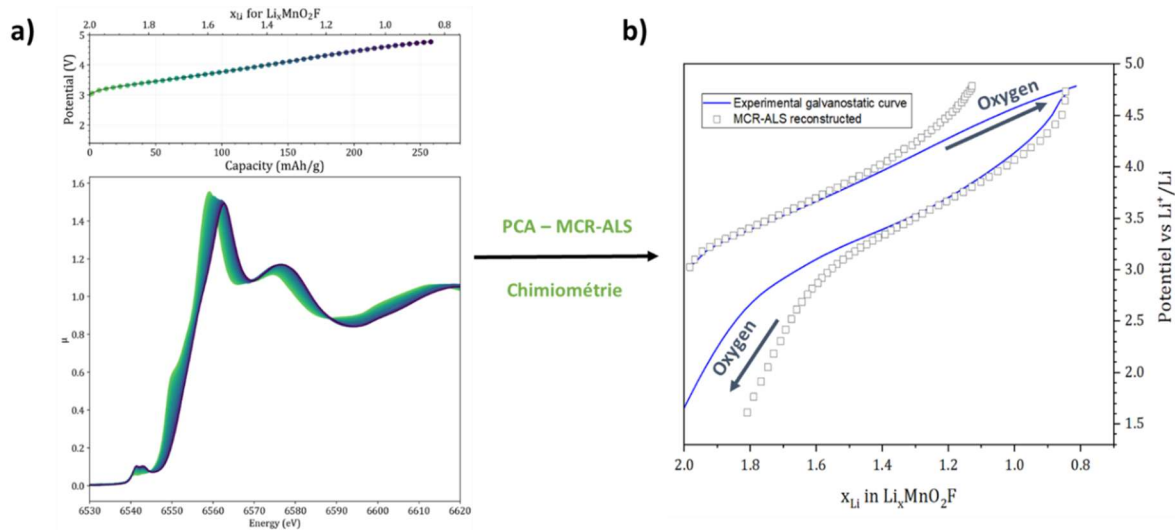


Figure 2 : a) Données XAS operando de la charge du premier cycle. b) Reconstruction de la courbe de cyclage galvanostatique par MCR-ALS.

## Operando characterization of Li-ion batteries combining X-ray absorption and Raman Spectroscopy

Francesco La Porta<sup>a</sup>, Laurent Barthe<sup>a</sup>, Antonella Iadecola<sup>b,c</sup>, Stephanie Belin<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Soleil Synchrotron

<sup>a</sup> L'Orme des Merisiers, 91190 Saint-Aubin, France

<sup>b</sup> RS2E, CNRS

<sup>b</sup> Rue Baudelocque, 80039 Amiens Cedex, France

<sup>c</sup> Sorbonne Université, CNRS, Physico-Chimie des Électrolytes et Nanosystèmes Interfaciaux (PHENIX), 75005 Paris, France

*Operando* studies on lithium-ion batteries provide important insights on the electrochemical processes occurring upon cycling, unlike *ex situ* measurements. Indeed, during the cell disassembling and the rinsing procedure, relaxation phenomena could induce the disappearance of metastable phases.

Most of the cells for *operando* experiments are optimized for a single technique, such as Raman spectroscopy, X-ray absorption spectroscopy (XAS), neutron diffraction, X-ray diffraction (XRD), or tomography (1). However, only partial information can be retrieved using this approach, either in the bulk or at the surface of the electrode, for example. Each technique has its strengths and limitations, and relying solely on one technique may overlook important aspects of the system that could be captured by complementary methods. Comparing data from distinct techniques employed across multiple specialized cells may also introduce inaccuracies due to the inherent variability in the electrochemistry of each cell.

In this scenario, the European project BIG-MAP envisions the use of a multimodal approach to overcome this limitation by providing a more holistic view of the electrochemical processes in Li-ion batteries. For this purpose, LiNiO<sub>2</sub> was employed as a benchmark material: all the members of the BIG-MAP consortium received the LiNiO<sub>2</sub> electrodes from the same supplier, to have comparable results and to discard the variability due to different synthesis conditions. We have developed a novel *in situ* electrochemical cell enabling the simultaneous acquisition of X-ray absorption and Raman spectroscopy spectra in *operando* conditions. XAS offers valuable insights into the bulk properties, including oxidation states, electronic structures, and coordination environments. Complementary to XAS, Raman spectroscopy provides surface-level information concerning crystal phonons, molecular bonding, and possible interface degradation. When LiNiO<sub>2</sub> is used as a positive electrode, previous studies have shown that Ni undergoes oxidation from Ni<sup>III</sup> to Ni<sup>IV</sup> (2) upon charge and it gets reduced upon discharge; the intensity of the Raman band increases with the de-lithiation probably due to a decrease of both rhombohedral distortion and electric conductivity (3). Furthermore, Raman measurements would be also able to track the evolution of the SEI product Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, as shown by Heber et al. on the LiCoO<sub>2</sub> (4).

The cell design must fulfill three crucial requirements: first, it had to be electrochemical reliable; second, it had to fit geometrical constraints for photon in/photon out techniques; and lastly, it had to be easy to assemble in a glovebox.

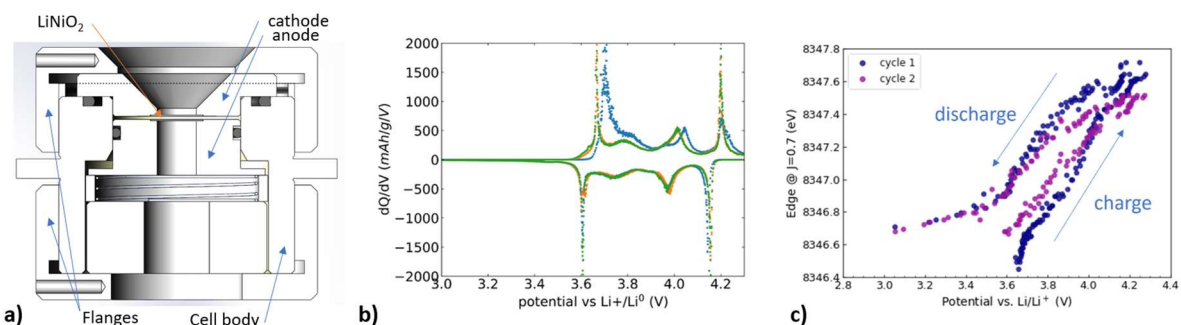


Figure 1: a) Lateral section of the 1<sup>st</sup> version of the cell, b) Differential Capacity Analysis on LNO, c) Absorption edge position during cycling at C/10

Figure 1a shows the lateral section of the 1<sup>st</sup> version of the cell. The anode and the cathode elements are secured to the main body of the cell with flanges. Two windows ensure the X-ray beam transmission for the XAS, while the one upstream enables the collection of Raman spectra. Diamond was the material of choice because it is transparent to hard X-rays; moreover, preliminary tests using a confocal Raman spectrometer have validated the feasibility of the Raman experiment.

First, electrochemical tests were conducted in half-cell configuration (Li | LP57 | LiNiO<sub>2</sub>) in LiNiO<sub>2</sub> electrodes with a nominal capacity of 1 mAh/cm<sup>2</sup>. Figure 1b shows the Differential Capacity Analysis for the first four cycles, the first two at C/10 and then at C/4: the 4 peaks are attributed to the phase transformations of LiNiO<sub>2</sub> during the charge/discharge process, and they are comparable to the results found in the literature (5).

The *operando* XAS measurements were performed at ROCK beamline of SOLEIL (6). The preliminary data showed that the Ni K-edge position shifts at higher energy upon charge, confirming the activation of the Ni<sup>3+</sup>/Ni<sup>4+</sup> redox couple. During the discharge, it doesn't shift back to its initial value (Figure 1c), as some Li cannot be re-intercalated in the positive electrode as already reported in the literature (7). On the other hand, the Raman experiment on the beamline was unsuccessful because the Raman setup (Kaiser Spectrometer 'RamanRXN',  $\lambda = 532$  nm, objective 20x Mitutoyo) was not confocal and a strong background from the diamond masked the weak LiNiO<sub>2</sub> signal.

To overcome this issue, we have improved the cell by replacing the upstream diamond with a fused silica window that allows the transmission of the laser and the x-ray radiation, and a downstream Beryllium window to increase the transmission of X-ray radiation. Further *operando* XAS-Raman experiment is planned soon.

Once fully operational, our novel *in situ* electrochemical cell will enable multimodal studies providing bulk and subsurface information on the electrochemical reaction and degradation phenomena in Li- and post-Li batteries.

#### Références :

- (1) Tripathi, Alok M., Wei-Nien Su, and Bing Joe Hwang. *Chemical Society Reviews* 47.3 (2018): 736-851.
- (2) Huang, Haoliang, et al. *Nature Communications* 14.1 (2023): 2112.
- (3) Julien, C., and M. Massot. *Solid State Ionics* 148.1-2 (2002): 53-59.
- (4) Heber, Marcel, and Christian Hess. *Surface and Interface Analysis* 54.8 (2022): 847-854.
- (5) de Biasi, Lea, et al. *ChemSusChem* (2019): 2240-2250.
- (6) V. Briois, C. La Fontaine, S. Belin, L. Barthe, T. Moreno, V. Pinty, A. Carcy, R. Girardot and E. Fonda, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2016, 712, 012149.
- (7) Arai, Hajime, et al. *Solid State Ionics* 95.3-4 (1997): 275-282.



## Evidence of Charge Density Waves in $\text{Li}_{3-1.5x}\text{Ni}_x\text{N}$ from Broadband Dielectric Spectroscopy measurements

Jean-Claude Badot <sup>a</sup>, Olivier Dubrunfaut <sup>b</sup>, Nicolas Emery <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Chimie ParisTech, PSL Research University, CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris

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

<sup>b</sup> Group of electrical engineering-Paris, CNRS, CentraleSupélec, Sorbonne Univ., Univ. Paris-Saclay

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

<sup>c</sup> Univ Paris Est Créteil, CNRS, ICMPE, UMR 7182

<sup>c</sup> 2 Rue Henri Dunant, Thiais 94320, France

Lamellar lithiated nitridonickelates  $\text{Li}_{3-1.5x}\text{Ni}_x\text{N}$  ( $0.33 < x < 0.67$ ) <sup>(1-3)</sup> have been characterized by broadband dielectric spectroscopy (BDS) from  $10^2$  to  $10^{10}$  Hz <sup>(4)</sup>. A previous study showed that nickel ions have an intermediate valence close to +1.5, which would give a quasi-metallic character to these materials <sup>(3)</sup>. Complex permittivity and conductivity of  $\text{Li}_{3-1.5x}\text{Ni}_x\text{N}$  ( $0.33 < x < 0.67$ ) were thus plotted as a function of the frequency to understand their electronic transport properties. Samples were cooled from 300 to 190 K with dry nitrogen to protect them from moisture.

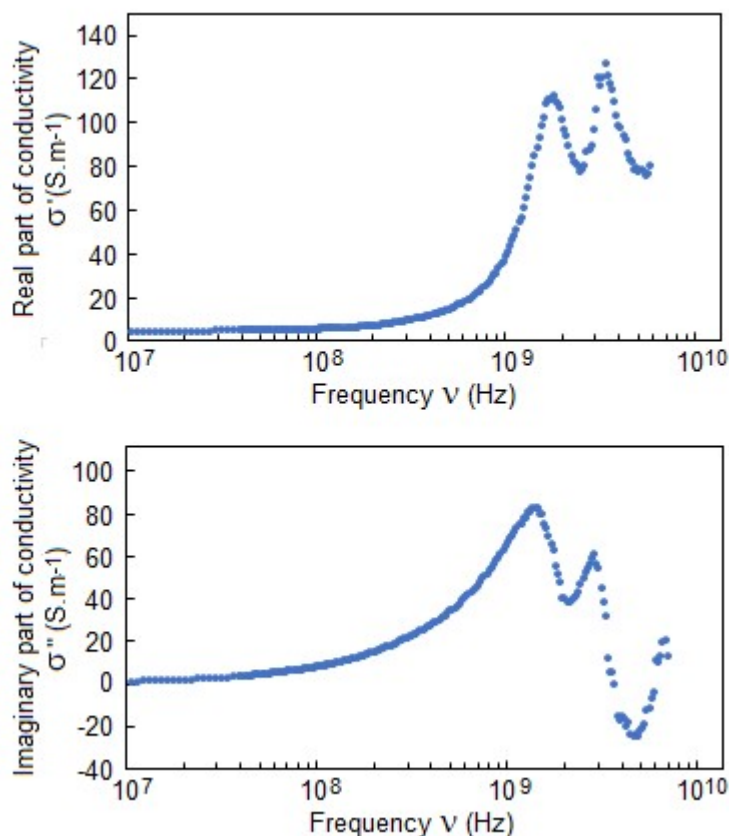


Figure 1: Real and imaginary parts ( $\sigma'$  and  $\sigma''$ ) vs. frequency  $\nu$  for  $\text{Li}_{2.04}\text{Ni}_{0.64}\text{N}$  at 273 K.

Conductivity spectra show up to two sharp and strong variations due to intense resonances in the microwave frequency range, above  $10^9$  Hz for  $0.33 < x < 0.67$  (Fig. 1). These resonances are attributed to damped oscillations of two types of charge density waves (CDW) established in the nickel 2D-network. In fact, a CDW phase is a periodic modulation (1D, 2D or 3D) of

electronic charge density with a periodic distortion of the crystal lattice<sup>(5)</sup>. The as-formed electronic condensate is pinned by some defects (i.e., surfaces, grain boundaries, etc.) in the material. The CDW pinning often gives rise to intensive conductivity (permittivity) resonances in GHz and THz regions. As shown in Figure 1, sharp peaks of real parts of conductivity  $\sigma'$  have maximum values at the resonance frequencies  $1.9 \times 10^9$  Hz (for CDW2) and  $3.4 \times 10^9$  Hz (for CDW1) in  $\text{Li}_{2.04}\text{Ni}_{0.64}\text{N}$ . In this example, large variations of real part of permittivity  $\epsilon' = \sigma' / (2\pi\nu\epsilon_0)$  (with  $\epsilon_0$  the vacuum permittivity) can be calculated between 1400 and -90. The maximum values of the conductivity are temperature dependent whereas the resonance frequencies are temperature independent.

Research in the field of CDW has attracted growing interest for less than a decade<sup>(6)</sup>. The study presented here shows that the BDS was able to evidence 2D-CDW in the lamellar lithiated nitridonickelates  $\text{Li}_{3-1.5x}\text{Ni}_x\text{N}$  ( $0.33 < x < 0.67$ ) as in the case of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ <sup>(7)</sup>.

#### References:

- (1) J.B. Ducros, S. Bach, S., J.P. Pereira-Ramos, P. Willmann, *Electrochim. Acta*, **52** (2007) 7035.
- (2) T. Cavoué, N. Emery, N. Umirov, S. Bach, P. Berger, Z. Bakenov, C. Cénac-Morthe, J.P. Pereira-Ramos, *Inorg. Chem.*, **56** (2017) 13815.
- (3) T. Fernandes, T. Cavoué, P. Berger, C. Barreteau, J.C. Crivello, N. Emery, *Inorg. Chem.*, **62** (2023) 16013.
- (4) J.C. Badot, E. Panabière, N. Emery, O. Dubrunfaut, S. Bach, J.P. Pereira-Ramos, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** (2019) 2790.
- (5) G. Grüner, *Rev., Mod. Phys.*, **60** (1988) 1129.
- (6) A.A. Balandin, S.V. Zaitsev-Zotov, G. Grüner, *Appl. Phys. Lett.*, **119** (2021) 170401.
- (7) J.C. Badot, D. Giaume, X. Petrisans, O. Dubrunfaut, Ph. Barboux, *J. Phys. Chem. C*, **119** (2015) 13957.

## Synthèse et propriétés d'un nouvel oxyde à haute entropie

Benjamin Rondeau<sup>a,b</sup>, Arun Kumar Meena<sup>b</sup>, Sylvain Franger<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, Université Paris-Saclay, 17 avenue des sciences 91190 Orsay

<sup>b</sup> Torow, 11 rue aux ours 75003 Paris

On estime que la demande en batteries, entre 2020 et 2030, sera 12 fois supérieure à la production actuelle, dont 95% concernera la mobilité électrique. Dans cette optique, il est important de mettre au point de nouvelles technologies de batteries plus sûres et plus performantes. La batterie tout solide est une piste qui semble prometteuse car l'utilisation d'un électrolyte solide à la place d'un électrolyte liquide permettrait d'obtenir des batteries avec une sécurité accrue et une densité énergétique plus importante. Un nouvel oxyde à haute entropie (HEOx) de formule  $(\text{Mg}_{0.2}, \text{Ni}_{0.2}, \text{Co}_{0.2}, \text{Cu}_{0.2}, \text{Zn}_{0.2})\text{O}$ , mis au point en 2015 par Rost (1), a ouvert la voie à une nouvelle classe de matériaux aux propriétés remarquables. Ces propriétés uniques proviennent de l'arrangement aléatoire des métaux dans la structure cristallographique. Par la suite, la modification chimique de l'HEOx initial notamment via la substitution avec du lithium, pour obtenir la composition  $(\text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn})_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$  a révélé des conductivités ioniques intéressantes, allant jusqu'à  $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  (2) comme illustré dans la figure 1 ci-dessous.

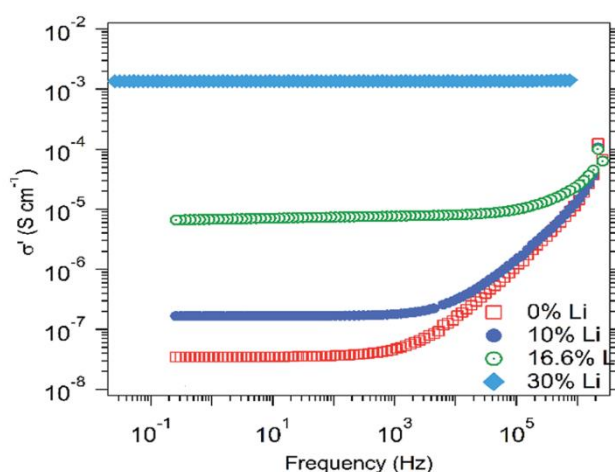


Figure 1. Conductivité ionique de  $(\text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn})_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$  pour différents pourcentage de lithium (2)

Dans une vision plus lointaine, la criticité d'approvisionnement de certains métaux tel que le cobalt, nous force à explorer dès aujourd'hui le remplacement de ces éléments au sein des HEOx. La présentation portera sur la mise au point d'un nouvel oxyde à haute entropie ne contenant pas de cobalt. Nous verrons la méthode de synthèse, les différentes compositions testées et les techniques de caractérisation associées. Enfin, nous présenterons des valeurs de conductivité ionique obtenue par spectroscopie d'impédance.

(1) Rost, C. M. et al. Entropy-stabilized oxides. Nat. Commun. 6, 8485 (2015).

(2) Bérardan, D., Franger, S., Meena, A. K. & Dragoë, N. Room temperature lithium superionic conductivity in high entropy oxides. J. Mater. Chem. A 4, 9536–9541 (2016)



## Sur le transfert électronique entre métal et plans de graphène dans les composés d'intercalation graphite – alcalino-terreux

Justine Zinni, Inass El Hajj, Mickaël Bolmont, Sébastien Cahen, Philippe Lagrange,  
Ghouti Medjahdi, Lucie Speyer, Claire Hérold  
Institut Jean Lamour, UMR 7198 CNRS - Université de Lorraine  
Campus Artem, 2 allée André Guinier, BP 50840, 54011 Nancy Cedex

L'intercalation des métaux alcalino-terreux dans le graphite est un sujet de recherche qui présente non seulement un intérêt fondamental pour l'étude des matériaux de basse dimensionnalité et celle de leurs propriétés supraconductrices mais aussi des applications potentielles dans le domaine du stockage de l'énergie liées au développement des batteries métal-ion. En ce qui concerne le transfert électronique qui est présent dans les composés d'intercalation du graphite (CIG) formés avec ces métaux, la littérature traite essentiellement la question au moyen d'approches calculatoires. Nous apportons ici de nouvelles données expérimentales recueillies à partir d'échantillons massifs de grande qualité des trois composés d'intercalation binaires de premier stade  $\text{CaC}_6$ ,  $\text{SrC}_6$  et  $\text{BaC}_6$ . L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence de la nature du métal intercalé sur certaines propriétés des composés correspondants : le transfert électronique lié à l'intercalation, le couplage électron-phonon et la température critique de supraconductivité. En vue d'évaluer le transfert de charge entre le matériau hôte et l'insérat dans ces composés d'intercalation du graphite, des mesures radiocristallographiques et de spectroscopie Raman ont été réalisées et couplées entre elles de façon systématique.

L'intercalation de ces trois métaux dans le graphite étant difficile en phase vapeur, le milieu liquide, plus favorable en raison d'une activité chimique accrue du métal à intercaler, a été choisi. Les échantillons ont donc été synthétisés par voie solide-liquide soit à l'aide d'alliages Ca-Li dans le cas de  $\text{CaC}_6$  (1), soit en milieu sels fondus LiCl-KCl pour  $\text{SrC}_6$  et  $\text{BaC}_6$  (2). Les distances interplanaires augmentent logiquement de  $\text{CaC}_6$  (451 pm) à  $\text{SrC}_6$  (494 pm) puis à  $\text{BaC}_6$  (529 pm) avec la taille de l'élément alcalino-terreux.  $\text{CaC}_6$  cristallise dans une structure rhombédrique de groupe d'espace  $R-3m$ , tandis que  $\text{SrC}_6$  et  $\text{BaC}_6$  présentent tous deux une structure hexagonale de groupe d'espace  $P6_3/mmc$  (3-5). Ces structures ne diffèrent en fait que par la séquence d'empilement des feuillets hôte/insérat dans la direction de l'axe  $c$  et la maille plane, de ces trois composés est de type  $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ , analogue à celle du composé  $\text{LiC}_6$  et commensurable avec celle des feuillets de graphène. Seules de légères fluctuations du paramètre  $a$  sont observées. En utilisant le diamant comme étalon interne, les réflexions  $hk0$  ont été enregistrées avec précision pour chaque CIG et ont conduit ainsi à la détermination des valeurs des distances carbone-carbone dans les feuillets de graphène. Ces dernières peuvent être reliées au transfert électronique qui s'effectue des feuillets insérés vers les plans de carbone par la relation de Pietronero-Strässler (6). Le paramètre  $a$  augmente de  $\text{BaC}_6$  à  $\text{SrC}_6$  puis de  $\text{SrC}_6$  à  $\text{CaC}_6$ , ce qui correspond à une évolution du transfert de charge de 0,051 électron par atome de carbone pour  $\text{BaC}_6$  à 0,076  $e^-/C$  pour  $\text{SrC}_6$  puis à 0,095  $e^-/C$  pour  $\text{CaC}_6$ .

Parallèlement, des mesures de spectroscopie Raman ont été réalisées dans les plages 300-600  $\text{cm}^{-1}$  et 1000-1700  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 1). Elles permettent l'enregistrement des modes de vibration  $C_z$  et  $C_{xy}$  qui sont des modes caractéristiques des CIG de premier stade, en accord avec la diffraction des rayons X.

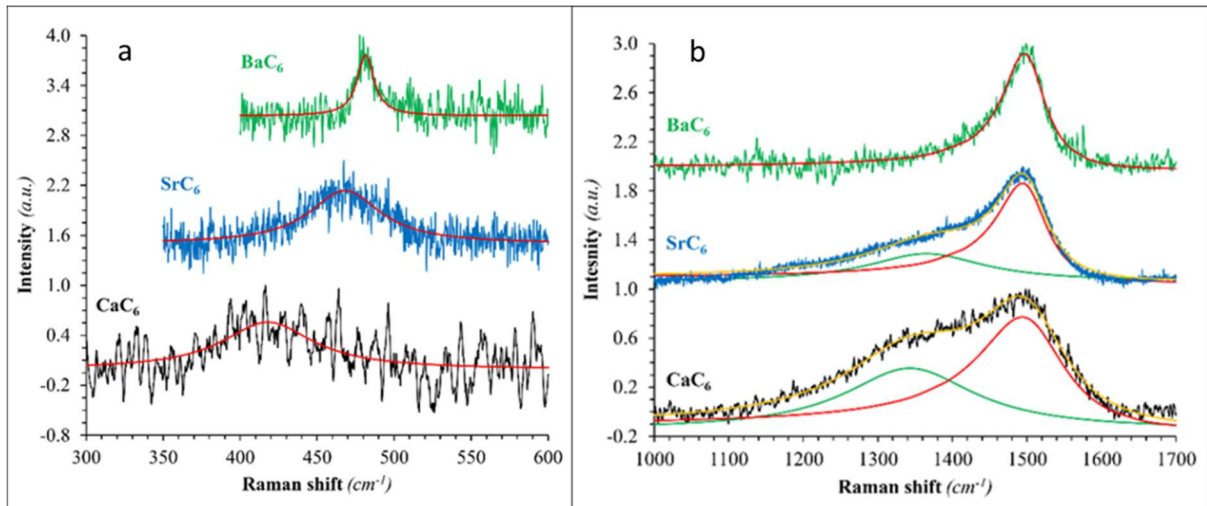


Figure 1 : spectres Raman ( $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ ) des composés  $MC_6$  ( $M = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ ) dans la région a) de la bande  $C_z$  (courbe rouge = fonction lorentzienne), b) de la bande  $C_{xy}$  (courbe rouge = fonction BWF, courbe verte = fonction lorentzienne, contribution de la bande D).

Sur la figure 1a, il apparaît un déplacement de la bande  $C_z$  vers les plus faibles nombres d'onde en passant de  $\text{BaC}_6$  à  $\text{CaC}_6$ , qui s'accompagne d'un élargissement de cette bande. La figure 1b montre que la largeur à mi-hauteur de la bande  $C_{xy}$  augmente, mais sans déplacement de la position de celle-ci. Ces évolutions interviennent parallèlement à la diminution de la distance interplanaire des composés et sont en bon accord avec les résultats de la littérature (7,8). En effet, l'évolution de la position de la bande  $C_z$  correspond à une atténuation de ce mode de phonon, qui est due à un affaiblissement de la liaison carbone-métal dans la direction de l'axe  $c$  en raison du remplissage de l'état antiliant. Ce dernier correspond au transfert électronique dû à l'intercalation, qui augmente du baryum au calcium, tandis que la distance interplanaire des CIG diminue. La position de la bande  $C_{xy}$  quant à elle reste inchangée quel que soit le métal intercalé ; sa valeur peut être interprétée par le modèle non-adiabatique qui prend en compte l'existence d'un transfert de charge. De plus, l'augmentation de la largeur à mi-hauteur de la bande  $C_{xy}$  lorsqu'on passe du baryum au calcium est liée à la diminution de la durée de vie des phonons en raison d'interactions électron-phonon plus fortes.

Parallèlement à l'ensemble de ces observations, il est à noter que les températures critiques de supraconductivité doivent augmenter avec le couplage électron-phonon, donc avec le transfert électronique. Et c'est en effet ce qui est observé expérimentalement : des trois températures critiques mesurées, la plus élevée est enregistrée dans le cas de  $\text{CaC}_6$  (11,5K) (9).

#### Références

- (1) S. Pruvost, C. Hérold, A. Hérold, P. Lagrange, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 1661.
- (2) S. Cahen, I. El Hajj, L. Speyer, P. Berger, G. Medjahdi, P. Lagrange, G. Lamura and C. Hérold, *New J. Chem.* 44 (2020) 10050.
- (3) N. Emery, C. Hérold, P. Lagrange, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 2947.
- (4) I. El Hajj, L. Speyer, S. Cahen, P. Lagrange, G. Medjahdi, C. Hérold, *Carbon* 168 (2020) 732.
- (5) I. El Hajj, L. Speyer, S. Cahen, L. Herbuvaux, P. Lagrange, G. Medjahdi, C. Hérold, *Carbon* 186 (2022) 431.
- (6) L. Pietronero, S. Strässler, *Phys. Rev. Lett.* 47 (1981) 593.
- (7) M. P. M. Dean, C. A. Howard, S. S. Saxena, M. Ellerby, *Phys. Rev. B* 81 (2010) 045405.
- (8) L. Boeri, G. B. Bachelet, M. Giantomassi, O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 76 (2007) 064510.
- (9) S. Heguri, N. Kawade, T. Fujisawa, A. Yamaguchi, A. Sumiyama, K. Tanigaki, M. Kobayashi, *Phys. Rev. Lett.* 114 (2015) 247201.

## Influence de la polarisation du substrat sur la microstructure et les performances électrochimiques de couches minces de nitrure de vanadium déposées par pulvérisation

Lebreton Allan<sup>1,2</sup>, Lethien Christophe<sup>2,3</sup>, Barbé Jérémy<sup>1,2</sup>, Brousse Thierry<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Nantes Université, CNRS, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, IMN, Nantes F-44000, France

<sup>2</sup>Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), CNRS FR 3459, 33 rue Saint Leu, Amiens Cedex 80039, France

<sup>3</sup>Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologies, Université de Lille, CNRS, Université Polytechnique Hauts-de-France, UMR 8520 - IEMN, Lille F-59000, France

Cette étude met en évidence l'influence de la polarisation du substrat sur les propriétés microstructurales et les performances électrochimiques de couches minces de nitrure de vanadium (VN) déposées par pulvérisation cathodique réactive.

Dans un premier temps, les propriétés physico-chimiques des couches sont analysées par microscopie électronique à balayage (MEB), diffraction des rayons X (DRX), microscopie à force atomique (AFM) et spectrométrie photoélectronique X (XPS). Un phénomène de densification et d'amorphisation des couches minces de nitrure de vanadium est identifié qui s'explique par la repulvérisation de la couche en croissance lorsque la polarisation augmente<sup>1</sup>.

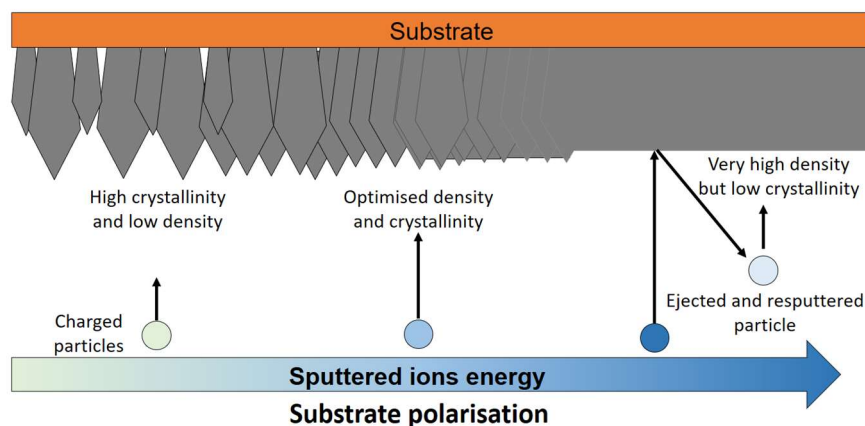


Figure 1 : Illustration du processus de repulvérisation.

L'étude des propriétés électrochimiques des couches minces de VN est réalisée par voltampérométrie cyclique (CV) en milieu aqueux (KOH 1M), ainsi qu'en milieu organique (TBATFB dans ACN) afin d'estimer la surface spécifique électrochimique des échantillons. Les capacités maximales et les constantes de temps de ces échantillons sont déterminées grâce à un modèle semi-empirique<sup>2-5</sup> ainsi qu'à l'aide de mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)<sup>6</sup>. Les mesures expérimentales de la capacité en fonction de la vitesse de cyclage sont modélisée grâce à l'équation suivante :

$$Q_{exp} = Q_M [1 - (R\tau)^n (e^{-(R\tau)^{-n}})] \text{ with } R = \frac{I}{Q_{exp}} \quad (1)$$

Avec  $Q_{exp}$  la capacité expérimentale mesurée,  $Q_m$  la capacité maximale de l'échantillon à faible vitesse de cyclage,  $R$  la vitesse de cyclage en cycles par heure,  $\tau$  la constante de temps de l'échantillon et  $n$  le coefficient directeur de la droite lorsque la constante de temps de l'échantillon a été dépassée. Les facteurs limitant l'utilisation des couches minces de nitrure de vanadium à forte puissance sont discutés à partir de ces résultats.

