

Groupe Français d'étude des composés d'insertion
(GFECI) 2025



Du 10 Mars 2025 au 13 Mars 2025,
« Les balcons du lac d'Annecy » à Sevrier



Sponsors

Platinum



Silver



Bronze



Cette année la réunion annuelle du Groupe Français d'Étude des Composés d'Insertion (GFECI 2025) est organisée par le laboratoire LEPMI (Laboratoire d'Électrochimie et Physico-chimie des matériaux et des Interfaces) de Grenoble.

Comité d'organisation du GFECI 2025

Claire Villevieille

Fannie Alloin

Lauréline Lecarme

Pierre-Xavier Thivel

Yann Bultel

Le comité d'organisation tient à remercier le bureau du GFECI pour sa collaboration active et ses 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 ROGÉZ (ICPMS, Strasbourg)

Mesdames et Messieurs

Chers collègues et amis,

Nous avons le plaisir de vous accueillir pour la réunion annuelle du GFECI 2025 qui se tient du 10 au 13 Mars à Sévrier, en France. Le Comité d'Organisation de la réunion annuelle du Groupe Français d'Etudes des Composés d'Insertion, «GFECI 2025» 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.

Cette conférence s'inscrit dans une longue tradition française de discussion autour des matériaux d'insertion. La participation pour cette année est d'environ 80 participants du monde universitaire et de l'industrie, principalement de France. Cette conférence se concentre sur les matériaux d'insertion pour l'énergie mais pas que, car avec la diversité des sujets de recherches dans ce domaine pousse à ne plus limiter les frontières aux matériaux d'insertion mais aussi à leur compréhension. Ainsi, les outils et méthodes de caractérisation avancés appliqués pour sonder les propriétés globales et interfaciales des matériaux actifs dans les dispositifs de batterie, sont mises en lumière tout comme les nouveaux matériaux de type alliages et matériaux de conversion.

Le comité d'organisation de GFECI 2025

Agenda GFECI 2025

<i>Heure</i>	<i>Mardi</i>	<i>Heure</i>	<i>Mercredi</i>	<i>Time</i>	<i>Jeudi</i>
8:30	J. Gaubicher	9:00	E. Suard	8:30	L. Monconduit
9:10	L. Roul	9:40	S. Rey	9:10	D. Flahaut
9:30	A. Leray	10:00	Q. Moglia	9:30	C. Chénier
9:50	D. Le Thanh	10:20	Pause-café	9:50	A. Rouag
10:10	Pause-café	10:40	N. Goubard	10:10	Pause-café
10:30	Session Flash 1	11:00	X. Moyne	10:30	S. Génies
11:00	C. Renais	11:20	L. Bucher	11:10	J. Ralaitzafy
11:20	M. Bermont	11:40	V. Pischedda	11:30	S. Charrier
11:40	L. K/Bidi	12:00	Annonce GFECI 2026	11:50	J.-C. Badot
12:00	Lunch	12:10-13:30	Lunch	12:10	Conclusion et Remise de Prix
				12:30	Lunch
14:00	M. Dollé	13:30	L. Dzene		
14:40	C. Chalard	14:10	Y. Bai		
15:00	R. Dufrene	14:30	E. Fevrier		
15:20	B. Dumoulin	15:00-18:00	Après-midi libre		
15:40	Pause-café				
16:00	Session Flash 2				
16:30	M. Mignon				
16:50	C. Moreau				
17:10	Sponsors	18:00	Sponsors		
17:30	Sessions Posters	18:30	Assemblée Générale		
19:30		19:30	Diner de Gala		

Programme Mardi

Mardi 11 Mars

Session 1.

08:30 – 09:10 Joel Gaubicher (IMN, Nantes, France)

« Understanding and tuning the fueling capability of Halide Solid Catholyte through composition »

09 :10 – 9:30 Léo Roult (ICGM, Montpellier, France)

« Électrode négative à base de silicium pour batteries lithium-ion tout-solide à haute densité d'énergie »

9 :30 - 9:50 Aubin Leray (LRCS, Amiens, France)

« Préparation, mise en forme, caractérisations et études électrochimiques paramétriques d'alliages Li-Mg comme anode de batteries en électrolyte liquide ou solide. »

9 :50 - 10:10 Dat Le Thanh (ILL, Grenoble, France)

« $\text{FeNb}_{11}\text{O}_{29}$ high-rate anode material: optimizing performance and investigating lithiation mechanism »

10:10 – 10:30 Pause-café

Session 2.

10:30 - 11:00 Première session flash poster + 1 sponsor (Bruker)

11:00 - 11:20 Corentin Renais (LEPMI, Grenoble, France)

« Improving fast charging capabilities of graphite electrodes using ^6Li isotope »

11:20 – 11:40 Marion Bermont (LRCS, Amiens, France)

« Optimisation de carbones durs composites pour les batteries Na-ion »

11:40 – 12:00 Ludivine K/Bidi (LEM, Paris France)

« Reversible Cation insertion in Titanium-based Metal-Organic Frameworks »

12:00 – 14:00 Pause déjeuner

Session 3.

14:00 – 14:40 Mickael Dollé (Université de Montréal, Canada)

« Designing Solid Polymer Electrolytes to Optimize Ionic Conductivity, Mechanical Strength and Safety »

14:40 – 15:00 Cassandre Chalard (IMN, Nantes France)

« Revêtement PVdF de séparateur pour batterie Li-ion »

15:00 - 15:20 Romain Dufrêne (LRCS, Amiens, France)

« Synthèse d'électrolytes solide oxy-thiophosphates pour batteries tout-solide au sodium »

15:20 - 15:40 Benjamin Dumoulin (CEA, Bordeaux, France)

« Le dépôt par couches atomiques (ALD) comme protection de l'électrolyte solide à l'interface avec l'électrode positive dans les batteries tout-solide »

15:40 – 16:00 **Pause-café**

Session 4.

16:00 – 16:30 **Deuxième session flash poster + 1 sponsor** (Amatek, Dr. Aman Bhardwaj « améliorer les études des composés d'insertion avec les instruments Ametek »)

16:30 – 16:50 **Manon Mignon (LRCS, Amiens, France)**

« Matériau organique conducteur en tant qu'électrode positive pour le stockage électrochimique de l'énergie »

16:50 – 17:10 **Charlotte Moreau (ICMCB, Bordeaux, France)**

« Enrobage de matériaux d'électrode positive pour batteries Li-ion par dépôt chimique en milieu fluide supercritique »

17:10 – 17:30 **Sponsors**

17:30 – 19 :30 **Session Posters**

Understanding and tuning the fueling capability of Halide Solid Catholyte through composition

Joel Gaubicher¹, Branimir Stamenkovic¹, Eric Quarez¹, Oskar Thompson³, Irina Profatilova², Vasily Tarnopolskiy², Nicolas Dupré¹, C. Villevieille³ and Philippe Moreau¹

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

²University Grenoble Alpes Université Savoie Mont Blanc, CEA, LITEN, 38054 Grenoble, France

³Université Grenoble Alpes Université Savoie Mont Blanc CNRS Grenoble INP LEPMI Grenoble 38000, France

joel.gaubicher@cnrs-imn.fr and philippe.moreau@cnrs-imn.fr

This talk relates to the use of the 4V redox electroactivity of a wide range of $\text{Li}_x\text{ZrCl}_{4+x}$ halide catholyte compositions used for All-Solid-State Batteries (ASSB)¹. We show that the direct oxidation of these catholytes above 4V provides a versatile secondary redox activity, enhancing the electroactivity of the primary electroactive material in both the cathode and anode. This discovery leads to a significant increase in the overall cell-specific capacity by several tens of percent especially with highly loaded ($>4\text{mAh/cm}^2$) LFP electrodes². Additionally, it enables a substantial sacrificial capacity for in-situ prelithiation of silicon or for healing anode-less configurations². Based on various operando characterizations with different time and spatial resolutions, we will describe the underlying redox mechanism³ and examine how the catholyte composition influences the morphological, structural, and electrochemical properties. This will be illustrated with examples of several key electroactive materials for ASSBs.

References:

1. J. Janek and W. G. Zeier, *Nat. Energy*, **1**, 1 (2016).
2. B. Stamenkovic, Y. S. Meng, P. Moreau, and J. Gaubicher, **171**, 050554, *J. Electrochem. Soc.* (2024)
3. B. Stamenkovic, E. Quarez, I. Profatilova, V. Tarnopolskiy, N. Dupré, P. Moreau, and J. Gaubicher, *ACS Mater. Lett.* **6**, 4873 (2024)

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

**Léo ROULT^{a,c}, Long Hoang Bao NGUYEN^{a,c}, Lorenzo STIEVANO^{a,c}, Gerhard PIRNGRUBER^b,
David PASQUIER^b, Laure MONCONDUIT^{a,c}**

^a *ICGM, Université Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France*

^b *IFP Energies Nouvelles, Site of Lyon, 69360 Solaize, France*

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

Les batteries tout-solide sont attendues comme la prochaine génération de batteries car elles pourraient permettre l'utilisation du lithium comme électrode négative, augmentant ainsi considérablement la densité d'énergie de la cellule. Cependant, le lithium continue à poser des problèmes d'instabilité et de formation de dendrites pouvant entraîner des courts-circuits.[1] La découverte d'électrolytes solides avec une conductivité ionique [2] proche de celle des électrolytes liquides actuels, a suscité un regain d'intérêt pour ce type de batteries de la part des groupes de recherche et des industriels des batteries. C'est dans cette optique que s'inscrivent mes travaux de thèse, avec l'utilisation à la fois d'un électrolyte solide (SE) sulfure ($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$, structure argyrodite), disposant d'une bonne conductivité ionique [2] et d'une bonne tenue mécanique et thermique, et d'une électrode négative composée de silicium (en remplacement du lithium). Le silicium est un matériau d'électrode négative très étudié pour les batteries Li-ion (LIBs) à électrolyte liquide, notamment pour sa capacité massique quasiment 10 fois supérieure à celle du graphite et l'absence de formation de dendrites. Pourtant son utilisation dans les électrodes négatives des LIBs reste très limité (<10% en masse), du fait de nombreuses contraintes cinétiques. Son utilisation en batterie tout solide pose de nouveaux défis notamment au niveau des interfaces entre l'électrolyte solide et l'électrode en silicium.

Les verrous de ce système proviennent aussi de l'instabilité chimique et électrochimique de l'argyrodite [3], qui se décompose en formant de nombreux produits tels que LiCl , Li_2S ou encore Li_3P , à l'origine des pertes de contact ionique et d'une augmentation de résistance à l'interface électrode-électrolyte. À ce problème de stabilité chimique vient se rajouter l'instabilité mécanique, due à l'expansion volumique d'environ 300% de Si lors de sa lithiation, pouvant engendrer des pertes de contact électrique au sein de l'électrode, notamment entre l'électrode et l'électrolyte [4]. L'effet de la pression sur ce changement volumique du silicium n'est pas connu à ce jour. Pour suivre le mécanisme et les défaillances de cette batterie tout-solide à base de Si et d'argyrodite il est nécessaire de caractériser les interfaces électrode/électrolyte, qui sont par nature enfouies au sein de la batterie et donc complexes à étudier sans dégrader leur structure et/ou nature chimique. Pour cela, plusieurs approches sont envisagées, soit via des analyses *in-situ*, soit en réalisant des coupes *cross-sections* (après extraction des couches électrodes/électrolyte) pour analyser les interfaces enfouies et en analyser la composition chimique et la morphologie.

Dans une première étude, une électrode de silicium a été formulée à partir d'un mélange silicium micrométrique, additif conducteur et liant (CMC), enduite sur un collecteur de courant. Celle-ci a été testée vis-à-vis d'un électrolyte liquide (LP30) et en parallèle vis-à-vis de l'argyrodite comme ES (voir la cellule électrochimique utilisée Figure 1.a). L'objectif est de comparer le comportement électrochimique du silicium dans les deux configurations et d'identifier les phénomènes limitants. Ensuite, les performances en batterie tout-solide seront optimisées en jouant sur les paramètres de formulation d'électrode tels que la porosité, la quantité d'additifs carbonés, et les conditions de cyclage. Des caractérisations de morphologie (MEB, Tomographie) et de nature chimique (XPS, EELS) de l'électrode et l'électrolyte permettront de suivre les réactions de dégradation de l'électrolyte, de l'électrode, de leur interface. Les premiers résultats montrent que l'augmentation de la proportion de silicium dans l'électrode, paramètre très limitant dans les LiBs, semble moins l'être dans le cas des SSB, comme illustré par le 1^{er} cycle d'une électrode (Si/CMC/C 70/18/12) figure 1.b, ce qui pourrait être un gage de densité d'énergie.

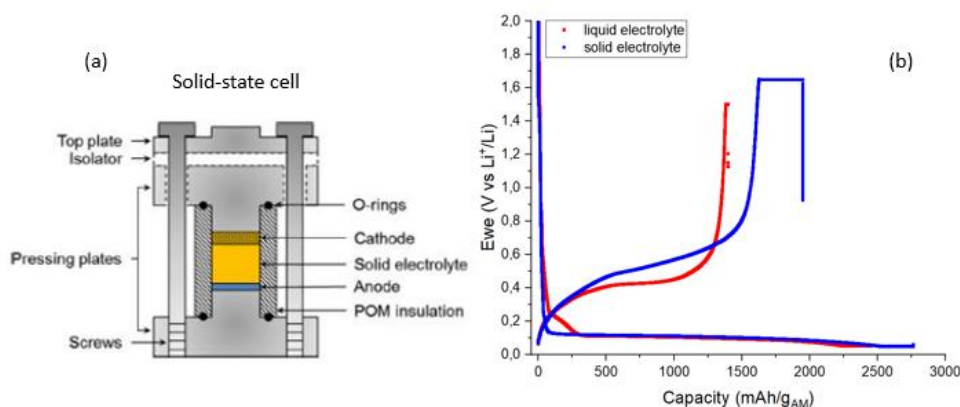


Figure 1 : (a) Schéma de la cellule tout-solide utilisé. (b) Courbes de cyclage de deux électrodes à base de silicium (Si/CMC/C), en rouge avec un électrolyte liquide, et en bleu avec un électrolyte solide.

- [1] U. Ulissi, « Lithium-ion and beyond: safer alternatives ». Disponible sur: <https://publikationen.bibliothek.kit.edu/1000080371>
- [2] S. S. Park *et al.*, « Solid Electrolyte: Strategies to Address the Safety of All Solid-State Batteries », *Advanced Energy and Sustainability Research*, vol. 4, n° 11, p. 2300074, nov. 2023, doi: 10.1002/aesr.202300074.
- [3] D. H. S. Tan *et al.*, « Elucidating Reversible Electrochemical Redox of Li₆PS₅Cl Solid Electrolyte », *ACS Energy Lett.*, vol. 4, n° 10, p. 2418- 2427, oct. 2019, doi: 10.1021/acsenerylett.9b01693.
- [4] D. H. S. Tan *et al.*, « Carbon-free high-loading silicon anodes enabled by sulfide solid electrolytes », *Science*, vol. 373, n° 6562, p. 1494- 1499, sept. 2021, doi: 10.1126/science.abg7217.

Préparation, mise en forme, caractérisations et études électrochimiques paramétriques d'alliages Li-Mg comme anode de batteries en électrolyte liquide ou solide.

Aubin Leray^{a,b,c}, François Rabuel^{a,c}, Romain Dugas^{b,c}, Horyung Ji^b, Leonardo Shoji Aota^d, Baptiste Gault^{d,e}, Jean-Marie Tarascon^{b,c}, Dominique Larcher^{a,c}

^a LRCS, CNRS UMR 7314, Université de Picardie Jules Verne, 80030 Amiens, France

^b CSE, CNRS UMR 8260, 75231 Paris, France

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

^d Max-Planck-Institute for Sustainable Materials, 40237 Düsseldorf, Allemagne

^e Imperial College London, London, Angleterre

Dans le domaine des batteries tout-solide, les alliages Li-Mg sont une alternative au lithium métallique de par leur capacité à prévenir la croissance de dendrites¹ tout en gardant une capacité très élevée grâce à un large domaine de solution solide (phase β) entre 0 et 70 at. % Mg². Il a également été montré que ces alliages présentent une meilleure stabilité lorsque la teneur en Mg augmente, mais ce, au détriment de la capacité³. Cependant, de nombreux aspects de la réactivité électrochimique de ces matériaux sont toujours débattus et méritent des études spécifiques.

Dans notre étude, les alliages Li-Mg ont été préparés par fusion de Li et Mg sous atmosphère d'argon. Une fois refroidit, les alliages sont façonnés en disque de 3 à 8 mg pour une épaisseur de 80 à 200 μm . La composition élémentaire a été systématiquement déterminée par analyse thermique (DSC) et par spectroscopie (AA/EA), tandis que la structure cristalline et la morphologie ont été étudiées respectivement par DRX et MEB. Il ressort de ces résultats que notre méthode permet la synthèse reproductible d'alliages Li-Mg denses et homogènes de compositions variées et finement contrôlées (Figure 1-a).

En électrolyte liquide, la formation hors équilibre de phase α (riche en Mg) est repérée au début de la première extraction de lithium, en accord avec de précédentes études^{4,5} et se traduit par l'apparition d'un plateau à plus haut potentiel ($\sim 0,2$ V). Afin de garantir une densité d'énergie élevée en cellule complète, le plateau à bas potentiel (~ 0 V, phase β) doit être préféré, et par conséquent, l'apparition de la phase α va être retardée. Ceci peut être réalisé en utilisant une température de cyclage plus élevée, une densité de courant plus faible, un rapport Li/Mg initial élevé ou encore éventuellement en appliquant quelques séquences de repos ($i = 0$) intermittentes. Une fois ces paramètres définis, les tests en cyclage ont tous été menés dans le domaine β .

Les observations SEM post-mortem confirment que les nombreuses lithiations/délithiations successives des alliages ne provoquent aucune croissance dendritique. En revanche, on observe une évolution progressive de la morphologie et de l'épaisseur des électrodes, passant d'une texture dense à une texture poreuse. En limitant volontairement la capacité en cyclage (Figure 1-b), l'épaisseur de la couche poreuse augmente au détriment de la couche dense, avec un net front de séparation (Figure 1-c). En

absence de limitation en capacité, nos alliages peuvent être lithiés/délithiés beaucoup plus profondément. Il est possible qu'une morphologie totalement différente soit observée en fonction des conditions de cyclage (figure 1-d), correspondant à une totale inactivité des électrodes.

Outre ces aspects, nous détaillerons également dans cette communication 1) l'étude des relations entre les changements morphologiques et l'activité électrochimique (par exemple, la capacité cumulée) des films Li-Mg ; 2) l'établissement de procédures de cyclage permettant une capacité maximale et une rétention optimale par la combinaison de divers paramètres (température, rapport Li/Mg, courant, séquences en circuit ouvert ...) ; 3) le comportement en cyclage de nos films dans des cellules complètes par rapport à des matériaux d'insertion (LiFePO_4 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) et 4) la comparaison de leurs comportements dans des électrolytes liquides (LiPF_6 dans EC/DMC) et solides (LPSCI).

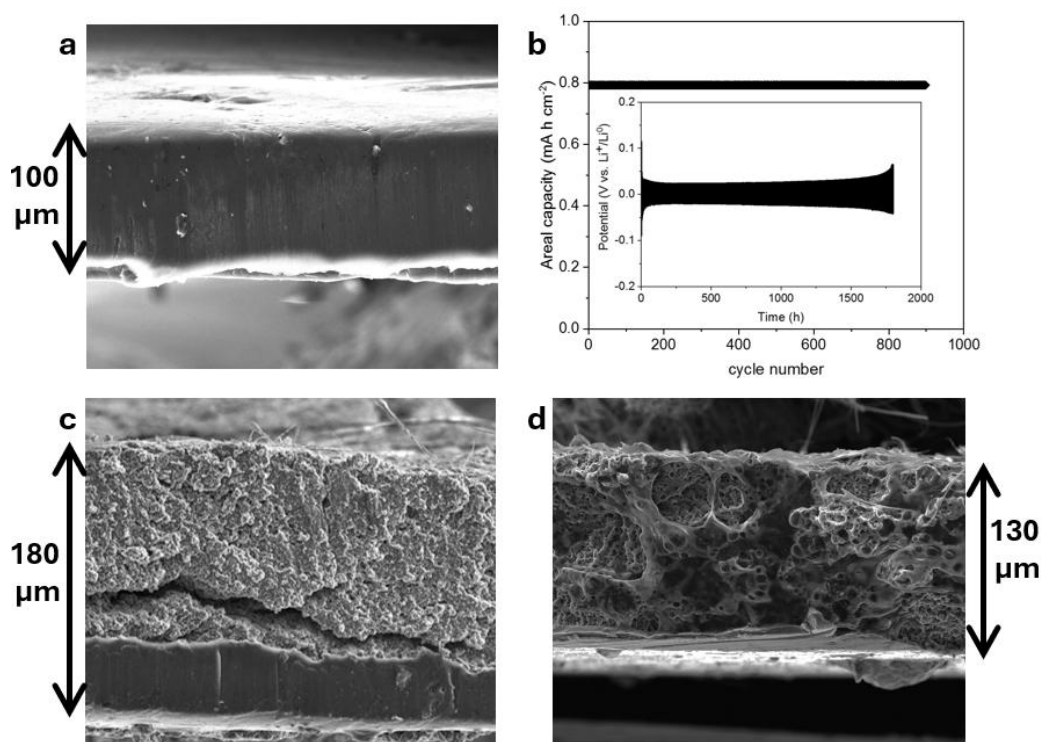


Figure 1: **(a)** Image MEB d'une coupe transversale d'un film dense de Li-Mg avant cyclage **(b)** Profil Potentiel-Temps et tenue en capacité d'un alliage Li-5.5 at.% Mg en cellule symétrique cyclé à $0,8 \text{ mA cm}^{-2}$ ($0,8 \text{ mAh cm}^{-2}$, 40°C) en électrolyte liquide (1 M LiPF_6 dans EC/DMC 1/1 w/w). Image MEB d'une coupe transversale de : **(c)** film après 900 cycles à $0,8 \text{ mAh cm}^{-2}$ **(d)** film cyclé inactif ayant une texture filamenteuse

Références :

- (1) Richardson, T. J.; Chen, G. J. *Power Sources* **2007**, 174 (2), 810–812.
- (2) Busk, R. S. Lattice Parameters of Magnesium Alloys. *Jom* **1950**, 2 (12), 1460–1464.
- (3) Yao, R.; Li, Z.; Bao, L.; Deng, R.; Zheng, K.; Hu, Y.; Li, J.; Zhang, H.; Tu, S.; Shi, R.; et al. *J. Mater. Sci. Technol.* **2024**, 211, 288–302.
- (4) Jagannathan, M.; Chandran, K. S. R. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, 160 (10), A1922–A1926.
- (5) Zhang, Y.; Chandran, K. S. R.; Jagannathan, M.; Bilheux, H. Z.; Bilheux, J. C. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, 164 (2), A28–A38.

FeNb₁₁O₂₉ high-rate anode material: optimizing performance and investigating lithiation mechanism

D. Le Thanh^{1,2}, E. Suard¹, R. Berthelot^{2,3*}

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

2: ICGM, Univ Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier 34095, France

3: Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Énergie (RS2E), CNRS, Amiens 80000, France

le-thanh@ill.fr

Wadsley-Roth niobium-based oxides are promising high-rate anode materials for lithium-ion batteries, which can support elevated current for high-power devices with insignificant dendritic growth or electrolyte degradation. We are currently revisiting the composition FeNb₁₁O₂₉. To enhance performance, a simple, cost-effective, and ultrafast microwave-assisted solid-state synthesis method was used for the first time to prepare monoclinic and orthorhombic polymorphs of FeNb₁₁O₂₉ within minutes. This rapid heat treatment, combined with the use of submicrometric oxide precursors, effectively minimizes particle growth during synthesis. Electrochemical evaluation reveals that the FeNb₁₁O₂₉ powders produced via this method demonstrate superior cycling performance. For instance, the monoclinic polymorph, prepared in just 5 minutes, delivers a high capacity of 179 mAh g⁻¹ with 90% retention after 500 cycles at 2 A g⁻¹, approximately 20% higher than powders produced through conventional synthesis. Further analysis suggests that this improved capacity, particularly at low voltage, is likely due to enhanced ionic diffusion facilitated by the smaller particle size^[1].

To investigate the lithiation mechanism of monoclinic FeNb₁₁O₂₉, *operando* and *ex situ* neutron diffraction (ND) were conducted at ILL's D20 and D2B diffractometers. Li atomic positions were located using Rietveld refinement and Fourier difference mapping, but no clear regions of Li nuclear density deficit were identified. Another strategy involved comparing experimental ND patterns with simulated patterns for specific lithiated compositions, where Li occupies different sites. Subtle differences in low-angle regions (5-14°, 23-30°) indicated that vertical window sites are less likely to be occupied.

Future work involves benchmarking cylindrical cell and Swagelok-type Bianchini cell^[2] during *operando* cycling to validate the feasibility of obtaining high-quality ND patterns and reliable electrochemical performance on D2B. With higher resolution but lower flux, D2B serves as a viable alternative to the highly demanded D20 diffractometer at the ILL. This cylindrical cell configuration offers key advantages: (i) increased active material mass for neutron diffraction and (ii) thin electrode coatings that ensure effective electrochemical reactions and support higher currents.

References

[1] D. Le Thanh, Downsizing FeNb₁₁O₂₉ anode material through ultrafast solid-state microwave-assisted synthesis for enhanced electrochemical performance, *J. Solid. State. Chem.*, 330, 124444, (2024)

[2] M. Bianchini, A New Null Matrix Electrochemical Cell for Rietveld Refinements of In-Situ or Operando Neutron Powder Diffraction Data, *J. Electrochem. Soc.*, 160, A2176 (2013)

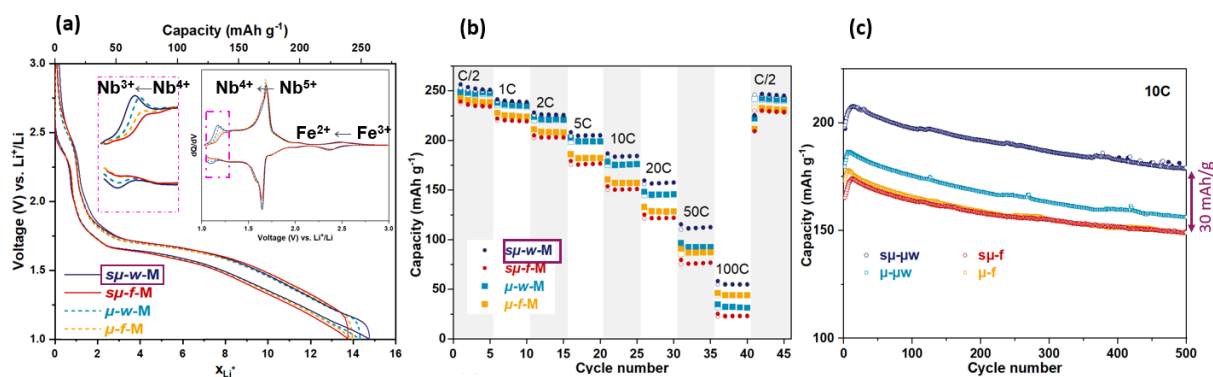


Figure 1. Galvanostatic charge-discharge profiles (a), high-rate behavior (b) and long-term cycling (c) of four monoclinic $\text{FeNb}_{11}\text{O}_{29}$ samples, synthesized from submicrometric (μs) or micrometric (μ) oxide precursors by microwave (w) or furnace (f) heat treatment

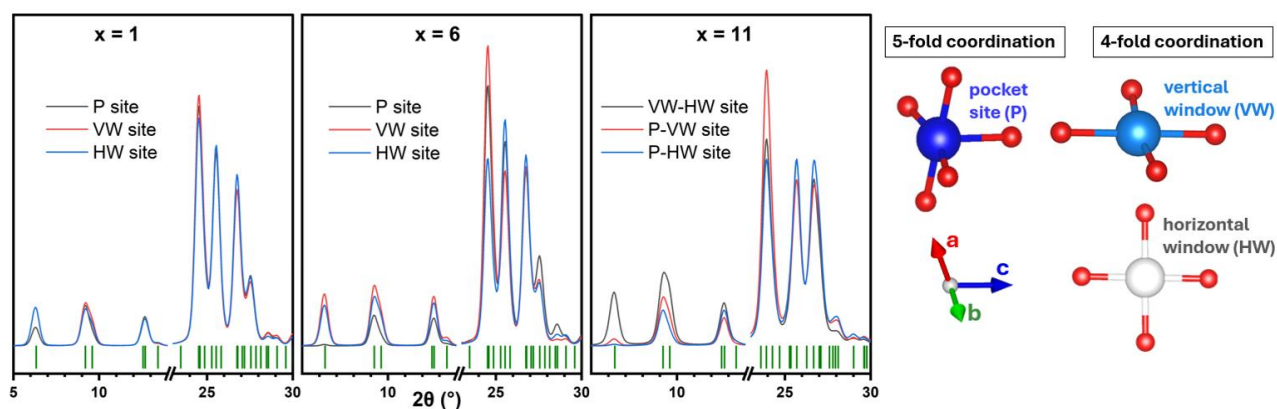


Figure 2. Simulated ND patterns of $\text{Li}_x\text{FeNb}_{11}\text{O}_{29}$ ($x = 1; 6; 11$) with Li occupying different sites

Improving fast charging capabilities of graphite electrodes using ^6Li isotope

C. Renais¹, M. Mirolo², M. Servajon¹, F. Alloin¹ and C. Villevieille¹

¹Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000 Grenoble

²The European Synchrotron, ESRF, 38000 Grenoble

corentin.renais@grenoble-inp.fr

In the context of an energy transition, Li-ion batteries (LiBs) are set as one of the main alternatives to fossil fuels. If the 3rd generation of LiBs provides competitive energy densities, it still suffers from poor power densities and this is mainly due to the negative electrode based of graphite. Indeed, graphite displays highly anisotropic properties of lithium intercalation that takes place only on the edge side of the graphene planes [1]. Additionally, the electrode engineering is playing a role, since when the electrodes are highly tortuous, lithium depletions within the electrode porosity can lower the kinetics of intercalation and increase the cell overpotentials. Since the later is very close to the potential of lithium plating, a competition between both processes happens leading to cell performance reduction and potential failure. In this context, this work firstly investigated the characterisation of lithiation heterogeneities at ID31 beamline (ESRF, Grenoble) using z-profiling experiment. Using a calibration curve that was preliminarily acquired on a thin film-like graphite electrode, we were able to quantify the local state of charge of graphite (*i.e.* x in Li_xC_6) within the electrode depth (see Figure 1). From this, we estimated local kinetics properties of graphite lithiation and observed favoured kinetics near the separator side (electrolyte tank). This observation correlates with a lithiation limited by the diffusion of lithium ions within the electrode porosity, so-called penetration depth model [2].