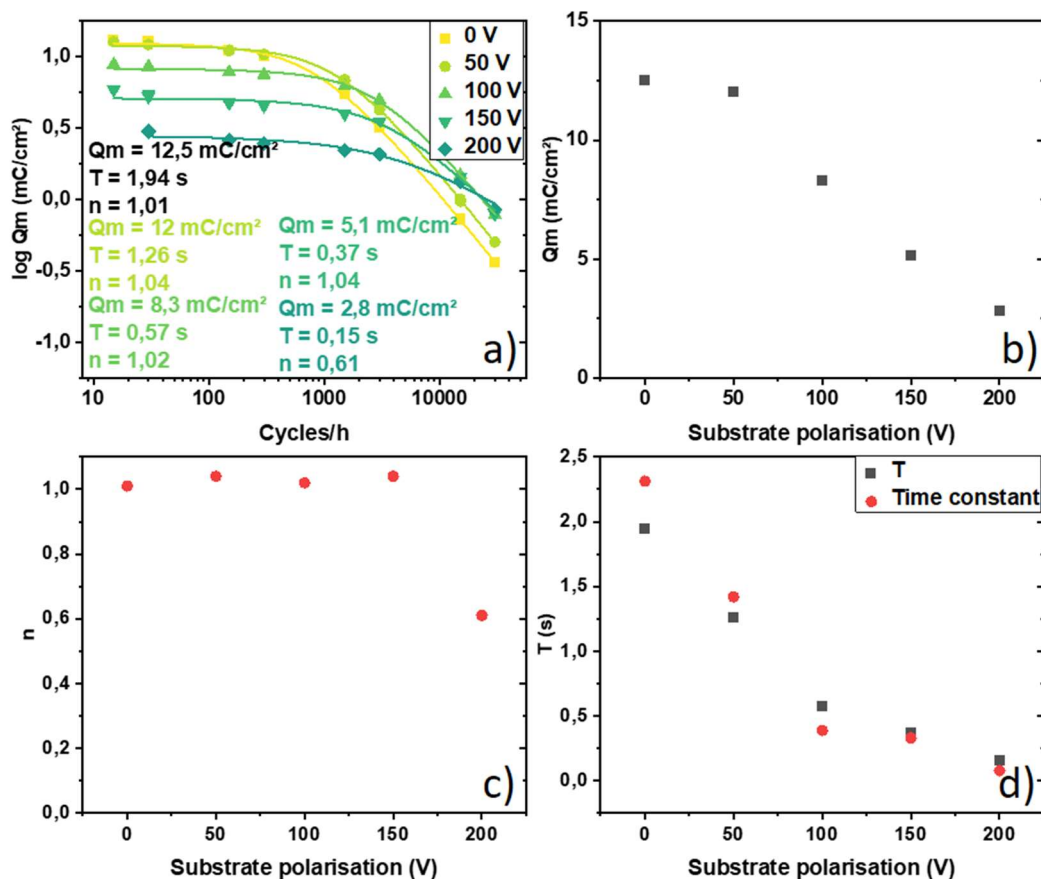


Figure 2 : a) Représentation des performances électrochimiques des couches minces de nitrure de vanadium à différentes polarisations en mC/cm<sup>2</sup> vs. Cycles/h, avec un fit réalisé à partir de l'équation 1. b,c,d) Respectivement, capacité maximale, coefficient directeur de la droite lorsque la constante de temps de l'échantillon a été dépassée et valeur de la constante de temps mesurée avec le modèle semi-empirique (en noir) et à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique (en rouge) en fonction de la tension de polarisation du substrat.

Références :

- (1) Abdallah, B., Chala, A., Jouan, P.-Y., Besland, M. P. & Djouadi, M. A. Deposition of AlN films by reactive sputtering: Effect of radiofrequency substrate bias. *Thin Solid Films* 515 (2007), 7105
- (2) Horváth, D. V., Coelho, J., Tian, R., Nicolosi, V. & Coleman, J. N. Quantifying the Dependence of Battery Rate Performance on Electrode Thickness. *ACS Appl. Energy Mater.* 3 (2020), 10154
- (3) Ling, Z. et al. Quantifying the Role of Nanotubes in Nano:Nano Composite Supercapacitor Electrodes. *Advanced Energy Materials* 8 (2018), 1702364
- (4) Tian, R. et al. Quantifying the Effect of Electronic Conductivity on the Rate Performance of Nanocomposite Battery Electrodes. *ACS Appl. Energy Mater.* 3 (2020), 2966
- (5) Tian, R. et al. Quantifying the factors limiting rate performance in battery electrodes. *Nat Commun* 10 (2019), 1933
- (6) Taberna, P. L., Simon, P. & Fauvarque, J. F. Electrochemical Characteristics and Impedance Spectroscopy Studies of Carbon-Carbon Supercapacitors. *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003), A292



## Electrodes de bleu de Prusse de grande capacité pour fenêtres intelligentes bifonctionnelles

Renald Sangarane<sup>a</sup>, Benoît Limoges<sup>a</sup>, Véronique Balland<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Université Paris Cité, Laboratoire d'électrochimie moléculaire  
15, rue Jean-Antoine de Baïf 75013 Paris, France

Les vitrages intelligents bifonctionnels combinant stockage de charge et électrochromisme émergent dans le domaine des bâtiments autonomes en énergie.<sup>(1)</sup> Ils constituent une alternative aux vitrages intelligents actuels, basés essentiellement sur des matériaux électrochromes de type oxyde métallique (ex:  $\text{WO}_3$  et  $\text{NiO}_x$ ) et dont le cycle de coloration/décoloration est consommateur d'énergie. Ainsi, l'utilisation de vitrages intelligent bifonctionnels permettrait d'améliorer le rendement énergétique des bâtiments, en restituant une large partie de l'énergie consommée lors du processus de charge.

Dans ce contexte, nos études visent à développer des vitrages intelligents bifonctionnels capables de se colorer lors du processus de stockage de charge, et opérant à base de constituants chimiques abondants et non toxiques. Les dispositifs électrochromes exploitant le couple  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  à une électrode négative de zinc et le couple bleu de Prusse (PB)/blanc de Prusse (PW) à une électrode positive répondent à ces critères et des dispositifs fonctionnels ont été récemment proposés.<sup>(2)</sup> Par rapport à ces travaux antérieurs, notre approche originale consiste d'une part à augmenter la capacité surfacique des dispositifs en exploitant des films de PB relativement épais, préparés par voie électrochimique sur des électrodes transparentes nanostructurées présentant une grande surface spécifique. D'autre part, au niveau de l'électrode négative, l'électrodéposition réversible du zinc est réalisée aussi bien sur un cadre en zinc, à l'instar des travaux publiés dans la littérature,<sup>(3)</sup> mais aussi sur une électrode transparente, autorisant un assemblage face-à-face de deux électrodes électrochromes pour un contraste optique amélioré ainsi que des lignes de champ optimisées (voir schéma).

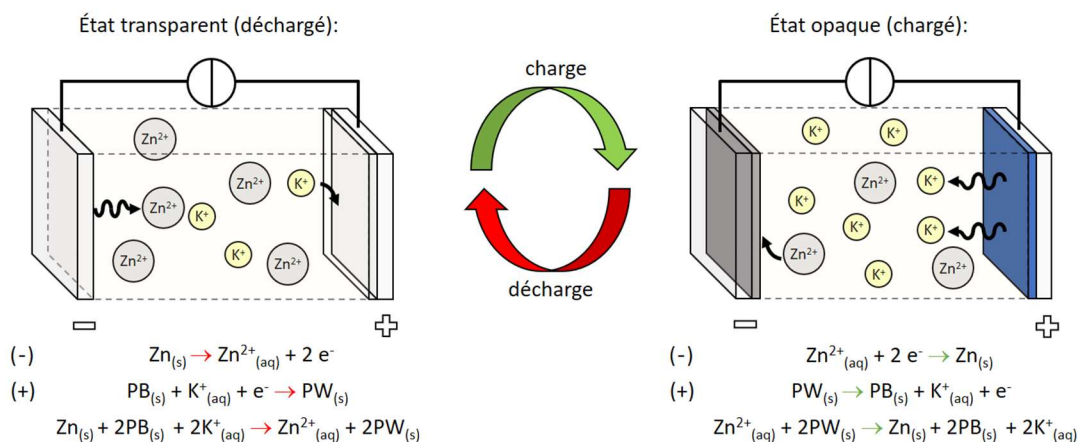


Schéma : *dispositif bi-fonctionnel associant l'électrodéposition réversible du zinc à l'électrode négative et la dé/insertion ionique dans le bleu de Prusse à l'électrode positive.*

Dans cette présentation, nous détaillerons la préparation et la caractérisation des électrodes de bleu de Prusse de grande capacité surfacique, et discuterons des mécanismes de stockage de charge et de la nature du porteur de charge dans des électrolytes aqueux de composition chimique variée. Ensuite, nous présenterons les propriétés spectro-électrochimiques de vitrages intelligents incluant ces électrodes, et discuterons de leurs performances.

Références :

- (1) P. Yang, P. Sun, W. Mai, *Materials today*, **2016**, 19, 7, 394-402.
- (2) L. Wang, X. Jiao, D. Chen, T. Wang, *Adv. Sci.*, **2022**, 9, 6, 2104121.
- (3) W. Zhang, H. Li, A. Y. Elezzabi, *Adv. Funct. Mater.*, **2023** 33, 24, 2300155.

## Synthèse innovante de nanoparticules de $\text{TiO}_2$ enrobé de carbone comme matériau hôte pour l'intercalation d'ions $\text{Na}^+$

Tanguy Soudant, Loris Raspado, Solenne Fleutot, Stéphanie Bruyère, Lucie Speyer, Sébastien Hupont, Mickaël Bolmont, Thomas Girardet, Claire Hérold, Sébastien Cahen  
Institut Jean Lamour, UMR 7198 CNRS - Université de Lorraine  
Campus Artem, 2 allée André Guinier, BP 50840, 54011 Nancy Cedex

Parmi les matériaux d'anode de batteries alcalin-ion, les oxydes de métaux de transition sont une alternative aux matériaux carbonés usuels et peuvent être utilisés en technologie Li-ion comme Na-ion (1-3). Parmi ceux-ci, le dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  est un matériau d'électrode négative attractif au regard de l'abondance du titane, de sa non-toxicité et de son coût. Le dioxyde de titane est un oxyde inorganique étudié très largement en raison de ses nombreuses applications potentielles en photocatalyse, comme pigment blanc, en optique, en tant que capteur et dans le domaine du stockage de l'énergie (4). Il existe de nombreux polymorphes de  $\text{TiO}_2$  : rutile, brookite et anatase notamment. Cette dernière forme est la plus étudiée en tant que matériau de batterie en raison de la facilité de sa synthèse et de sa stabilité électrochimique (5-8). L'échelle nanométrique permettant d'obtenir de meilleures performances électrochimiques en raison de la réduction de la longueur des chemins de diffusion, de l'augmentation de la surface d'échange et de la modification des propriétés cinétiques (9-11), des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  sont synthétisées dans ce travail.

Traditionnellement, les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  sont préparées par voie hydrothermale (12-13). Dans cette étude, une voie de synthèse innovante de composites associant carbone et nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  anatase a été mise en œuvre. La méthode consiste en une approche de chimie douce par voie micro-onde, en utilisant le butylate de titane (IV) comme réactif de départ. Celui-ci va jouer à la fois le rôle de précurseur de nanoparticules d'oxyde de titane, mais également de source de carbone. En effet ce dernier rend optimal les mécanismes d'insertion des ions  $\text{Na}^+$  dans l'anatase. En contrôlant l'état d'avancement de la synthèse, il est en effet possible d'utiliser le précurseur non converti en oxyde pour obtenir une matrice carbonée englobant les nanoparticules d'anatase. Pour ce faire, un traitement thermique réducteur sous flux de dihydrogène a été réalisé (Figure 1).

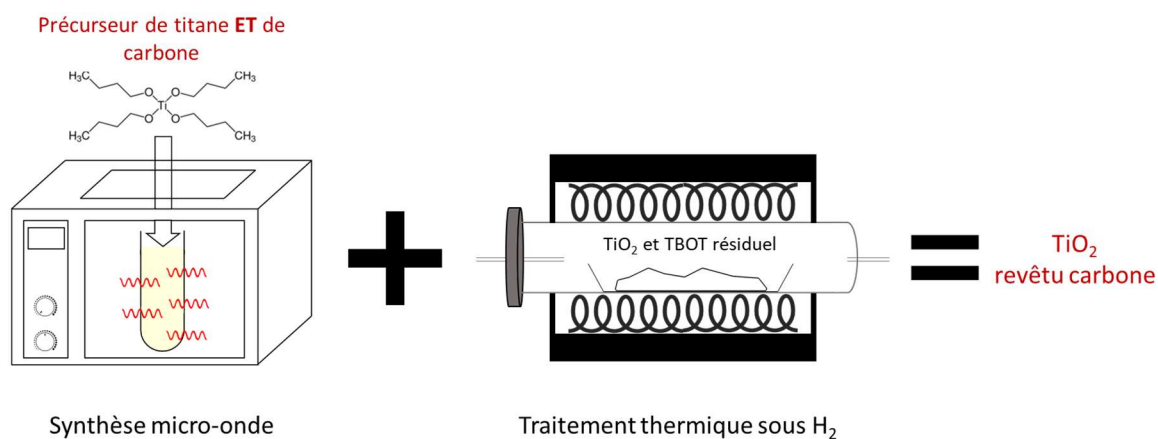


Figure 1 : Procédure de synthèse de nanoparticules d'anatase  $\text{TiO}_2$  enrobé de carbone

La structure des matériaux obtenus en fonction des paramètres expérimentaux a été contrôlée par diffraction des rayons X, révélant une cristallinité optimale pour une température de synthèse de 240°C. Puis, l'analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse combinée à la spectrométrie Raman et à la microscopie électronique en transmission (Figure 2) a permis de démontrer l'obtention d'un composite TiO<sub>2</sub>-carbone.

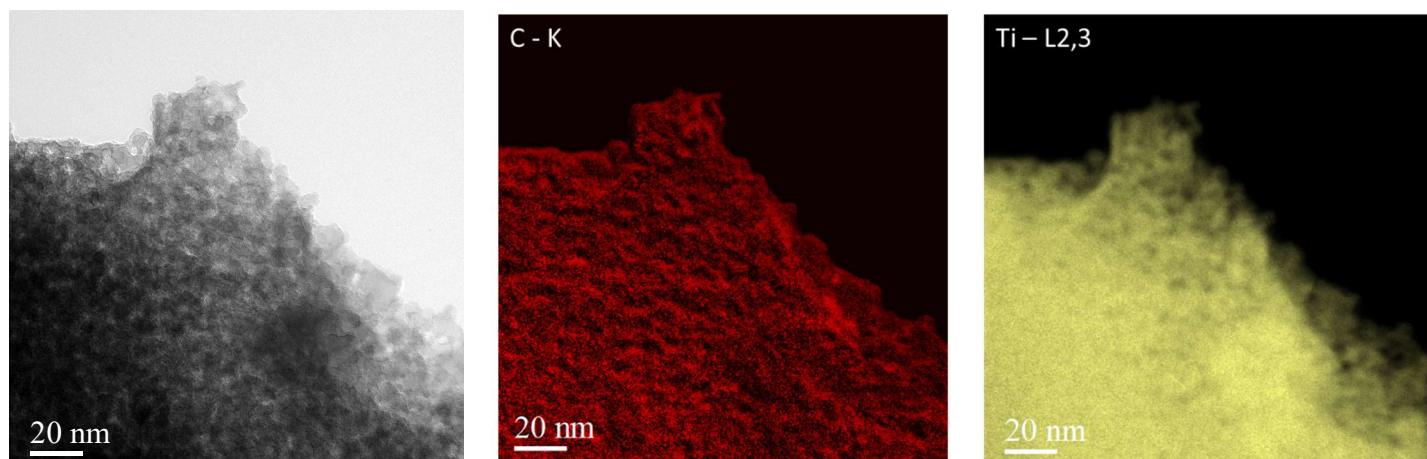


Figure 2 : Cliché TEM de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> enrobées de carbone et cartographies EFTEM associées montrant la présence de carbone et titane.

Les matériaux préparés ont été testés en demi-cellule en pile bouton face au sodium métallique. Les expériences de cyclage galvanostatique réalisées ont permis de confirmer l'impact bénéfique du carbone sur le comportement électrochimique des nanoparticules d'anatase obtenues.

#### Références

- (1) H. Pan, Y.-S. Hu, L. Chen, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 2338.
- (2) S.-W. Kim, D.-H. Seo, X. Ma, G. Ceder, K. Kang, *Adv. Energy Mater.* 2 (2012) 710.
- (3) Y. Xu, E. Memarzadeh Lotfabad, H. Wang, B. Farbod, Z. Xu, A. Kohandehghan, D. Mitlin, *Chem. Commun.* 49 (2013) 8973.
- (4) U. Diebold, *Surface Science Reports*, 48 (2003) 53.
- (5) D. Deng, M. G. Kim, J. Y. Lee, J. Cho, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 818.
- (6) S. Liang, X. Wang, Y.-J. Cheng, Y. Xia, P. Müller-Buschbaum, *Energy Storage Materials* 45 (2022) 201.
- (7) O. Eroglu, H. Kizil, *J. Phys. Chem. Sol.* 178 (2023) 111352.
- (8) Y.-X. Wu, S.-F. Liu, R. Lu, C. Liu, Q. Sun, *Ionics* 29 (2023) 2723.
- (9) J. Jamnik, J. Maier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 5215.
- (10) K. T. Lee, J. Cho, *Nano Today* 6 (2011) 28.
- (11) J.-Y. Shin, D. Samuelis, J. Maier, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 3464.
- (12) S. Y. Chae, M. K. Park, S. K. Lee, T. Y. Kim, S. K. Kim, W. I. Lee, *Chem. Mater.* 15 (2003) 3326.
- (13) H.-G. Jung, S. W. Oh, J. Ce, N. Jayaprakash, Y.-K. Sun, *Electrochem. Comm.* 11 (2009) 756.

## Structural features and Diffusion Mechanisms in a disordered Fluoride-ion conductor

Briséis Mercadier<sup>a,b,c</sup>, Samuel W. Coles<sup>d</sup>, Matthieu Duttine<sup>e</sup>, Christophe Legein<sup>f</sup>, Monique Body<sup>f</sup>, Olaf J. Borkiewicz<sup>g</sup>, Oleg Lebedev<sup>h</sup>, Benjamin J. Morgan<sup>d</sup>, Christian Masquelier<sup>a,c</sup>, **Damien Dambournet**<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie, RS2E, FR CNRS 3459, 80039 Amiens Cedex, France

<sup>b</sup> Sorbonne Université, CNRS, Physicochimie des Electrolytes et Nanosystèmes Interfaciaux, PHENIX, 75005 Paris, France

<sup>c</sup> Laboratoire de Réactivité et Chimie du Solide, LRCS, 80039 Amiens Cedex, France

<sup>d</sup> Department of Chemistry, University of Bath, BA1 Bath, United Kingdom

<sup>e</sup> Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, ICMCB, 33600 Bordeaux, France

<sup>f</sup> Institut de Molécules de Matériaux du Mans (IMMM) – UMR 6283 CNRS, Le Mans Université, avenue Olivier Messiaen, 72805 Le Mans Cedex 9, France

<sup>g</sup> X-ray Science Division, Advanced Photon Source, Argonne National Laboratory, Illinois 60439, United States

<sup>h</sup> Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux, CRISMAT, 14000 Caen, France »

As the share of renewable energy in energy mixes increases everywhere, so does the demand for energy storage. Fluoride-ion batteries are a recent type of all-solid-state batteries (ASSB) developed as a complement of Lithium-ion, using an abundant element, F<sup>-</sup>, as the charge carrier<sup>1</sup>. For such a device, a solid electrolyte with high fluoride ion conductivity is needed besides the presently known PbSnF<sub>4</sub> ( $\sigma_{RT} = 2.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ ). It is possible to substitute lead for a variety of cations (Ba, Sr, ...), which gives us a unique opportunity to probe possible alternative mechanisms of F-ion conduction in this family of materials. The MSnF<sub>4</sub> (M = Pb, Ba, Sr...) family has two polymorphic structures, one of which being a disordered cubic phase, obtained via mechanosynthesis<sup>2</sup>. It is only scarcely studied so far, as disordered phases are difficult to describe using conventional characterizations<sup>3</sup>. Its ionic conductivity is orders of magnitude higher than that of its precursors and it would be therefore interesting to understand what structural / chemical changes impact the ionic mobility.

Cubic BaSnF<sub>4</sub> was chosen, here, as a case study. The local environments of the various atoms were probed using a range of local-scale characterization techniques. <sup>119</sup>Sn Mössbauer spectroscopy highlights the disordered nature of the material by showing that the 5s<sup>2</sup> lone electron pair of Sn is stereoactive, creating numerous new environments for the fluoride ion, with various coordination numbers and bond lengths, which are described using Pair distribution function. By coupling these experimental results with computational calculations, a structural model was obtained for this phase. Through generating a high number of random structures via Density Functional Theory, relaxing them and comparing the energies of the various resulting configurations, we show that the lone pairs of tin do not induce any local ordering, making this structure truly disordered.

Afterwards, this model was used to understand the fluoride-ion mobility through Ab Initio Molecular Dynamics simulations, once again coupled with experimental techniques (notably <sup>19</sup>F Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance). Two behaviours are highlighted, depending on the environment of the fluoride ion. Barium-surrounded fluorides are mainly immobile, owing to the strong Ba-F bond. On the other hand, tin-surrounded fluorides are extremely mobile, which can be linked back to the stereoactive electron lone pair of Sn(II). This lone pair is also shown to be dynamic and to be moving on an extremely rapid time-scale, possibly inducing a paddlewheel-like mechanism similar to that of a sulphide electrolyte.

- (1) Nowroozi, M. A.; Mohammad, I.; Molaiyan, P.; Wissel, K.; Munnangi, A. R.; Clemens, O. Fluoride Ion Batteries – Past, Present, and Future. *J. Mater. Chem. A* **2021**, 10.1039.D0TA11656D. <https://doi.org/10.1039/D0TA11656D>.
- (2) Ahmad, M. M.; Yamane, Y.; Yamada, K. Structure, Ionic Conduction, and Giant Dielectric Properties of Mechanochemically Synthesized BaSnF<sub>4</sub>. *Journal of Applied Physics* **2009**, 106 (7), 074106. <https://doi.org/10.1063/1.3234393>.
- (3) Keen, D. A.; Goodwin, A. L. The Crystallography of Correlated Disorder. *Nature* **2015**, 521 (7552), 303–309. <https://doi.org/10.1038/nature14453>.



## Réversibilité de l'oxyde de fer (II, III) sur feuillets de graphène en batteries lithium-ion

Régis Porhiel<sup>a</sup>, Batiste Clavier<sup>a</sup>, Taylan Karakoc<sup>b</sup>, Asma Fatnassi<sup>c</sup>, Sandrine Berthon-Fabry<sup>c</sup>, Sergey Pronkin<sup>b</sup>, Elodie Petit<sup>a</sup>, Malika El-Ghozzi<sup>a</sup>, Katia Guérin<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup> Université Clermont Auvergne, CNRS, INP Clermont, ICCF, UMR n° 6296, 24 Avenue Blaise Pascal, 63178 Aubière, France

<sup>b</sup> Institut de Chimie et des Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé (ICPEES), ECPM, CNRS-Université de Strasbourg (UdS) UMR 7515, 25, rue Becquerel, 67087 Strasbourg, France

<sup>c</sup> MINES ParisTech, PSL University, Centre procédés, énergies renouvelables et systèmes énergétiques (PERSEE), CS 10207 rue Claude Daunesse, 06904, Sophia Antipolis Cedex, France

Les batteries au lithium sont aujourd'hui considérées comme un moyen nécessaire et incontournable à la transition énergétique requise dans un contexte de changement climatique. Ce moyen de stockage électrochimique permet, en effet, le stockage de l'énergie électrique pouvant être produite par des sources d'énergies primaires peu émettrices de CO<sub>2</sub>. Cette technologie est particulièrement indiquée dans le domaine de la mobilité électrique, venant en substitution des carburants fossiles. Ces véhicules électriques (*BEV – Battery Electric Vehicles*) ne représentaient toutefois qu'une faible part (1,2%) du parc automobile européen en 2022, mais cette part devrait fortement s'accroître dans les prochaines années, l'union européenne ayant actée la fin de la vente de véhicules thermique pour 2035<sup>[1]</sup>.

Dans ce contexte d'accélération de la production de batteries au lithium, l'approvisionnement en matière première devient un enjeu central, la production de ces dernières nécessitant, aujourd'hui, certains matériaux classés comme critiques en approvisionnement par l'union européenne. C'est particulièrement le cas pour les matériaux d'électrodes positive requérant des métaux de transition comme le cobalt. A l'électrode négative, le lithium métal n'étant aujourd'hui pas utilisable en raison de problèmes de sûretés, c'est le graphite qui est généralement employé. L'union européenne est aujourd'hui dépendante à 98% de son approvisionnement en graphite, dont la vente sur le marché mondial est limitée à quelques pays fournisseurs (89% entre Chine, Inde et Brésil)<sup>[2]</sup>. De plus, graphite comme matériau d'électrode négative est limitée par sa capacité théorique limitée (372 mAh.g<sup>-1</sup>), l'utilisation d'un autre composé d'électrode négative semble donc pertinente.

Le silicium comme matériau d'alliage est aujourd'hui considéré comme l'alternative la plus intéressante, ayant une capacité théorique très élevée (4 212 mAh.g<sup>-1</sup> pour la lithiation jusque Li<sub>22</sub>Si<sub>5</sub>), mais sa réversibilité est limitée en raison de la forte expansion volumique lors de la lithiation (ca. 300%), de plus le silicium reste un matériau dont l'UE est fortement dépendante (63% de l'approvisionnement)<sup>[2]</sup>. Ainsi, les oxydes de fer ont été considérés comme matériaux d'électrodes négatives, le fer étant largement accessible en Europe et dans le monde.

L'oxyde de fer (II, III) (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) est en particulier un matériau d'intérêt, avec une haute capacité théorique (926 mAh.g<sup>-1</sup>) et un potentiel redox suffisamment bas pour être associé avec des matériaux d'électrodes positives classiques, sans grandement réduire le potentiel de la batterie et suffisamment haut pour ne pas risquer une déposition de lithium métallique à sa surface. Cependant les performances de ce matériau sont restées limitées, en raison de son

expansion volumique lors du travail électrochimique, sa faible conductivité électronique et ionique ou à cause de l'agrégation de particules de fer métalliques lors du travail de conversion [3-4].

Ce travail s'intéresse à l'optimisation des performances du  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  comme matériau d'électrode négative en batterie lithium-ion, à la fois en adressant les problématiques d'expansion volumique, de conductivité et de formation d'agglomérats. Deux aspects ont été conjointement exploités, d'une part la nanostructuration de particules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sous forme de RSN (*Raspberry Shaped Nanoparticles*) afin de limiter les problèmes de conductivité ionique et le greffage de ces particules sur la surface d'une structure carbonée conductrice sous la forme de multi-feuillets de Graphene (FLG – *Few Layers Graphene*) (Figure 1.a). L'incorporation de ces RSN sur les FLG a montré un effet bénéfique sur la réversibilité du  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Figure 1.b), notamment en permettant l'adaptation de l'électrode aux variations volumiques et en limitant la formation d'agrégats de fer métallique lors du mécanisme de conversion.

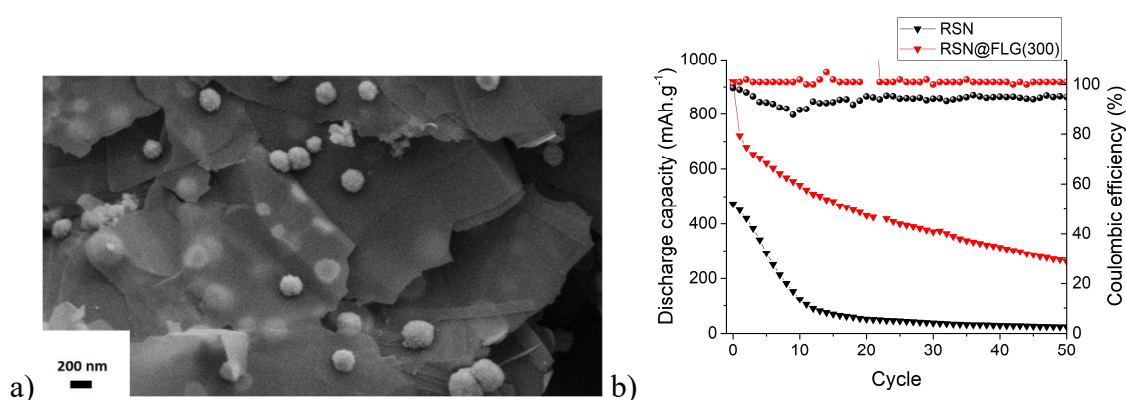


Figure 1 : (a) cliché MEB d'une électrode avec RSN greffés sur FLG ; (b) évolution de la capacité et de l'efficacité coulombique des RSN (en noir) et RSN@FLG(300) (en rouge) avec une densité de courant de  $i=46 \text{ mA.g}^{-1}$  (D/20) avec l'électrolyte 1M  $\text{LiPF}_6$  dans EC/DEC (1:1) v/v

Ce travail a été financé par l'association nationale de la recherche dans le cadre de l'ANR INFINE.

- (1) European Environment Agency. (2023). *New registrations of electric vehicles in Europe*
- (2) EUROPEAN COMMISSION. (2020). *Critical Raw Materials Resilience: Charting a Path towards greater Security and Sustainability*
- (3) Q. Wu, et al., *C. R. Chimie* (2019) 96-102
- (4) M. Ershadi, et al., *Journal of Energy Storage* (2022) 103924



## Structural evolution of Prussian White powder for sodium-ion cathodes depending on air exposure

Léna Pineau<sup>a</sup>, David Peralta<sup>a</sup>, Loïc Simonin<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Université Grenoble Alpes, CEA, LITEN

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

Sodium-ion batteries, used for large-scale energy storage, are developed nowadays thanks to their many advantages such as sodium earth-abundance and low cost system. Different cathodes materials are used such as sodium-metal oxides such as  $\text{NaFePO}_4$  or polyanions (NASICON).(1,2)

Prussian White (PW) is a very studied cathode material due to its intercalation properties, the diversity of composition depending on synthesis conditions and its electrochemical performances. In comparison to Li-ion technology, PW shows an interest in order to free itself from critical material and thus, it is appropriate as insertion materials for sodium-ion cathodes. Several studies have already demonstrated a great interest in PW material, including its structural evolution with different transition metals.(3-5)

Herein, we report different PW  $\text{Na}_{2-x}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  compounds synthesized with a co-precipitation method from the precursors  $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  and  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ . Three compounds were made with different rotation speed during the synthesis, which lead to different particle sizes. In general, the faster the rotation speed, the smaller the particle size. Indeed, the synthesis at 1000 rpm, 500 rpm and 300 rpm showed a mean particle size of 127 nm, 137 nm, and 158 nm respectively.