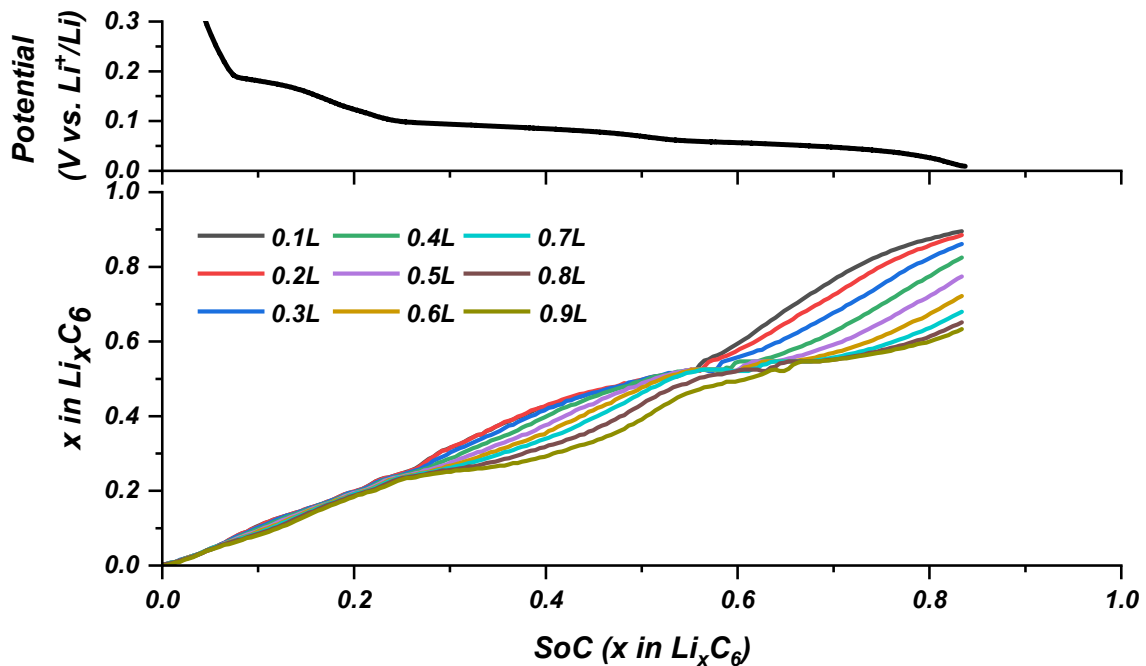


Figure 1: Top) Electrochemical signature of Li intercalation into graphite electrode. Bottom) Quantification of local state of charge at several penetration depth within a graphite electrode (1L being the current collector).

Based on this limitation, we opted for an exotic strategy that is the use of an electrolyte enriched with ^6Li isotope. Motivated by the following question: “Does reducing the mass of the diffusing ions can improve the power capabilities?”, we investigated the impact of ^6Li on the power capabilities of graphite electrodes. Figure 2 compares the rate capability properties of $^6\text{LP30}$ ($^6\text{LiPF}_6$ in EC/DMC 1:1) with classical LP30 composition and using the respective Li metal counter electrode (either ^6Li or natural Li). We noticed an improvement of power capabilities by using enriched electrolyte in ^6Li . To understand this significant gain, ionic conductivity measurements, estimations of diffusion coefficient in graphite phase were realised. Finally, a comparative study on the distribution of local kinetic of lithiation with the results obtained with classical LP30 will be presented.

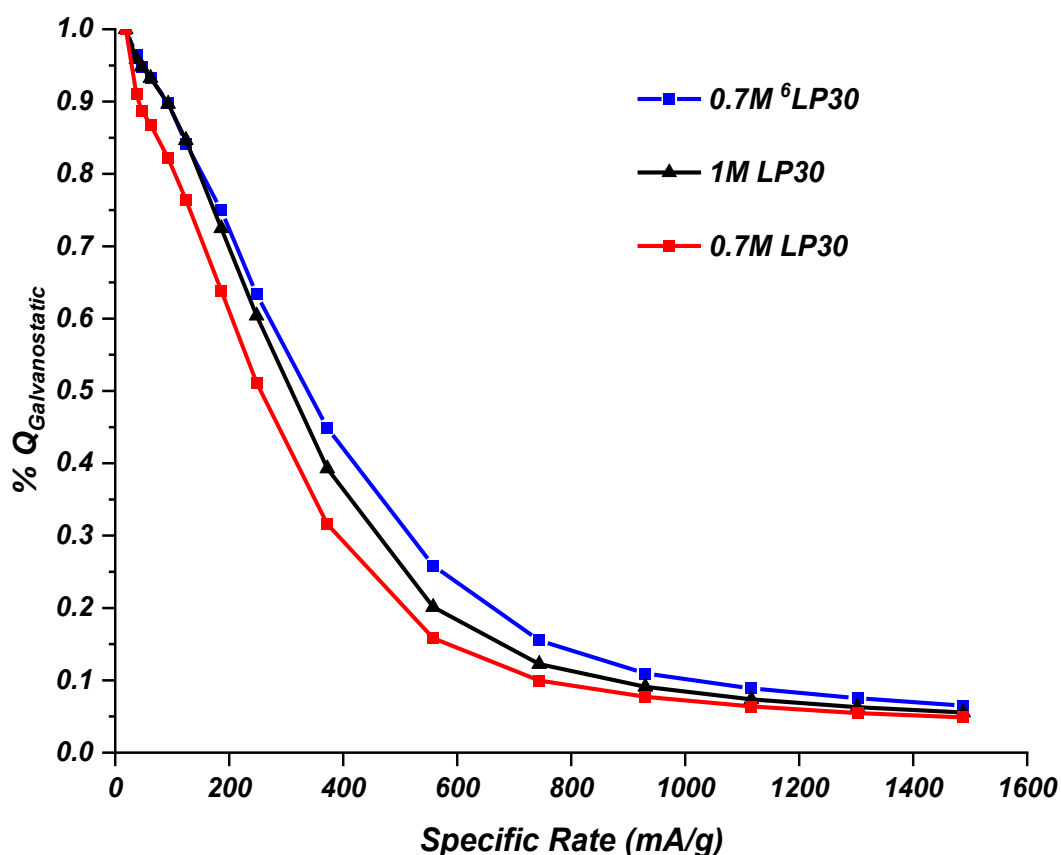


Figure 2: Rate capability test comparing the impact of LP30 electrolyte enriched in ^6Li and natural lithium compositions.

References

- [1] T. Tran et K. Kinoshita, *J. Electroanal. Chem.*, vol. 386, n° 1-2, p. 221-224, 1995
- [2] J. Newman et W. Tiedemann, *AIChE J.*, vol. 21, n° 1, p. 25-41, 1975

Optimisation de carbones durs composites pour les batteries Na-ion

Marion Bermont^a, Raphaël Janot^a, Da Huo^a

^a Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS), CNRS UMR7314, Université de Picardie Jules Verne, 33 rue St Leu 80039 Amiens

e-mail : marion.bermont@u-picardie.fr

Les préoccupations environnementales mondiales nous poussent à délaisser nos anciennes sources d'énergie, trop polluantes, au profit de nouvelles sources dites renouvelables. Ces dernières étant souvent intermittentes, leur développement s'accompagne donc de celui de systèmes de stockage. Aujourd'hui, la technologie lithium-ion prédomine. Cependant, l'accroissement de la demande, provoquée par la volonté d'une transition énergétique rapide, soulève de nouvelles interrogations sur l'approvisionnement en lithium et d'autres métaux¹.

La technologie des batteries sodium-ion pourrait être intéressante, étant très proche de celle au lithium. Il n'est néanmoins pas possible d'utiliser le graphite en tant qu'électrode négative, le sodium s'insérant très difficilement entre les feuillets de graphène². Les carbones désordonnés restent cependant de sérieux candidats, et plus spécialement les carbones durs. Il s'agit de carbones non-graphitisables présentant des domaines turbostratiques. Les meilleures capacités obtenues pour ce type de composés sont d'environ 300 mAh/g^{3,4}. Outre le besoin d'augmenter cette capacité, il existe une autre limitation préoccupante : l'efficacité coulombique au premier cycle (ECI) est généralement faible (*moins de 80 % pour des carbones durs biosourcés*). De nombreuses études montrent une corrélation entre la réduction de la surface spécifique du carbone dur et l'augmentation de l'ECI. Cette réduction de la surface peut se faire par la fermeture des pores ouverts du carbone par diverses méthodes d'enrobage^{6,7,8}.

Cette approche d'enrobage est un des points centraux de notre projet qui s'axe sur l'optimisation de carbones durs composites pour les batteries sodium-ion. Divers précurseurs issus de la biomasse sont étudiés, tels que des lignines et des tannins. L'un des objectifs est d'obtenir des carbones durs ayant des capacités électrochimiques intéressantes aux températures de pyrolyse les plus faibles possibles (< 1000°C). Ainsi, nous proposons d'enrober nos carbones durs avec du carbone graphitisable (*carbone tendre*) par imprégnation. Une seconde étape de pyrolyse à température fixe, 900°C, est appliquée aux carbones enrobés. Plusieurs températures de pyrolyse initiale ainsi que différents teneurs en carbone graphitisable sont testées. Nos premiers résultats ont mis en évidence l'efficacité de notre enrobage par imprégnation : l'ECI a été améliorée, passant de 73% à 83% pour une température de pyrolyse relativement faible (900°C) (cf. Figure 1a). Les meilleurs résultats ont été obtenus pour une température de pyrolyse initiale de 1200°C, avec une capacité réversible moyenne de 310 mAh.g⁻¹ et une ECI de 89% à un régime de charge/décharge de C/20 (cf. Figure 1b). Des mesures de physisorption sous N₂, H₂ et CO₂ permettent de caractériser finement la porosité des carbones composites obtenus.

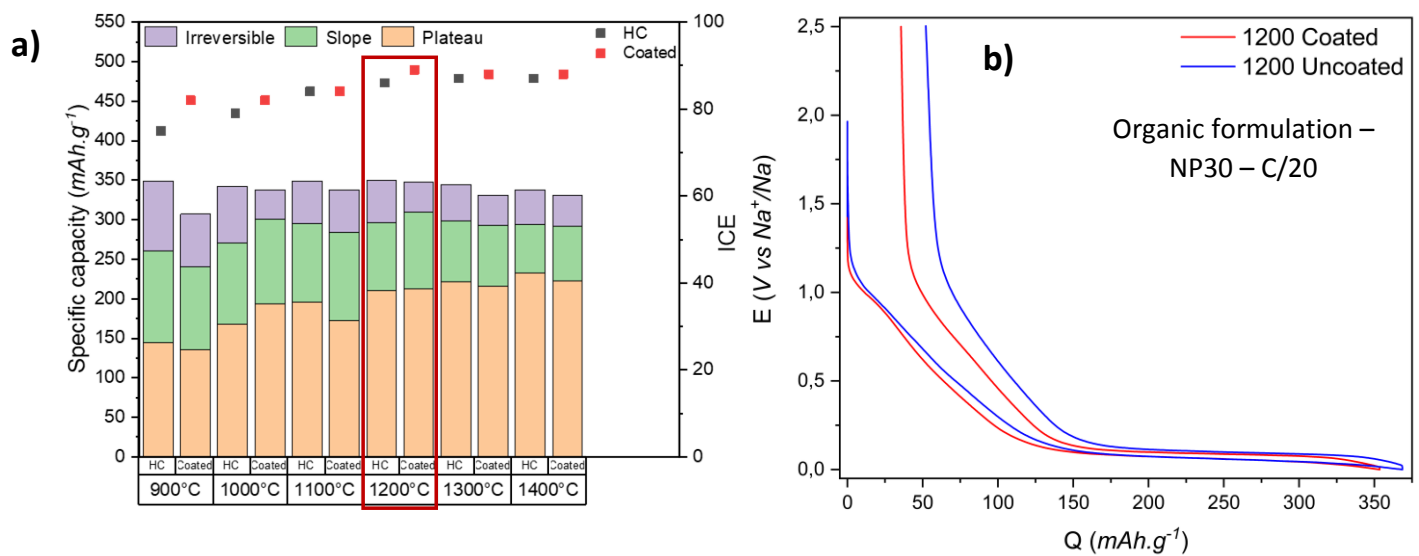


Figure 1. a) Capacités à C/20 des carbones durs pyrolysés à différentes températures (avec et sans enrobage par 5 % de carbone tendre). b) Courbes galvanostatiques à C/20 du carbone dur pyrolysé à 1200°C, avec et sans enrobage.

Par ailleurs, de nouvelles méthodes de synthèses sont en cours afin de contrôler la morphologie de nos particules. Le but final est d'obtenir des particules sphériques, afin de réduire au maximum la porosité de nos électrodes. Outre les mesures électrochimiques, de multiples méthodes de caractérisation (*diffraction des rayons X*, *spectroscopie Raman*, *Microscopie Electronique en Transmission/à Balayage*, *XPS*, etc.) sont effectuées afin de comparer les propriétés des échantillons bruts et enrobés.

Références

1. M. A. Munoz-Marquez et al., *Adv. Energy Mater.*, 2017, 7, 1700463.
2. H. Moriwake et al., *RSC Advances*, 2017, 7, 36550
3. D. A. Stevens, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 2000, 147, 1271
4. N. Daher, D. Huo, C. Davoisne, P. Meunier, R. Janot, *ACS Appl. Energy Mater*, 2020, 3, 6501-6510
5. H. Tonnoir, D. Huo, R.L. Canevesi, V. Fierro, A. Celzard, R. Janot, *Materials Today Chemistry*, 2022, 23, 100614
6. B. Karaman, H. Tonnoir, D. Huo, B. carré, A.F. Léonard, J.C Gutiérrez, M-L. Piedboeuf, A. Celzard, V. Fierro, C. Davoisne, R. Janot, N. Job, *Carbon*, 2024, 225, 119077
7. H. Lu et al., *Nano Energy*, 2019, 64, 103903
8. Y. Li et al., *J. Mater. Chem. A*. 2015, 3, 71

Reversible Cation insertion in Titanium-based Metal-Organic Frameworks

L. K/Bidi^{a, b}, V. Pimenta^b, C. Serre^b, B. Limoges^a, V. Balland^a

^a Université Paris Cité, CNRS, Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire, 75013 Paris, France

^b Institut des Matériaux Poreux de Paris/ENS-ESPCI, 10 Rue Vauquelin, 75005 Paris, France

ludivine.k-bidi@u-paris.fr

The development of large-scale sustainable energy storage systems, essential for increasing the contribution of intermittent renewable energy sources to the energy mix, is driving the revival of rechargeable aqueous batteries.¹ In this context, TiO₂-based anodes present several advantages such as low toxicity, earth abundance, low redox potentials and high gravimetric capacity.² It is well-established that a number of TiO₂ polymorphs, relying on TiO₆ octahedral units, reversibly insert small cations, notably H⁺ and Li⁺, from aqueous electrolytes.^{3,4} However, side-reactions such as hydrogen evolution are commonly reported, decreasing the electrode's performance.⁴ Yet, the influence of the TiO₂ structure on the competition between cation insertion and hydrogen evolution remains poorly understood, highlighting the need for comparative studies to enable a more rational approach to materials design and optimization.

To gain deeper insight into the relationship between the structural characteristics of TiO₂-based materials and their electrochemical reactivity in aqueous electrolytes, we selected a range of titanium-based Metal-Organic Frameworks (Ti-MOFs) that vary in the dimensionality and spatial arrangement of their TiO_x subunits (figure). We then conducted a systematic study of their electrochemical behaviour in aqueous electrolytes containing Li⁺, Na⁺, and K⁺ as charge carriers, including the commercial TiO₂ anatase nanoparticles as a benchmark reference.

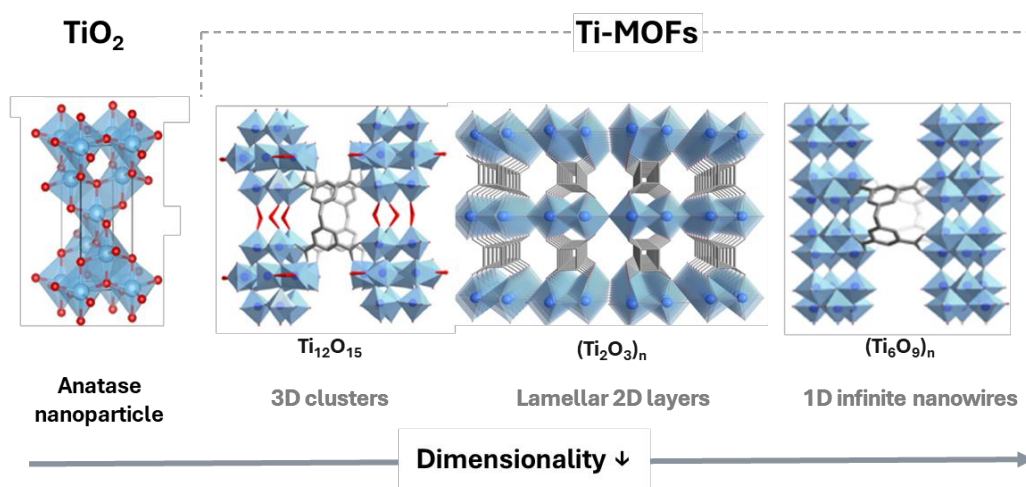


Figure. Titanium-based materials depending on the dimensionality of the TiO₂ unit.

We focused on three porous Ti-MOF-based materials. The first one is composed of discrete 3D clusters linked by an organic ligand to form hexagonal 1D channels. Upon calcination, this latter structure can be converted into a second one made of 1D infinite nanowires, and which has been shown to have some photoconductivity properties.⁵ Finally, a 2D lamellar structure was also studied.⁶ In this presentation, we will discuss the thermodynamic as well as kinetic similarities and differences between these three Ti-MOFs and the reference TiO₂ anatase. We will furthermore demonstrate the benefit of working with concentrated aqueous solutions to widen the electrochemical window, limit the undesired hydrogen evolution reaction, and improve the electrode performance and cyclability.⁷

References

1. T. Khan, *et al.* Comprehensive Review on Latest Advances on Rechargeable Batteries, *J. Energy Storage.*, 57, 106204 (2023)
2. Y. Liu, *et al.* Recent Progress of TiO₂-Based Anodes for Li Ion Batteries, *J. Nanomater.*, 1, 8123652 (2016)
3. V. Aravindan, *et al.* TiO₂ Polymorphs in 'Rocking-Chair' Li-Ion Batteries, *Mater. Today*, 18, 345-351 (2015)
4. N. Makivić, *et al.* Evidence of Bulk Proton Insertion in Nanostructured Anatase and Amorphous TiO₂ Electrodes, *Chem. Mater.*, 33, 3436–3448 (2021)
5. S. Wang, *et al.* A Phase Transformable Ultrastable Titanium-Carboxylate Framework for Photoconduction, *Nat. Commun.*, 9, 1660 (2018)
6. Q. Yan, *et al.* A Squarate-Pillared Titanium Oxide Quantum Sieve towards Practical Hydrogen Isotope Separation, *Nat. Commun.*, 14, 4189 (2023)
7. T. Liang, *et al.* The Applications of Water-in-Salt Electrolytes in Electrochemical Energy Storage Devices., *Adv. Funct. Mater.*, 31, 2006749 (2021)

Designing Solid Polymer Electrolytes to Optimize Ionic Conductivity, Mechanical Strength and Safety

M. Dollé, L. Caradant, C. St-Antoine, M. Costalin, M. Bertrand, P. Nicolle, G. Foran, and A. Prébé

Université de Montréal, 1375 avenue Thérèse-Lavoie-Roux, Montréal, Québec, H2V 0B3, Canada

Institut Courtois

mickael.dolle@umontreal.ca

Solid polymer electrolytes (SPEs) have been popularized as potential materials for use with lithium metal electrodes to yield all-solid-state batteries. SPEs tend to have good interfacial contact with solid electrodes, are easy to produce and shape and are highly versatile due to the variety of synthetic processes that can be used to prepare them. Despite these advantages, SPEs generally have two main limitations: low ionic conductivity compared to liquid electrolytes and not being mechanically strong enough to resist dendrite growth during long-term use. Obtaining both high ionic conductivity and high mechanical strength has been shown to be very difficult to do with a single polymer material. For this reason, polymer blends comprised of a polymer with high ionic conductivity and a polymer with high mechanical strength have been explored.¹ Polymer blends prepared by melt extrusion were limited by the ionic conductivity of the more conductive phase and tended to have poor mechanical strength as a result of uneven phase distribution.¹ Problems pertaining to low mechanical strength and non-homogeneous phase distribution were resolved via the preparation of novel crosslinked electrolytes based on thermoplastic vulcanizates (TPV).² The TPV electrolytes, comprised of a mechanically strong crosslinked elastomeric phase and a conductive thermoplastic phase, demonstrated nanometric phase separation and superior compressive and tensile strength when compared to non-crosslinked polymer blends that were prepared from the same materials.

The ionic conductivity of the TPV electrolytes was lower than that of the non-crosslinked polymer blend electrolytes. This was attributed to decreased lithium salt content in the conductive polymer phase.² Ionic conductivity was increased to that of the conductive thermoplastic phase by doping the materials with liquid electrolytes.² The mechanical strength afforded by the crosslinked elastomeric phase minimized the loss of compressive strength due to the presence of dopants.² Ionic conductivities comparable to those of the liquid dopants were not observed as polymer-salt interactions remained stronger than solvent salt interactions despite polymer plasticization. Preliminary cycling tests showed that the TPV electrolytes were stable during cycling with both LiFePO_4 (LFP) and $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$.²

The cycling stability of the TPV electrolyte with respect to lithium metal was subsequently evaluated in Li-Li symmetric cells to better understand how lithium transport ability and electrolyte-electrode compatibility impact cycling. Stable plating and stripping were observed below a critical current density whereas rapid short circuiting was observed when this value was surpassed.³ Limitations in cycling stability at higher current densities were attributed to electrolyte polarization and dendrite growth.³ The stability of the TPV

electrolyte during cycling was additionally influenced by cycling temperature and the composition of the TPV electrolyte which suggests that the quality of the electrode-electrolyte interface also affects performance. The observation of these phenomena indicates that further improvements in the ionic conductivity and interface compatibility of the TPV electrolyte materials are needed to permit long-term cycling at current densities above 0.1 mAh/cm².³

Stability with respect to lithium metal is important to consider when judging the safety of SPEs. Polymer electrolytes are often cited as being safe as they are less flammable than liquid electrolytes, despite a general lack of quantitative measures of the flammability of these materials.⁴ Flash point measurements, using a novel system that is adapted to the small volumes of liquid found in doped SPEs, show that strong interactions between the polymer and the solvent increase the flash point of the liquid dopants.⁴ Flash point elevation is important as thermal runaway, caused by problems such as over-charging or damage to the battery, can result in the internal temperature of the battery increasing by several hundred degrees in a few seconds. Reducing the flammability of the electrolyte limits electrolyte degradation during thermal events. This is important as our thermodynamic calculations have shown that the internal heat can trigger the exothermic reaction between lithium metal and common electrode materials.

Acknowledgments

The authors would like to acknowledge funding from the National Science and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and TotalEnergies Canada Inc. (RDCPJ 528052-18).

References

1. L. Caradant et al., Extrusion of Polymer Blend Electrolytes for Solid-State Lithium Batteries: A Study of Polar Functional Groups, *ACS Applied Polymer Materials*, 3, 6694-6704 (2021)
2. L. Caradant et al., Harnessing Melt Processing for the Preparation of Mechanically Robust Thermoplastic Vulcanizate Electrolytes, *Journal of Power Sources Advances*, 28, 100149 (2024)
3. M. Costalin et al., Lithium Plating Using a Thermoplastic Vulcanizate Electrolyte, *Journal of the Electrochemical Society*, 171, 100505 (2024)
4. C. St-Antoine et al., Relationship Between the Intermolecular Interactions of Carbonyl (PC) with Nitrile (HNBR) Functional Groups and the Flash Point of a Polymer Electrolyte, *Journal of Materials Chemistry A*, 11, 10984-10992 (2023)

Revêtement PVdF de séparateur pour batterie Li-ion

C. Chalard,^{a,b} F. Beaume,^b L. Marchal,^b G. Blanc,^b N. Dupré,^a B. Lestriez^a

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

^{b)} Arkema, CRRA, Pierre-Bénite, France

cassandre.chalard@etu-univ-nantes.fr

Le séparateur est un élément essentiel d'une cellule de batterie Li-ion, d'un point de vue sécurité avant tout (empêche tout contact/court-circuit entre électrodes), mais aussi en contribuant à la facilité et qualité d'assemblage ainsi qu'aux performances de la cellule. Il s'agit le plus souvent d'un film de 6-25 μm d'épaisseur, poreux (taille de pore $\ll 1 \mu\text{m}$). Les séparateurs employés dans l'industrie des batteries au lithium sont souvent à base de polyoléfine (PE, PP, PP/PE/PP). Ces séparateurs présentent de nombreux avantages tels que la neutralité chimique face aux matériaux actifs de la batterie, une conductivité ionique suffisante et un faible coût ($< 1 \$/\text{m}^2$). En revanche, leur facteurs limitants principaux sont la faible tenue en température avec l'apparition du phénomène de rétractation thermique à partir de 130°C environ. Pour de nombreuses applications, dont l'automobile, il est nécessaire de limiter au maximum ces phénomènes. On cherchera aussi, par soucis de faciliter le process de montage industriel de batteries, à améliorer sa mouillabilité par l'électrolyte et à créer de l'adhésion entre le séparateur et les électrodes. Pour ce faire, la modification de la surface du séparateur par un revêtement fait partie des méthodes les plus prometteuses.^{1,2}

Dans ce travail, nous étudions un revêtement bicouche. La première est principalement de nature céramique, constituée de particules d'alumine et d'un liant polymère de type acrylique (2 μm d'épaisseur), pour améliorer la stabilité dimensionnelle en température.³ La deuxième couche permet d'apporter de l'adhésion avec l'électrode (1-2 μm d'épaisseur), et est constituée de polymère uniquement (PVdF et/ou acrylique)^{4,5,6}. La céramique et l'adhésif, peuvent être utilisés soit en monocouche (mélange céramique et adhésif) ou en bicouche (céramique puis adhésif). Du point de vue du PVdF, l'objectif est d'améliorer l'adhésion sur électrode (dry & wet adhesion,) sans trop impacter négativement les autres propriétés. En particulier, on souhaite mieux comprendre le rôle et l'importance relative des principaux paramètres qui gouvernent ce compromis de propriétés, tels que la structure et morphologie du revêtement, l'influence du pressage sur l'électrode (pression, température, temps)¹ et l'impact des caractéristiques des PVdF utilisés.

Dans cette présentation, les liens structures/propriétés de différents revêtements pour séparateur seront présentés et discutés à la lumière de caractérisations (mouillage, MEB, impédance, cyclages électrochimiques...). Les premiers travaux sur ce sujet ont mis en lumière un lien entre la morphologie de surface du séparateur et les performances électrochimiques de batteries (NMC811 vs. Li métal).

Références

1. HUANG, Xiaosong. Separator technologies for lithium-ion batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2011, vol. 15, no 4, p. 649-662.
2. BICY, K., GUEYE, Amadou Belal, ROUXEL, Didier, *et al.* Lithium-ion battery separators based on electrospun PVDF: A review. *Surfaces and Interfaces*, 2022, vol. 31, p. 101977.
3. H. Jeon et al., "A water-based Al₂O₃ ceramic coating for polyethylene-based microporous separators for lithium-ion batteries", *J. Power Sources* 315 (2016) 161-168
4. R. Xu et al., " The functional aqueous slurry coated separator using polyvinylidene fluoride powder particles for Lithium-ion batteries", *J. Electroanalytical Chemistry* 786 (2017) 77–85
5. J. Zhao et al., "Effects of Island-Coated PVdF-HFP Composite Separator on the Performance of Commercial Lithium-ion Batteries", *Coatings* 2018, 8, 437
6. Y. Wang et al., "Application of PVDF Organic Particles Coating on Polyethylene Separator for Lithium Ion Batteries", *Materials* 2019, 12, 3125
7. M. Frankenberger, "EIS study on the electrode-separator interface lamination", *Batteries*, 2019, 5, 71

Synthèse d'électrolytes solides oxy-thiophosphates pour batteries tout-solide au sodium

R. Dufrêne, P. Gibot, and C. Masquelier

Laboratoire de Réactivité et de Chimie des Solides (LRCS), CNRS UMR 7314, Université de Picardie Jules Verne, 15 rue Baudelocque, 80039, Amiens, France

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

romain.dufrene@u-picardie.fr

L'utilisation des batteries conventionnelles lithium-ion a explosé ces deux dernières décennies, notamment pour leur utilisation dans l'électronique portable et le transport électrique. Ces batteries utilisent des électrolytes liquides organiques inflammables, ce qui pose des problèmes de sécurité, tout en limitant l'amélioration de la densité énergétique. Dans ce contexte, les batteries tout-solide utilisant des électrolytes solides permettant l'utilisation théorique d'anodes métalliques attirent de plus en plus l'attention. Il en est de même pour les batteries au sodium, du fait de l'abondance et du faible coût des matières premières par rapport aux batteries au lithium [1].

L'ortho-thiophosphate de sodium (Na_3PS_4), matériau issu du binaire $\text{Na}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ (3:1) se présente comme un candidat intéressant pour son utilisation en tant qu'électrolyte solide. En effet, la préparation de ce matériau par mécanosynthèse permet d'obtenir une phase pseudo-cubique avec une conductivité ionique élevée de $2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ à 25°C [2]. De plus, la ductilité du matériau permet d'envisager l'assemblage des composants de la batterie par pressage à froid [1]. Cependant, Na_3PS_4 est aussi fortement instable face au sodium métallique forçant l'utilisation de couche de protection entre l'électrolyte et l'électrode (ex : Na_3BS_3) [3]. De plus son instabilité face à l'humidité freine tout développement à échelle industrielle [4]. Il est donc primordial de résoudre ces problèmes de stabilité pour envisager toute utilisation en tant qu'électrolyte solide.

Dans l'optique de résoudre ces problèmes les oxy-thiophosphates de sodium ($\text{Na}_3\text{PS}_{4-x}\text{O}_x$) ont été étudiés. Ces matériaux classiquement préparés à partir de phases hydratées [5-7] ont longtemps été délaissés de part leurs faibles conductivités ioniques (10^{-8} S/cm à 80°C). Cependant, la stabilité du $\text{Na}_3\text{PS}_3\text{O}$ face au sodium métallique a été récemment démontrée [8], relançant l'intérêt pour ces matériaux.

L'objectif de cette étude est ainsi de préparer les différents composés définis $\text{Na}_3\text{PS}_{4-x}\text{O}_x$ ($x = 1, 2$ ou 3), par mécanosynthèse suivie, ou non, d'un traitement thermique. Le but étant d'étudier la formation des anions oxy-thiophosphates, puis l'impact de ces derniers ainsi que de l'état de la matière, sur la stabilité chimique et les propriétés de conduction ionique des matériaux.