After drying process at  $180^\circ\text{C}$  under strong vacuum, the final product presents a rhombohedral structure (R3). However, the PW crystallographic structure is very air-sensitive, thus it strongly depends on the water and sodium content, and that may affect the electrochemical performances. Its evolution was followed during air exposure by physical characterization experiments (in situ XRD and in situ FT-IR). As revealed the Figure 1 on XRD patterns, the rhombohedral structure disappears after almost 21 minutes to a monoclinic structure (P21/n). The FT-IR curves shows a slower process of change in electronic environment of the CN triple bonded, which is probably related to the coordinated sphere of CN group but the hypothesis still need to be validated.

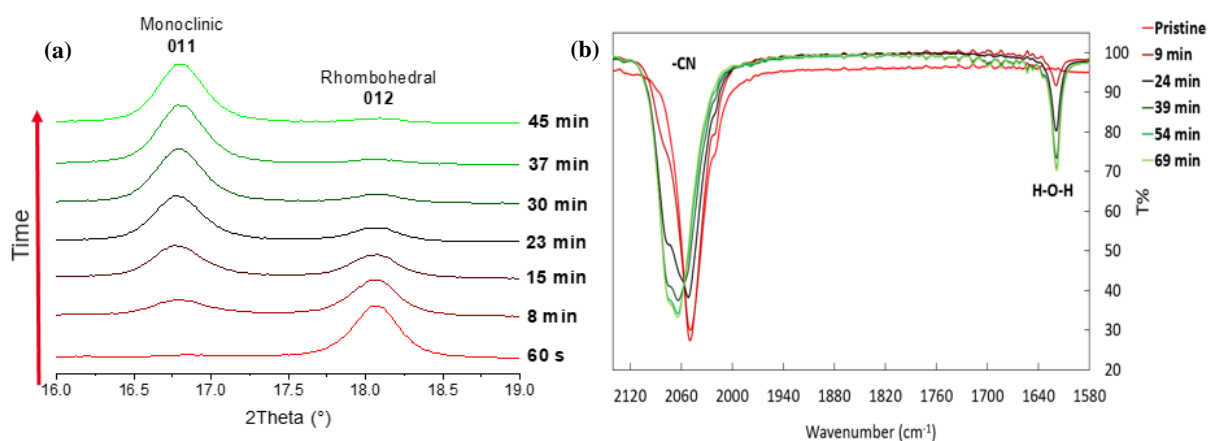


Figure 1: In situ XRD measurement (a) and FT-IR spectra of CN peak evolution (b) as a function of air-exposure on dried Prussian White powder  $\text{Na}_{2-x}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

As illustrated in the Figure 2, first galvanostatic cycling tests were performed on cathodes of dried and hydrated PW powder synthesized at 500 rpm with a C/20 rate in a voltage range of 2.5 - 4.3 V. The first discharge capacities of 84 mAh/g and 75 mAh/g are obtained for the dried and hydrated PW, respectively, corresponding to almost half of the theoretical capacity (172 mAh/g).

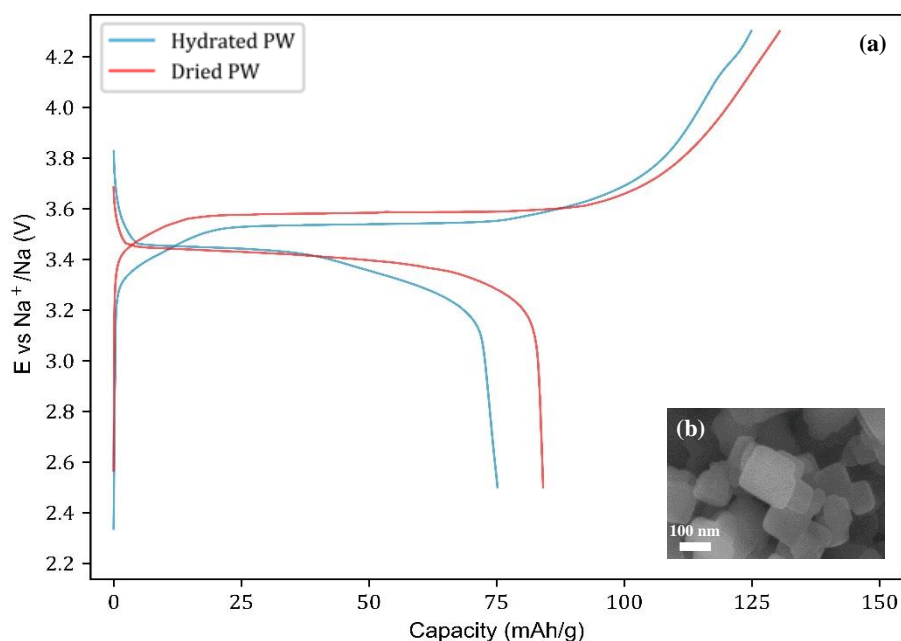


Figure 2: Galvanostatic first charge/discharge curve at a C/20 rate of dried (red) and hydrated (blue) Prussian White powder  $\text{Na}_{2-x}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  synthesized at 500 rpm (a) and SEM measurements of dried Prussian White powder  $\text{Na}_{2-x}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  synthesized at 500 rpm (b)

This oral presentation will show the first results and the following electrochemical performances on PW powder synthesized at different rpm, with the aim of understanding the mechanisms involved during drying process and galvanostatic cycling.

#### References :

- (1) D. Kundu, E. Talaie, V. Duffort, L.F. Nazar. The Emerging Chemistry of Sodium Ion Batteries for Electrochemical Energy Storage, *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, **54**, 3431-3448
- (2) L. Monconduit, L. Croguennec. Les batteries Sodium-ion, 2021, ISTE Editions Ltd.
- (3) F.M.Maddar, D.Walker, T.W.Chamberlain, J.Compton, A.S.Menon, M.Copley, I.Hasa. Understanding dehydration of Prussian white: from material to aqueous processed composite electrodes for sodium-ion battery application, *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, **11**, 15778-15791
- (4) L.Hartmann, J.Deshmukh, L.Zhang, S.Buechele, M.Metzger. Reversing the Chemical and Structural Changes of Prussian White After Exposure to Humidity to Enable Aqueous Electrode Processing for Sodium-ion Batteries, *Journal of The Electrochemical Society*, 2023, **170**, 030540
- (5) J.Song, L.Wang, Y.Lu, J. Liu, B.Guo, P.Xiao, J.Lee, X.Yang, G.Henkelman, J.B.Goodenough. Removal of Interstitial  $\text{H}_2\text{O}$  in Hexacyanometallates for a Superior Cathode of a Sodium-Ion Battery, *Journal of The American Society*, 2015, **137**, 2658-2664

## Vers le recyclage direct de matériaux actifs de cathode (type NMC) de batteries Li-ion dégradées

Flora Chelouah<sup>a</sup>, Romain Dufrêne<sup>a</sup>, Nadir Recham<sup>a</sup>, Claude Guéry<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS), UMR CNRS 7314, Université de Picardie Jules Verne, Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E),

<sup>a</sup>15 rue Baudelocque, 80039 Amiens Cedex, France

Les enjeux environnementaux, économiques et politiques autour des matériaux utilisés dans les systèmes de stockage de l'énergie ont poussé l'Union Européenne à définir de nouvelles règles, imposant l'introduction d'éléments issus du recyclage dans les futures batteries produites sur le territoire européen. (1)

Avec la généralisation de l'utilisation du véhicule électrique (2), d'ici quelques années, un stock de batteries en fin de vie sera constitué, et pour des raisons économiques et écologiques, devra être recyclé. Une batterie en fin de vie ne fournit plus l'énergie suffisante pour l'application visée. Les matériaux d'électrode subissent une dégradation avec les cycles successifs de charge/décharge, qui se manifeste notamment pour les batteries Li-ion par une perte de lithium sur l'électrode positive.

Différentes voies de recyclage existent actuellement (3), une voie potentiellement intéressante est celle du recyclage direct (4).

L'étude présentée s'inscrit dans ce contexte et est dédiée au recyclage direct des matériaux de cathodes type NMC, matériaux lamellaires de formule générale  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ . La dégradation se manifeste par une perte de lithium à la cathode avec un grossissement de la SEI (Solid Electrolyte Interphase) sur l'anode (5) et une solubilisation du manganèse dans l'électrolyte (6), provoquant des modifications irréversibles en composition chimique, structurales et morphologiques du NMC avec altération des propriétés électrochimiques.

La régénération d'un matériau de cathode consiste notamment à le relithier. Pour ce faire, différents axes sont actuellement explorés et l'étude portera sur une voie de relithiation de NMC via la solution aqueuse. Ce choix s'appuie sur les conditions de synthèse du NMC en milieu basique (7). La voie de relithiation étudiée comprend deux étapes, une en milieu basique riche en ions lithium suivi d'une calcination.

Le milieu aqueux choisi, en s'appuyant sur la littérature (8), est une solution d'hydroxyde de lithium concentrée à 4 mol/L. Les paramètres de calcination sont étudiés afin de déterminer la température permettant une régénération optimale.

De par la nature du procédé étudié, des travaux préliminaires sur des matériaux NMC commerciaux modèles ont permis d'étudier leur stabilité en milieu aqueux et en fonction de la température. Il ressort que les NMC modèles non dégradés i) présentent une certaine stabilité en solution à des pHs très basiques, ii) conservent leurs propriétés structurales, morphologiques et électrochimiques après calcination en dessous de 700°C. Au final, ces études permettent d'assurer que les conditions de pH et de température ne dégradent pas davantage le matériau à recycler.

La démarche de recyclage se doit de prendre en compte l'origine du matériau afin de proposer un procédé adapté. Nous présenterons des propositions permettant la régénération du NMC contenu dans l'électrode positive, ayant été au contact de liant, de carbone conducteur et

d'électrolyte notamment. L'approche sera comparée aux comportements de matériaux dégradés chimiquement.

Références :

- (1) (2) A. Chagnes, « Enjeux dans le recyclage des batteries lithium-ion », *Techniques de l'Ingenieur*, 10 juillet 2022.
- (3) I. LUCAS, A. GAJAN, « Le recyclage des batteries Li-ion », *CultureSciencesChimie* février 2021
- (4) T. OUANECHÉ et al, « Room temperature efficient regeneration of spent LiFePO<sub>4</sub> by direct chemical lithiation », *Journal of Power Sources* 579 (2023)
- (5) K. Park et al, « Direct Cathode Recycling of End-Of-Life Li-Ion Batteries Enabled by Redox Mediation », *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2021, 9, 8214–8221
- (6) M.Saulnier et al, « Manganese dissolution in lithium-ion positive electrode materials », *Solid State Ionics* Volume 294, 15 October 2016, Pages 1-5
- (7) J. MUGUMYA, M. RASCHE et al, « Synthesis and Theoretical Modeling of Suitable Co-precipitation Conditions for Producing NMC111 Cathode Material for Lithium-Ion Batteries », *Energy Fuels* 2022, 36, 19, 12261–12270
- (8) X.Yu, S.Yu et al, « Achieving low-temperature hydrothermal relithiation by redox mediation for direct recycling of spent lithium-ion battery cathodes », *Energy Storage Materials* 51 (2022) 54-62, 3, 7

## Nanocharacterization with lithium tracing for Li-ion batteries

Mariia Bofanova<sup>a,c</sup>, Katharina Märker<sup>b</sup>, Eric De Vito<sup>c</sup>, Willy Porcher<sup>d</sup>, Nicolas Dupré<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Nantes Université, CNRS, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, IMN

<sup>a</sup> F-44000 Nantes, France

<sup>b</sup> Université Grenoble Alpes, CEA, IRIG, MEM

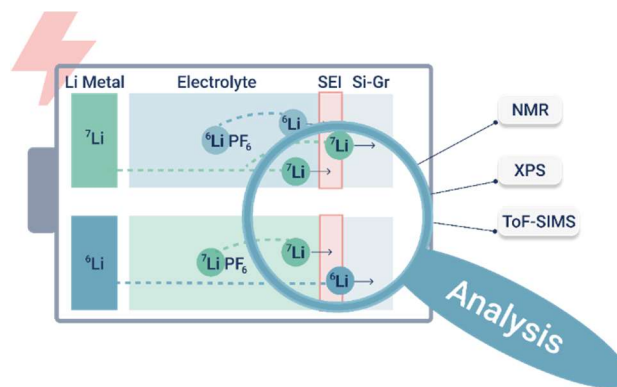
<sup>b</sup> 38000 Grenoble, France

<sup>c</sup> Université Grenoble Alpes, CEA, Liten, DTNM

<sup>c</sup> 38000 Grenoble, France

<sup>d</sup> Université Grenoble Alpes, CEA, Liten, DEHT

<sup>d</sup> 38000 Grenoble, France



In a rapidly evolving world, there is a growing need for clean and new sustainable energy storage systems. Currently, commercially available Li-ion batteries are the go-to option, but there is room for improvement in their design. One promising way for enhancing silicon-based battery performance is the use of silicon/graphite-composite anodes allowing the mitigation of the drastic volume variations that typically lead to the degradation of the electrode upon cycling. However, the lithiation/delithiation mechanisms, the behavior of stored lithium as well as the SEI (Solid Electrolyte Interphase) formation and evolution involved in this approach have not been extensively studied <sup>1</sup>.

To improve interface engineering and gain a deeper understanding of lithium dynamical properties, new characterization approaches are thus necessary. The Nanolit project aims at achieving this through innovative characterization methods based on <sup>6/7</sup>Li isotope labeling, combining *operando* or MAS <sup>6/7</sup>Li NMR spectroscopy with mass spectrometry techniques such as ToF-SIMS, FIB-SIMS, HIM-SIMS, and correlative microscopy.

In a first step, to trace the movement of lithium in the electrode and SEI it is essential to establish a method to quantify <sup>6</sup>Li and <sup>7</sup>Li isotopes. ssNMR represents an incredible analytical tool for investigating the entire electrode, due to its ability to probe the chemical environments of atomic nuclei. In Li NMR for Si-C/Gr electrodes it is possible to distinguish their lithiation phases as well as SEI. However, the intensity of <sup>7</sup>Li and <sup>6</sup>Li NMR spectra cannot be compared directly for quantification, thus it is mandatory to establish a correct normalization S-factor and use a calibration curve <sup>2</sup>.

Then, in a full or half cell the lithium metal electrode and/or the electrolyte have been enriched in <sup>6</sup>Li or <sup>7</sup>Li isotopes to investigate the electrode/electrolyte SEI and the bulk of active material, exploring their evolution upon the ageing/cycling. This methodology enables the tracking of

the lithium ions in the various components of the interphase and electrode. Such approach will shed light on Li mobility or trapping in the SEI and at the electrode scale during cycling.

In this presentation, we will first introduce the ssNMR-based Li isotope tracing methodology, before discussing our experimental results. Then, we will present two possible different paths for lithiation of Si and Gr in Si-C/Gr composite electrodes that were observed during the  $^{6/7}\text{Li}$  NMR experiments. Additionally, Li migration from Gr to Si is observed in the composite electrode, as already reported in several articles on Si-Gr composites. Using  $^{6}\text{Li}/^{7}\text{Li}$  labelling, normalization S-factor and the deconvolution of NMR spectra, we attempt to trace this complex migration quantitatively and qualitatively<sup>3-5</sup>.

#### Références :

- (1) Berhaut, C. L.; Dominguez, D. Z.; Tomasi, D.; Vincens, C.; Haon, C.; Reynier, Y.; Porcher, W.; Boudet, N.; Blanc, N.; Chahine, G. A.; Tardif, S.; Pouget, S.; Lyonnard, S. Prelithiation of Silicon/Graphite Composite Anodes: Benefits and Mechanisms for Long-Lasting Li-Ion Batteries. *Energy Storage Materials* 2020, 29, 190–197.
- (2) Berthault, M. Etude de la dynamique du lithium dans un système électrochimique Li-ion par traçage isotopique en combinant les spectrométries RMN et ToF-SIMS. phdthesis, Université Grenoble Alpes [2020-....], 2021.
- (3) Zhang, Y.; Wang, W.; Zhao, Y.; Zhang, X.; Guo, H.; Gao, H.; Xu, D.; Zhao, Y.; Li, G.; Liang, J.; Xin, S.; Guo, Y. Exacerbated High-Temperature Calendar Aging of  $\text{SiO}_x$ -Graphite Electrode Induced by Interparticle Lithium Crosstalk. *Adv Funct Materials* 2024, 34 (2), 2310309.
- (4) Berhaut, C. L.; Mirolo, M.; Dominguez, D. Z.; Martens, I.; Pouget, S.; Herlin-Boime, N.; Chandesris, M.; Tardif, S.; Drnec, J.; Lyonnard, S. Charge Dynamics Induced by Lithiation Heterogeneity in Silicon-Graphite Composite Anodes. *Advanced Energy Materials* 2023, 13 (44), 2301874.
- (5) Moon, J.; Lee, H. C.; Jung, H.; Wakita, S.; Cho, S.; Yoon, J.; Lee, J.; Ueda, A.; Choi, B.; Lee, S.; Ito, K.; Kubo, Y.; Lim, A. C.; Seo, J. G.; Yoo, J.; Lee, S.; Ham, Y.; Baek, W.; Ryu, Y.-G.; Han, I. T. Interplay between Electrochemical Reactions and Mechanical Responses in Silicon–Graphite Anodes and Its Impact on Degradation. *Nat Commun* 2021, 12 (1), 2714.

## Développement d'une nouvelle méthode électrochimique pour la récupération sélective du lithium appliquée au recyclage des batteries lithium ion

Corentin Bourdiol <sup>a</sup>, Emmanuel Billy <sup>a</sup>, Adrien Boulineau <sup>a</sup>, Charly Lemoine <sup>a</sup>, Sylvain Franger <sup>b</sup>

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

<sup>b</sup> ICMMO, UMR CNRS 8182, Université Paris-Saclay, Orsay, 91405, France

L'explosion du marché des véhicules électriques (VE) conduit à l'augmentation de la production des batteries Li-ion. Certains des matériaux utilisés dans ces batteries sont considérés comme critiques, comme le nickel, le cobalt ou désormais le lithium. La question de leur approvisionnement soulève donc des enjeux environnementaux, économiques et géopolitiques. Depuis 2006, des directives européennes ont été mises en place pour prévoir le recyclage des batteries des VE et la récupération des matériaux critiques. La dernière directive de 2023 impose désormais 80% de récupération du lithium dès 2031 (1).

L'objectif est d'utiliser une nouvelle méthode, le Pompage Ionique Electrochimique du Lithium (ELIP), pour extraire sélectivement le lithium depuis les solutions aqueuses issues du recyclage des batteries. Ce procédé se base sur l'utilisation d'électrodes réalisées avec un matériau d'insertion du lithium développé dans le cadre des batteries Li-ion, tel que le LFP. Le principe de l'ELIP se résume à l'insertion d'ions lithium depuis la solution à traiter dans l'électrode de LFP, puis à la désinsertion de ces ions dans une solution de récupération propre. Ce cycle est répété plusieurs fois jusqu'à obtenir une concentration en lithium suffisamment faible dans la solution issue du recyclage des batteries (*Figure 1*).

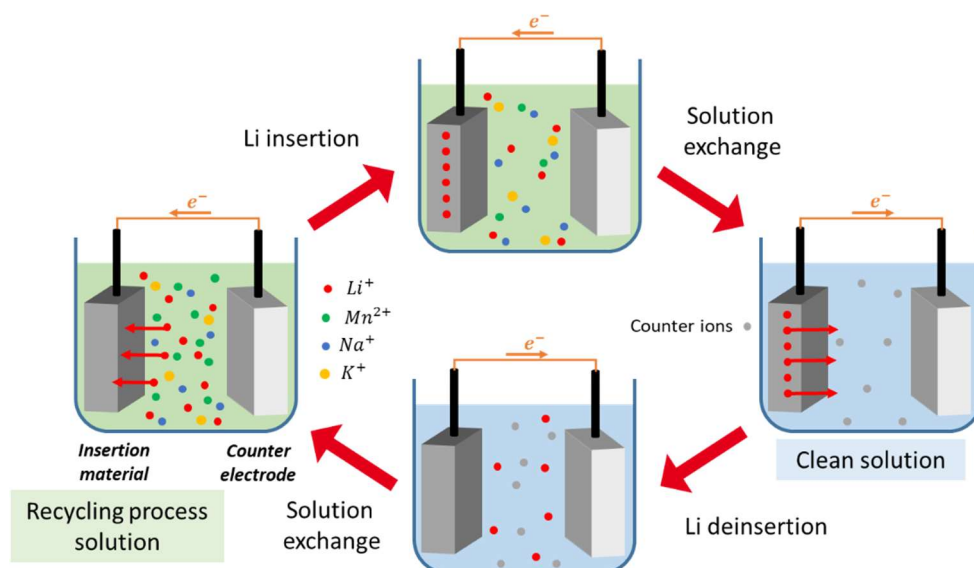


Figure 1 : Schéma de principe du procédé ELIP

Pour être adaptées au procédé ELIP, les électrodes doivent être performantes en milieu aqueux (bonnes capacités d'insertion et stables lors du cyclage), et doivent être sélectives vis-à-vis du lithium.

Afin de caractériser électrochimiquement les électrodes, et notamment de réaliser des études de cyclage couteuses en temps, un protocole de réalisation de pile bouton en milieu aqueux a été mis en place. L'électrode positive usuelle (Li métal) est notamment remplacée par une électrode à base de LFP délithié.

Les électrodes développées dans le cadre de cette étude présentent des propriétés électrochimiques satisfaisantes et adéquates pour une utilisation en ELIP. Dans un électrolyte aqueux  $LiNO_3$  0.5M, les capacités initiales sont de l'ordre de 160mAh/g à C/2, et sont conservées à plus de 95% après 100 cycles à 1C.

Les objectifs sont désormais de déterminer l'impact du solvant sur le mécanisme d'insertion du lithium, d'évaluer la durabilité des matériaux et de comprendre les mécanismes de dégradation.

(1) E. Union et al., "REGULATION OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL concerning batteries and waste batteries, amending Directive 2008/98/EC and Regulation (EU) 2019/1020 and repealing Directive 2006/66/EC," vol. 2023, no. June, Annexe 12, 2023.



## Electrochemical performance and structural evolution of $\text{Li}_3\text{Nb}_2\text{O}_5$ , a promising high-rate anode for Li-ion batteries

Saioul Ngoun<sup>1</sup>, Sandrine Schlutig<sup>2</sup>, Sandrine Lyonnard<sup>1</sup>, Quentin Jacquet<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Univ. Grenoble Alpes, CEA, CNRS, Grenoble INP, IRIG, SyMMES, 38000 Grenoble,

<sup>2</sup>Univ. Grenoble Alpes, CEA, IRIG, MEM, 38000 Grenoble

T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> is a crystalline metal oxide that has been reported to be a promising high-rate negative electrode material for Li-ion battery owing to its good volumetric capacity, fast intercalation and diffusion of Li and relatively high lithiation voltage of 1.7 V vs. Li<sup>+</sup>/Li compared to graphite preventing dendrite formation [1]. Recent reports on amorphous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> showed that volumetric energy density can be improve by lowering the cut-off voltage from 1.2 V to 0.5 V (more Li can be reversibly (de)intercalated) without detrimental effects on power performance (intercalation kinetic) and cycle life [2]. Little work has been done regarding the lithiation mechanism of T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> between 1.2 and 0.5 V, indeed only a very recent work showed the formation of new tetragonal phase, namely Li<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, formed around 1 V [3]. However, Li deintercalation from Li<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> has not been studied and hence the gain in electrochemical performances obtained by lowering the cut-off voltage remains unclear. In this work, we investigate the electrochemical performance and structural phase evolution of T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> during galvanostatic lithiation/delithiation using 0.5 V cut-off voltage.

Synthesized T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> is lithiated electrochemically in a coin cell using a typical Li-ion battery configuration. Galvanostatic profile for a cell cycled between 0.5 – 3 V is shown in Figure 1(a). The 1<sup>st</sup> lithiation cycle (black) shows a strong lithiation/delithiation voltage hysteresis indicative of different reaction mechanisms. Moreover, up to 3 lithium ions could apparently be inserted in T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> but only 2 are removed. The next cycles appear fairly similar to each other without pronounced hysteresis and with a capacity corresponding to approx. 1.5 Li per Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. To investigate in more details the first cycle coulombic efficiency and hysteresis, several coin cells were cycled at the same C-rate of C/20 but to different cut-off voltage. In Figure 1(b), before the plateau (at 1 V cut-off voltage), voltage hysteresis is relatively small. However, during bi-phasic reaction which is signified by voltage plateau, the hysteresis and irreversibility gets significantly larger as the reaction progresses at constant voltage ( $\approx 1.05$  V). The first cycle the coulombic efficiency drastically decreases from around 90% to 70% at the cut-off voltage of 1 V and 0.3 V respectively.

In order to elucidate the structural evolution with time during galvanostatic cycling, *operando* XRD of T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in half-cell configuration is performed at C/35 during initial cycle. In Figure 1(c), during lithium ions intercalation, continuous shifts of Bragg reflection peaks is observed with two structural phase transitions at  $x \approx 1$  and  $x \approx 2$  in Li<sub>x</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in qualitative agreement with previous reports [3]. Remarkably, there is a significant loss in peak intensity at the end of lithiation suggesting amorphization may occur. During delithiation, it is obvious that the peak intensity is not restored (Figure 1(d)), suggesting irreversible structural changes during the first cycle. This shows that the 1 V plateau is associated with irreversible partial diffracted intensity loss together with the formation of an electrochemical active tetragonal phase.

Observed diffracted intensity loss can be due to i) the formation of an amorphous phase which might be electrochemical active as shown by Barnes *et al.* or ii) a conversion reaction which results in Nb metal cluster embedded in lithium oxides matrix. To investigate this hypothesis,

*ex-situ* SAXS was performed on four different electrodes at different states of lithiation during the 1<sup>st</sup> cycle. SAXS intensity profile shows slight change of slope and an increase of intensity in the high Q-range of the pattern suggesting morphological changes at the nanoscale. This findings give an insight to the irreversibility of the process at low cut-off voltage. The plateau is associated with two structural processes: partially reversible *t*-phase transformation and an irreversible loss of crystallinity which could be related to conversion reaction. Hence, lowering cut-off voltage does not lead to an increase in energy density due to this irreversible amorphization.

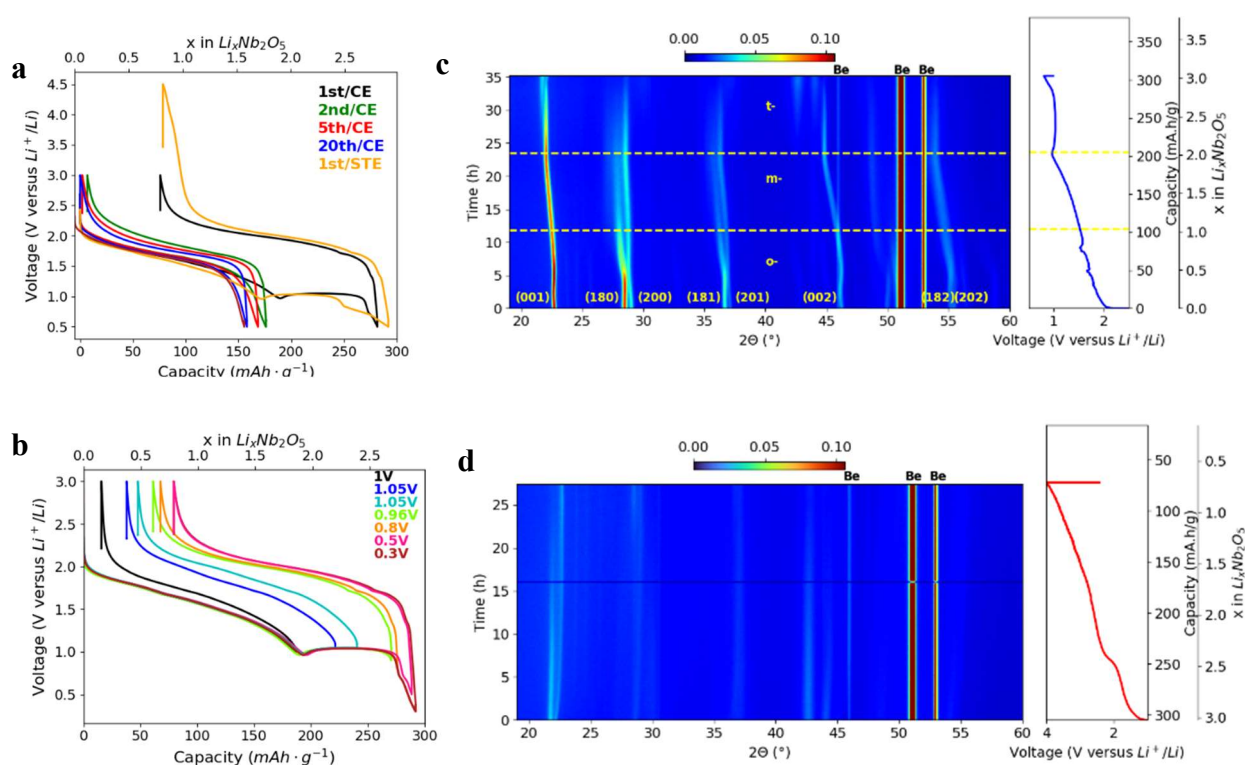


Figure 1. (a). Voltage profile for the first 20 cycles of coated electrode (CE) at C/24 and the first cycle of self-standing electrode (STE) at C/20 of T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. (b). Voltage profile of T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrode at different discharge cut-off voltage at C/20. (c). Operando XRD diffraction pattern visualization during lithiation; discharge until 0.8 V vs. Li<sup>+</sup>/Li at C/35. Be represent the peaks of Be window of electrochemical cell with an intense peak at 2θ ≈ 51°. Horizontal yellow dashed lines indicates the boundary of structural phase transition. (d). Delithiation operando XRD pattern; charge until 4 V vs. Li<sup>+</sup>/Li at C/35.

## References

- (1) Kent J. Griffith *et al.* High rate intercalation without nanostructuring in metastable in Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bronze phases. *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138, 28, 8888–8899
- (2) Barnes, P. *et al.* Electrochemically Induced Amorphous-to-Rock-Salt Phase Transformation in Niobium Oxide Electrode for Li-Ion Batteries. *Nat. Mater.* **2022**, 21 (7), 795–803.
- (3) Han, H. *et al.* Li iontronics in Single-Crystalline T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Thin Films with Vertical Ionic Transport Channels. *Nat. Mater.* **2023**, 1–8.

## Passivation d'électrodes composites poreuses '5 V' par dépôt par couche atomique

Matthias Audren-Paul<sup>1,2</sup>, Maxime Legallais<sup>1</sup>, Yann Tison<sup>2</sup>, Gunay Yildirim<sup>1</sup>, Frédéric Le Cras<sup>1,3,5</sup>, Hervé Martinez<sup>2,4</sup>

<sup>1</sup> Univ. Grenoble Alpes CEA, CTREG, DNAQ, 28 Avenue Gustave Eiffel, 33600 Pessac, France

<sup>2</sup> Université de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, CNRS, IPREM, Pau, 64000, France

<sup>3</sup> Univ. Grenoble Alpes, CEA, LITEN, DEHT, 38054 Grenoble, France

<sup>4</sup>Ecole Centrale Casablanca, Centre de Recherche Systèmes Complexes et Interactions, Bouskoura Ville verte, Maroc

<sup>5</sup> Univ. Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, ICMCB, UMR, 5026, Pessac, F-33600, France

L'augmentation des densités d'énergie et de puissance des batteries lithium-ion est une priorité pour améliorer l'autonomie et diminuer la durée de charge des véhicules électriques. Par ailleurs, il est primordial de réduire l'impact écologique et le coût de fabrication des batteries. Remplacer les conventionnels oxydes lamellaires par la spinelle  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (LNMO) comme matériau actif d'électrode positive serait une avancée significative pour pallier ces problèmes. En effet, d'une part, l'absence de cobalt et la faible teneur en nickel réduiraient la toxicité et les coûts de production des électrodes positives. D'autre part, ce matériau possède une structure cristalline tridimensionnelle favorable à l'insertion/désinsertion rapide des ions lithium, ce qui permet d'atteindre des forts régimes de charge et décharge. Cependant, son potentiel de fonctionnement à  $\sim 5$  V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  (1) se situe en dehors de la fenêtre de stabilité des solvants des électrolytes liquides, conduisant à des réactions non contrôlées à l'interface LNMO/électrolyte et une détérioration rapide des performances des cellules lithium-ion.