Deux voies de synthèses ont été explorées, similaires mais utilisant des précurseurs différents. La première (NPS/NPO), utilise des précurseurs de sodium possédant au départ

des unités tétraédriques (Na_3PX_4 ; $\text{X} = \text{S}$ ou O). La deuxième (PS/PO), est quant à elle plus classique et utilise comme précurseurs du Na_2S (ou Na_2O), du P_2S_5 et du P_2O_5 .

Les premiers résultats montrent l'importance du traitement thermique dans la formation des unités oxy-thiophosphates (Figure 1-A). Ces dernières présentes à 471 cm^{-1} , étant minoritaires face aux unités thiophosphates (421 cm^{-1}) après mécanosynthèse et ce même dans un mélange stœchiométrique. Il apparaît également (Figure 1-B) que les oxy-thiophosphates à l'état cristallin présentent une meilleure stabilité quand exposé à l'air par rapport au Na_3PS_4 ou aux matériaux amorphes, cette stabilité se traduisant par la conservation de la structure cristalline et l'apparition limitée de nouvelle(s) phase(s). Cependant, ce gain de stabilité se fait au détriment d'une conductivité ionique élevée.

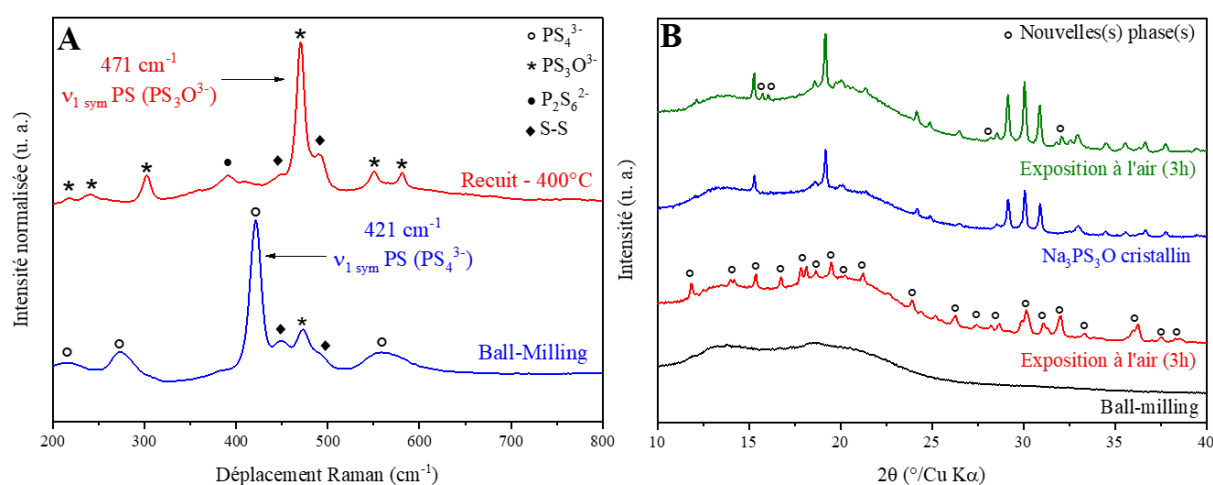


Figure 1 : Spectres Raman des matériaux obtenus avant et après recuit (A) et diffractogrammes RX des produits amorphes et cristallisés, avant et après exposition à l'air (poudres, température = 21°C , humidité relative = $40 \pm 1\%$) (B)

Références

1. Y. Qiu and J. Xu, "Challenges and prospects for room temperature solid-state sodium-sulfur batteries", *Nano Research*, vol. 17, 1402-1426 (2024)
2. A. Hayashi, K. Noi, A. Sakuda and M. Tatsumisago, "Superionic glass-ceramic electrolyte for room temperature rechargeable sodium batteries", *Nature Communication*, vol. 3 (2012)
3. A. Hayashi, "Development of sodium-ion conducting sulphide electrolytes", *Electrochemistry*, vol. 91 (2023)
4. T. Nakano, T. Kimura, A. Sakuda, M. Tatsumisago and A. Hayashi, "Characterizing the structural change of Na_3PS_4 solid electrolytes in a humid N_2 atmosphere", *J. Phys. Chem. C*, vol. 126, 7383-7389 (2022)
5. M. Pompetzki and M. Jansen, "Natriummonothiophosphat(V): Kristallstruktur und natriumionenleitfähigkeit", *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, vol. 628, 641-646 (2002)
6. M. Pompetzki and M. Jansen, "Natriumtrithiophosphat(V): Kristallstruktur und Natriumionenleitfähigkeit", *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, vol. 626, 1929-1933 (2003)
7. M. Pompetzki, R. Dinnebier and M. Jansen, "Sodium dithiophosphate(V): Crystal structure, sodium ionic conductivity and dismutation", *Solid State Sciences*, vol. 5, 1439-1444 (2003)
8. M. Lazar, S. Kmiec, A. Joyce and S. Martin, "Investigations into Reactions between Sodium Metal and $\text{Na}_3\text{PS}_{4-x}\text{O}_x$ Solid-State Electrolytes: Enhanced Stability of the $\text{Na}_3\text{PS}_3\text{O}$ Solid-State Electrolyte", *ACS Applied Energy Materials*, vol. 3, 11559-11569 (2020)

Le dépôt par couches atomiques (ALD) comme protection de l'électrolyte solide à l'interface avec l'électrode positive dans les batteries « tout-solide »

B. Dumoulin^{1,2}, M. Legallais¹, G. Yildirim¹, C. Aymonier², L. Croguennec², F. Le Cras^{1,2,3}

1. CEA, CEA Tech Nouvelle-Aquitaine, 33600 Pessac, France

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

3. Univ. Grenoble Alpes, CEA, LITEN, 38000 Grenoble, France

benjamin.dumoulin@cea.fr

Afin d'augmenter l'autonomie des véhicules électriques de demain, l'enjeu principal est de parvenir à accroître sensiblement la densité d'énergie des batteries lithium-ion. Les batteries à électrolyte solide apparaissent comme une solution prometteuse, car elles permettraient l'utilisation du lithium métal à l'électrode négative, et ainsi de gagner jusqu'à plus de 50% en densité d'énergie massique¹. Le lithium métal offre en effet le potentiel de fonctionnement le plus bas et la capacité spécifique la plus élevée. Les électrolytes solides de type sulfures, et en particulier l'argyrodite $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$, sont les candidats les plus largement ciblés pour cette application, en raison de leur facilité de mise en forme et de leur conductivité ionique élevée à température ambiante ($>10^{-3} \text{ S/cm}$)². Cependant, l'argyrodite se décompose, du fait de son étroite fenêtre de stabilité en potentiel, au contact du Li métal et des matériaux d'électrode positive tels que les oxydes lamellaires $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ (NMC). Ceci mène à la formation d'interphases, limitant le transfert ionique au niveau des zones de contact électrode-électrolyte, qui finissent par rendre le système inopérant³. Cette problématique est étudiée au travers de ces travaux de thèse, au sein du projet Limasse du PEPR Batteries.

Notre objectif est de développer un dépôt sur la poudre d'électrolyte $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$, pour empêcher toute réaction avec l'électrode positive. Ce revêtement doit être stable au potentiel de travail de l'électrode positive, conducteur des ions Li^+ , isolant électronique, et ne pas dépasser quelques nanomètres d'épaisseur pour limiter sa contribution à la résistance ionique globale. Le dépôt de couches atomiques (ALD) est l'une des rares techniques qui permette de répondre à ce dernier critère. Cette technique de dépôt sous vide par réaction chimique en phase vapeur permet un contrôle extrêmement fin de l'épaisseur des films, à l'échelle du nanomètre, tout en offrant une excellente conformité, grâce à l'injection séquentielle des précurseurs (Figure 1). Les phosphates de lithium ($\text{Li}_x\text{P}_y\text{O}_z$), qui ont ainsi été identifiés car ils répondent à la plupart des critères énoncés, sont donc déposés par ALD à partir de l'hexamethyldisilazane de lithium (LiHMDS) et du phosphate de triméthyle (TMP)⁴. Une première étape consiste à déposer ces matériaux sur des substrats réfléchissants de type wafer de silicium pour établir, via des analyses par ellipsométrie, les conditions nécessaires pour atteindre le régime de croissance autolimitant caractéristique de l'ALD. De manière à éviter toute dégradation de l'argyrodite par exposition à l'air, l'équipement de dépôt est connecté à une boîte à gants sous argon.

La stabilité de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ dans les conditions de dépôt (275°C , $\approx 1\text{ mbar}$) a été étudiée en premier lieu. Cela a permis de confirmer la conservation de la structure cristalline et des propriétés de conduction ionique du matériau initial, après une série de traitements thermiques (Figure 2). Ceci ouvre la voie à une deuxième étape, la réalisation de dépôts de $\text{Li}_x\text{P}_y\text{O}_z$ sur la poudre de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$, pour lesquels une technique de suivi *in situ* par analyse des gaz résiduels par spectrométrie de masse a été mise en place. Cet outil est indispensable pour pouvoir adapter le procédé ALD sur de la poudre puisque les analyses par ellipsométrie ne peuvent pas être réalisées sur ce type d'échantillon.

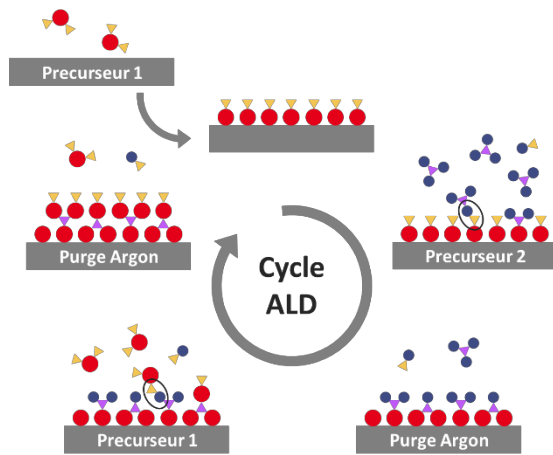


Figure 1 – Principe de l'ALD par séparation de l'injection des précurseurs gazeux

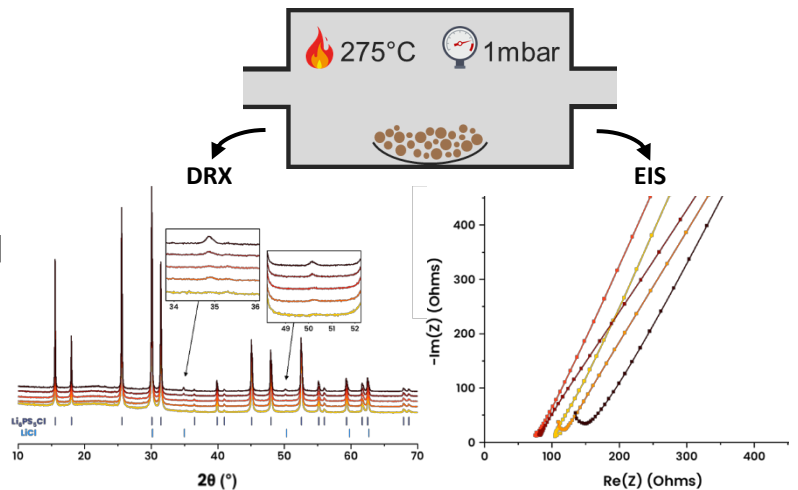


Figure 2 – Méthode d'analyse des éventuelles dégradations de la poudre d'électrolyte en conditions de dépôt ALD

Références

- Schmaltz, T.; Hartmann, F.; Wicke, T.; Weymann, L.; Neef, C.; Janek, J. A Roadmap for Solid-State Batteries. *Adv. Energy Mater.*, 13 (43), 2301886 (2023)
- Deiseroth, H.-J.; Kong, S.-T.; Eckert, H.; Vannahme, J.; Reiner, C.; Zaiß, T.; Schlosser, M., $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$: A Class of Crystalline Li-Rich Solids With an Unusually High Li^+ Mobility. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47 (4), 755–758 (2008)
- Auvergniot, J.; Cassel, A.; Ledeuil, J.-B.; Viallet, V.; Seznec, V.; Dedryvère, R., Interface Stability of Argyrodite $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ toward LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, and LiMn_2O_4 in Bulk All-Solid-State Batteries., *Chem. Mater.*, 29 (9), 3883–3890 (2017)
- Hämäläinen, J.; Holopainen, J.; Munnik, F.; Hatanpää, T.; Heikkilä, M.; Ritala, M.; Leskelä, M., Lithium Phosphate Thin Films Grown by Atomic Layer Deposition., *J. Electrochem. Soc.*, 159 (3), 259-263 (2012)

Matériau organique conducteur en tant qu'électrode positive pour le stockage électrochimique de l'énergie

Manon MIGNON¹, Hugo BEVAN², Jean-Noël CHOTARD¹, Carine DAVOISNE¹, Grégory GACHOT¹, Virginie VIALLET¹, Dominique LORCY², Matthieu BECUWE¹

¹ Université de Picardie Jules Verne, Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS, UMR CNRS 7314), 33 rue St Leu 80039 Amiens, France

² Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR, UMR CNRS 6226), Matière Condensée et Systèmes Electroactifs (MACSE), 35700 Rennes, France

Contact : manon.mignon@u-picardie.fr ; matthieu.becuwe@u-picardie.fr

L'utilisation de matériaux organiques dans les technologies de batteries présente de nombreux avantages, notamment une durabilité améliorée et une rentabilité liée à l'abondance de leurs constituants. Ils offrent également un remarquable degré de flexibilité dans la conception de leur structure. Néanmoins, dans le développement actuel des batteries, ces matériaux électro-actifs rencontrent un défi majeur : leur conductivité électronique. Cette conductivité insuffisante entraîne de faibles performances électrochimiques en lien avec la nécessité d'incorporer une quantité élevée de carbone conducteur (20-60 % en en masse) au sein de l'électrode, ce qui réduit la proportion en matériau actif dans l'électrode et donc diminue drastiquement la densité d'énergie de celle-ci.

Au cours des dernières décennies, diverses stratégies ont été explorées pour relever ce défi, telles que les systèmes moléculaires organisés^{1,2} ou les matériaux actifs organométalliques³. Très récemment, des complexes de transfert de charge basés sur le TTF-TCNQ⁴⁻⁶ ont également été étudiés comme matériau électro-actif et suscite, l'intérêt en raison de leur conductivité électronique élevée pouvant atteindre 300 S/cm.

Dans ce contexte, l'emploi de composés organiques conducteurs permettrait de contourner cette limitation et ainsi améliorerait les performances des électrodes organiques. L'objectif de ce travail est d'explorer la réactivité électrochimique de matériaux moléculaires conducteurs type p (insertion/désinsertion d'anion). Plus précisément, nous nous sommes intéressés à des sels radicalaires générés par électro-cristallisation et présentant une conductivité électronique de 0,05 S/cm à température ambiante. Le cyclage galvanostatique et la caractérisation du matériau sont au cœur de l'étude. Une attention particulière a été accordée à l'étude du matériau à différents états d'oxydation/réduction afin de comprendre son évolution structurale et morphologique et son impact sur lors du cyclage.

Références

- 1 V. Pignier, S. Toumieux, C. Davoisne, M. Caroff, A. Jamali, S. Pilard, D. Mathiron, D. Cailleu, F. Delattre, D. P. Singh, R. Douali and M. Becuwe, *Small*, 2023, 2305701.
- 2 É. Deunf, P. Moreau, É. Quarez, D. Guyomard, F. Dolhem and P. Poizot, *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 6131–6139.
- 3 C. Fang, Y. Huang, L. Yuan, Y. Liu, W. Chen, Y. Huang, K. Chen, J. Han, Q. Liu and Y. Huang, *Angew Chem Int Ed*, 2017, **56**, 6793–6797.
- 4 Y. Fujihara, H. Kobayashi, S. Takaishi, T. Tomai, M. Yamashita and I. Honma, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, **12**, 25748–25755.
- 5 Y.-S. Guan, Y. Hu, H. Zhang, G. Wu, H. Yan and S. Ren, *Chem. Commun.*, 2019, **55**, 7179–7182.
- 6 S. Lee, J. Hong, S.-K. Jung, K. Ku, G. Kwon, W. M. Seong, H. Kim, G. Yoon, I. Kang, K. Hong, H. W. Jang and K. Kang, *Energy Storage Materials*, 2019, **20**, 462–469.

Enrobage de matériaux d'électrode positive pour batteries Li-ion par dépôt chimique en milieu fluide supercritique

C. Moreau^a, E. Petit^{a,d}, C. Aymonier^{a,d}, L. Croguennec^{a,d}, M. Blangero^b, L. Albero Blanquer^c

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

b. Umicore rechargeable battery materials, 27, 3gongdan 2-ro, Seobuk-gu, Cheonan-si, Chungnam 31093, South Korea

c. Umicore, 31 Rue du marais, Brussels, BE-1000, Belgium

d. Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), CNRS FR 3459, Hub de l'Energie, Rue Baudelocque, 80039 Amiens, France

charlotte.moreau@icmcb.cnrs.fr

L'électrification du parc automobile nécessite le développement de nouvelles batteries, pour répondre au cahier des charges des véhicules électriques (densités d'énergie et de puissance massiques et volumiques élevées, charge rapide, moindre coût, durabilité des matériaux, etc.)¹. Dans ce contexte, la société Umicore développe un oxyde lamellaire riche en lithium (High Lithium Manganese oxides, nommé HLM) comme matériau d'électrode positive pour batteries Lithium-ion. Ce matériau ne contient pas de cobalt et une quantité fortement réduite en éléments critiques (Ni, Li), comparativement aux oxydes lamellaires déjà intégrés dans des batteries Li-ion commerciales ($\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ - NMC622, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ - NMC811). Cet oxyde lamellaire possède une capacité spécifique théorique élevée ($> 250 \text{ mAh/g}$, 2 - 4,8 vs Li^+/Li) car les réactions d'intercalation et de ré-intercalation des ions Li^+ mettent en jeu à la fois des réactions redox cationique et anionique.² Cependant, la réversibilité de ces réactions reste encore limitée du fait de l'instabilité de surface du matériau actif (perte d'oxygène, migration cationique et densification du réseau hôte)³ et des réactions de dégradation des électrolytes à haut potentiel à l'interface solide-liquide électrode positive-électrolyte.

Une des stratégies explorées pour limiter ces sources d'irréversibilité et de vieillissement prématuré, et atteindre de bonnes performances (capacité et densité d'énergie) en cyclage longue durée, est la modification de surface par enrobage.² Ce dernier doit être fin, homogène et uniforme, et doit permettre la diffusion du lithium. Il existe aujourd'hui de nombreux procédés pour modifier la surface de matériaux, tels que la voie humide, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), ou encore le dépôt en couches atomiques (ALD). Cependant, ces procédés ne permettent pas toujours de produire des enrobages répondant à toutes les spécifications mentionnées ci-dessus (épaisseur, homogénéité, adhérence, suivi de la géométrie du substrat ...), et certains sont coûteux et difficiles à mettre en œuvre.

Un autre procédé a été utilisé pour la première fois sur des matériaux actifs pour batteries en 2023 par Courbaron *et al.*⁴. Il s'agit du dépôt chimique en milieu fluide supercritique (SFCD), procédé utilisé dans le cadre de ces travaux de thèse. Les propriétés

thermophysiques du CO₂ supercritique (faible viscosité, haute diffusivité, densité proche de celle d'un liquide, faible tension de surface) ont permis de déposer à la surface d'un matériau haut potentiel de structure spinelle LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ une couche fine d'oxyde d'aluminium, uniforme et continue ; les performances électrochimiques à haut régime (> 2C) sont alors améliorées.

Nos travaux portent ainsi sur la modification de surface par Al₂O₃ de l'oxyde lamellaire HLM par le procédé SFCD. Les particules primaires de ce matériau, des sphéroïdes d'environ 400 nm de longueur, sont assemblées en agrégats sphériques d'environ 6 µm de diamètre. Ces derniers présentent une mésoporosité intergranulaire, ainsi qu'une porosité interne, sous la forme d'une cavité au milieu de la particule secondaire sphérique. Ainsi, un des défis de ce projet est de maîtriser le dépôt de l'enrobage sur les particules primaires, ainsi que de comprendre la profondeur de diffusion de celui-ci au sein de l'agrégat.

En premier lieu, la conservation de la structure cristalline et de la morphologie des agrégats a été vérifiée par diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage, suite à l'exposition du matériau aux conditions supercritiques. Le procédé a ainsi été optimisé. L'impact des conditions de préparation de la suspension du matériau actif dans une solution alcoolique du précurseur d'aluminium sur la qualité (homogénéité) de l'enrobage ainsi formé a également été étudié. Ensuite, la surface du matériau a été finement analysée afin d'en étudier son évolution après modification, à l'aide de techniques de caractérisation comme la spectroscopie à énergie dispersive des rayons X (EDX), la spectroscopie des photoélectrons X (XPS) et la spectroscopie d'émission atomique (AES). De plus, l'évolution de la surface spécifique et de la porosité a été caractérisée par des analyses d'adsorption de gaz (BET). Pour finir, des travaux préliminaires pour déterminer l'évolution des courbes de cyclage électrochimique du matériau avant et après enrobage ont été réalisés, afin d'optimiser l'épaisseur pour atteindre l'optimum en termes de stabilité et de performances.

Remerciements : Les auteurs remercient Bordeaux INP et Umicore pour le financement de ces travaux de recherche et du salaire de Charlotte Moreau. Ils remercient également Christine Labrugère et Mélanie Escudier de la plateforme Placamat (UAR 3626), ainsi que Marie-Anne Dourges de l'ISM, pour la mise en œuvre des caractérisations par XPS, AES et de mesures de surfaces spécifiques (BET).

Références

1. Sauvant-Moynot, V., Orsini F., Juton A., Le véhicule électrifié; avenir de l'automobile ? : Les batteries, *La Revue 3EI*, 99, 26 (2020)
2. Lei, Y. *et al.*, Surface modification of Li-rich Mn-based layered oxide cathodes: challenges, materials, methods and characterization, *Adv. Energy Mater.*, 10, 2002506 (2020)
3. Koga, H. *et al.*, Different Oxygen Redox Participation for Bulk and Surface: A Possible Global Explanation for the Cycling Mechanism of Li_{1.20}Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}O₂, *Journal of Power Sources*, 236, 250–258. (2013)

4. Courbaron G. *et al.*, Improved Electrochemical Performance for High-Voltage Spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Modified by Supercritical Fluid Chemical Deposition, *Appl. Mater. Interfaces*, 15, 2812-2824 (2023)

Programme Mercredi

Mercredi 12 Mars

Session 5.

09:00 – 09:40 Emmanuelle Suard (Institut Laue Langevin, Grenoble, France)

« In Situ and Operando Neutron Powder Diffraction at the ILL on Li-ion batteries : What's new? »

09:40 – 10:00 Sylvain Rey (CEA, Grenoble, France)

« Etude et compréhension d'électrodes de référence pour cellules Li-ion »

10:00 - 10:20 Quentin Moglia (LEPMI, Grenoble, France)

« Investigation of Internal Deformations Induced by the State of Lithiation Using 3D Tomography and Strain Gauges Applied to Fast Charging Conditions »

10:20 – 10:40 Pause-café

Session 6.

10:40 – 11:00 Nicolas Goubard (IMN, Nantes, France)

« Operando pressure monitoring of Si-based Li-ion pouch cells »

11:00 – 11:20 Xavier Moyne (LEPMI, Grenoble, France)

« On the reliability and impact of a reference electrode for lithium-ion battery during cycling »

11:20 – 11:40 Léa Bucher (INES, Le-Bourget-du-Lac, France)

« Déformation en cyclage de cellules lithium-ion cylindriques »

11:40 – 12:00 Vittoria Pischedda (ILM, Lyon, France)

« High pressure and Multiprobe techniques in the study and research of new solid electrolyte & electrode »

12:00 – 12:10 Annonce GFECI 2026

12:10 – 13:30 Pause déjeuner

Session 7.

13:30 – 14:10 Liva Dzene (IS2M, Mulhouse, France)

« Synthesis of novel materials inspired by clay mineral structures »

14:10 – 14:30 Yunge Bai (UCA, Clermont-Ferrand, France)

« Synthèse et caractérisation d'un composite monolithique à base de géopolymère et d'hydroxydes doubles lamellaires (HDL) pour la co-immobilisation d'ions en milieu alcalin »

14:30 – 14:50 Evan Fevrier (LRCS, Amiens, France)

« Batteries à circulation au sodium à base de médiateurs : Étude et intégration de boosters »

14:50 - 15:00 Sponsor (Biologic)

Temps Libre

18:30 Assemblée Générale

19 :30 Diner de Gala

***In-Situ and Operando* Neutron Powder Diffraction at the ILL on Li-ion batteries : What's new?**

E. Suard, O. Korjus, S. Anil-Kumar, I. Tertov

Institut Laue Langevin, Grenoble, France

Contact : suard@ill.fr

The structure and purity of Li-ions battery have long been classically characterized ex-situ by neutron powder diffraction. More recently, great efforts have been made to provide scientists with a tool to study Li-ion batteries *operando*, in order to gain better insights into the processes involved during charging and discharging. Several electrochemical cells have been developed in various facilities [1]

At the ILL, we have designed our own custommade electrochemical cell to respond to some specific requirements #ILLBAT1 [2]. We have shown that this cell can function properly electrochemically, while at the same time, allowing the acquisition of high quality Neutron Powder Diffraction (NPD) patterns for Rietveld structural refinement. The next step was to develop of similar electrochemical cells for operando studies on all solid-state lithium batteries. This cell #ILLBAT2 has a similar design as the original one, the main difference being that it can be used at non-ambient temperatures (either high or low). Then ILLBAT#4 is a cell designed to work on ASSB as ILLBAT#2, but its specificity is that it will be possible to maintain a high pressure on the sample while measuring.

Finally a cylindrical cell will soon be available. All made of TiZr alloys. These last two cells are still prototypes but they will soon be available for our user community. In parallel, in order to increase the available beamtime for such studies we are developping the possibility to perform operando experiments using other instruments at the ILL. Since high flux is needed we have done some tests on D19 which is a single-crystal diffractometer with a large bi-dimensionnal detector but we also envisage to use XtremD a new instrument for diffraction under extreme conditions as an alternative to D20. To give the best possible experimental conditions to our users, we have build a Small Electrochemistry Laboratory (SEL) near D20, for the purpose of preparing these cells in a clean environment. A cylindrical cell, doubled coated electrode with 5 g of sample, similar to commercial batteries, cased in TiZr .

Operando experiments are not the only measurements using NPD. The study of chemical reactions in real time can give unparalleled insight into the evolution of intermediate species and can provide guidance for optimizing reaction conditions. The study of the synthesis cathode materials by solid-state synthesis reactions, where powder diffraction has been demonstrated as an effective tool for resolving the structural evolution that takes place during heating. [3] Another recent example is the study of the LNMO spinel phase equilibrium during the synthesis using *in situ* temperature-controlled SXRPD and NPD techniques [4]

[1] L. Vitoux et al Frontiers in Energy Research, 6 (2018). [2] M. Bianchini et al Journal of the Electrochemical Society, 160 (2013) A2176-A2183. [3] D. Goonetilleke et al Journal of Applied Crystallography 56 (2023) 1066-1075. [4] I. Tertov et al, Journal of Power Sources 623 (2024) 235447.

Etude et compréhension d'électrodes de référence pour cellules Li-ion

S. Rey, J. Bouvet, E. Woillez, W. Porcher

Université Grenoble Alpes, CEA, LITEN, DEHT, 17 Avenue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9, France.

Sylvain.rey@cea.fr

Les batteries, élément indispensable aux véhicules électriques, font aujourd'hui l'objet d'une intense recherche quant aux aspects de sécurité, de performances (énergie massique, puissance massique) et de recharge rapide, entre autres. Dans ce cadre, pouvoir mesurer le potentiel des électrodes de chaque cellule de la batterie est primordial, d'une part pour leur caractérisation électrochimique en laboratoire, mais également pour leur gestion intelligente tout au long de leur utilisation commerciale : en particulier, mesurer le potentiel de l'électrode négative permet de prévenir le dépôt de lithium de manière simple et *operando* (1). L'électrode de référence (EDR) est la solution expérimentale permettant cette mesure, et les EDR au LiFePO_4 (LFP) font partie des plus prometteuses (2). Néanmoins, un important travail reste à réaliser pour obtenir des mesures fiables, reproductibles, sans artefact, et ne perturbant pas le fonctionnement normal de la cellule (3). L'objectif du travail présenté ici est d'étudier l'impact d'une EDR sur le fonctionnement de la cellule, ainsi que la justesse des mesures effectuées.

Dans un premier temps, différents designs de cellules ont été réalisés au cours de ce travail, chacun en 5 exemplaires pour étudier la reproductibilité des observations, laquelle a systématiquement été vérifiée. La figure 1 présente certains designs réalisés, avec comme matériaux actifs du NMC811 à l'électrode positive et du graphite à l'électrode négative.

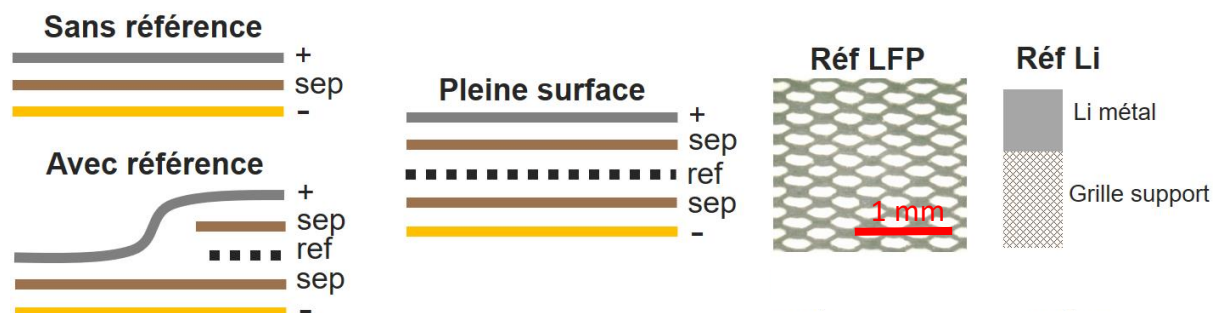


Figure 1 : Différents designs de cellules Li-ion réalisés pour comparaison.

Le design « Sans référence » est un design standard sans électrode de référence servant de témoin. Le design « Avec référence » est un design standard comprenant une électrode de référence. Enfin, le design « Pleine surface » est un design comportant une électrode de référence occupant toute la surface active de la cellule. Chacun de ces deux derniers designs a été réalisé soit avec une électrode de référence en lithium (feuille de 100 μm collée sur grille métallique), soit avec référence en LFP pulvérisé sur grille (25 μm d'épaisseur totale).

Grâce à ces designs, les électrodes de référence en LFP et en lithium ont pu être comparées quantitativement, tant sur leurs performances que sur la perturbation induite sur la cellule globale, mise en évidence par le design « Pleine surface ».