Ce travail a pour but de développer une couche de passivation par un procédé de dépôt par couche atomique ou Atomic Layer Deposition (ALD), couvrant la totalité de la surface active de l'électrode composite, pour prévenir l'oxydation de l'électrolyte liquide standard. Cette technique de dépôt par voie gazeuse tire parti de réactions de surface auto-limitantes et permet de déposer des couches nanométriques et conformes (2) dans les pores des électrodes composites.

Afin de prendre en compte les contraintes inhérentes au procédé ALD, le liant polymère PVdF ( $T_m \sim 170^\circ\text{C}$ ) (3) communément utilisé dans l'électrode composite est remplacé par un polyimide (PI) qui a une excellente stabilité thermique ( $T_g=315^\circ\text{C}$ ). La stabilité sous vide et en température ( $300^\circ\text{C}$  dans la chambre ALD) des électrodes composites à base de polyimide est donc rigoureusement étudiée par spectroscopie d'émission de photoélectrons (XPS) et par analyses électrochimiques. Nous montrons, malgré la réduction partielle du  $\text{Mn}^{4+}$  en surface (cf. figure 1.a), que le comportement électrochimique des électrodes recuites est inchangé par rapport à celui des électrodes composites à base de PVdF (cf. figure 1.b). Nous mettons également en évidence, lors du suivi de l'OCV après une charge à 5V, que la cinétique d'autodécharge est comparable quel que soit le type d'électrodes utilisé (figure 1.c). Enfin, les capacités obtenues en cours de cyclage à C/5 pour les électrodes recuites sont comparables aux références (cf. figure 1.d). Cela confirme que la structure cristalline du LNMO et la structure

poruse de l'électrode composite ont été préservées, même après recuit. Ce résultat est essentiel pour pouvoir poursuivre sur la passivation des électrodes par ALD.

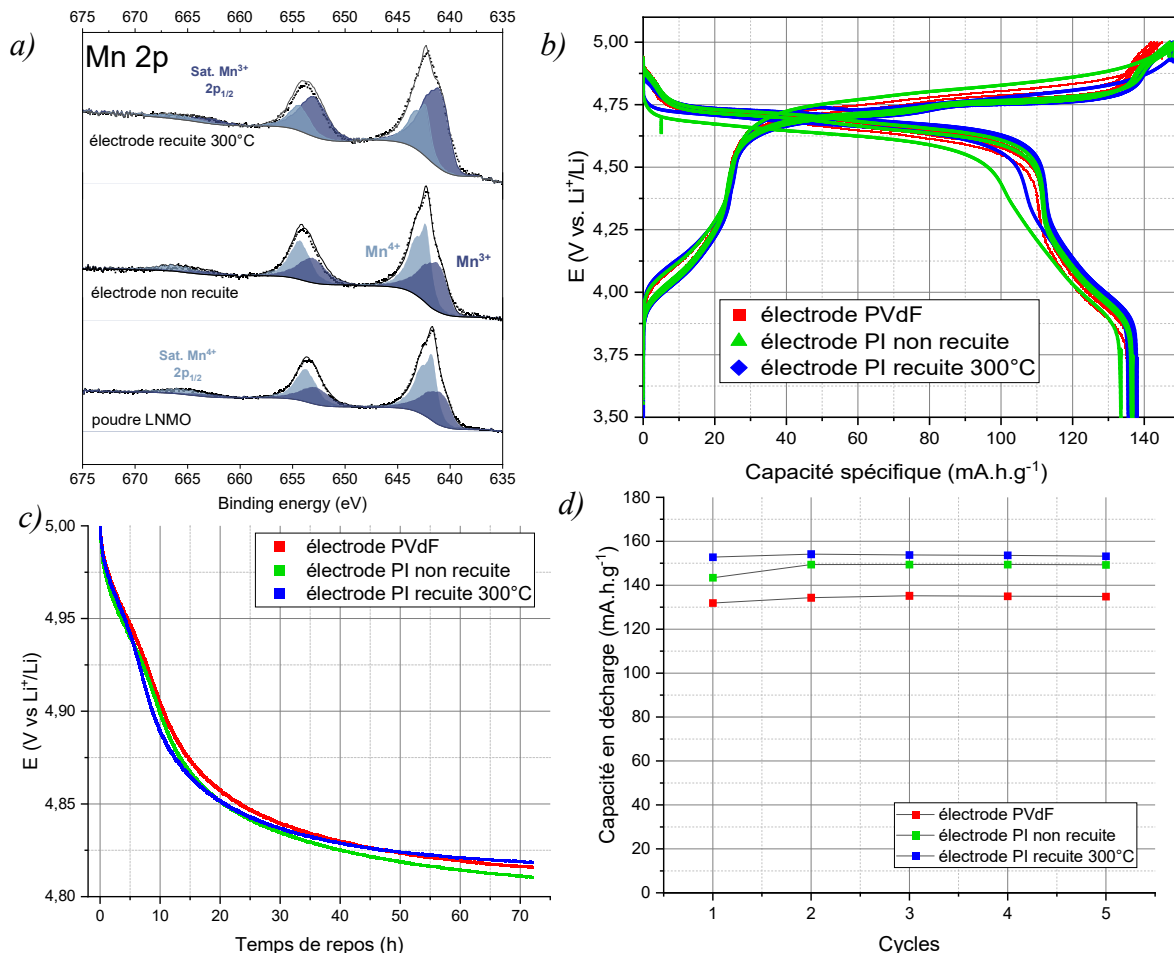


Figure 1 : a) Analyses XPS de l'orbitale Mn 2p de la poudre de LNMO et d'électrodes composites à base de polyimide non recuite et recuite à 300 °C b) Premiers cycles à C/10 ( $C=133 \text{ mAh.g}^{-1}$ ) en demi-pile des électrodes composites à base de PVdF, PI recuit et non recuit (formulation 80/10/10) c) Suivi de la tension en circuit ouvert après une charge à 5 V d) Suivi de la capacité en décharge en cyclage à C/10.

Concernant le matériau de passivation, LiF a été choisi pour sa stabilité à haut potentiel (4). Après l'optimisation du procédé ALD, l'influence de cette couche de passivation sur l'autodécharge et la tenue en cyclage sera également présentée.

Références :

- (1) Pieczonka, N.P.W. et al., The Journal of Physical Chemistry C, 117(31). (2013) 'Understanding Transition-Metal Dissolution Behavior in LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> High-Voltage Spinel for Lithium Ion Batteries'.
- (2) Detavernier, C. et al., Chemical Society Reviews, 40(11) (2011) 'Tailoring nanoporous materials by atomic layer deposition'.
- (3) Pham, H.Q. et al., Electrochimica Acta, 317 (2019) 'Non-flammable LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> cathode via functional binder; stabilizing high-voltage interface and performance for safer and high-energy lithium rechargeable batteries'.
- (4) Zhu, Y. et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, 7 (42) (2015) 'Origin of Outstanding Stability in the Lithium Solid Electrolyte Materials: Insights from Thermodynamic Analyses Based on First-Principles Calculations'.

## Développement de nouveaux dérivés quinoniques pour la valorisation des accumulateurs Li-ion organiques

Yannis ZEKHENINE<sup>a</sup>, Lionel DUBOIS<sup>b</sup>, Thibaut GUTEL<sup>a</sup>, Vincent MAUREL<sup>b</sup>

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

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

Les matériaux d'électrodes positives utilisés aujourd'hui dans une cellule Li-ion sont des composés inorganiques à base de métaux de transition (cobalt, nickel). Malgré leurs performances, ce sont des matériaux dont les matières premières sont inégalement réparties sur la planète.<sup>1</sup> Les procédés d'extraction et de synthèse de ces matériaux font appel à des ressources énergétiques conséquentes. Une fois constitué, l'accumulateur ne peut pas se recycler facilement, et il devient alors une charge écologique et environnementale.<sup>2</sup>

Les matériaux d'électrodes organiques « de type N » sont basés sur des éléments naturellement abondants (carbone, oxygène, azote, hydrogène). Il est possible d'accéder à une vaste variété de motifs rédox pouvant être synthétisés selon les principes de la chimie verte à partir de matériaux biosourcés. Ce sont des matériaux recyclables et qui peuvent être revalorisés à l'issue de leurs utilisations. Leurs premiers emplois sont contemporains à celui des oxydes métalliques mais certaines propriétés font obstacle à leurs valorisations (solubilité dans les électrolytes et faible conductivité électronique).<sup>3</sup>

Certains de ces matériaux sont aujourd'hui identifiés comme matériaux exploitables pour l'électrode positive, avec des capacités théoriques élevées (~500mAh/g), et des potentiels de travail avoisinant les 4V vs Li<sup>+</sup>/Li.<sup>5</sup> Le CEA et l'IMN ont récemment travaillé sur la valorisation du composé lithié et stable à l'air : magnésium (2,5-dilithium-oxy)-téréphtalate (MgLi<sub>2</sub>-*p*-DHT) (Fig. 1.), capable de s'oxyder réversiblement au-dessus de 3V vs Li<sup>+</sup>/Li et d'offrir des capacités spécifiques au-delà de 100 mAh/g.

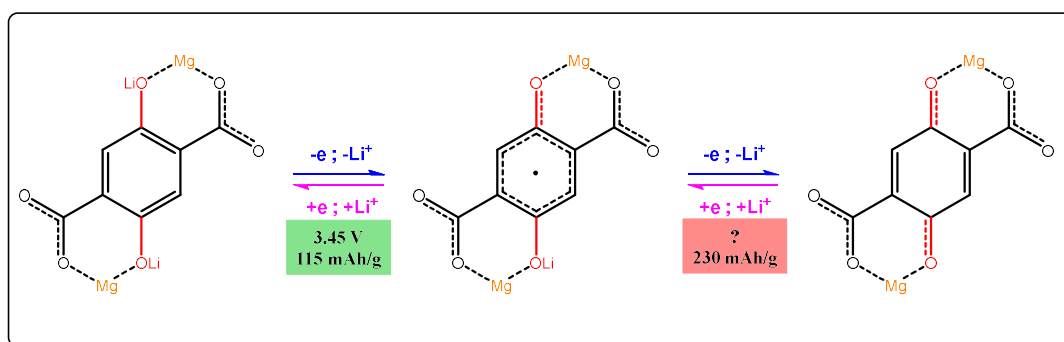


Fig. 1 : Mécanisme redox du composé MgLi<sub>2</sub>*p*DHT

Des premières cellules prismatiques à base de ce matériau ont permis d'atteindre une densité d'énergie de 60Wh/kg. Néanmoins, ce matériau n'exploite que la moitié de sa capacité spécifique théorique de 230mAh/g. Afin de comprendre cette limitation et d'améliorer les performances de cette classe de molécules, le CEA de Grenoble propose d'examiner l'activité électrochimique d'autres dérivés quinoniques, notamment d'isomères du MgLi<sub>2</sub>-*p*-DHT. Il est envisagé une étude en spectroscopie RPE des mécanismes radicalaires et des espèces intermédiaires produites *in situ*.

(1) J.Han, Q.Chen, X.Yang, T.Long, J.Xing, L.Qiong, H.Zhao, M.Shi & Z.Pan *Geology In China* 50 (2023) 743

(2) P Poizot, F. Dolhem *Energy & Environmental Science* 4 (2011) 2003-2019

(3) Y.Liang, Z.Tao & J.Chen *Advanced Energy Materials* 2 (2012) 742-769

(4) X.Guo, P.Apostol, X.Zhou, J.Wang, X.Lin, D.Rambadu, M.Du, S.Er, A.Vlad *Energy Environ. Sci.* 17 (2024) 173-182



## Implementation of polycarbonate-based electrolyte in a rechargeable Li-organic battery

Aswadh Shyma Sajeevan,<sup>a,d</sup> Lou Bernard,<sup>a,b</sup> Daniel Brandell,<sup>c</sup> Pierre Tran-Van,<sup>b</sup> Stéven Renault,<sup>a</sup> Philippe Poizot<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Nantes Université, CNRS, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, IMN

<sup>a</sup> 2 chemin de la Houssinière, F-44000 Nantes, France

<sup>b</sup> Technocentre Renault

<sup>b</sup> 1 Avenue du Golf, 78280 Guyancourt, France

<sup>c</sup> Department of Chemistry–Ångström Laboratory, Uppsala University

<sup>c</sup> SE-751 21 Uppsala, Sweden

<sup>d</sup> ALISTORE-European Research Institute

Traditional carbonate-based liquid electrolytes pose safety hazards due to flammability and leakage, underscoring the need for alternative solutions.<sup>[1]</sup> Solid-state batteries (SSBs) have gained increasing attention in recent years for their potential to overcome the limitations of conventional liquid-electrolyte batteries while allowing for compatibility with lithium metal electrodes and improving energy density.<sup>[2]</sup> Even though, ceramic solid-state electrolytes continue to face several challenges, including lower power density, higher ionic resistance, environmental concerns, higher manufacturing cost, and recyclability. One promising option is solid polymer electrolytes, consisting of a polymer matrix and a lithium salt. Solid polymer electrolytes can be fabricated in various geometries, making them more versatile than traditional solid-state electrolytes. Additionally, they exhibit reduced reactivity with lithium metal, facilitating compatibility with lithium negative electrodes. Ultimately, solid polymer electrolytes offer a promising path forward for achieving improved cost-effectiveness and recyclability.

In parallel, the electrodes of current commercial LIBs are mainly synthesized using limited natural resources like cobalt and nickel. Extraction procedures of these materials contributes to ecological degradation and are not a sustainable solution.<sup>[3]</sup> Organic electrode materials (OEMs) are potential alternatives that can resolve these problems. Unlike conventional transition metal oxide-based electrode materials, OEMs can be derived from biomass resources or other inexpensive organic compounds through relatively simple and less harmful processes, which makes them relatively cheaper.<sup>[4]</sup>

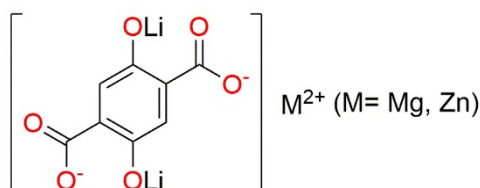


Figure 1. Chemical structure of  $M(\text{Li}_2)\text{-}p\text{-DHT}$

In this work, we are integrating high voltage OEMs with solid polymer electrolyte technology. Previously, our group has reported Magnesium(2,5-dilithium-oxy)-terephthalate ( $\text{Mg}(\text{Li}_2)\text{-}p\text{-DHT}$ ) which shows an average redox potential of  $\sim 3.45$  V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  with a remarkable cycling stability with a specific capacity  $\sim 100$  mAh  $\text{g}^{-1}$  in a LP30 liquid electrolyte ( $\text{LiPF}_6$  1 M in EC: DMC 1:1 vol./vol.).<sup>[5]</sup> Moreover, we have synthesized the never reported to date Zinc(2,5-dilithium-oxy)-terephthalate ( $\text{Zn}(\text{Li}_2)\text{-}p\text{-DHT}$ ), demonstrating a similar redox potential of 3.45 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  and displaying a notable stability during cycling, with a specific capacity of  $\sim 85$  mAh  $\text{g}^{-1}$  in LP30 liquid electrolyte. The present study aims to evaluate both materials in solid polymer electrolyte.

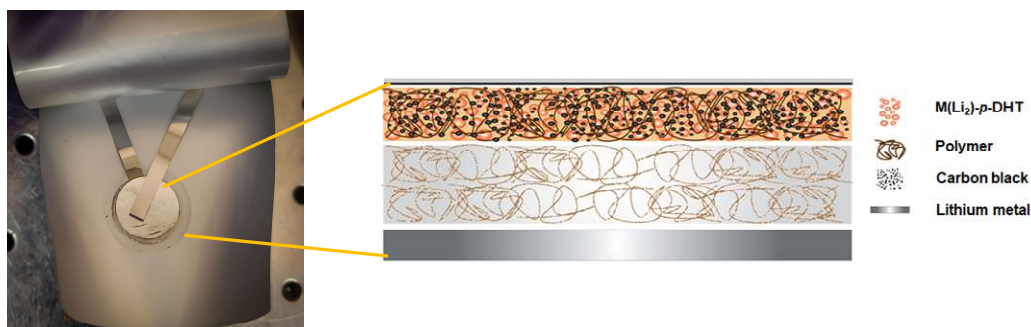


Figure 2. Photo of the pouch cell components, stacked electrodes with the solid polymer electrolyte (SPE) and a schematic diagram showing the  $\text{Li} \mid \text{SPE} \mid \text{M}(\text{Li}_2)\text{-p-DHT}$  cell configuration

We chose 80 :20 Poly( $\epsilon$ -caprolactone-co-trimethylene carbonate) (PCL-PTMC) random copolymer with 28% LiTFSI as our solid polymer electrolyte due to its completely amorphous structure and satisfying ionic conductivity. The  $\text{M}(\text{Li}_2)\text{-p-DHT}$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}$ ) electrode, solid polymer electrolyte and lithium metal negative electrodes were stacked and sealed in pouch as in the figure 2. We found that 60 °C is the optimal operational temperature for this particular system. At this temperature, characteristics of charge discharge curve of  $\text{M}(\text{Li}_2)\text{-p-DHT}$  electrodes with SPE mirrors with those observed with the LP30 liquid electrolyte.  $\text{Mg}(\text{Li}_2)\text{-p-DHT}$  exhibited excellent coulombic efficiency and capacity retention over 50 cycles, with same redox potential initial specific capacity as in liquid electrolyte. Conversely,  $\text{Zn}(\text{Li}_2)\text{-p-DHT}$  experienced more pronounced capacity loss across 50 cycles, necessitating further comprehensive studies to identify and address the root cause of this degradation. The results of this work promise to offer a potential alternative to conventional Li-ion batteries, with a safer and more sustainable electrochemical energy storage solution.

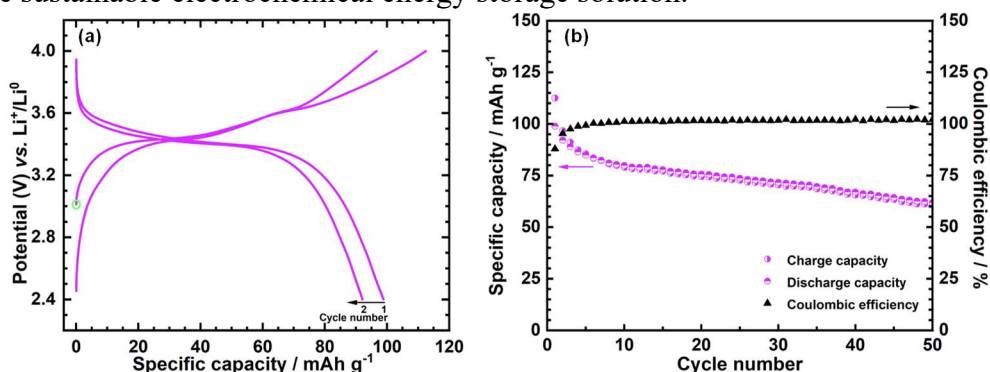


Figure 3. Electrochemical charge/discharge performance of  $\text{Mg}(\text{Li}_2)\text{-p-DHT}$  electrode materials vs.  $\text{Li}$ , galvanostatically cycled in PCL-PTMC:LiTFSI SPE at a rate of  $1 \text{ Li}^+ / 10 \text{ h}$ ; at an operating temperature of 60 °C (a) Potential vs. specific capacity curve (cycle no. 1, 2) and (b) corresponding capacity retention curve of  $\text{Mg}(\text{Li}_2)\text{-p-DHT}$ .

#### References :

- (1) Woolley, Henry M., *et al.*, Journal of Materials Chemistry A 11, no. 3 (2023): 1083-1097.
- (2) Boaretto, Nicola, *et al.*, Journal of Power Sources 502 (2021): 229919.
- (3) Costa, Carlos M., *et al.*, Energy Storage Materials 37 (2021): 433-465.
- (4) Poizot, Philippe, *et al.*, Chemical Reviews 120.14 (2020): 6490-6557.
- (5) Jouhara, Alia, *et al.*, Nature Communications 9.1 (2018): 4401.



## Exploring the insertion properties of a new cathode material for M-ion battery (M = Li, Na, K): the high-pressure $\beta$ - $V_2O_5$ polymorph

Haowen Sun<sup>1</sup>, Ankush Bhatia<sup>1</sup>, Maria Elena Arroyo y de Dompablo<sup>2</sup>,  
Jean-Pierre Pereira-Ramos<sup>1</sup>, Rita Baddour-Hadjean<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut de Chimie et des Matériaux Paris Est (ICMPE), UMR 7182 CNRS-Université Paris Est Créteil, 2 rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France

<sup>2</sup>Departamento de Química Inorgánica, Universidad Complutense de Madrid, Madrid 28040, Spain

In this brand-new research, the electrochemical properties of  $\beta$ - $V_2O_5$  in Li/Na/K organic electrolyte is explored for the first time. The good reversibility and satisfying specific capacity have proven  $\beta$ - $V_2O_5$  to be an interesting candidate as positive electrode material in organic electrolyte. For the Li insertion process, an estimation of the chemical Li diffusion coefficient has been allowed by a preliminary study using EIS (Electrochemical Impedance Spectrometry) technique. A comparison as well as discussion between  $\beta$ - $V_2O_5$  and  $\alpha$ - $V_2O_5$  based on their electrochemical behavior in Li/Na/K-ion battery system has been deliberated. For the first time, a group of chronopotentiometric cycling curves about three types of ion-insertion (Li/Na/K) for  $\beta$ - $V_2O_5$  electrode vs. Li/Li<sup>+</sup> has been revealed. Surprisingly, the corresponding Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup> insertion reactions mainly occur at very close working potential, near 3.5V involving a specific capacity of  $\approx$  140 mAh/g. These results outline the remarkable and promising properties of the  $\beta$ - $V_2O_5$  polymorph as positive electrode material in M-ion batteries.

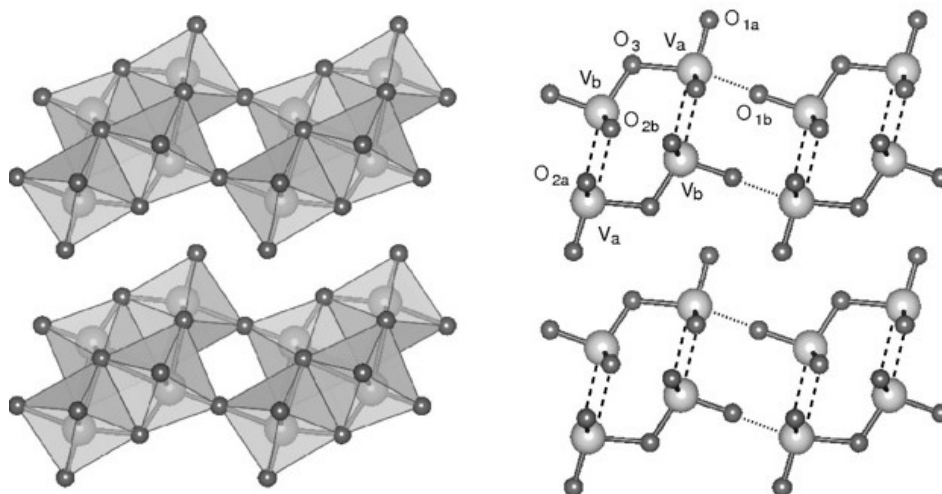


Figure 1. Structure of  $\beta$ - $V_2O_5$

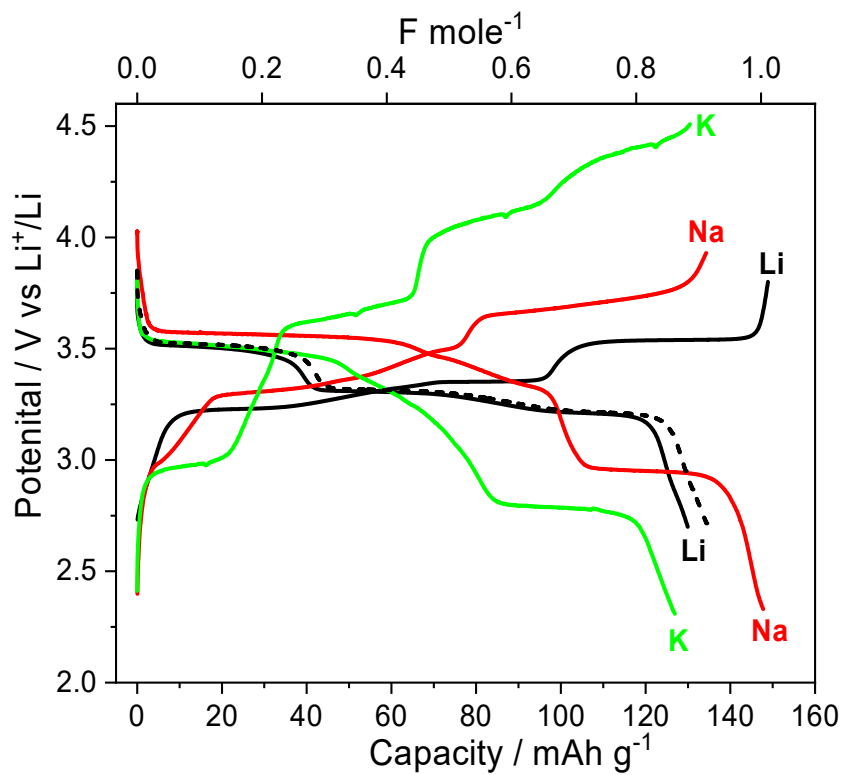


Figure 2. Chronopotentiometric discharge-charge curves of  $\beta$ - $V_2O_5$  electrode at room temperature in lithiated, sodiated and potassiated organic electrolytes (Li: black solid line is at  $C/50$  rate and black dash line at  $C/100$ ).

## Batteries à circulation au sodium à base de médiateurs : Etude et intégration de matériaux d'insertion

Evan FEVRIER<sup>a,b,c,d</sup>, Cédric SAMUEL<sup>c,d</sup>, Dominique LARCHER<sup>a,b,c</sup>, Emmanuel BAUDRIN<sup>a,b,c</sup>

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

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

<sup>c</sup> GDR Redox-Flow CNRS 2070.

<sup>d</sup> IMT Nord Europe, Institut Mines-Télécom, Univ. Lille, Centre for Materials and Processes, 764 Boulevard Lahure 59500 DOUAI

Le développement des moyens de production d'électricité intermittents à partir d'énergie renouvelable (éolien, solaire...) nécessite des systèmes de stockage d'énergie stationnaire à grande échelle. Les technologies de stockage actuelles telles que les batteries (notamment Li-ion) bien que très performantes posent entre autres certains problèmes (environnementaux et de sécurité) notamment au niveau de la criticité de certains éléments nécessaires pour leur fabrication.

Pour ces applications la technologie des batteries à circulation est bien adaptée. L'énergie y est stockée grâce aux couples électroactifs présents en solution et stockés dans deux réservoirs (électrolyte positif, le posolyte et l'électrolyte négatif, le négolyte). Ces électrolytes sont mis en circulation au sein d'un stack formé de multiples cellules comportant membranes, feutres de carbone et collecteurs de courant. Cette technologie permet un découplage entre l'énergie stockée (dépendant de la taille des réservoirs d'électrolyte) et la puissance (dépendant de la taille et du nombre de cellules). Cependant les plus matures de ces batteries à circulation restent chères et limitées en termes de densité énergétique et nécessitent l'utilisation de matériaux critiques comme le vanadium. Dans le cas des batteries à circulation à base de médiateurs, des matériaux électro-actifs solides (boosters) dont la densité énergétique est largement supérieure à celle des médiateurs en solution, sont ajoutés et immobilisés dans les réservoirs (Figure 1).

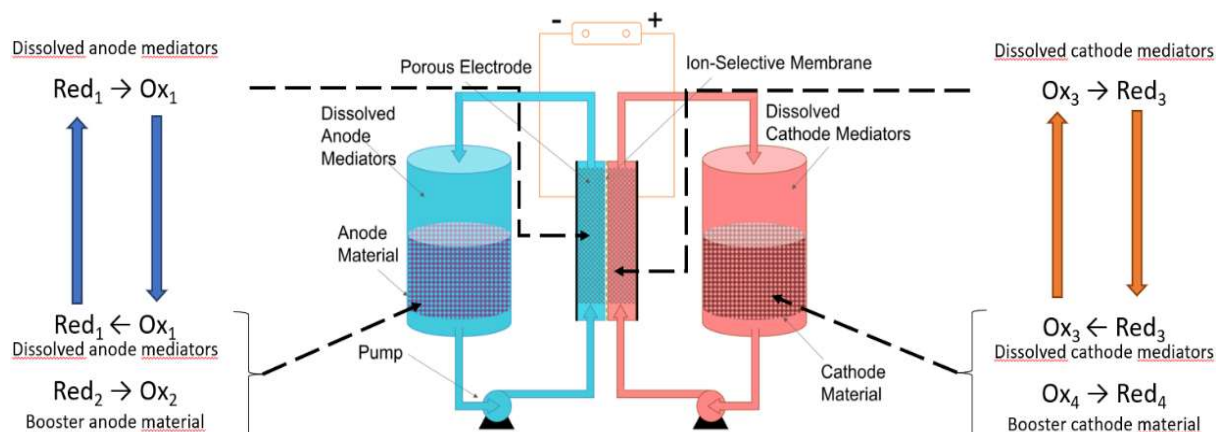


Figure 1 : Principe de fonctionnement d'une batterie à circulation à base de médiateurs (cas de la décharge)

Cette configuration permet une augmentation importante de la densité énergétique des batteries à circulation mais nécessite un accord en potentiel entre les matériaux d'insertion et les médiateurs (1).

Ce travail porte sur la réalisation de batteries au sodium à circulation à base de médiateurs, utilisant des électrolytes aqueux neutres en pH limitant ainsi l'impact sur l'homme et l'environnement. Notre contribution vise à synthétiser les matériaux d'insertion et les intégrer dans la batterie. Ces matériaux sont immobilisés dans les réservoirs sous forme de granules composites extrudés poreux. Pour produire de tels granules un mélange constitué d'un liant (PVDF), d'un polymère hydrosoluble (PEO) et du matériau électro-actif (matériau d'insertion) est extrudé à 200°C. L'extraction du PEO en voie aqueuse permet la formation d'une structure poreuse. Dans une première étape, nous avons choisi d'examiner l'utilisation de  $\text{NaTi}(\text{PO}_4)_3$  (NTP) pour le négolyte et un analogue de bleu de prusse Cu-Fe ( $\text{Na}_x\text{CuFe}(\text{CN})_6$ ; PBA) pour le posolyte. Le NTP et le PBA sont des matériaux connus comme matériaux d'électrodes dans les batteries Na-Ion, le PBA ayant déjà été rapporté comme booster d'une batterie à circulation (2)

Dans un premier temps nous présenterons les résultats obtenus pour la synthèse des matériaux d'insertion, puis leur incorporation dans une matrice polymérique permettant de former des granules poreux. Pour la synthèse du NTP par voie sol-gel, nous décrirons l'impact de la température et du temps de chauffe en fin de synthèse sur la pureté et la granulométrie de la phase obtenue, point important à contrôler pour les propriétés électrochimiques et la formation des granules par extrusion. De plus, l'ajout d'un coating de carbone permet une meilleure localisation de cette phase dans le PVDF. Pour l'étude des PBA, deux protocoles de synthèses ont été utilisés afin d'obtenir les formes oxydées et réduites du composé. En plus du changement de composition, la synthèse sous forme oxydée produit un matériau avec une granulométrie plus fine, des agglomérats de plus petite taille mais néanmoins une stabilité thermique insuffisante pour l'extrusion (dégradation des groupes cyanure avant 200°C). Bien que la forme réduite montre une meilleure stabilité thermique (dégradation vers 250°C), l'étude post-extrusion montre une évolution du PBA lors de l'extrusion. Des modifications du procédé sont donc à envisager pour l'extrusion de ce type de phase.