De plus, et pour s'orienter vers une compréhension plus fondamentale des phénomènes en jeu, un modèle pseudo-3D a été implémenté avec le logiciel de simulation Comsol Multiphysics. En particulier, et de manière remarquable, il a été montré que l'électrode de référence au LFP, loin d'être inerte, se (dé)lithie de manière très hétérogène lors du fonctionnement de la cellule, sans pour autant gêner sensiblement la mesure des potentiels.

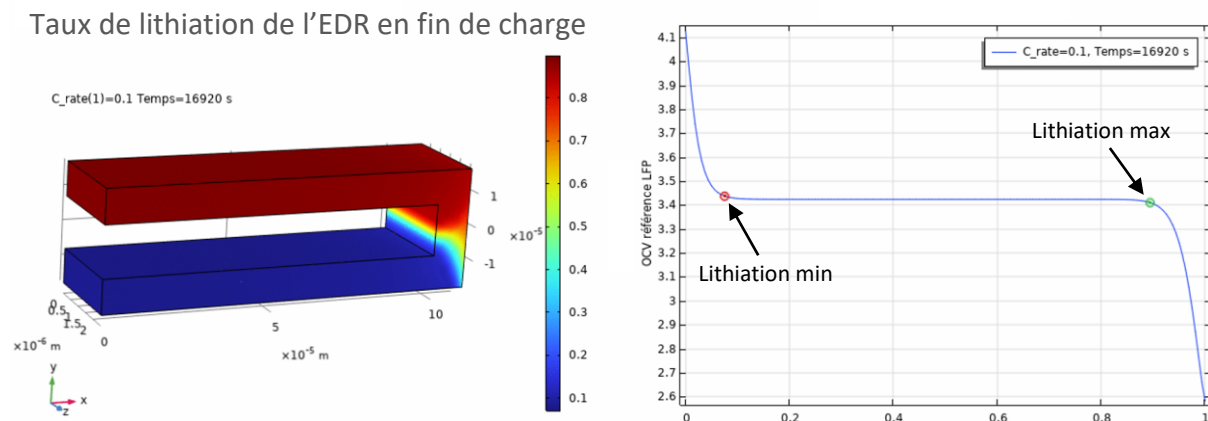


Figure 2 : Lithiation hétérogène de l'électrode de référence

Ainsi, un travail expérimental complété par un travail de modélisation a permis de mettre en lumière plusieurs phénomènes associés au fonctionnement de l'électrode de référence, aux perturbations engendrées localement dans la cellule Li-ion ainsi qu'aux biais qui en résultent sur la mesure de potentiel.

L'ensemble de ces observations permet de faire émerger des directions prometteuses quant à l'amélioration des électrodes de référence pour cellules électrochimiques.

Références

1. Rodrigues MTF, Fast Charging of Li-Ion Cells: Part I. Using Li/Cu Reference Electrodes to Probe Individual Electrode Potentials, *J Electrochem Soc.*, 166, A996 (2019).
2. Cengiz EC, Review—Reference Electrodes in Li-Ion and Next Generation Batteries: Correct Potential Assessment, Applications and Practices, *J Electrochem Soc.*, 168, 120539 (2021).
3. Raccichini R, Critical Review of the Use of Reference Electrodes in Li-Ion Batteries: A Diagnostic Perspective, *Batteries*, 5, 12 (2019).

Investigation of Internal Deformations Induced by the State of Lithiation Using 3D Tomography and Strain Gauges Applied to Fast Charging Conditions

Quentin Moglia^{a,*}, Christophe Carral^a, Yann Bultel^a, Pierre-Xavier Thivel^{a,b}

^a Université Grenoble Alpes, Université Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, F-38000 Grenoble, France

^b Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, 38000 Grenoble, LRP, France

quentin.moglia@grenoble-inp.fr

By 2035, European union is imposing a transition from combustion vehicles to electric vehicles leading to the development of giga factories to provide batteries. E-mobility requires a range of 400 to 500 km but also fast charging protocols (less than 20 minutes or even 10 minutes to go from 20% to 100% state of charge). Unfortunately, fast charging ability impact the battery lifespan by accelerating aging and can lead to irreversible damage such as electro-mechanical degradations or lithium plating [1].

In order to protect the battery from these degradations, the BMS (Battery Management System) strategies are based on external measurements including voltage, current or temperature. During charge/discharge cycles, the battery experiences geometric changes for various reasons such as lithium intercalation and deintercalation into their crystal structure or gas formation [2]. Based on this volume change, it is possible to integrate the deformation of the cell casing into the BMS using strain gages to obtain more information about the battery

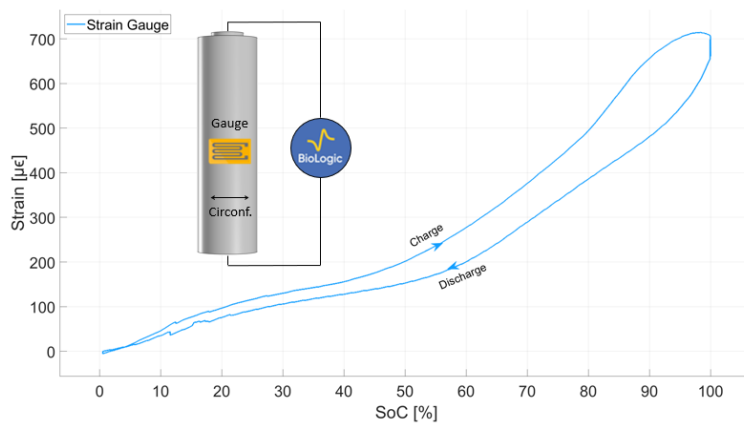


Figure 1: Mechanical deformation measurements on a NMC casing using strain gauge

status. Recent experiment conducted in our laboratory on the evolution of the external deformation of the battery during a standard cycling (with a C/2 charge – C/5 discharge) for an 18650 NMC cell equipped with strain gages confirmed that the strain profile during charging and discharging is correlated respectively to the lithiation and delithiation process, as shown in Figure 1.

As part of the IBIS project, a consortium involving Stellantis, SAFT and LEPMI, has developed an innovative electrochemical protocol for fast charging based on voltage management and ohmic drop compensation (ODC) to tackle a part of the precited issues during fast charging [3]. The first objective of this study is to understand mechanical deformation induced by this

new fast charge protocol and to compare it with a classic constant current (CC) charge and another fast charge develop by Noh et al. [4] which consist of CC with ODC.

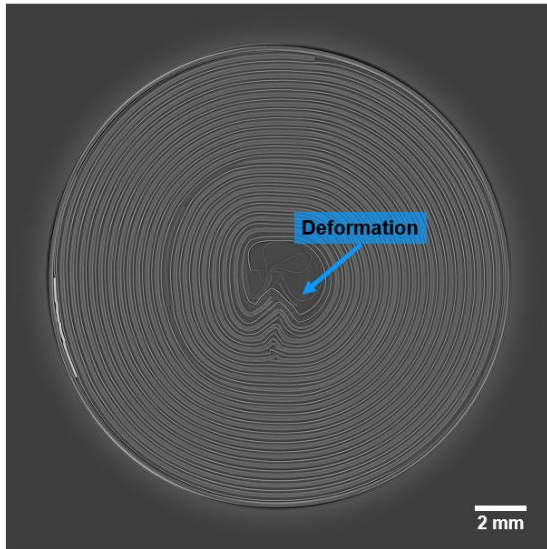


Figure 2: X-ray tomography of a NMC cell after 50 cycles at CC 3C with ODC

The second objective of this study is aimed to understand the origin of the internal cell deformations induced by fast charging, via X-ray tomography as illustrated in Figure 2. Particular attention is given to the mechanical deformations occurring within the cell, particularly focusing on the jelly roll structure, which includes electrodes and current collectors [5]. Under fast charging and after 50 cycles, the NMC cell shown in Figure 2 exhibits significant deformations, which seem to be induced by mechanical stresses related to the lithiation and delithiation. These deformations highlight the complex interplay between electrochemical processes and mechanical responses within the cell.

A quantitative analysis will be performed to evaluate the main cause of these deformations. One hypothesis is that the observed electrode folding may result from buckling phenomena. Buckling occurs when the jelly roll attempts to elongate due to electrochemical expansion but is constrained by the rigid casing, leaving no space for linear extension. This mechanical stress imposes the electrode layers to fold, leading to local deformation, which could accelerate the degradation of active materials and current collectors, leading to a loss of performance and battery life.

Through 3D tomographic imaging and strain gauge measurements, this study will assess the nature of these internal deformations, offering insights into how fast charging protocols influence mechanical deformations and potential subsequent degradation. By identifying the mechanisms of buckling and associated stress distributions, we aim to improve understanding of fast charging-induced degradation mechanisms in lithium-ion batteries and contribute to the development of more robust energy storage solutions.

Références

1. D. Anseán et al., "Efficient fast-charging strategies for Li-ion batteries".
2. M. Spielbauer et al., "Experimental investigation of the impact of mechanical deformation on aging, safety and electrical behavior of 18650 lithium-ion battery cells".
3. G. Thorner et al., "Method for Pulse Charging in Voltage Control Mode with Steps of Variable Amplitude".
4. M. H. Noh et al., "Fast-charging of lithium iron phosphate battery with ohmic-drop compensation". method,".
5. M J. Lain et al., "Design Strategies for High Power vs. High Energy Lithium-Ion Cells"

Operando Pressure Monitoring of Si-Based Li-ion Pouch Cells

N. Goubard-Bretesché^a, M. Deleplanque^b, S. Olivier-Archambaud^a, C. Paireau^b, B. Lestriez^a

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

^b Armor Battery Films, 44118 La Chevrolière, France

nicolas.goubard@cnrs-imn.fr

Improving the performance of silicon-based negative electrodes requires better control and in-depth knowledge of their volume variations.^{1,2} To this end, thickness variation measurement techniques such as dilatometry can be used directly on an electrode to observe its swelling during cycling.^{3,4} This operando technique is very useful for gaining knowledge regarding the relationships between volume variations ("breathing") and the different charge storage mechanisms and phase transitions occurring within the electrode. However, this method generally requires a specific setup to allow the electrode under study to breathe freely. This does not exactly correspond to standard cycling conditions, in which the electrodes of a battery are subjected to a certain external pressure during assembly to ensure optimum electrical contacts.^{5,6} We can therefore imagine that, over the course of their lives, a "free-breathing" electrode and a volume-constrained electrode (as in a commercial battery) will not evolve in the same way. In order to study the breathing of a battery, it thus seems highly appropriate to consider the use of displacement or pressure sensors on full cells⁷, cycled under conditions close to those of a commercial device.

In this work, flexible force sensors were placed directly on SiO_x-graphite/NMC811 pouch cells cycled in a volume-constrained configuration (see Figure 1). Consequently, a volume change occurring in an electrode during cycling results in a variation in the force detected by the sensor.

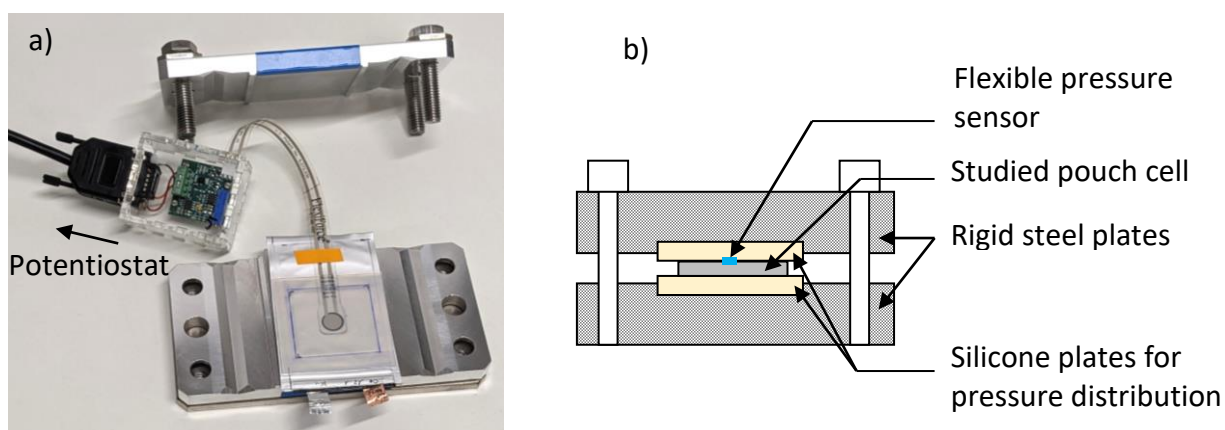


Figure 1: a) Picture and b) schematic of the used operando pressure monitoring system. An external force is first applied on the cell by tightening the screws joining the two steel plates.

One way of mitigating the volume expansion of Si-based batteries is to optimize the anode formulation and processing. The *operando* pressure measurement setup described above was used to measure the impact of various parameters both on the electrochemical performance of the cells and on the force variations detected by the sensors (and therefore on the volume evolution occurring during cycling). As an example, **Figure 2** shows the impact of the graphite particle size used in the SiO_x-graphite anode on the breathing of a full cell. A larger proportion of bigger graphite particles (90% GHDR 15-4 vs. 10% SFG6L, **Figure 2a**) leads to higher volume expansion compared to a formulation with, in average, smaller graphite particles (60% GHDR 15-4 vs. 40% SFG6L, **Figure 2b**). We will discuss the analysis of such complex measurements (2 electrodes, 3 active materials) and try to link the observed pressure variations to the electrochemical mechanisms occurring in the cells.

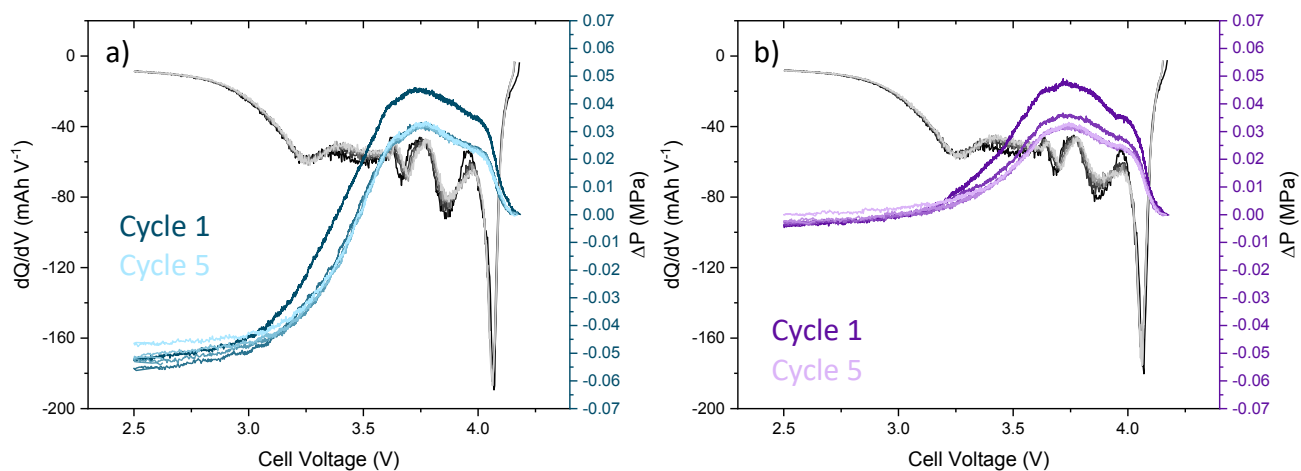


Figure 2: Incremental capacity (grey lines) and pressure evolution (colored lines) during the discharge of SiO_x-Graphite/NMC811 pouch cells with anode formulations containing 20% of SiO_x and different graphite particle size, with a ratio GHDR15-4 : SFG6L = 90:10 (a) and 60:40 (b).