#### Références

- (1) M. Zhou, Q. Huang, T.N. Truong, J. Ghilane, Y.G. Zhu, C. Jia, R. Yan, H. Randriamahazaka, Q. Wang, Chem, 3(6) (2017) 1036-1049.
- (2) E. Zanzola, S. Gentil, G. Gschwend, D. Reynard, E. Smirnov, C.R. Dennison, H.H. Girault, P. Peljo, Electrochimica Acta, 321 (2019) 134704

## Electrochemical Al<sup>3+</sup> intercalation into molecular materials

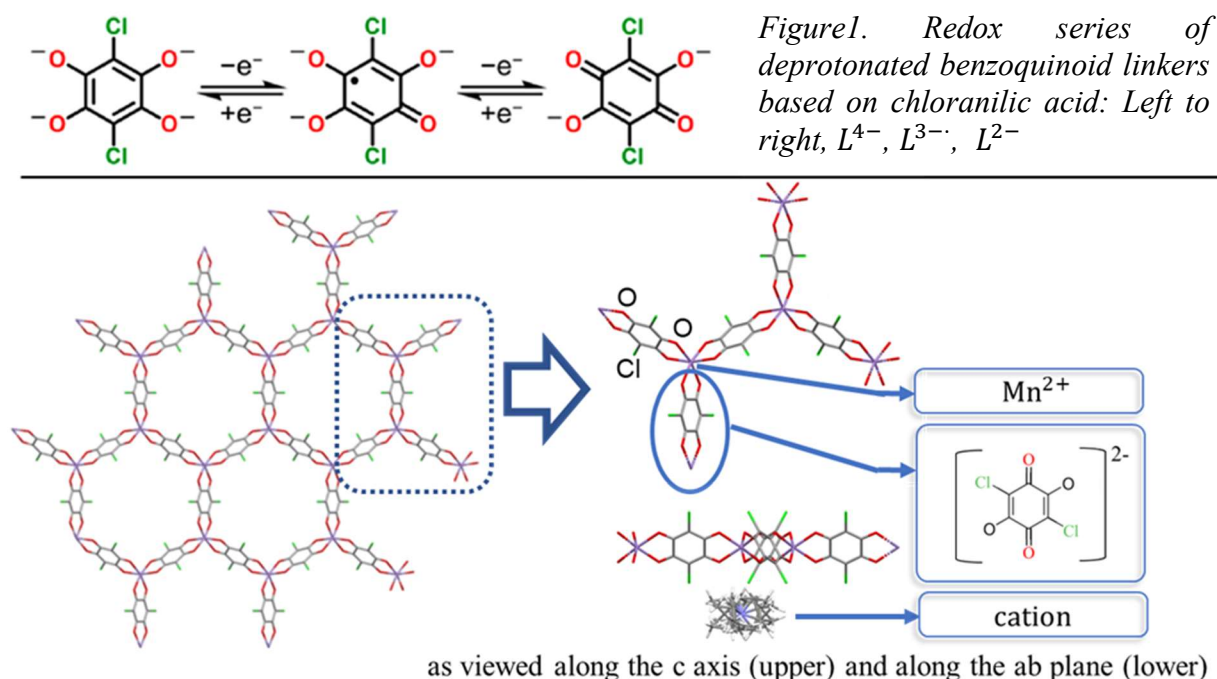
Na Li<sup>a, b</sup>, Damien Dambournet<sup>a</sup> and Rodrigue Lescouëzec<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Physico-chimie des électrolytes et nano-systèmes interfaciaux, PHENIX, CNRS Sorbonne University, Paris France

<sup>b</sup>Institut Parisien Chimie moléculaire, ERMES, CNRS Sorbonne University, Paris France

Multivalent Al-ion batteries (AIBs) based on the use of metal aluminium anodes coupled to multivalent charge carrier ions (Al<sup>3+</sup>) can inserted/extracted three positive charges, resulting in a high gravimetric capacity of 2980 mA h g<sup>-1</sup> and a high volumetric capacity of 8040 mA h cm<sup>-3</sup>. In addition, the high earth abundance, inherent safety of aluminum metal and the wider operating temperature of AIBs renders them an emerging electrochemical energy storage technology with great promise<sup>[1]</sup>. The widespread ionic liquid electrolyte where the AlCl<sub>3</sub> was dissolved in 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride (AlCl<sub>3</sub>/[EMIm]Cl electrolyte) displays adjustable Lewis acidity based on the molar ratio of AlCl<sub>3</sub>/[EMIm]Cl<sup>[2]</sup>. The acidic electrolyte and the high charge density from the trivalent aluminum ions pose great challenges for reversible intercalation and deintercalation.

In order for the feasible insertion of multivalent Al<sup>3+</sup>, the geometry of positive electrode material's lattice, its ability to establish bonds and the size of the holes are decisive characteristics for the intercalation reactions to occur. Therefore, two-dimensional molecular materials featuring enormous surface area to volume ratio and interior surfaces are considered<sup>[3]</sup>.



*Figure 2. Crystal structures of 2D metal–chloranilate frameworks.*

Harris's group developed a series 2D metal–chloranilate frameworks with the microporous layered solid comprised of M<sup>II</sup> centers bridged by a radical form of 2,5-dichloro-3,6-dihydroxy-1,4-benzoquinone (LH<sub>2</sub>) and their good conductivity are proved<sup>[4]</sup>. Considering the reported

good conductivity, stability and tunability of 2D materials, we expect the material to be good candidates as positive electrode materials. In addition, the bridging ligand LH<sub>2</sub> used in this series are bis-bidentate ligands that can readily undergo redox chemistry, accessing three oxidation states (Figure 1). Also, benzoquinoid ligands have been shown to generate extended solids of varying dimensionality with large estimated void volumes, and as such could potentially give rise to materials with permanent porosity. Thus, a series of research was done based on the application of 2D metal–chloranilate frameworks in AIBs.

The electrochemical measurements were conducted and the current existing studies highlight the ability of these compounds to be redox active and well stable in AlCl<sub>3</sub>/[EMIm]Cl electrolyte. In order to understand the mechanism of electrochemical energy storage, the further investigation was performed. Due to the adjustability of the electrolyte, we utilized electrolytes with different raw material ratios on electrochemical measurements and the compound exhibited electrochemical performance that changes with different electrolytes. However, the interactions between electrolytes and compounds and many puzzles are still being explored.

#### References

- [1] T. Koketsu, J. Ma, B. J. Morgan, M. Body, C. Legein, W. Dachraoui, M. Giannini, A. Demortiere, M. Salanne, F. Dardoize, H. Groult, O. J. Borkiewicz, K. W. Chapman, P. Strasser, D. Dambournet, *Nat Mater* 2017, *16*, 1142-1148.
- [2] N. Zhu, K. Zhang, F. Wu, Y. Bai, C. Wu, *Energy Material Advances* 2021, 2021.
- [3] A. Ponrouch, J. Bitenc, R. Dominko, N. Lindahl, P. Johansson, M. R. Palacin, *Energy Storage Materials* 2019, *20*, 253-262.
- [4] L. Liu, L. Li, J. A. DeGayner, P. H. Winegar, Y. Fang, T. D. Harris, *J Am Chem Soc* 2018, *140*, 11444-11453.

## 2-Dimensional Heterostructures with Enhanced Sodium Ion Storage Capacity

Navid Solati<sup>a</sup>, Christel Laberty-Robert<sup>a</sup>, Sarp Kaya<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP), Sorbonne Université, 4 Place Jussieu, 75005 Paris, France

<sup>b</sup> Materials Science and Engineering, Koç University, 34450 Istanbul, Turkey

The fast-growing market demand for new and cost effective technologies in energy storage systems has shifted the research paradigm to develop earth-abundant elements based batteries, among which sodium-ion batteries (SIBs) promise very high potential. The main challenge in the advancement of SIBs is to prepare anode material that can host the  $\text{Na}^+$  ions with high capacity and long cycle life. Transition metal dichalcogenides (TMDs) are one of the main candidates for this purpose, especially due to their unique 2-dimensional (2D) structure and presence of weak van der Waals forces between the layers.<sup>1</sup> However, they suffer from multiple drawbacks, including low conductivity and irreversible structural changes, which hinder their widespread and commercial usage. Another 2D candidate for anode in SIBs is graphene. Nevertheless, the small interlayer distance and surface properties of graphene are the main disadvantages of this material in SIBs.<sup>2</sup>

In this study, we have prepared three layer heterostructures composed of  $\text{MoS}_2$  and graphene films in both pristine and nitrogen-doped variations. The films were separately synthesized by chemical vapor deposition (CVD) method. The main advantage of utilizing CVD is that the single and double-layered 2D films prepared by this method, showed very high quality and low defect and impurity concentration. These were confirmed by Raman spectroscopy (Figure 1a and Figure 1b). Such films provide the chance for precise and detailed modification of the surface in order to study fundamental aspects of cation storage. In addition, our results have confirmed that it is possible to manipulate the electronic state of 2D  $\text{MoS}_2$  by modifying the CVD synthesis parameters (Figure 1b). Therefore, in contrast to the thicker  $\text{MoS}_2$  films prepared by wet-chemistry methods, the films prepared in this study have a unique lateral structure combined of semiconductor and metallic phases.

While high quality defect free graphene has the advantage of superior electrical conductivity, there is not enough active site for  $\text{Na}^+$  adsorption; hence CVD grown graphene shows low electrochemical activity. Applying weak nitrogen plasma at room temperature to these films resulted in doping of 5-10 at. % nitrogen to their composition without significantly affecting their structures (Figure 1c). Based on previous density functional theory investigations, it is expected to observe improved cation adsorption and storage limits and enhanced surface diffusion kinetics for N-doped graphene.<sup>3</sup>

Our in-depth structural and electrochemical analysis have shown that by implementation of graphene layers in between  $\text{MoS}_2$  layers (or vice versa) it is possible to overcome the poor electrical conductivity and electrode pulverization problems of  $\text{MoS}_2$  and also facilitate the  $\text{Na}^+$  diffusion and storage in between graphene layers.

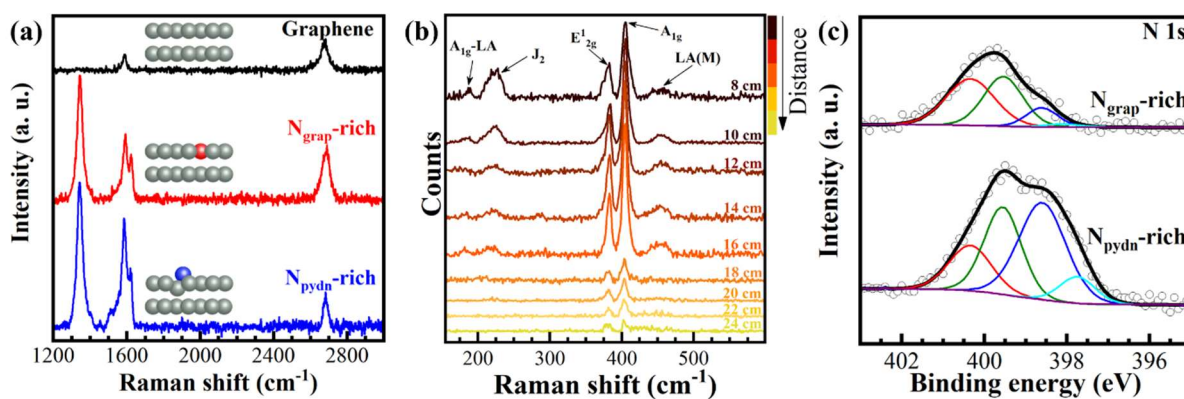


Figure 1 : Raman spectra obtained from a) pristine and N-doped graphene, b) MoS<sub>2</sub> films synthesized while placing the substrate at different distanced with respect to the precursor. c) N 1s high resolution X-ray spectroscopy results obtained from N-doped graphene samples with different dominant N group configurations.

#### References:

- (1) J. Wu, J. Liu, J. Cui, S. Yao, M. Ihsan-UI-Haq, N. Mubarak, E. Quattrocchi, F. Ciucci, and J.-K. Kim, *J. Mater. Chem. A*, **8**, 2114–2122 (2020).
- (2) G. Barik and S. Pal, *J. Phys. Chem. C*, **123**, 21852–21865 (2019).
- (3) J. Li, H. Wang, W. Wei, and L. Meng, *Nanotechnology*, **30**, 104003 (2019).



## Zipper-type structure transformation by insertion chemistry of layered polychalcogenides

Shunsuke Sasaki<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel (IMN), CNRS-Nantes Université, France

Stepwise and controlled structure transformations serve as a major approach to materials design across a range of synthetic chemistry, enabling us to tailor atomic arrangements of small molecules, polymers and extended inorganic solids. In solid-state chemistry, such manipulations can be realized by insertion processes, which alter crystal structures by adding atoms to sites or spaces predefined by rigid host frameworks. To extend the versatility of the insertion chemistry as a tool to manipulate crystal structures, we recently proposed to make a use of layered polychalcogenides as host materials (Figure 1, See ref. [1] for details). Its polychalcogenide hosts consist of the rigid 2D slabs (e.g.  $[\text{La}_2\text{O}_2]^{2+}$ ) interconnected by covalent Ch-Ch bonds (Ch = S, Se, Te). Although such a 3D structure lacked interstitial sites and van der Waals gaps, those layered polychalcogenides underwent insertion processes initiated by the redox reaction with external zerovalent metals  $\text{A}^0$ :  $[\text{Ch}_2]^{2-} + 2\text{A}^0 \rightarrow 2\text{Ch}^{2-} + 2\text{A}^+$ . This reductive cleavage of Ch-Ch bond linkers opened the space between the rigid host slabs, resulting in either insertion of the external cationic species  $\text{A}^+$  (e.g.  $\text{A} = \text{Cu}$ ) or deinsertion of the disrupted chalcogen anions. As a whole, this insertion chemistry, mimicking the process that opens or closes a zipper, serves as a new toolbox to design metastable compounds with lamellar structures. This contribution will highlight the richness of this novel insertion chemistry as well as the future challenges on harnessing its complex reaction manifolds.

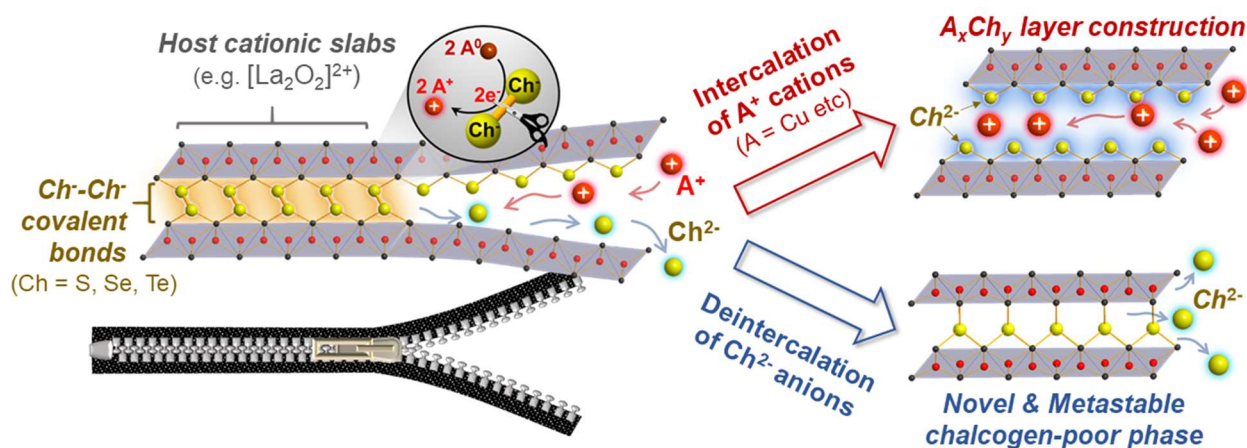


Fig. 1. Schematic illustration of 'zipper-type' topochemistry driven by redox activity of anionic chalcogen dimers  $[\text{Ch}_2]^{2-}$  (Ch = S, Se, Te) that joins up the redox-inert 2D slabs.

Références :

(1) S. Sasaki, S. J. Clarke, S. Jobic, L. Cario, *ACS Org. Inorg. Au* 4 (2024) 26.



## Stabilité thermique de $\text{Na}_{3-x}\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-y}\text{O}_y$ : Influence de la substitution du Fluor par l'Oxygène et Mécanismes de dégradations

Chloé Pablos<sup>a, b, c</sup>, Jacob Olchowka<sup>a, c, d</sup>, Emmanuel Petit<sup>a, c</sup>, Gaël Minart<sup>a, c</sup>, Mathieu Duttine<sup>a</sup>, François Weill<sup>a, c</sup>, Christian Masquelier<sup>b, c, d</sup>, Dany Carlier<sup>a, c, d</sup> et Laurence Croguennec<sup>a, c, d</sup>

<sup>a</sup> Univ. Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, ICMCB, UMR5026

<sup>b</sup> LRCS, Université Picardie Jules Verne, CNRS-UMR 7314

<sup>c</sup> Réseau Français sur le Stockage Electrochimique de l'Energie, CNRS FR3459

<sup>d</sup> ALISTORE-ERI European Research Institute, CNRS FR3104

Les batteries Na-ion apparaissent aujourd'hui comme une alternative crédible aux batteries Li-ion, notamment pour des applications stationnaires<sup>1-3</sup>. Comme pour la technologie Li-ion, l'aspect sécurité est d'une grande importance afin d'assurer un développement à grande échelle. Traditionnellement, les composés polyanioniques, lorsqu'ils sont comparés aux matériaux lamellaires, sont considérés comme étant plus sûrs du fait de la forte covalence de la liaison P-O dans les groupements  $\text{PO}_4$  qui limite la génération de gaz inflammables (libération d'oxygène) pendant la dégradation thermique<sup>4-6</sup>. Ainsi, nous avons étudié la stabilité thermique et les mécanismes de décomposition à différents états de charge du matériau d'électrode positive  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  et de 2 phases issues de la solution solide  $\text{Na}_3\text{V}^{3+}_{2-y}\text{V}^{4+}_y(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-y}\text{O}_y$  ( $y=0.07$  et  $y=0.12$ )<sup>7-9</sup>, cette famille de composés étant considérée comme une des plus prometteuses pour une utilisation dans les batteries Na-ion.

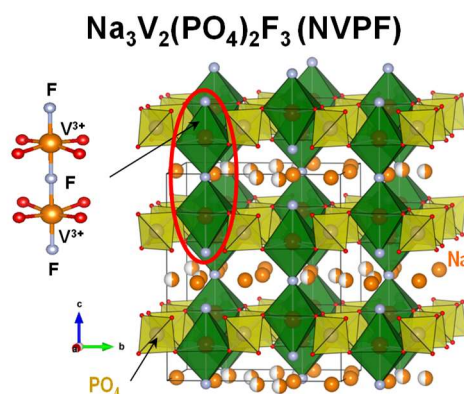


Figure 1 : Structure cristallochimique de NVPF constituée de bi-octaèdres de  $\text{V}_2\text{O}_8\text{F}_3$  connectés à des groupements  $\text{PO}_4$

Ces travaux confirment la bonne stabilité thermique des composés polyanioniques et révèlent qu'un faible taux de substitution du  $\text{F}^-$  par  $\text{O}^{2-}$  à un effet bénéfique sur les matériaux fortement dé-intercalés obtenus en fin de charge d'un accumulateur. De plus, quel que soit l'état de charge de notre accumulateur et le taux d'oxygène dans  $\text{Na}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-y}\text{O}_y$  ( $1 \leq x \leq 3$  ;  $y = 0, 0.07$  et  $0.12$ ), la dégradation thermique de l'électrode (matériau actif, liant polymère (PVDF) et noir de carbone) en présence de l'électrolyte tend, de manière assez inattendue, à la formation de la phase cristalline  $\text{Na}_3\text{V}^{3+}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  en plus d'une phase amorphe.

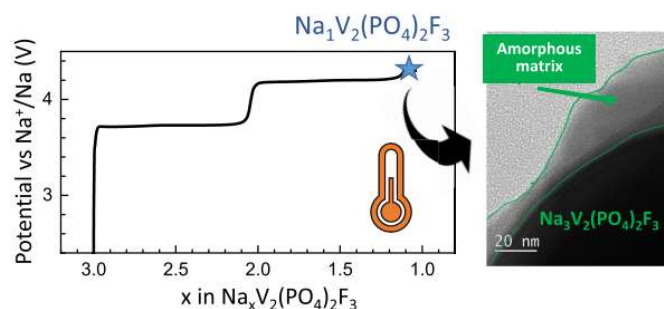


Figure 2 : Formation de la phase  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  et d'une matrice amorphe pendant la dégradation thermique d'une électrode à l'état chargé

La fluoration de matériaux partiellement substitués par de l'oxygène a été clairement démontrée par Diffraction des Rayons X (DRX) et par Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire à l'état solide (RMN) sur des matériaux récupérés après des analyses de Calorimétrie à Balayage Différentiel (DSC).

#### REFERENCES

- (1) Mariyappan, S.; Wang, Q.; Tarascon, J. M. Will Sodium Layered Oxides Ever Be Competitive for Sodium Ion Battery Applications ? *J. Electrochem. Soc.* 2018, 165 (16), A3714–A3722.
- (2) Desai, P.; Huang, J.; Foix, D.; Tarascon, J.-M.; Mariyappan, S. Zero Volt Storage of Na-Ion Batteries : Performance Dependence on Cell Chemistry ! *J. Power Sources* 2022, 551, 232177.
- (3) Tarascon, J. Na-Ion versus Li-Ion Batteries: Complementarity Rather than Competitiveness. *Joule* 2020, 4 (8), 1616–1620.
- (4) Huang, Y.; Lin, Y.-C.; Jenkins, D. M.; Chernova, N. A.; Chung, Y.; Radhakrishnan, B.; Chu, I.-H.; Fang, J.; Wang, Q.; Omenya, F.; et al. Thermal Stability and Reactivity of Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8 (11), 7013–7021.
- (5) Samigullin, R. R.; Drozhzhin, O. A.; Antipov, E. V. Comparative Study of the Thermal Stability of Electrode Materials for Li-Ion and Na-Ion Batteries. *ACS Appl. Energy Mater.* 2022, 5 (1), 14–19.
- (6) Bordes, A.; Marlair, G.; Zantman, A.; Chesnaye, A.; Lore, P.-A. Le; Lecocq, A. Safety Evaluation of a Sodium Ion Cell: Assessment of Vent Gas Emissions under Thermal Runaway. *ACS Energy Lett.* 2022, 7 (10), 3386–3391.
- (7) Bianchini, M.; Brisset, N.; Fauth, F.; Weill, F.; Elkaim, E.; Suard, E.; Masquelier, C.; Croguennec, L.  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  Revisited: A High-Resolution Diffraction Study. *Chem. Mater.* 2014, 26 (14), 4238–4247.
- (8) Fang, R.; Olchowka, J.; Pablos, C.; Camacho, P. S.; Carlier, D.; Croguennec, L.; Cassaignon, S. Effect of the Particles Morphology on the Electrochemical Performance of  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-y}\text{O}_y$ . *Batter. Supercaps* 2022, 5 (1), 1–10.
- (9) Qi, Y.; Mu, L.; Zhao, J.; Hu, Y.-S.; Liu, H.; Dai, S. Superior NaStorage Performance of Low-Temperature Synthesized  $\text{Na}_3(\text{VO}_{1-x}\text{PO}_4)_2\text{F}_{1+2x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) Nanoparticles for Na-Ion Batteries. *Angew. Chemie Int. Ed.* 2015, 54 (34), 9911–9916.

## Influence of $K^+$ Solvation Structure on Its Intercalation Mechanism in Graphite

Phuong Nam Le Pham <sup>a,b</sup>, Vincent Gabaudan <sup>a</sup>, Athmane Boulaoued <sup>c</sup>, Gustav Åvall <sup>c</sup>, Long Hoang Bao Nguyen <sup>a,d</sup>, Fabrice Salles <sup>a</sup>, Patrik Johansson <sup>b,c</sup>, Laure Monconduit <sup>a,b,d</sup>, Lorenzo Stievano <sup>a,b,d</sup>

<sup>a</sup> ICGM, Univ. Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France

<sup>b</sup> Alistore-ERI, CNRS FR, Amiens 3104, France

<sup>c</sup> Department of Physics, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden

<sup>d</sup> RS2E, CNRS, Amiens, France

Potassium-ion batteries (PIBs) have recently been proposed as a promising energy storage technology for the future owing to its cost effectiveness and a wide range of electrode and electrolyte materials.<sup>1</sup> At the moment, PIBs are still under development with numerous ongoing research focusing on optimizing the choice of electrode/electrolyte for this new battery technology. Graphite – the well-known anode material for lithium-ion batteries – has attracted great attention from the PIB community owing to its ability to intercalate  $K^+$  ions forming  $KC_8$  to deliver a theoretical capacity of  $278 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  together with a good retention upon long-term cycling.<sup>2,3</sup> Nonetheless, the reversibility and reaction mechanism between  $K^+$  and graphite structure is highly dependent on the nature of the solvent and the solvation structure of  $K^+$  in the electrolyte.<sup>4,5</sup>

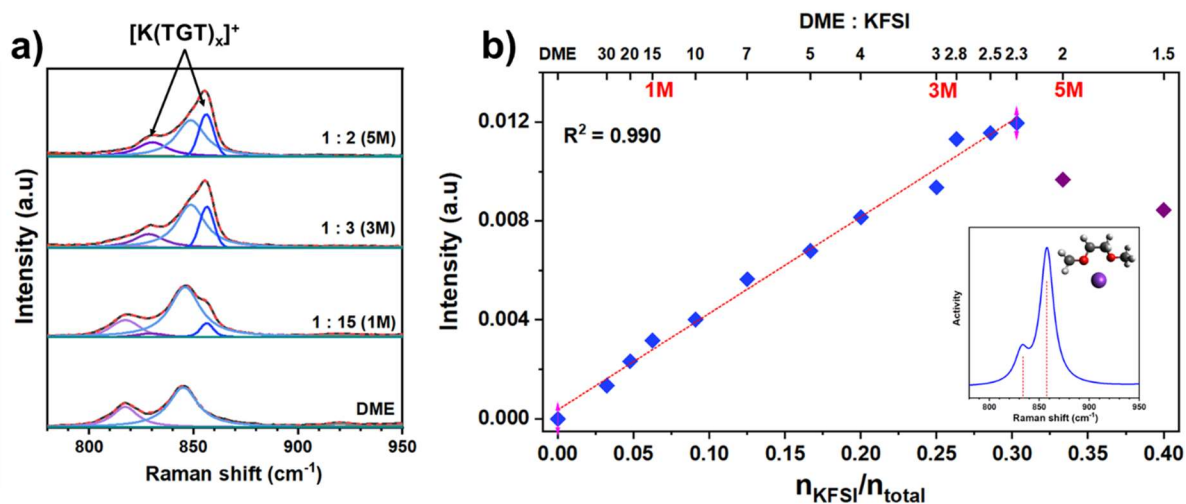


Figure 1: a) Experimental Raman spectra for differently concentrated KFSI in DME electrolytes and pure DME including deconvoluted peaks, and b) the corresponding evolution of the  $855 \text{ cm}^{-1}$  peak intensity, together with the geometry and the artificial Raman spectrum of the  $[K(TGT)]^+$  complex (inset).

In this study, the solvation structure of potassium bis(fluorosulfonyl)imide (KFSI) in monoglyme (DME) electrolyte is studied at different salt concentrations, ranging from 1 to 5 M, using Raman spectroscopy combined with computational chemistry.<sup>6</sup> At low concentrations,  $K^+$  is solvated solely by DME molecules with an average solvation number of 2.7 while the presence of  $FSI^-$  in  $K^+$  solvation sphere is detected at higher concentrations, leading to a decrease in the solvation number.

The intercalation of solvated  $K^+$  in graphite at different salts concentration is then followed using operando X-ray diffraction and Raman spectroscopy. The presence of  $FSI^-$  in the solvation sphere favours the de-solvation process and bare  $K^+$  is intercalated into graphite structure at high electrolyte concentrations. On the other hand, the co-intercalation of partially solvated  $[K(DME)_x]^+$  is observed at low concentrations. The difference in the intercalation mechanism has a significant impact on the electrochemical performance of PIBs using graphite electrode, in which a reversible electrode reaction is observed with the  $K^+$  intercalation mechanism while the co-intercalation of DME will result in an instant failure of the cell. Consequently, highly concentrated solutions are required when using DME-based electrolytes in PIBs utilizing graphite electrode.

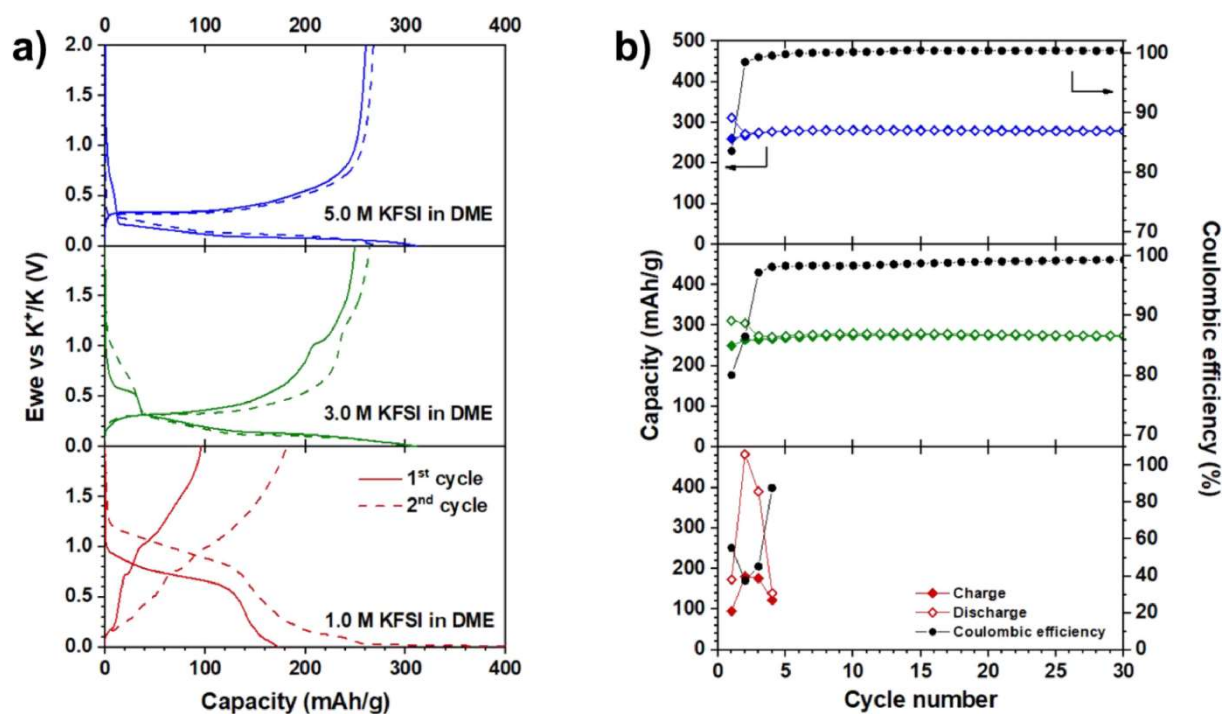


Figure 2 : (a) Galvanostatic profiles and (b) capacity as function of cycling of K/graphite half-cells using  $X$  M KFSI in DME electrolytes ( $X = 1.0, 3.0, 5.0$ ).

Références :

- (1) K. Kubota, M. Dahbi, T. Hosaka, S. Kumakura, S. Komaba. *Chem. Rec.*, 2018, 18, 1–22.
- (2) N. Goutev, K. Ohno, H. Matsuura. *J. Phys. Chem. A*, 2000, 104, 9226–9232.
- (3) D. Bedrov, O. Borodin, G.D. Smith. *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102, 5683–5690.
- (4) X. Niu, L. Li, J. Qiu, J. Yang, J. Huang, Z. Wu, J. Zou, C. Jiang, J. Gao, L. Wang. *Solid State Ionics*, 2019, 341, 115050.
- (5) J. Touja, P.N.L. Pham, N. Louvain, L. Monconduit, L. Stievano. *Chem. Commun.*, 2020, 56, 14673–14676.
- (6) P.N.L. Pham, V. Gabaudan, A. Boulaoued, G. Åvall, F. Salles, P. Johansson, L. Monconduit, L. Stievano. *Energy Storage Mater.*, 2022, 45, 291–300.



## Posters





## LISTE DES POSTERS

- P1** Pierre GIBOT (LRCS) *Synthèse en solution de l'électrolyte solide  $\text{Na}_3\text{SbS}_4$*
- P2** Pierre GIBOT (LRCS) *Electrolytes solides pour batteries : cas des matériaux  $\text{M}_3\text{PnCh}_4$*
- P3** Romain GAY (LCMCP, ICMCB) *Synthèse et caractérisation de nano Pérovskite fluorée  $\text{NaMF}_3$  pour des batteries au sodium*
- P4** Ludovic LEPEE (ICPMS) *Chromophores in layered oxides and hydroxides: towards Circularly Polarized Luminescent hybrids*
- P5** Eunice Mumba MPANGA (ICGM) *Solid-state synthesis and structural characterization of novel alkali-mixed layered materials : The case of  $\text{ACrS}_2$  (A=Li, Na, K)*
- P6** Eunice Mumba MPANGA (ICGM) *Solid-state synthesis and structural characterization of novel alkali-mixed layered materials : The case of  $(\text{Li}/\text{K})_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$*
- P7** Abderraouf ROUAG (ICCF) *Trifluorure de cuivre, cobalt et fer à partir de l'insertion de fluor dans le gabarit d'un Hydroxyde Double Lamellaire*
- P8** Léo ROULT (ICGM) *Interfaces électrode à base de silicium / électrolyte solide pour batteries lithium-ion à haute densité d'énergie*
- P9** Shuang LI (Ecole Polytechnique) *Safe Electrolyte for high energy Lithium Sulfur cells*
- P10** Diengula Kenga DENIS (CEA) *Synthèse de composites nanofils de silicium-graphite pour les batteries lithium-soufre*
- P11** Yves PHAN (CEA LITEN) *Synthèse d'alliages comprenant du lithium pour utilisation en système « tout solide »*



## Synthèse en solution de l'électrolyte solide Na<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub>

Pierre Gibot<sup>a,b</sup>, Christine Surcin<sup>a,b</sup>, Jean-Noël Chotard<sup>a,b</sup>

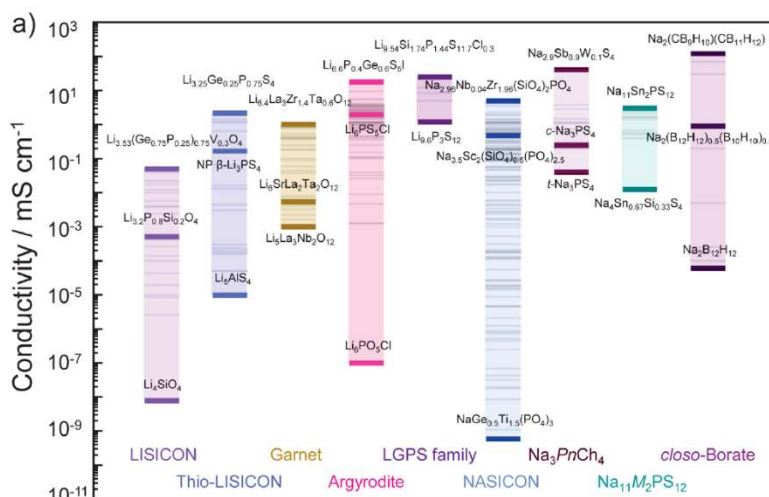
<sup>a</sup> Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS), Université de Picardie Jules Verne, CNRS UMR 7314, 33 rue Saint Leu 80039 Amiens, France

<sup>b</sup> Réseau Français sur le Stockage Electrochimique de l'Énergie (RS2E), CNRS FR 3459, 15 rue Baudelocque 80039 Amiens cedex, France

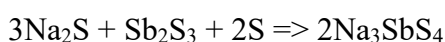
La recherche et le développement de dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie est un enjeu sociétal majeur. Depuis ces dix dernières années, les batteries sodium-ion connaissent un intérêt croissant et sont perçues comme complémentaires aux dispositifs lithium-ion. Bien que caractérisées par une énergie spécifique et une densité énergétique plus faibles, elles font jeu égal en termes de fiabilité et de densité de puissance et présentent un coût et un impact environnemental moindres. De plus, remplacer l'électrolyte liquide par un composant solide réduit considérablement les problèmes liés à la sécurité (inflammabilité, fuite). Dès lors, les batteries « tout-solide » fonctionnant sur la technologie sodium sont d'un grand intérêt (1).

Parmi les divers électrolytes solides, les sulfures montrent des conductivités supérieures (Figure 1) et des propriétés mécaniques plus appropriées que leur homologues oxydes, permettant ainsi de réaliser de meilleures interfaces électrolyte / électrode (à froid).

*Figure 1 : Conductivités ioniques de divers électrolytes solides conducteurs d'ions Li<sup>+</sup> et Na<sup>+</sup> (2).*



Parmi les conducteurs ioniques au sodium à base de soufre, le tétrathioantimonate de sodium Na<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub> est très prometteur. Doté d'une conductivité des plus élevées ( $1,1 \times 10^{-3}$  S/cm), constitué d'éléments chimiques abondants ou de faibles indices de criticité, et démontrant une bonne stabilité à l'air humide, il devance les autres composés du système Na<sub>3</sub>PnCh<sub>4</sub> (Pn (pnictogène) = phosphore P, antimoine Sb / Ch (chalcogène) = soufre S, sélénium Se). Le matériau Na<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub> peut être préparé par réaction solide/solide, par mécanochimie voire en solution ce qui apparaît comme plus approprié pour une production en masse (3,4,5,6,7). La synthèse en solution est réalisée par mélange dans divers solvants (eau, éthanol, méthanol, acétonitrile) de sulfure de sodium Na<sub>2</sub>S, de stibnite Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> et de soufre S selon l'équation ci-dessous :



Quelques inconvénients sont à noter concernant cette approche en voie liquide comme l'utilisation de Na<sub>2</sub>S, précurseur sensible à l'air et à l'humidité, d'un coût élevé à l'échelle du

laboratoire (10 k€/kg) et une utilisation en excès par rapport à la stœchiométrie afin d'améliorer la cinétique de réaction.

Dans ce travail, de nouvelles sources de sodium meilleur marché et de plus grande stabilité chimique (air, humidité) ont été utilisées avec succès dans la synthèse de  $\text{Na}_3\text{SbS}_4$ , en adaptant dans certains cas la nature du solvant de réaction. Des rendements similaires à ceux mentionnés dans la littérature ont été obtenus sans avoir recours à un excès du réactif Na. Les phases cristallines (structure quadratique P-421c) ainsi que les microstructures des échantillons obtenus sont présentées à la Figure 2.

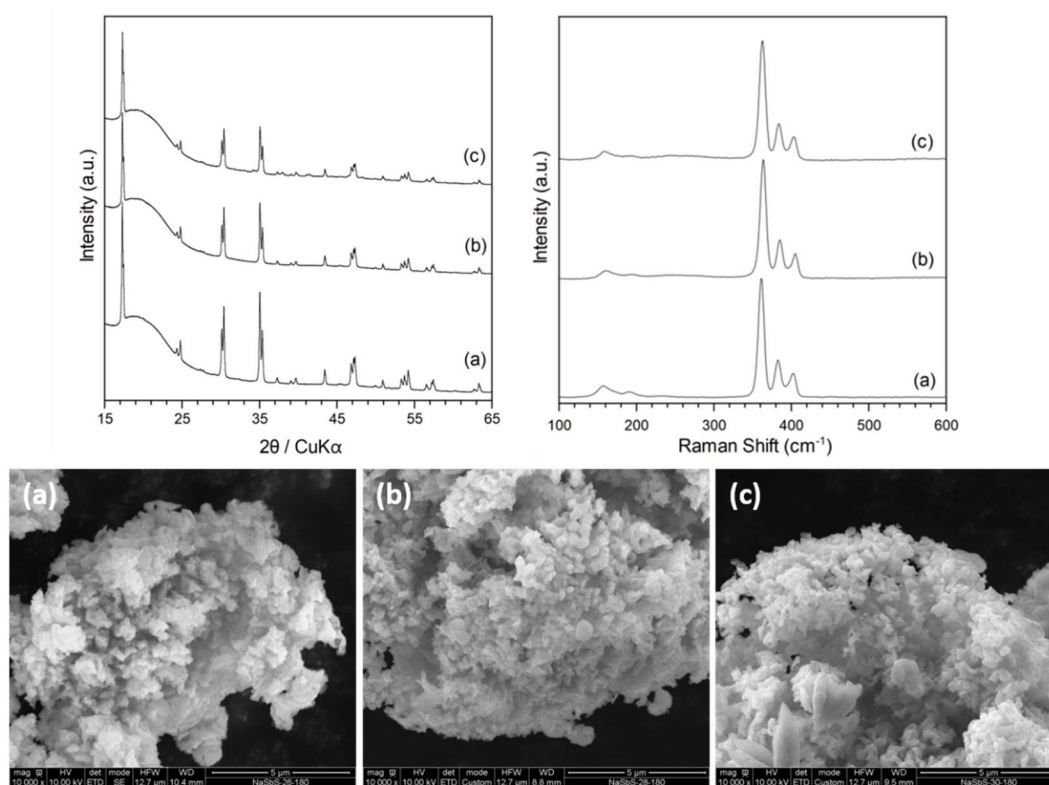


Figure 2 : Diffractogrammes RX, spectres Raman et clichés de microscopie électronique à balayage du matériau  $\text{Na}_3\text{SbS}_4$  préparé à partir de précurseurs sodium (a)  $\text{NaSH}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ , (b)  $\text{NaCl}$  et (c)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Les conductivités ioniques des échantillons, mesurées par spectroscopie d'impédance complexe, ont été déterminées comme étant proches de  $10^{-5}$  S/cm.

#### Références :

- (1) R. Usiskin, Y. Lu, J. Popovic, M. Law, P. Balaya, Y.S. Hu, J. Maier, *Nature Rev. Mater.* 6 (2021) 1020.
- (2) S. Ohno, A. Banik, G.F. Dewald, M.A. Kraft, T. Kraudopf, N. Minafra, P. Till, M. Weiss, W.G. Zeier, *Progress Energ.* 2 (2020) 022001.
- (3) L. Zhang, D. Zhang, K. Yang, X. Yan, L. Wang, J. Mi, B. Xu, Y. Li, *Adv. Sci.* 3 (2016) 1600089.
- (4) F. Tsuji, N. Masuzawa, A. Sakuda, M. Tatsumisago, A. Hayashi, *ACS Appl. Energy Mater.* 3 (2020) 11706.
- (5) A. Banerjee, K.H. Park, J.W. Heo, Y.J. Nam, C.K. Moon, S.M. Oh, S.T. Hong, Y.S. Jung, *Angew. Chem. Int. Ed.* 55 (2016) 9634.
- (6) T.W. Kim, K.H. Park, Y.E. Choi, J.Y. Lee, Y.S. Jung, *J. Mater. Chem. A* 6 (2018) 840.
- (7) S.A. Vaselabadi, W.H. Smith, C.A. Woldenz, *J. Electrochem. Soc.* 168 (2021) 110533.

## Electrolytes solides pour batteries : cas des matériaux $M_3PnCh_4$

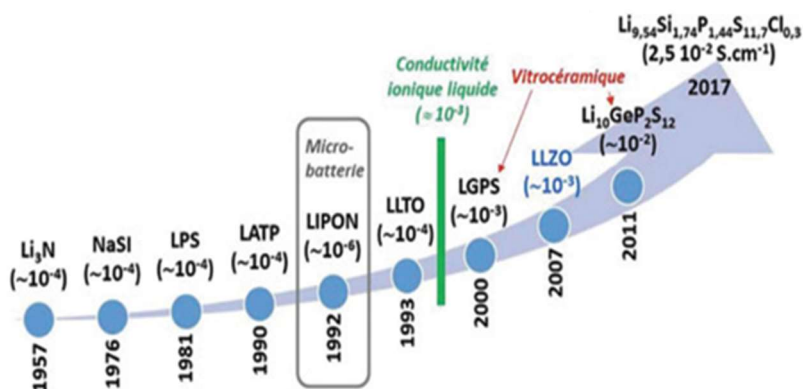
Pierre Gibot<sup>a,b</sup>

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

<sup>b</sup> Réseau Français sur le Stockage Electrochimique de l'Énergie (RS2E), CNRS FR 3459, 15 rue Baudelocque 80039 Amiens cedex, France

Les batteries tout-solide, mettant en œuvre un électrolyte solide pour assurer la diffusion des espèces ioniques entre les électrodes, connaissent un intérêt considérable. Elles sont perçues comme la future génération de systèmes de stockage électrochimique de l'énergie. La littérature montre que ces dispositifs tout-solide, comparés à leurs homologues métal-ion actuels mettant en œuvre un électrolyte liquide, peuvent présenter une sécurité accrue, des densités d'énergie supérieures et des capacités de charge rapide (1). Le verrou technologique à lever est de développer des matériaux conducteurs ioniques capables de présenter des conductivités de l'ordre de  $10^{-3}$  S/cm, soit équivalent à la conductivité ionique des électrolytes liquides. Ces dernières années, nombre de matériaux ont été découverts permettant de conforter la possibilité de développer un dispositif de stockage de l'énergie dit « tout-solide » (Figure 1).

Figure 1 : Evolution temporelle de la conductivité ionique des solides (2).



Pour faire face à la diversité des matériaux d'électrodes et des conditions d'utilisations des batteries (température, densité d'énergie, densité de puissance), des matériaux électrolytes de différentes natures sont proposés : oxydes, sulfures et polymères (3).

- Les oxydes comme les NASICON lithiés ( $LiM_2(PO_4)_3$ ,  $M = Zr^{4+}, Ti^{4+}, Hf^{4+}, Ge^{4+}, Sn^{4+}$ ), les NASICON ( $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ ), les LISICONS ( $Li_3PO_4$ ,  $Li_4GeO_4$ ), les grenats ( $A_3B_2M_3O_{12}$ ,  $A = Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}/ B = Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}/ M = Si^{4+}, Ge^{4+}$ ), et les pérovskites (structure  $ABO_3$ ,  $A = Li^+, La^{3+}/ B = Ti^{4+}$ ) sont très stables chimiquement et thermiquement mais leurs conductivités restent modérées et des problèmes d'interface avec les matériaux d'électrodes sont rencontrés.
- Les polymères comme l'oxyde de polyéthylène (PEO), le composite poly(méthacrylate) (PMA)/poly(éthylène glycol) (PEG), dans lesquels sont dissous des sels de sodium et/ou de lithium, sont très intéressants pour leurs propriétés mécaniques mais nécessitent des températures élevées pour atteindre une conductivité ionique acceptable pour l'application souhaitée.
- Quant aux matériaux à base de soufre comme les Thio-LISICON ( $M_xM'_xM''_{1-x}S_4$ ,  $M = Li^+, Na^+ / M' = Si^{4+}, Ge^{4+}/ M'' = P^{5+}, Al^{3+}, Zn^{2+}, Ga^{3+}, Sb^{5+}$ ) (4, 5), la famille des LGPS ( $Li_{10}MP_2S_{12}$ ,  $M = Ge^{4+}, Si^{4+}, Sn^{4+}$ ) et les Argyrodites ( $Li_{12-m-x}(MM')_4M''_{2-x}X_x$ ,  $M = P^{5+}$ ,

As<sup>4+</sup>, Ge<sup>4+</sup>, Si<sup>4+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, Sb<sup>5+</sup>/ M' = O<sup>2-</sup>, S<sup>2-</sup>, Se / X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, BH<sub>4</sub><sup>-</sup>) montrent des conductivités ioniques supérieures couplées à de bonnes propriétés mécaniques mais une majorité d'entre-eux présente une faible stabilité chimique. Un des matériaux soufrés qui présente une stabilité chimique vis-à-vis d'un environnement humide est le tétrathioantimonate de sodium Na<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub>. Le groupe tétrathioantimonate (SbS<sub>4</sub><sup>3-</sup>) est stable en présence d'humidité grâce à la forte liaison entre Sb<sup>5+</sup> (acide mou) et S<sup>2-</sup> (base molle) au contraire de la liaison P<sup>5+</sup> (acide dur) et S<sup>2-</sup> (base molle) dans le composé tétrathiophosphate de sodium Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>. C'est le principe acide-base de Pearson ou HSAB (acronyme anglais pour Hard and Soft Acid Base) qui veut que l'association d'un acide et d'une base de caractère identique conduise à une liaison forte (4).

Na<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub> peut être synthétisé par voies solide (réactions solide-solide, mécanochimie) et liquide et présenter deux formes structurales (quadratique P-42<sub>1</sub>c (114) et cubique I-43m (217, HT)). La littérature relate des conductivités ioniques autour de 10<sup>-3</sup> S/cm à température ambiante associée à une faible énergie d'activation de ~0.20 eV (structure quadratique (Figure 2)) (5, 6). Au sein de batteries tout-solide de configuration NaCrO<sub>2</sub>/Na<sub>15</sub>Sn<sub>4</sub> (5) et FeS<sub>2</sub>/Na<sub>15</sub>Sn<sub>4</sub> (6) (matériaux cathodes recouverts par Na<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub>, < 20 %), avec un profil de charge/décharge de 50 mA/cm<sup>2</sup> à 30 °C, des capacités en décharge de 108 mAh/g et 346 mAh/g ont été obtenues, respectivement. Une chute graduelle des capacités au cours des cyclages est observée et attribuée à la faible stabilité électrochimique de Na<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub> vis-à-vis des matériaux cathodes utilisés.

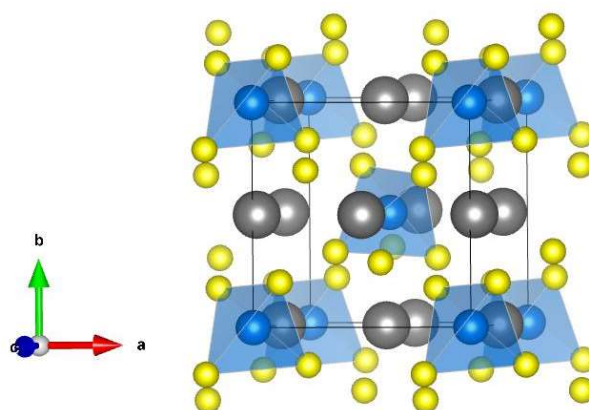


Figure 2 : Le tétrathioantimonate de sodium Na<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub> de structure tétragonale (P-42<sub>1</sub>c (114)). Les atomes de sodium, d'antimoine et de soufre sont en gris, bleu et jaune, respectivement.

Au final, le matériau Na<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub> demeure un candidat efficient comme électrolyte pour batteries « tout-solide » en raison de ses propriétés électrochimiques en adéquation avec l'application envisagée, d'un protocole de synthèse adapté à une montée en échelle aisée (voie liquide) et le fait d'être constitué d'éléments chimiques d'indice de criticité faible à modéré. Son intégration dans un dispositif de stockage d'énergie est concevable.

#### Références:

- (1) T. Schmaltz, T. Wicke, L. Weymann, P. Voß, C. Neef, A. Thielmann. Solid State Battery Roadmap 2035+. Report of Fraunhofer Institute for Systems and Innovation Research ISI, Karlsruhe (2022).
- (2) P. Rozier, V. Seznec, V. Viallet. L'Actualité Chimique : Les batteries de demain. Société Chimique de France (2021).
- (3) H.L. Yang, B.W. Zhang, K. Konstantinov, Y.X. Wang, H.K. Liu, S.X. Dou, *Adv. Energy Sustainability Res.* 2 (2021) 2000057.
- (4) Ö. Ulaş Kudu, T. Famprakis, B. Fleutot, M.D. Braida, T. Le Mercier, M. Saiful Islam, C. Masquelier, *J. Power Sources* 407 (2018) 31.
- (5) T. Famprakis, O. Ulaş Kudu, J.A. Dawson, P. Canepa, F. Fauth, E. Suard, M. Zbiri, D. Dambournet, O.J. Borkiewicz, H. Bouyanfif, S.P. Emge, S. Cretu, J.N. Chotard, C.P. Grey, W.G. Zeier, M. Saiful Islam, C. Masquelier, *J. Am. Chem. Soc.* 142 (2020) 1842.
- (4) R.G. Pearson, *J. Chem. Educ.* 45 (1968) 581.
- (5) A. Banerjee, K.H. Park, J.W. Heo, Y.J. Nam, C.K. Moon, S.M. Oh, S.T. Hong, Y.S. Jung, *Angew. Chem. Int. Ed.* 55 (2016) 9634.
- (6) T.W. Kim, K.H. Park, Y.E. Choi, J.Y. Lee, Y.S. Jung, *J. Mater. Chem. A* 6 (2018) 840.

## Synthèse et caractérisation du composé $\text{NaFeF}_3$ de structure Pérovskite et nanométrique pour des batteries au sodium

Romain GAY<sup>a,c</sup>, Jacob OLCHOWKA<sup>b,c,d</sup>, Laurence CROGUENNEC<sup>b,c,d</sup>, et  
Sophie CASSAIGNON<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup> Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire Chimie de la Matière Condensée de Paris LCMCP, 4 Place Jussieu, 75005 Paris, France

<sup>b</sup> ICMCB, CNRS, Université de Bordeaux, Bordeaux INP, 33608 Pessac Cedex, France

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

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

La technologie de batterie Na-ion, de par l'abondance du sodium, est déjà envisagée comme une alternative complémentaire aux batteries Li-ion, le lithium devenant un élément critique. La récente commercialisation grand public de batteries Na-ion démontre la maturité de cette technologie. Il existe aujourd'hui divers matériaux (oxydes, phosphates, sulfates, etc.) envisagés comme matériaux d'électrode positive pour les batteries Na-ion. Ce travail s'inscrit dans cette problématique générale, et vise à synthétiser de nouvelles phases fluorées riches en Na ainsi que d'évaluer leur potentiel comme matériaux d'électrode positive pour batteries Na-ion. Nous nous sommes focalisés ici sur la synthèse et la caractérisation des matériaux d'intérêt.

Nous nous sommes intéressés aux composés  $\text{NaMF}_3$  ( $M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$ ), encore peu décrits dans la littérature<sup>1</sup>. Ils sont de structure pérovskite (comme illustrée sur la **figure 1**) et caractérisés par une capacité théorique très élevée de l'ordre de  $200 \text{ mAh.g}^{-1}$ . Cependant, à ce stade, ces matériaux présentent de faibles performances à charge rapide (25 à 50% de la capacité théorique) qui peuvent être imputées à l'ionicité de la liaison métal-fluor. Toutefois, il a été montré qu'en réduisant la taille des particules de certains matériaux à l'échelle nanométrique, il était possible d'augmenter leur conductivité électronique (dû à l'augmentation de la surface spécifique du matériau actif) et ionique (par diminution du chemin de diffusion)<sup>2,3,4,5</sup> et ainsi optimiser la rétention de capacité à charge rapide. Nous nous intéressons donc à contrôler la taille et la morphologie de ces matériaux, et à en étudier l'impact sur les propriétés électrochimiques.

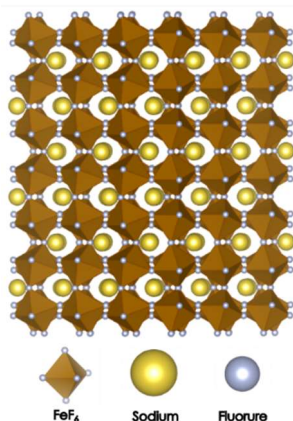


Figure 1. Structure de  $\text{NaFeF}_3$

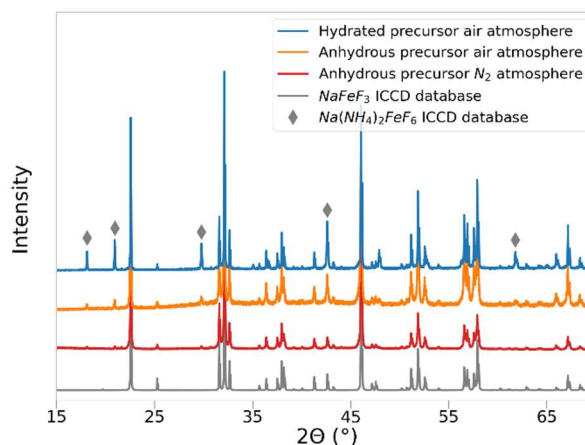


Figure 2. Diffractogrammes de rayons X de différents  $\text{NaFeF}_3$

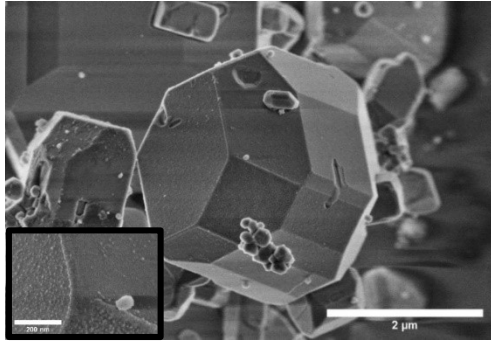


Figure 3. Cliché de microscopie électronique à balayage (SEM-FEG) de particules de  $\text{NaFeF}_3$  non-exposées à l'air

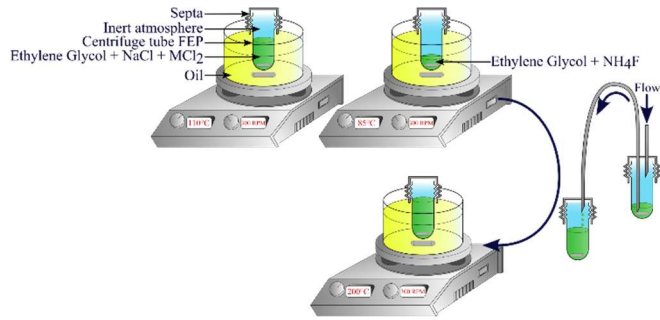


Figure 4. Schéma illustrant le procédé de synthèse de  $\text{NaFeF}_3$

Dans un premier temps, nous avons réalisé la synthèse de  $\text{NaFeF}_3$ . Pour ce faire, nous avons adapté la synthèse solvothermale de matériaux analogues ( $\text{NaCoF}_3$ )<sup>6</sup>, réalisée dans l'éthylène glycol en présence de citrate de sodium, de fluorure d'ammonium, d'acétate de sodium et de chlorure de fer, à 200°C pendant 12 h.

Les premiers résultats ont montré l'obtention de  $\text{NaFeF}_3$  de structure pérovskite comme phase principale, mais avec de la magnétite (ou maghémite) et  $\text{Na}_3\text{FeF}_6$  comme impuretés (**Figure 2**). La présence de ces deux phases révèle l'oxydation partielle des ions fer(II) en fer(III) au cours de la synthèse. Les conditions de synthèse ont été modulées en jouant sur la nature du précurseur (chlorure de fer hydraté ou déshydraté) et sur l'atmosphère (air, azote). La combinaison d'analyses réalisées par diffraction des rayons X (DRX) (**Figure 2**), spectroscopie Mössbauer, et microscopie électronique à balayage (**Figure 3**) a montré que  $\text{NaFeF}_3$  peut être obtenu pur et microcristallin à partir de  $\text{FeCl}_2$  anhydre et sous  $\text{N}_2$ .

Le protocole de synthèse a été modifié pour limiter l'exposition à l'air, tout en jouant sur les conditions de synthèse pour moduler et diminuer la taille des particules. Le chlorure de fer(II) anhydre et le chlorure de sodium anhydre sont dissous dans de l'éthylène glycol anhydre à 110 °C, dans un tube placé sous atmosphère inerte ; en parallèle, le fluorure d'ammonium est dissous dans de l'éthylène glycol à 85 °C dans un autre tube. Les deux solutions sont ensuite mélangées (après un retour à température ambiante). Le mélange est enfin porté à une température située entre 100 °C et 200 °C, en fonction de la taille de particules visée, durant une nuit, comme illustré sur la **figure 4**.

Les analyses DRX ont démontré l'obtention de la phase pure  $\text{NaFeF}_3$ . Ce protocole a pu être adapté aux synthèses de  $\text{NaCoF}_3$ ,  $\text{NaNiF}_3$ , et  $\text{NaMnF}_3$ , et aussi des phases mixtes  $\text{NaCo}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{F}_3$ ,  $\text{NaMn}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{F}_3$ , et  $\text{NaCo}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{F}_3$ <sup>7</sup> ( $x = 0.25, 0.5, 0.75$ ), en remplaçant le chlorure de fer par le chlorure métallique correspondant dans les proportions désirées.

(1) J. Nava-Avendaño, M. E. Arroyo-de Dompablo et al, *Solid State Ionics*, 278 (2015) 106

(2) R.H. Fang, J. Olchowka et al, *Nanoscale*, 14 (2022) 8663

(3) Y. Yamada, T. Doi et al., *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 4837

(4) K.V. Kravchyk, T. Zünd en al, *ACS Chem. Mater*, 30 (2018) 1825

(5) Y. Zheng, S. Jitto et al., *ACS Appl. Energy Mater.* 5 (2022) 14361

(6) J. Chun, C. Jo et al., *Materials Letters*, 207 (2017) 89

(7) M. Montalbano, D. Callegari et al., *Batteries*. 8 (2022) 126



## Chromophores in layered oxides and hydroxides: towards Circularly Polarized Luminescent hybrids

Ludovic L  p  e, Julien Bader, Marie-Noëlle Lalloz, Anthony d'Al  o, Guillaume Rogez, Pierre Rabu

Institut de Physique-Chimie des Matériaux de Strasbourg-IPCMS  
23 Rue de Loess, 67034 Strasbourg

La luminescence polarisée circulairement (LPC) est un phénomène optique qui implique une rotation unidirectionnelle de la direction de polarisation vers la gauche ou vers la droite de la lumière   mise par un composé luminescent avec une chiralité intrinsèque ou dans un environnement chiral<sup>1</sup>. Contrairement à la lumière polarisée linéairement qui n'affecte pas l'intensité de la lumière   mise, la LPC peut exalter cette luminescence notamment lorsque des chromophores sont chiraux<sup>2</sup>. Ces dernières années, les recherches sur les molécules et matériaux émettant de la LPC sont en pleine expansion notamment par leurs applications dans l'imagerie biologique, dans les écrans optiques (CP-OLED), ou encore dans les systèmes de sécurité<sup>3</sup>.

La combinaison des propriétés des molécules organiques (grande diversité structurale permettant le screening de candidats potentiels à l'insertion, rendements quantiques de luminescence important) avec celles des structures inorganiques (stabilité thermique, rigidité structurale) sont généralement prometteuses<sup>4,5</sup>. L'objectif de ce travail est d'élaborer de nouveaux matériaux combinant des molécules chromophores organiques chirales et des structures inorganiques lamellaires.    terme, la finalité est d'obtenir des composés LPC hybrides (Figure 1).

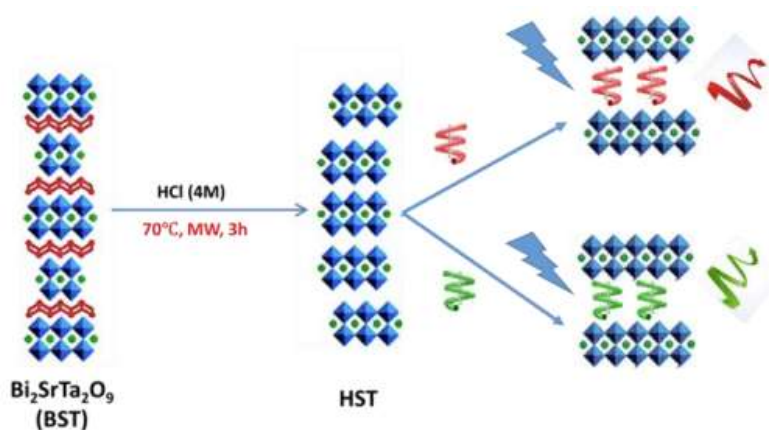


Figure 1 : Approche schématique d'une structure hybride composée d'une oxide lamellaire fonctionnalisée par des molécules chirales luminescentes émettant de la luminescence polarisée circulairement

Dans cette communication par affiche, je présenterai les premiers résultats concernant l'insertion de chromophores non-chiraux dans plusieurs structures types pérovskites

Ruddlesden-Popper, Dion-Jacobson ou Aurivillius ( $K_2SrTa_2O_7$ ,  $RbLaNb_2O_7$ ,  $Bi_2SrTa_2O_9$ ). Ces phases hôtes sont constituées couches inorganiques chargées négativement, séparées par des cations alcalins ou par un feuillet d'oxyde de bismuth. La fonctionnalisation de ces phases procède d'abord par une protonation, par voie micro-onde ou par voie classique, suivie par l'insertion ou le greffage de chaînes alkyles portant un groupement amine ou alcool<sup>6</sup>. Ces composés ainsi fonctionnalisés servent alors de précurseurs pour l'insertion de molécules organiques plus encombrées.

La molécule d'intérêt insérée choisie dans cette étude présente une propriété de luminescence dite Fluorescence retardée activée thermiquement (TADF). Ce type de luminescence est connu pour avoir en général un rendement quantique élevé, une efficacité quantique interne, une bonne stabilité thermique et une propriété chiroptique stable<sup>7</sup>.

La 1,8-naphthalimide est un chromophore référencé comme émettant une luminescence TADF<sup>7</sup>. Je décrirai la fonctionnalisation de cette molécule par des fonctions amine et alcool, afin qu'elle puisse être insérée dans les oxydes lamellaires (Figure 2).

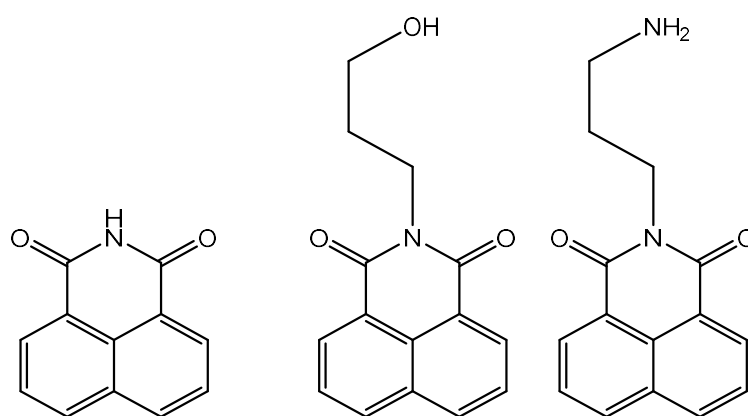


Figure 2 : La 1,8-naphthalimide à gauche et ses dérivés potentiels à droite

La suite de ce travail consistera à i) étudier de manière approfondie les propriétés optiques des composés obtenus, ii) étudier la co-insertion du chromophore avec d'autres molécules afin de « diluer » les centres émissifs et enfin iii) ajouter un centre chiral aux dérivés et/ou aux composés co-insérés afin d'étudier d'éventuelles propriétés de luminescence polarisée circulairement.

- (1) Ma, J.; Peng, Q.; Zhao, C. Circularly Polarized Luminescence Switching in Small Organic Molecules. *Chemistry A European J* **2019**, *25* (68), 15441–15454.
- (2) *Circularly Polarized Luminescence of Isolated Small Organic Molecules*; Mori, T., Ed.; Springer Singapore: Singapore, 2020.
- (3) Kumar, J.; Nakashima, T.; Kawai, T. Circularly Polarized Luminescence in Chiral Molecules and Supramolecular Assemblies. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6* (17), 3445–3452.
- (4) Billing, D. G.; Lemmerer, A. Synthesis and Crystal Structures of Inorganic–Organic Hybrids Incorporating an Aromatic Amine with a Chiral Functional Group. *CrystEngComm* **2006**, *8* (9), 686–695.
- (5) Ma, S.; Ahn, J.; Moon, J. Chiral Perovskites for Next-Generation Photonics: From Chirality Transfer to Chiroptical Activity. *Advanced Materials* **2021**, *33* (47), 2005760.
- (6) Wang, Y.; Delahaye, E.; Leuvre, C.; Leroux, F.; Rabu, P.; Rogez, G. Efficient Microwave-Assisted Functionalization of the Aurivillius-Phase  $Bi_2SrTa_2O_9$ . *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (8), 4039–4046.
- (7) Wang, Y.-F.; Lu, H.-Y.; Chen, C.; Li, M.; Chen, C.-F. 1,8-Naphthalimide-Based Circularly Polarized TADF Enantiomers as the Emitters for Efficient Orange-Red OLEDs. *Organic Electronics* **2019**, *70*, 71–77.

## Solid-state synthesis and structural characterization of novel alkali-mixed layered materials: The case of $ACrS_2$ (A=Li, Na, K)

Eunice Mumba Mpanga<sup>a</sup>, Romain Berthelot<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>Institut Charles Gerhardt Montpellier UMR 5253 CNRS-UM-ENSCM,  
Pôle chimie Balard – 1919 route de Mende, 34293 Montpellier, France

<sup>b</sup>Réseau sur le Stockage Électrochimique de l'Énergie (RS2E)  
15 rue Baudelocque, 80039 Amiens Cedex, France

Materials science enables very significant technological advances. As for electrochemical energy storage, discoveries in solid-state chemistry have enabled the emergence of lithium-ion battery technology. Indeed, the electrochemical behavior of the layered compound  $LiCoO_2$  was presented in the 1970s by Goodenough. The reversible de-insertion of lithium ions made it the first standard electrode material for lithium-ion batteries. Since then, solid-state chemistry has enabled improvements, notably in the modification of the chemical composition, but also in the improvement of electrochemical performances via the optimization of materials. The best examples are  $LiCoO_2$  analogues:  $Li(Ni,Co,Mn)O_2$  “NMC” and  $Li(Ni,Co,Al)O_2$  “NCA”. Lots of work focuses on mixing transition metals or changing the alkali cation. There are less works dealing with mixing alkali-elements. As a result, we aim to prepare new alkali-mixed compositions through solid-state synthesis and to understand their crystallographic structures and physico-chemical properties.

In this perspective, we have investigated the  $ACrS_2$  layered system (A = Li, Na, K).  $ACrS_2$  materials are made up of  $CrS_2^-$  layers between which lithium, sodium or potassium ions are interposed. Apart from the nature of the intercalated ions, the difference between  $LiCrS_2$ ,  $NaCrS_2$  and  $KCrS_2$  is the type of stacking.  $LiCrS_2$  has an O1-type stacking while  $NaCrS_2$  and  $KCrS_2$  are O3-type compounds. From an electrochemical point of view  $NaCrS_2$  and  $KCrS_2$  exhibit electrochemical activity with anionic redox behavior while the activity of  $LiCrS_2$  is very limited. The investigation of this sulfide system has led to the obtention of new alternated structures with maybe interesting electrochemical properties.<sup>1-4</sup>

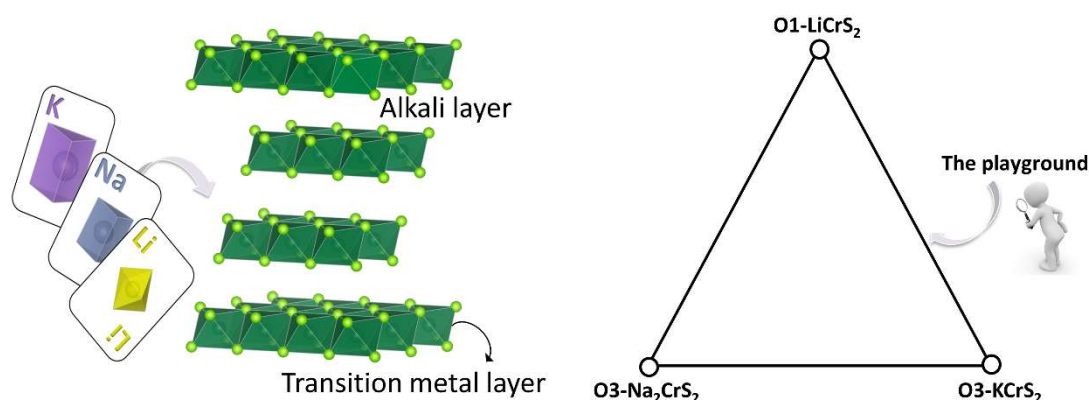


Figure 1: General structure of  $ACrS_2$  compounds and corresponding ternary phase diagram.

The challenge here is first to understand the crystal structure through long range and short-range characterization techniques (X Ray and Neutron diffraction, solid-state NMR), then to make the correlation with the electrochemical behavior.

In parallel to rationalizing the crystal structure, we are also interested in better understanding the formation of these alkali-mixed stacking. Indeed, we recently revealed that instead of a direct synthesis using raw reactants it is also possible to obtain such compositions by combining single-alkali layered precursors.<sup>5,6</sup>

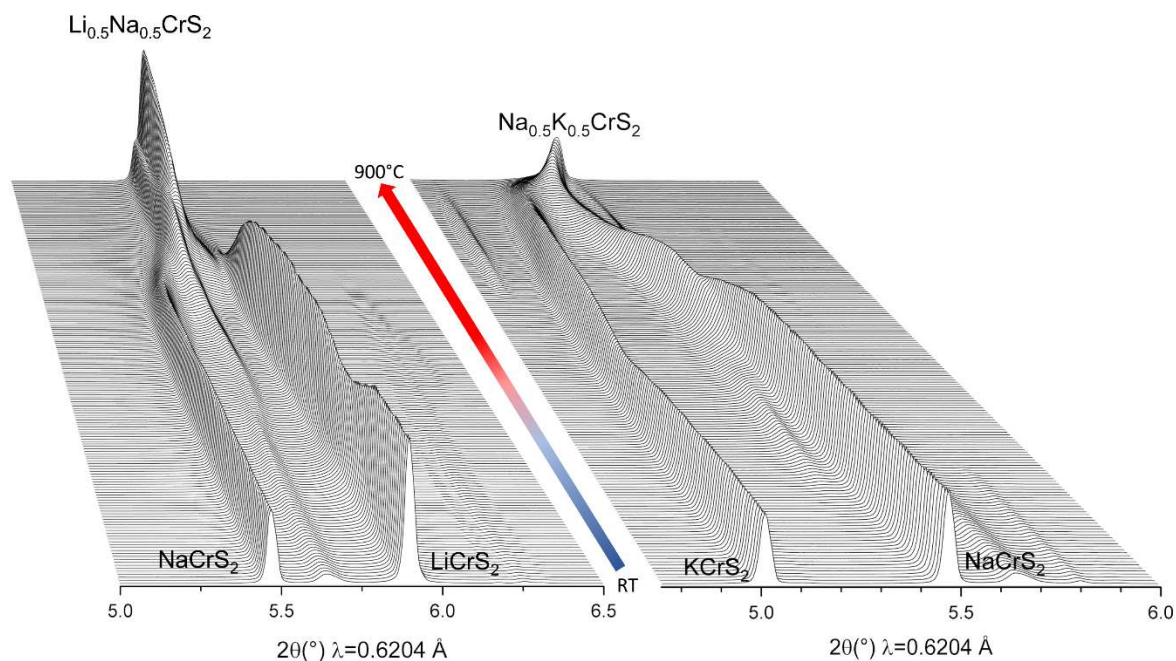


Figure 2: Synchrotron XRPD follow-up of the formation of  $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CrS}_2$  and  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{CrS}_2$ .

References:

- (1) J. Goodenough, *JSSC* 182 (2009) 2904
- (2) Z. Shadike, *Nature Commun.* 8 (2017)
- (3) N. Naveen, *Small* 14 (2018) 1803495
- (4) E. Mumba Mpanga, in preparation
- (5) R. Berthelot, *Inorg. Chem.* 60 (2021) 18
- (6) E. Mumba Mpanga, *Chem. Mater.* 36 (2024) 892

## Solid-state synthesis and structural characterization of novel alkali-mixed layered materials: The case of $(\text{Li}/\text{K})_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$

Eunice Mumba Mpanga<sup>a</sup>, Romain Berthelot<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>Institut Charles Gerhardt Montpellier UMR 5253 CNRS-UM-ENSCM,  
Pôle chimie Balard – 1919 route de Mende, 34293 Montpellier, France

<sup>b</sup>Réseau sur le Stockage Électrochimique de l'Énergie (RS2E)  
15 rue Baudelocque, 80039 Amiens Cedex, France

The crystal structure of layered alkali transition metals compounds has focused the interest of the solid-state chemists as it offers a wonderful playground for chemical compositions and physical properties specially with applications as lithium-ion batteries cathodes. The structure consists of stacking of transition metal layers with alkali elements sandwiched in between. While cationic substitutions in transition metal layers are well-studied (e.g.  $\text{LiCoO}_2$  and its analogues  $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$  and  $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Al})\text{O}_2$ , etc.), mixing different alkali elements is less explored. As a result, we undertook the challenging exploration of different systems via solid-state route coupled with varied characterization techniques in order to find new alkali-mixed layered compositions.

We investigated the ternary system  $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6 - \text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6 - \text{K}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ , exhibiting an in-plane honeycomb ordering between nickel and tellurium in addition to the classic alternation of alkali cations in layered structures. While P2-type  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$  and  $\text{K}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$  are obtained by direct solid-state synthesis, layered  $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$  is only prepared by topotactic ionic exchange, with lithium cations in tetrahedral or octahedral sites.<sup>1-3</sup> Besides, the composition  $\text{NaKNi}_2\text{TeO}_6$  has already been reported, displaying the first example of an alternation of sodium and potassium layers.<sup>4-5</sup>

In our pursuit to extend the playground we have achieved the synthesis of novel alkali-mixed compositions featuring alternating stacking of two or even three different alkali cations.<sup>6</sup>

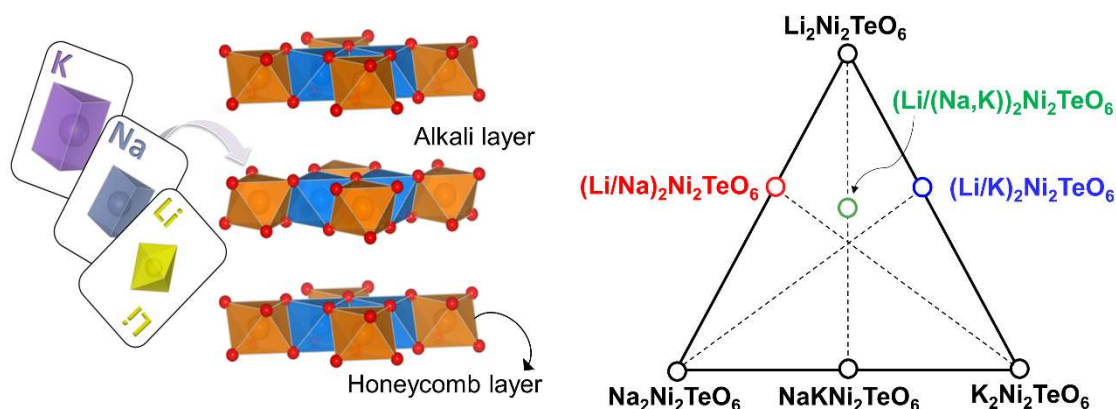


Figure 1:  $A_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$  ( $A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) layered structure and  $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6 - \text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6 - \text{K}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$  ternary phase diagram with new alkali-mixed compositions (coloured circles).

These alkali-mixed compositions present a significant challenge in structural analysis, especially in localizing the alkali cations and identifying potential stacking defects. Our work combines various characterization techniques, such as diffraction methods (X-ray and neutron

powder diffraction) revealing long-range alternation of alkali layers, and local analyses (high-resolution TEM and solid-state NMR) providing a detailed atomic-scale view.

Aiming to rationalize the existence of such alkali-ordered layered compounds, we investigated their formation mechanism. In-situ thermodiffraction analyses performed during solid-state combination of layered precursors revealed that a nucleation/growth process seems to be favored over simultaneous ionic exchange.

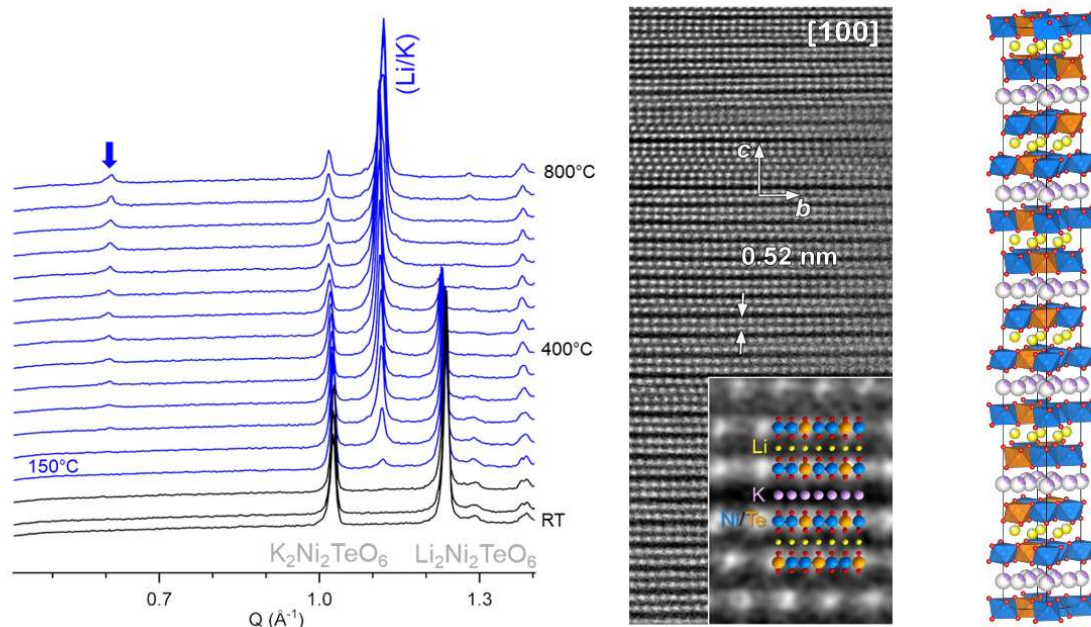


Figure 2: XRPD follow-up of the formation of  $(\text{Li/K})_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ , corresponding high-resolution TEM image showing the alkali layer alternation and layered structure derived from Rietveld refinement on synchrotron XRPD data.

#### References:

- (1) M. Evstigneeva, *Chem. Mater.* 23 (2011) 174
- (2) T. Masese, *Nature Commun.* 9 (2018) 3823
- (3) N. Grundish, *Chem. Mater.* 32 (2019) 9379
- (4) T. Masese, *Nature Commun.* 12 (2021) 4660
- (5) R. Berthelot, *Inorg. Chem.* 60 (2021) 18
- (6) E. Mumba Mpanga, *Chem. Mater.* 36 (2024) 892

## Trifluorure de cuivre, cobalt et fer à partir de l'insertion de fluor dans le gabarit d'un Hydroxyde Double Lamellaire

Abderraouf Rouag<sup>a</sup>, Régis Porhiel<sup>a</sup>, Kevin Lemoine<sup>a</sup>, Fabrice Leroux<sup>a</sup>, Jean-Marc Greneche<sup>b</sup>, Diane Delbègue<sup>c</sup>, Cristina Iojoiu<sup>d</sup>, Katia Guérin<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Université Clermont Auvergne, INP Clermont, CNRS, ICCF,

<sup>a</sup> 24, Avenue Blaise Pascal, 63178 Aubière, France.

<sup>b</sup> Institut des Molécules et des Matériaux du Mans, UMR 6283 CNRS, Le Mans Université,

<sup>b</sup> Avenue Olivier Messiaen, 72085 Le Mans Cedex 9, France

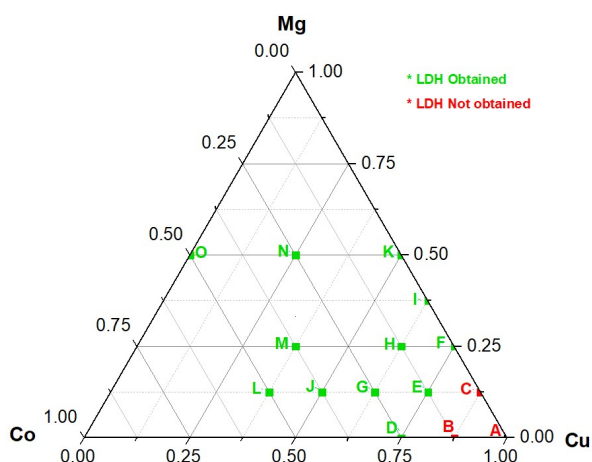
<sup>c</sup> Centre National des Etudes Spatiales

<sup>c</sup> 18 avenue Edouard Belin 31 401 Toulouse Cedex 9, France.

<sup>d</sup> Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces, UMR 5631 CNRS/INPG/UJF

<sup>d</sup> 138402 Saint Martin d'Hères Cedex, France

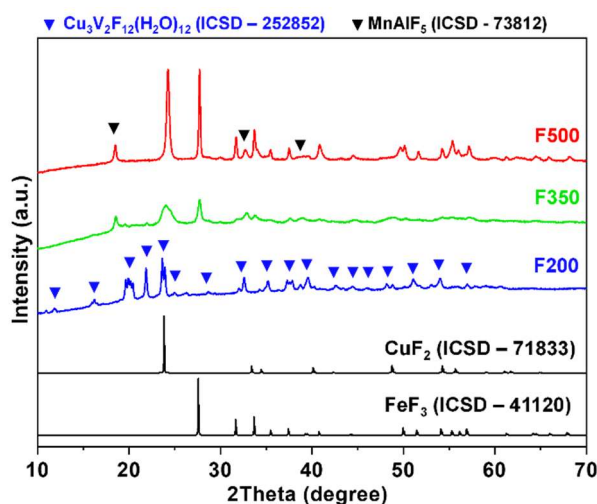
Notre recherche est dédiée à la création d'une nouvelle catégorie de cathodes utilisant des matériaux multimétalliques fluorés, à base d'un mélange intime composé de  $\text{CuF}_2$ ,  $\text{FeF}_3$  et  $\text{CoF}_2$  en utilisant un hydroxyde double lamellaire comme précurseur.[1] La phase initiale de notre étude a consisté en la synthèse par coprécipitation de nombreuses compositions de type HDL afin de déterminer l'association possible  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  dans une structure HDL. En utilisant les données de diffraction des rayons X (DRX), un diagramme ternaire (Mg-Co-Cu) (**Figure 1**) a été construit. Ce diagramme représente visuellement la variété des phases synthétisées et aide à optimiser la composition divalente, tout en maintenant une partie trivalente constante à  $(\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5})^{\text{III}}$ . Dans le diagramme, la composition marquée de points verts met en évidence les régions indiquant la formation de phases HDL alors que dans celles marquées de points rouges, la structure HDL est absente. L'absence de structure HDL dans les zones à forte teneur en cuivre (2 et 1,75) est probablement due à un fort effet Jahn-Teller. Ces résultats ont orienté notre recherche vers une phase spécifique d'HDL,  $(\text{Cu}_{1.5}\text{Co}_{0.5})^{2+}(\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5})^{3+}$ , qui contient une quantité significative de cuivre et une quantité minimale de cobalt (faible abondance).



**Figure 1** : Diverses compositions testées pour différents rapports de métal divalent dans un diagramme ternaire Cu-Mg-Co, représentant des points tels que (A):  $(\text{Cu}_2)^{2+}(\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5})^{3+}$ , (B):  $(\text{Cu}_{1.75}\text{Co}_{0.25})^{2+}(\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5})^{3+}$ , (C):  $(\text{Cu}_{1.75}\text{Mg}_{0.25})^{2+}(\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5})^{3+}$

Par la suite, nous avons soumis ce composé à la fluoration à différentes températures (200, 350 et 500 °C) en utilisant du fluor moléculaire gazeux en mode statique.

Les résultats présentés à la **figure 2** montrent que l'échantillon fluoré à 200°C dit F200 présente une structure amorphe qui cristallise pour former une structure hydratée (après un enregistrement DRX de 15 minutes). En effet, les pics de Bragg caractéristiques observés dans la phase cristallisée obtenue sont attribués à une structure contenant 12 molécules d'eau :  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{F}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{12}$ . [2] Il est important de noter l'existence de cette composition avec divers cations 3d. Par conséquent, il est possible que le vanadium ait été substitué par le fer et l'aluminium, car leurs rayons ioniques sont proches ( $\text{Al}^{3+}$  (54 pm),  $\text{Fe}^{3+}$  (65 pm) et  $\text{V}^{3+}$  (64 pm)). L'étude du processus d'hydratation sera exposée plus en détails dans le poster.



**Figure 2 :** Diagrammes DRX sous air de l'HDL fluoré à 200, 350 et 500 °C

Dans les diffractogrammes des matériaux F350 et F500, plusieurs pics de Bragg distincts sont observés, reflétant la structure cristalline des matériaux. Les pics de Bragg situés à des angles de  $2\theta$  de 18°, 33° et 39° sont particulièrement notables, indiquant la présence d'une phase orthorhombique de type  $\text{MnAlF}_5$ , tous les autres pics de Bragg, correspondant à des fluorures métalliques spécifiques tels que le fluorure de cuivre ( $\text{CuF}_2$ ), et le fluorure de fer ( $\text{FeF}_3$ ).

Ces observations sont assez cohérentes et indiquent que l'élévation de la température jusqu'à 500 °C entraîne la destruction de la phase LDH et la formation de fluorures métalliques. Cependant, pour confirmer ces résultats préliminaires et étudier la possibilité de substituer de  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  puis  $\text{Fe}^{3+}$  dans  $\text{MnAlF}_5$  et  $\text{FeF}_3$ , respectivement, les résultats d'affinement des diffractogrammes des RX sur poudre par la méthode de Le Bail [3] de même que ceux relatifs aux spectres Mössbauer menés sur le matériau F500 seront discutés dans le poster.

(1) Eveillard F, Guérin K, Batische N, et al. Fluorination of (Mg,Cu,Al,Fe)-based LDHs template for conversion materials usable in all-solid state lithium metal batteries. *Appl Clay Sci.* 2023;243. doi:10.1016/j.clay.2023.107071

(2) Felder JB, Yeon J, Smith MD, Zur Loye HC. Compositional and Structural Versatility in an Unusual Family of anti-Perovskite Fluorides:  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]_3[(\text{M}'\text{F}_6)(\text{M}'\text{F}_6)]$ . *Inorg Chem.* 2016;55(14):7167-7175. doi:10.1021/acs.inorgchem.6b01210

(3) Le Bail A. Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection. *Powder Diffr.* 2005;20(4):316-326. doi:10.1154/1.2135315



## Interfaces électrode à base de silicium / électrolyte solide pour batteries lithium-ion à haute densité d'énergie

Léo Roult<sup>a</sup>, Long Hoang Bao Nguyen<sup>a</sup>, Lorenzo Stievano<sup>a</sup>, Gerhard Pirngruber<sup>b</sup>, David Pasquier<sup>b</sup>, Laure Monconduit<sup>a</sup>

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

<sup>b</sup> IFP Energies Nouvelles, Site de Lyon, 69360, Solaize

La rapide augmentation de la demande en batteries à travers le monde nécessite à la fois productivité, performances et sécurité. Des projets de *giga-factories* voient le jour partout dans le monde pour satisfaire cette demande et parallèlement les recherches se font de plus en plus nombreuses pour permettre le développement de nouvelles batteries, pour en augmenter les performances, tout en réduisant les risques liés à leur utilisation.

En ce sens, les batteries tout solides sont attendues comme la prochaine génération de batteries. Elles permettent deux avantages majeurs, i) d'une part la substitution des solvants toxiques et inflammables par un électrolyte sous forme solide, réduisant les risques de fuites ainsi que l'emballage thermique et ii) d'autre part, de choisir un matériau d'électrode négative de forte densité d'énergie, sans que ce choix ne soit limité par l'instabilité vis-à-vis des solvants, celle-ci étant plus limitée en tout solide.

La découverte de nouveaux électrolytes solides avec une meilleure conductivité ionique<sup>1</sup>, proche de celle des électrolytes liquides actuels, a suscité un regain d'intérêt pour la recherche autour de ce type de batteries, notamment pour mieux comprendre les mécanismes réactionnels, les avantages et les limitations.

C'est dans cette optique que s'inscrivent mes travaux de thèse, avec l'utilisation d'un électrolyte sulfure (l'argyrodite  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ ), montrant un bon compromis entre conductivité ionique, tenue mécanique et stabilité thermique, et d'une électrode négative composée de silicium, matériau possédant une capacité massique quasiment 10 fois supérieure à celle du graphite majoritairement utilisé actuellement.

La littérature<sup>2</sup> montre cependant que des difficultés subsistent dans le fonctionnement d'une telle batterie, notamment au niveau des interfaces entre l'électrolyte solide sulfure et l'électrode négative en silicium. En effet l'argyrodite est un matériau chimiquement peu stable, particulièrement au contact des autres composants de la batterie, et forme des produits de décompositions passivant, causant des pertes de contact électriques. Il a été montré par exemple que le carbone, ajouté comme matériau percolant conducteur dans l'électrode, engendre la formation de différents sous-produits de dégradation, tels que  $\text{LiCl}$ ,  $\text{Li}_2\text{S}$  ou encore  $\text{Li}_3\text{P}$ , tous passivant<sup>3</sup>.

De plus, l'argyrodite utilisée comme électrolyte solide se doit d'être densifié sous forme d'une pastille. Lors de cette étape, beaucoup de paramètres sont à prendre en considération pour optimiser la conductivité ionique finale. Par exemple, une forte pression permettra une densification plus importante, au risque de pénaliser la capacité maximale possible. Le temps et la température de pressage sont aussi des paramètres clés pour maximiser la conductivité.

À ce problème de stabilité chimique vient se rajouter une instabilité mécanique, provenant de l'électrode au silicium. En effet lors de sa lithiation, le silicium connaît une expansion volumique d'environ 300%, ce qui peut engendrer des pertes de contact électriques entre l'électrode et l'électrolyte.<sup>4,5</sup>

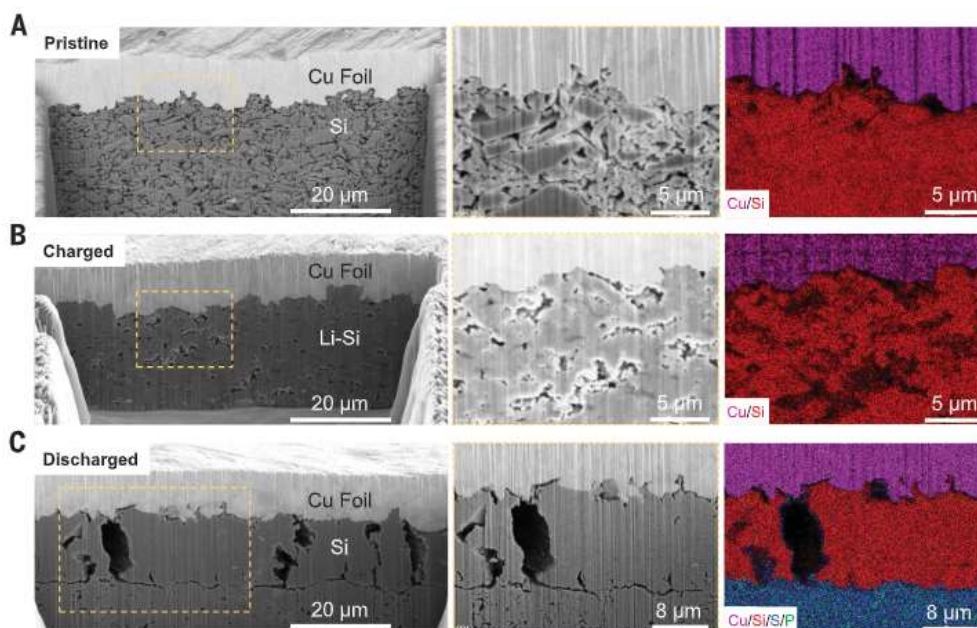


Figure 1 : Evolution de la microstructure de l'anode en silicium lors du cyclage<sup>3</sup>

Un focus particulier sera fait sur la formulation de l'électrode de silicium, via la caractérisation de l'oxyde de surface, la pré-lithiation de l'électrode, l'ajout d'éléments dopants pour améliorer la conductivité. L'influence de la porosité sera également suivie. La compréhension des mécanismes de lithiation et d'expansion volumique permettra d'optimiser cette formulation pour permettre la « respiration » de la cellule tout en ne dégradant pas les contacts électriques. Des tests électrochimiques de mesure d'impédance permettront de mettre en évidence une évolution des résistances internes à la batterie, qu'il faudra associer aux phénomènes électrochimiques.

#### Références :

- (1) Kim, M.; Seo, J.; Suba, J. P. D.; Cho, K. Y. A Review of Polymers in Sulfide-Based Hybrid Solid-State Electrolytes for All-Solid-State Lithium Batteries. *Mater. Chem. Front.* **2023**, *7* (22), 5475–5499. <https://doi.org/10.1039/D3QM00729D>.
- (2) Tan, D. H. S.; Wu, E. A.; Nguyen, H.; Chen, Z.; Marple, M. A. T.; Doux, J.-M.; Wang, X.; Yang, H.; Banerjee, A.; Meng, Y. S. Elucidating Reversible Electrochemical Redox of Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl Solid Electrolyte. *ACS Energy Lett.* **2019**, *4* (10), 2418–2427. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.9b01693>.
- (3) Tan, D. H. S.; Chen, Y.-T.; Yang, H.; Bao, W.; Sreenarayanan, B.; Doux, J.-M.; Li, W.; Lu, B.; Ham, S.-Y.; Sayahpour, B.; Scharf, J.; Wu, E. A.; Deysher, G.; Han, H. E.; Hah, H. J.; Jeong, H.; Lee, J. B.; Chen, Z.; Meng, Y. S. Carbon-Free High-Loading Silicon Anodes Enabled by Sulfide Solid Electrolytes. *Science* **2021**, *373* (6562), 1494–1499. <https://doi.org/10.1126/science.abg7217>.
- (4) Schmidt, H.; Jerliu, B.; Hüger, E.; Stahn, J. Volume Expansion of Amorphous Silicon Electrodes during Potentiostatic Lithiation of Li-Ion Batteries. *Electrochem. Commun.* **2020**, *115*, 106738. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106738>.
- (5) Obrovac, M. N.; Christensen, L. Structural Changes in Silicon Anodes during Lithium Insertion/Extraction. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, *7* (5), A93. <https://doi.org/10.1149/1.1652421>.

## Safe Electrolytes for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries

Shuang LI<sup>a</sup>, Mariam EZZEDINE<sup>a</sup>, Costel-Sorin COJOCARU<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>*Laboratoire de physique des interfaces et couches minces, LPICM-CNRS, Ecole Polytechnique, IP Paris*

Lithium-sulfur (Li-S) batteries are regarded as one of the most promising candidates for next-generation energy storage systems. Among all existing positive electrode materials, sulfur boasts one of the highest theoretical specific capacities, reaching 1675 mAh/g and it is an environmentally friendly natural resource<sup>1</sup>. Furthermore, at the cell level, the coupling of metallic lithium and sulfur yields a theoretical specific energy of 2600 Wh/kg, surpassing traditional Lithium-ion Batteries.<sup>2</sup> Despite their potential, the development of Li-S batteries faces intrinsic challenges, including the insulating nature of sulfur, end-product lithium sulfide issues, the "shuttle effect" caused by soluble intermediates of polysulfide, the lithium dendrite formation, as well as the safety concerns related to the flammability and possible leakage of organic liquid electrolytes<sup>3-6</sup>. These problems contribute to the poor electrochemical performance reported in Li-S systems. Over the past two decades, numerous strategies have been devised to address these issues, focusing on enhancing electrical conductivity and electrochemical performance by improving the structure of sulfur electrodes. However, the persistent "shuttle effect" and safety concerns associated with liquid electrolytes remain unresolved<sup>7</sup>. Recently, solid-state electrolytes (SSEs) have gained attention for their potential to act as a physical barrier against polysulfide migration, suppression of lithium dendrite growth, and their high flame resistance<sup>8,9</sup>. However, the utilization of SSEs introduces new concerns such as the increased stress/strain and the interface resistance of the electrode and the electrolyte.

This research aims to develop solid-state electrolytes coupled with improved-design cathode materials and to evaluate their electrochemical performance in Li-S batteries. Our research focuses on synthesizing solid-state electrolytes and fabricating cathode electrodes based on vertically aligned carbon nanotubes (VACNTs) decorated with sulfur-active material. The hierarchically assembled nanostructured cathode has the potential to significantly enhance the interface properties between the electrolyte and the active materials. Furthermore, VACNTs act as conductive scaffolds, mitigate the volume expansion of sulfur during charge/discharge cycles, and alleviate stress/strain at the interface, thereby improving the electrodes' structural integrity and cycling stability. Among these electrolytes, the synthetic strategy for a novel pentaerythritol tetraacrylate (PETEA) based gel polymer electrolyte (GPE) has shown promising results when compared to traditional liquid electrolytes. Notably, the PETEA-based GPE exhibits an initial capacity of 942.05 mAh/g at 0.1 C rate and remains at a capacity of 572.28 mAh/g after 13 cycles, primarily attributed to its effective immobilization of polysulfides. Importantly, the GPE lowers interface resistance and possesses nearly twice as high a lithium-ion diffusion rate as traditional liquid electrolytes. The impact of various high-performance solid-state electrolytes on the lithium-sulfur battery performance is under exploration. Additionally, our research delves into exploring cathode electrodes based on different lengths of VACNTs decorated with sulfur-active material. The length of CNTs as scaffolds can impact various aspects of the battery's behavior, including surface area for sulfur deposition, electron and ion transport, sulfur distribution, mechanical properties, cycling stability, redox kinetics, and impedance characteristics. Longer VACNTs generally provide a larger surface area for sulfur deposition and electrochemical reactions. This can potentially enhance the capacity of the Li-S battery as more sulfur can be accommodated. Understanding and optimizing these factors are essential for improving the overall efficiency and longevity of Li-S batteries.

## Reference

- (1) Ji, X.; Lee, K. T.; Nazar, L. F. A Highly Ordered Nanostructured Carbon-Sulphur Cathode for Lithium Sulphur Batteries. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 500-506.
- (2) Chung, S. H.; Manthiram, A. Current Status and Future Prospects of Metal–Sulfur Batteries. *Adv. Mater.* **2019**, *31* (27), 39-42.
- (3) Angulakshmi, N.; Stephan, A. M. Efficient Electrolytes for Lithium-Sulfur Batteries. *Front. Energy Res.* **2015**, *3*, 17.
- (4) Zhang, S. S. Liquid Electrolyte Lithium/Sulfur Battery: Fundamental Chemistry, Problems, and Solutions. *J. Power Sources* **2013**, *231*, 153-162.
- (5) Mikhaylik, Y. V.; Akridge, J. R. Polysulfide Shuttle Study in the Li/S Battery System. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A1969-A1976.
- (6) Kolosnitsyn, V. S.; Karaseva, E. V. Lithium-Sulfur Batteries: Problems and Solutions. *Russ. J. Electrochem.* **2008**, *44*, 506-509.
- (7) Zhang, W.; Li, S.; Zhou, A.; Song, H.; Cui, Z.; Du, L. Recent Advances and Perspectives in Lithium-sulfur Pouch Cells. *Molecules* **2021**, *26* (21), 1-20.
- (8) Sun, Y. Z.; Huang, J. Q.; Zhao, C. Z.; Zhang, Q. A Review of Solid Electrolytes for Safe Lithium-Sulfur Batteries. *Sci. China Chem.* **2017**, *60* (12), 1508-1526.
- (9) Yang, S.; Zhang, Z.; Lin, J.; Zhang, L.; Wang, L.; Chen, S.; Zhang, C.; Liu, X. Recent Progress in Quasi/All-Solid-State Electrolytes for Lithium-Sulfur Batteries. *Front. Energy Res.* **2022**, *10*, 0-13.

## Synthesis of silicon nanowire-graphite composites for Li-Sulfur batteries

Denis Dienguila Kionga<sup>a</sup>, Meenu Sharma<sup>b</sup>, Andreu Cabot<sup>b,c</sup>, Pascale Chenevier<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Univ. Grenoble Alpes, CEA, CNRS, Grenoble INP, IRIG, SYMMES, 38000 Grenoble, France

<sup>b</sup> Catalonia Institute for Energy Research IREC, Sant Adria del Besos, 08930 Barcelona, Espagne

<sup>c</sup> ICREA, Barcelona 08010 Catalonia, Espagne

Lithium-sulfur batteries (LSB), with a high theoretical specific energy density of  $2600 \text{ Wh.kg}^{-1}$  and an average discharge voltage of 2.2 V, are a serious alternative to standard lithium-ion batteries (LIB) for energy storage in the coming years. Although commercial for dispatching of intermittent renewables already, LSBs still need improvements in stability and performance. The low electrical conductivity of sulfur and lithium sulfide and the solubility of lithium polysulfides in the electrolyte reduce the overall capacity of the battery, and safety concerns limit the use of lithium anodes. To overcome these limitations, we recently proposed a new design of LSB using a silicon anode and a  $\text{Li}_2\text{S}$ -loaded nanoporous cathode<sup>1</sup>. The full cell exhibited a high initial discharge capacity and could cycle over 100 cycles with good capacity retention.

In the ERA-MIN3 funded 2BoSS project (2boss.eu), we recently inquired how to improve the LSB design towards a more sustainable system, from the material source and synthesis process to the recycling of fabrication scraps and used batteries. On one hand, the project develops novel porous carbon elaborated from biowaste as cathode materials. On the other hand, we design the graphite-silicon anode material based on graphite recycled from used LIBs. Here we describe the synthesis and characterization of the anode material and its electrochemical behavior in half-cells for the selection of a LSB compatible electrolyte.

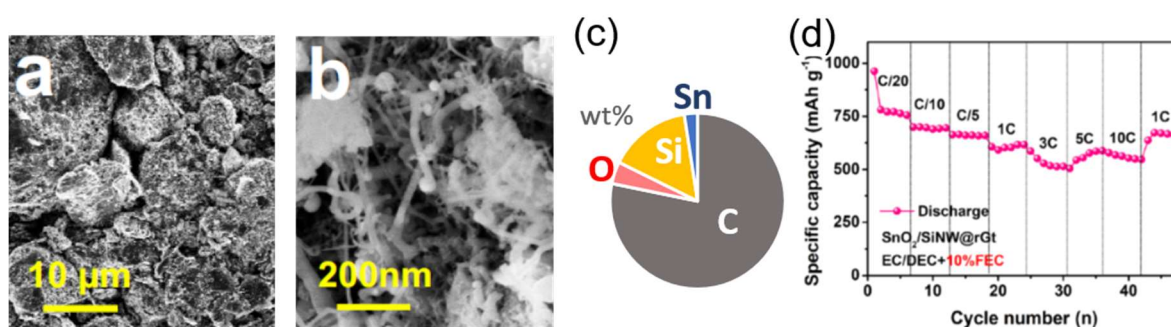


Figure 1 : (a, b) Scanning electron microscopy images of the recycled graphite-silicon nanowire composite ; (c) its elemental composition as recorded by quantitative EDX ; (d) its rate capacity test in half-cell (loading  $1 \text{ mg.cm}^{-2}$ ).

The recycled graphite powder was covered with tin oxide or tin sulfide nanoparticles, and then submitted to a high pressure chemical vapor deposition process in the presence of diphenylsilane, as described in our previous work.<sup>2</sup> The obtained composite showed a high specific capacity of  $980 \text{ mAh.g}^{-1}$ , equal to the expected theoretical capacity, and a good rate capability up to 10C, indicating a high electrical conductivity (Figure 1).

Several electrolyte compositions were tested. Indeed, the carbonate-based electrolyte optimized for Si-rich anodes are unsuitable in LSB as they dissolve  $\text{Li}_2\text{S}$ . On the other hand, the ether-based electrolyte developed for LSBs do not provide a sufficiently protective SEI on the silicon active material, inducing a fast capacity decay.

The poster will discuss ways to mitigate this problem. Finally, we will present results of cycling in full LSB cells.

References:

- (1) H. Mollania, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 15 (2023) 58462.
- (2) C. Keller et al. *ACS Appl. Energy Mater.* 6 (2023) 5249.

## Synthèse d'alliages comprenant du lithium pour utilisation en système « tout solide »

Yves Phan<sup>a</sup>, Manon Berthault<sup>a</sup>, Marie-Eve Yvenat<sup>a</sup>, Lionel Picard<sup>a</sup>, Benoit Chavillon<sup>a</sup>,  
Eric De Vito<sup>b</sup>

<sup>a</sup> CEA, Liten, DEHT, Université Grenoble Alpes, 38000 Grenoble, France

<sup>b</sup> CEA, Liten, DTNM, Université Grenoble Alpes, 38000 Grenoble, France

Omniprésentes dans la société moderne, les batteries lithium-ion (Li-ion) commerciales vont atteindre leurs limites en termes de performances. Allant des véhicules électriques jusqu'au stockage stationnaire, les prochaines générations de batteries devront aboutir à une haute densité d'énergie tout en assurant une sécurité accrue. Le lithium métal, qui possède la capacité spécifique théorique la plus élevée (3860 mAh.g<sup>-1</sup>) et le potentiel standard le plus bas (-3,04 V vs ESH), est un bon candidat en tant que matériau d'anode pour les batteries de haute densité d'énergie. Cependant, sa très haute réactivité avec un électrolyte liquide ou solide entraîne des difficultés lors de son utilisation. Cette spécificité amène à :

- la formation de dendrites de lithium qui conduisent à des courts-circuits,
- des réactions continues aux interfaces électrodes/électrolytes, conduisant à une consommation continue du lithium,
- une faible cyclabilité.<sup>1,2</sup>

En particulier, contrôler l'électrodépôt et l'électrodissolution lors de cycles de charge/décharge est très difficile du fait de l'incapacité du lithium métal à accueillir le lithium libre de façon homogène<sup>3</sup>. Cette limitation entraîne la présence d'une interface électrode-électrolyte irrégulière au fil des cycles et, *in fine*, la formation de dendrites. Il est donc indispensable de comprendre davantage l'interface lithium métal/électrolyte solide afin de proposer des solutions pour améliorer la durée de vie de ces accumulateurs.

Pour tenter de remédier à ces problèmes, l'utilisation d'alliages de lithium représente l'un de mes axes de recherche. En ayant recours à un métal capable de s'allier au lithium pour former une matrice stable, il serait possible d'obtenir des phénomènes d'électrodépôt et électrodissolution homogènes du lithium au fil des cycles.

Nous avons commencé par la réalisation d'alliages Li-Ba (2wt% Ba) et Li-Ca (2wt% Ca) par voie fondue, deux composés connus au laboratoire<sup>4,5</sup>. Après mise en forme par laminage, nous sommes parvenus à obtenir des feuillards d'alliages Li-Ba et Li-Ca d'environ 150 µm d'épaisseur (Figure 1a).

D'une part, les échantillons ont été caractérisés par MEB-EDS, DRX, XPS et ToF-SIMS. Les résultats initiaux des deux premières techniques nous ont permis de mettre en évidence la présence d'amas de baryum sur la surface de l'alliage Li-Ba (Figure 1b) et de la phase cristalline Li<sub>4</sub>Ba sur la surface de l'alliage fabriqué (Figure 1c), telle qu'attendue d'après son diagramme de phases.

D'autre part, le comportement électrochimique des alliages a été étudié en réalisant des cellules symétriques avec un électrolyte solide polymère. Des piles boutons ont été assemblées avec une membrane polymère Osaka Soda© (un mélange de poly(oxide) d'éthylène et de sel de lithium LiTFSI) et ont été testées à 60°C par cyclage galvanostatique et par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). La Figure 1d montre les diagrammes de Nyquist obtenus par les mesures

d'EIS sur des piles-boutons symétriques avant cyclage. En remplaçant le lithium métal par Li-Ba, la valeur de résistance de transfert de charge ( $R_{TC}$ ) reste stable autour de 500 ohms. L'alliage fabriqué en laboratoire ne contribue donc pas à la formation d'une interface plus résistive (avant cyclage).

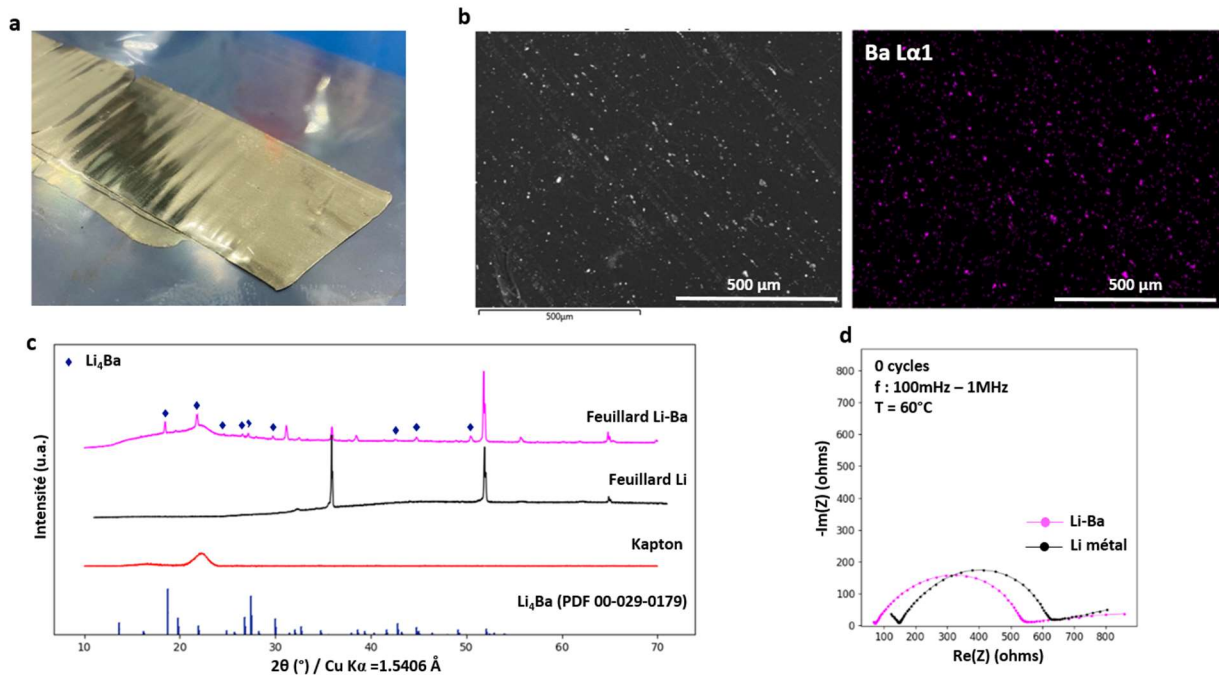


Figure 1 : Caractérisations de l'alliage Li-Ba synthétisé au laboratoire. **a** Feuillard Li-Ba d'environ 150μm d'épaisseur, obtenu après laminage. **b** Image de la surface du feuillard Li-Ba et sa cartographie correspondante pour Ba obtenues respectivement via microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS). **c** Diffractogramme du feuillard Li-Ba, obtenu après montage sur lame de verre et protégé par un film Kapton. **d** Courbes de Nyquist associées à l'alliage Li-Ba et Li métal issues de mesures d'impédances (EIS).

Encouragés par les résultats obtenus, nous envisageons par la suite d'étudier le comportement des alliages lors de cycles de charge/décharge. Il s'agira notamment de tester des cellules symétriques contenant ces matériaux à différents régimes de courant et de mesurer leurs réponses en tension. Des mesures d'impédances à différents temps de cyclage seront également réalisées avant d'évaluer l'évolution de la résistivité de l'interface électrode/électrolyte. Nous allons également continuer à caractériser les alliages obtenus. Une approche envisagée serait d'étudier la composition chimique au cœur des alliages fabriqués par de la spectrométrie photoélectronique X (XPS).

#### Références :

1. Liu, J. *et al.* Pathways for practical high-energy long-cycling lithium metal batteries. *Nat Energy* **4**, 180–186 (2019).
2. Xu, W. *et al.* Lithium metal anodes for rechargeable batteries. *Energy Environ. Sci.* **7**, 513–537 (2014).
3. Lewis, J. A., Cavallaro, K. A., Liu, Y. & McDowell, M. T. The promise of alloy anodes for solid-state batteries. *Joule* **6**, 1418–1430 (2022).
4. FR3134243 : Électrode négative spécifique à base de lithium et générateur électrochimique au lithium comprenant une telle électrode négative
5. FR3087949 : Électrode négative spécifique à base de lithium et générateur électrochimique au lithium comprenant une telle électrode négative.
6. Varzi, A., Raccichini, R., Passerini, S. & Scrosati, B. Challenges and prospects of the role of solid electrolytes in the revitalization of lithium metal batteries. *J. Mater. Chem. A* **4**, 17251–17259 (2016)..



## LISTE DES PARTICIPANTS

NOM	Prénom	Courriel	Organisme
ADDA	Coline	coline.adda@icmcb.cnrs.fr	ICMB
AKINRIBIDO	Julius	julius-pelumi.akinnibido@universite-paris-saclay.fr	ICMMO
AUDREN-PAUL	Matthias	matthias.audren-paul@cea.fr	CEA
BADDOUR-HADJEAN	Rita	rita.baddour-hadjean@cnrs.fr	ICMPE
BADOT	Jean-Claude	jc.badot@chimieparistech.psl.eu	Chimie Paris Tech
BEKE	Essohanam	essohanam.beke@biologic.net	BioLogic
BERNARI	Gladys	gladys.bemari@cnrs.fr	ICMPE
BOFANOVA	Mariia	mariia.bofanova@cnrs-immn.fr	IMN
BOLMONT	Mickaël	mickael.bolmont@univ-lorraine.fr	IJL
BOURDIOL	Corentin	corentin.bourdiol@cea.fr	CEA/LITEN
BRUANT	Xavier	xavier.bruant@gmail.com	LMS-LPMC
CARLIER	Dany	dany.carlier@icmcb.cnrs.fr	ICMCB
CAROFF	Maxandre	maxandre.caroff@u-picardie.fr	LRCS
CASSAIGNON	Sophie	sophie.cassaignon@sorbonne-universite.fr	LCMCP
CHAPEL	Pacôme	pacome.chapel@ipcms.unistra.fr	IPCMS
CHELOUAH	Flora	flora.chelouah@u-picardie.fr	LRCS
COCHET	Damien	Damien.Cochet@bruker.com	Bruker France SAS
COGNIARD	Mathieu	mathieu.cogniard@cea.fr	CEA/LITEN
DAMBOURNET	Damien	damien.dambournet@sorbonne-universite.fr	PHENIX
DEVILLE	Quentin	quentin.deville@acc-emotion.com	Automotive Cell Company ACC
DIENGUILA KIONGA	Denis	denis.dienguilakionga@cea.fr	CEA/SyMMES
DUPRE	Nicolas	nicolas.dupre@cnrs-immn.fr	IMN
FEVRIER	Evan	evan.fevrier@u-picardie.fr	LRCS
FRANGER	Sylvain	sylvain.franger@universite-paris-saclay.fr	ICMMO
FUHRMANN	Marion	marion.fuhrmann@edf.fr	EDF R&D
GAY	Romain	romain.gay@sorbonne-universite.fr	LCMCP
GHUIR	Jean	jeang@yahoo.fr	ISC
GIBOT	Pierre	p.gibot@u-picardie.fr	LRCS
GREBENSHCHIKOVA	Anastasia	anastasia.grebenshchikova@icmcb.cnrs.fr	ICMCB
GREPIN	Elisa	elisa.grepin@college-de-france.fr	Collège de France
GUERY	Claude	claud.guery@u-picardie.fr	LRCS
GUIGNARD	Marie	marie.guignard@icmcb.cnrs.fr	ICMCB
HÉROLD	Claire	claire.herold@univ-lorraine.fr	IJL
LA PORTA	Francesco	francesco.laportal@gmail.com	Synchrotron Soleil
LEBRETON	Allan	allan.lebreton@cnrs-immn.fr	IMN
LÉPÉE	Ludovic	ludovic.lepee@ipcms.unistra.fr	IPCMS
LI	Na	lina1731048@gmail.com	PHENIX
LI	Shuang	shuang.li@polytechnique.edu	LPICM
MEENA	Arun Kumar	akanwat7@gmail.com	TOROW

## LISTE DES PARTICIPANTS

MUMBA MPANGA	Eunice	eunice.mumba-mpanga@etu.umontpellier.fr	ICGM
NGOUN	Saioul	saioul.ngoun@cea.fr	CEA/SyMMES
NGUYEN	Long	long-hoang-bao.nguyen@umontpellier.fr	ICGM
OUKASSI	sami	sami.oukassi@cea.fr	CEA/LETI
PEREIRA-RAMOS	Jean-Pierre	jean-pierre.pereira-ramos@cnrs.fr	ICMPE
PEREZ	Arnaud	arnaud.perez@sorbonne-universite.fr	LCMCP
PETIT	Emmanuel	emmanuel.petit@icmcb.cnrs.fr	ICMCB
PHAN	Yves	yves.phan@cea.fr	CEA/LITEN
PHUNG	Ngoc Tram	ngoc-tram.phung@polytechnique.edu	LPMC
PINEAU	Léna	lena.pineau@cea.fr	CEA/LITEN
PORHIEL	Régis	regis.porhiel@uca.fr	ICCF
RABU	Pierre	pierre.rabu@ipcms.unistra.fr	IPCMS
RASPADO	Loris	loris.raspado@univ-lorraine.fr	IJL
ROGEZ	Guillaume	rogez@unistra.fr	IPCMS
RONDEAU	Benjamin	benjamin.rondeau@universite-paris-saclay.fr	ICMMO
ROUAG	Abderraouf	Abderraouf.rouag@uca.fr	ICCF
ROUGIER	Aline	aline.rougier@icmcb.cnrs.fr	ICMCB
ROULT	Léo	leo.roult@umontpellier.fr	ICGM
ROUX	Olivier	olivier.roux@biologic.net	BioLogic
SANGARANE	Renald	renald.sangarane@gmail.com	LEM
SASAKI	Shunsuke	Shunsuke.Sasaki@cnrs-imn.fr	IMN
SHYMA SAJEEVAN	Aswadh	aswadh.s-sajeevan@cnrs-imn.fr	IMN
SOLATI	Navid	navid.solati@sorbonne-universite.fr	LCMCP
SUN	Haowen	sun.haowen@etu.chimieparistech.psl.eu	ICMPE
TAVIOT-GUEHO	christine	christine.taviot-gueho@uca.fr	UCA
VALAY	Maxime	maxime.valay@origalys.com	Origalys
VOISIN	Pierre-Julien	pierre-julien.voisin@Htds.fr	HTDS
ZEKHENINE	Yannis	yannis.zekhenine@univ-grenoble-alpes.fr	CEA
ZHOU	Yanlong	yanlong.zhou@renault.com	Ampère
ZINNI	Justine	justine.zinni@univ-lorraine.fr	IJL



	Mardi 2 avril	Mercredi 3 avril	Jeudi 4 avril	Vendredi 5 avril
8:20	<b>Accueil des participants à partir de 16h00</b>	<b>Introduction GFECI 2024</b>		
8:30		<b>INV1 : Aline ROUGIER</b>	<b>INV3 : Sami OUKASSI</b>	
9:10		O1 : Coline ADDA O2 : Ngoc-Tram PHUNG O3 : Xavier BRUANT	O17 : Renald SANGARANE O18 : Loris RASPADO O19 : Damien DAMBOURNET	<b>INV4 : Arnaud PEREZ</b>
9:50				O31 : Na LI O32 : David SOLATI
10:10		<b>Flash Prez ORIGINALYS</b>	<b>Pause-café</b>	
10:15		<b>Pause-café</b>		
10:30		O4 : Mickaël BOLMONT O5 : Elisa GREPIN O6 : Maxandre CAROFF O7 : Marie GUIGNARD O8 : Anastasia GREBENSHCHIKOVA	O20 : Régis PORHIEL O21 : Léna PINEAU O22 : Flora CHELOUAH O23 : Mariia BOFANOVA O24 : Corentin BOURDIOL	<b>Pause-café</b>
10:50				
11:10				O33 : Shunsuke SASAKI O34 : Emmanuel PETIT O35: Long Hoang Bao NGUYEN
12:10		<b>Flash Prez BRUKER</b>		<b>Conclusion GFECI 2024 et remise des prix</b>
12:15		<b>Déjeuner</b>	<b>Déjeuner</b>	
12:30				<b>Déjeuner</b>
14:00		<b>INV2 : Christine TAVIO GHEHO</b>		<b>Départ des participants</b>
14:40		O9: Pacôme CHAPEL O10: Julius AKINRIBIDO O11: Mathieu COGNIARD O12: Francesco LA PORTA	<b>Temps libre</b>	
16:00		<b>Flash Prez BIOLOGIC</b>		
16:05		<b>Session POSTERS et pause-café</b>		
17:00		O13 : Jean-Claude BADOT O14 : Benjamin RONDEAU O15 : Justine ZINNI O16 : Allan LEBRETON	O25: Saioul NGOUN O26 : Matthias AUDREN-PAUL O27 : Yannis ZEKHENINE O28 : Aswadh Shyma SAJEEVAN O29: Haowen SUN O30 : Evan FEVRIER	
18:20		<b>Flash Prez HTDS</b>		
18:25		<b>Session POSTERS</b>		
19:00			<b>Assemblée générale du GFECI</b>	
19:30	<b>Dîner</b>	<b>Dîner</b>	<b>Dîner de gala</b>	
20:00				