Références

1. S. Chae, et al., Confronting Issues of the Practical Implementation of Si Anode in High-Energy Lithium-Ion Batteries. *Joule* **1**, 47–60 (2017).
2. L. Sun, et al., Recent progress and future perspective on practical silicon anode-based lithium ion batteries. *Energy Storage Mater.* **46**, 482–502 (2022).
3. H. Michael, et al., Developments in Dilatometry for Characterisation of Electrochemical Devices. *Batteries & Supercaps* **4**, 1378–1396 (2021).
4. F. B. Spingler, et al., Electrochemically Stable In Situ Dilatometry of NMC, NCA and Graphite Electrodes for Lithium-Ion Cells Compared to XRD Measurements. *J. Electrochem. Soc.* **168**, 040515 (2021).
5. V. Müller, et al., Effects of Mechanical Compression on the Aging and the Expansion Behavior of Si/C-Composite|NMC811 in Different Lithium-Ion Battery Cell Formats. *J. Electrochem. Soc.* **166**, A3796 (2019).
6. R. Li, et al., Effect of external pressure and internal stress on battery performance and lifespan. *Energy Storage Mater.* **52**, 395–429 (2022).
7. H. Pegel, et al., Volume and thickness change of NMC811|SiO_x-graphite large-format lithium-ion cells: from pouch cell to active material level. *J. Power Sources* **537**, 231443 (2022).

On the reliability and impact of a reference electrode for lithium-ion battery during cycling

X. Moyne^{1,2}, C. Villevieille¹, F. Alloin¹, F. Mollica², P. X. Thivel^{1,3}

¹ Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000 Grenoble, France

² Renault Group, Centre de recherche Technocentre Renault, 78286 Guyancourt, France

³ Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, LRP, 38000 Grenoble, France

xavier.moyne@ampere.cars

Reducing greenhouse gas emissions through the widespread adoption of electric vehicles remains a challenge, notably because of the long charging time of lithium-ion batteries. Indeed, carmakers restrict the charging performance of their cells to avoid lithium plating: a parasitic reaction occurring during charge that strongly affects the battery's durability. To improve these charging performances while ensuring batteries' durability, it becomes essential to detect the lithium plating phenomenon. In theory, a reference electrode (RE) could be the ideal solution, as the implementation of a third electrode in the cell enables constant tracking of the negative electrode potential and thus detects when it falls under 0 V vs. Li⁺/Li (thermodynamic condition for lithium plating [1]). However, the reliability of REs and their impact on battery cycling are usually overlooked in the literature.

The main limitation of REs is their lack of long-term stabilities which limits the lithium plating tracking to a few cycles and therefore cannot be implemented in commercial systems. For instance, McTurk *et al.* reported a maximum of 20 cycles at C/10 rate before a significant drift of their lithium metal RE potential [2] which is insufficient to quantify the lithium plating impact on battery durability. Recently, REs made of lithium intercalated oxides have become increasingly popular as they demonstrated promising stability for long-term studies such as LiFePO₄ (LFP) which lasted more than 1000 h at C/5 [3].

In addition to their low lifespan, the non-negligible size of REs compared to the lithium ions flow in the liquid electrolyte hinders the cell functioning. For instance, Li *et al.* reported a blocking effect from the RE which resulted in a heterogeneous delithiation/lithiation of the positive/negative electrode near the RE and a tendency to overestimate the lithium plating mechanism [4]. Alternately, some studies placed their RE outside the electrochemical core to limit cell disturbance, but have experienced measurement artifacts [5].

In this work, a third electrode set-up consisting of a LFP RE implemented in a 12 mAh lithium-ion pouch cell with NMC and graphite electrodes will be presented (see Fig. 1 (a) & (b)). This setup has been characterized by high resolution *operando* X-ray diffraction (XRD) using synchrotron large scale facility (BM02 beamline at the European Synchrotron Radiation Facility). Based on the high spatial and temporal resolution offered by the

beamline ($\varnothing 60\ \mu\text{m}$ spot & 1 s of acquisition), the local phase transitions within electrodes (positive, negative, and reference) have been monitored at several C-rates and at different cell locations (see Fig. 1 (d)). Indeed, the acquisition of multiple diffractograms at different locations of the cell during cycling enables to quantify:

- The impact of the RE onto graphite lithiation as a function of the cell C-rate.
- The evolution of the RE chemical composition during cycling and therefore the stability of the RE potential over time.

Additionally, the RE potential has been constantly monitored by a fourth electrode made of lithium metal placed outside the electrochemical core (see Fig. 1 (c)) which gives interesting insights into the stability of the LFP reference electrode, and the reliability of the reference electrode placed outside the electrochemical core.

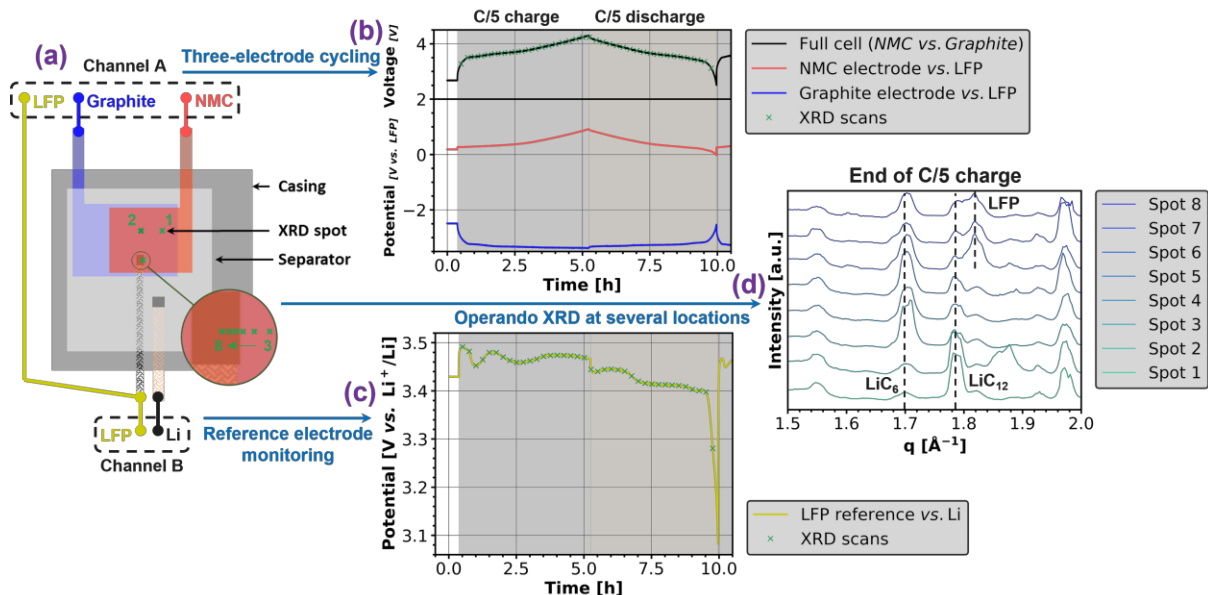


Figure 1: High resolution operando XRD at several locations on three-electrode pouch cell

References

- [1] Y. Xiao, R. Xu, C. Yan, *et al.*, 'A Toolbox of Reference Electrodes for Lithium Batteries', *Adv Funct Materials*, vol. 32, no. 13, p. 2108449, Mar. 2022, doi: 10.1002/adfm.202108449.
- [2] E. McTurk, C. R. Birkel, M. R. Roberts, *et al.*, 'Minimally Invasive Insertion of Reference Electrodes into Commercial Lithium-Ion Pouch Cells', *ECS Electrochemistry Letters*, vol. 4, no. 12, pp. A145–A147, Nov. 2015, doi: 10.1149/2.0081512eel.
- [3] Z. Ahmed, A. J. Roberts, and T. Amietszajew, 'Operando Thermo-Electrochemical Diagnostics with Au, TiO₂, and LiFePO₄ as Reference Electrodes in Li-Ion Pouch Cells', *Energy Technology*, vol. 10, no. 10, p. 2200248, 2022, doi: 10.1002/ente.202200248.
- [4] Y. Li, X. Han, X. Feng, *et al.*, 'Errors in the reference electrode measurements in real lithium-ion batteries', *Journal of Power Sources*, vol. 481, p. 228933, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228933.
- [5] D. W. Dees, A. N. Jansen, and D. P. Abraham, 'Theoretical examination of reference electrodes for lithium-ion cells', *Journal of Power Sources*, vol. 174, no. 2, pp. 1001–1006, Dec. 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.06.128.

Déformation en cyclage de cellules lithium-ion cylindriques

L. Bucher^{1,3}, M. Montaru¹, D. Buzon², J.M. Vinassa³, O. Briat³, A. Capitaine³

1. Univ. Grenoble Alpes, CEA, Liten, Campus Ines, 73375 Le Bourget-du-Lac, France

2. Univ. Grenoble Alpes, CEA, Liten, DEHT, 38000 Grenoble, France

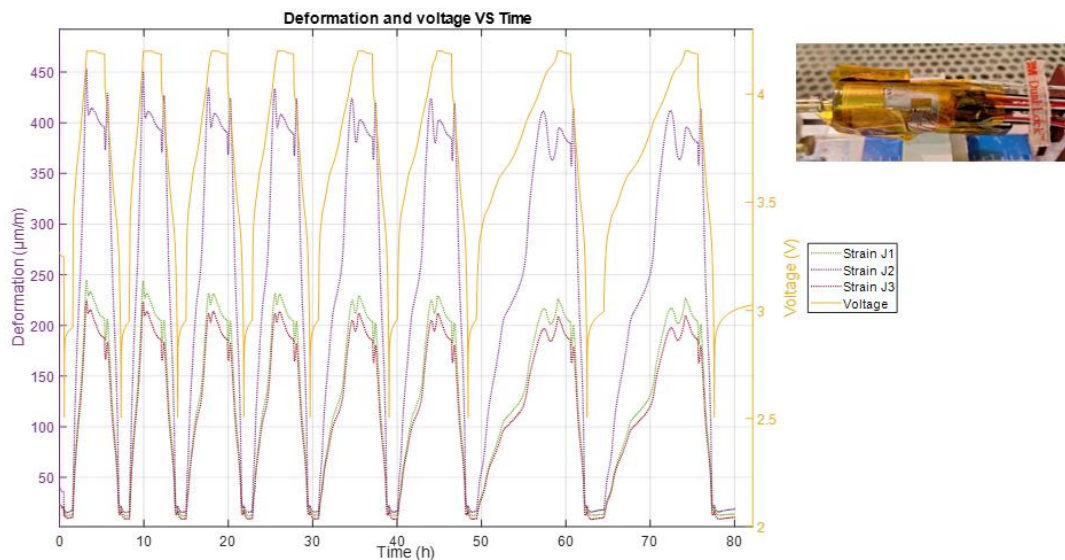
3. Univ. Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, IMS, UMR 5218, 351 cours de la Libération, F-33400 Talence, France

lea.bucher@cea.fr

Les batteries lithium-ion sont utilisées dans de nombreuses applications mais la connaissance des niveaux de contraintes qu'elles subissent réellement et des mécanismes de dégradation associés restent un défi. Le vieillissement de ces cellules provoqué par des charges rapides notamment à basses températures est un phénomène complexe qui impacte la durabilité des cellules ainsi que leur sécurité [1]. Ces conditions spécifiques favorisent la formation et le dépôt de lithium métal à l'électrode négative (*lithium-plating*). Ce dépôt conduit à une perte de capacité de la cellule et dans certains cas, à la formation de dendrites de lithium qui peuvent provoquer des courts-circuits internes [1,2].

Des campagnes d'essais de vieillissement ont été réalisées dans le but de mieux comprendre ce phénomène et les conséquences sur les cellules. Dans certaines conditions extrêmes, certaines cellules ont gonflé de manière significative jusqu'à entraîner une rupture longitudinale de l'enveloppe (*casing*) [1]. Une explication possible à ce phénomène serait la formation de lithium-plating qui engendre une expansion volumique localisée entraînant des contraintes mécaniques plus fortes [3].

Pour mieux comprendre le phénomène de déformation, des cellules commerciales cylindrique 21700 d'une capacité nominale de 5 Ah ont été équipées de jauges de contraintes. Ces jauges permettent de suivre et de mesurer les déformations subies par les cellules aux cours de tests de cyclage. Il est alors possible d'étudier le comportement de la



cellule en fonction de la température, des régimes de courant appliqués et de voir l'effet des pauses entre les différentes phases du protocole d'essai. Ces observations permettent de déterminer si une cellule gonfle, se rétracte, s'allonge ou bien se tord [4].

En analysant les caractéristiques de ces déformations et en les comparant avec des signaux d'ICA (Analyse de Capacité Incrémentielle) ou de DVA (Analyse de Capacité Différentielle), des liens intéressants peuvent être mis en évidence [5]. Les méthodes d'ICA et de DVA sont utiles pour identifier et analyser les changements des propriétés électrochimiques de la cellule. Mis en parallèle avec la déformation, ces signaux révèlent des similitudes entre les comportements mécaniques internes de la cellule et les signaux électrochimiques mesurés. Les transitions de phase des matériaux actifs des électrodes pendant l'insertion et la désinsertion des ions lithium pourraient expliquer ces déformations. Les contraintes mécaniques internes résultant de l'utilisation de la cellule pourraient influencer la morphologie de la cellule au cours de sa vie et ainsi modifier son comportement, entraînant des contraintes localisées irréversibles.

Références

1. Lecompte, Matthieu, Julien Bernard, Elisa Calas, Lucas Richardet, Aurelien Guignard, François Duclaud, Damien Voyer, et al. « Experimental Assessment of High-Energy High Nickel-Content NMC Lithium-Ion Battery Cycle Life at Cold Temperatures ». *Journal of Energy Storage* 94 (juillet 2024): 112443. <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.112443>.
2. X. Lin, K. Khosravinia, X. Hu, J. Li, et W. Lu, « Lithium Plating Mechanism, Detection, and Mitigation in Lithium-Ion Batteries », *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 87, p. 100953, (nov. 2021). <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2021.100953>.
3. Solchenbach, Sophie, Camilla Tacconis, Aurora Gomez Martin, Verena Peters, Lea Wallisch, Anna Stanke, Johanna Hofer, et al. « Electrolyte Motion Induced Salt Inhomogeneity – a Novel Aging Mechanism in Large-Format Lithium-Ion Cells ». *Energy & Environmental Science*, 2024. <https://doi.org/10.1039/d4ee03211j>.
4. Kirchev, A., N. Guillet, D. Brun-Buission, et V. Gau. « Li-Ion Cell Safety Monitoring Using Mechanical Parameters: Part I. Normal Battery Operation ». *Journal of The Electrochemical Society* 169, no 1 (1 janvier 2022): 010515. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac48c8>.
5. Hemmerling, Jessica, Alexander Fill, et Kai Peter Birke. « Analysis of the Age-, Current- and Temperature-Dependent Expansion of Cylindrical NCM| Graphite Li-Ion Battery Cells Using Strain Gauges ». *Journal of Energy Storage* 99 (octobre 2024): 113177. <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.113177>.

High pressure and Multiprobe techniques in the study and research of new solid electrolyte & electrode

Vittoria Pischedda^{1*}, Sylvie Le Floch¹, Oskar Thompson², Adrien Fauchier-Magnan², Clément Albin¹, Nicolas Guignot³, Laura Henry³, Claire Villevieille²

¹*Institut Lumière Matière, UMR-CNRS5306, Université Lyon1, 69622, Villeurbanne, France*

²*Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000 Grenoble, France*

³*Synchrotron SOLEIL, 91190 Gif-sur-Yvette, France*

*vittoria.pischedda@univ-lyon1.fr

Our collaborative project focuses on: (i) the design and synthesis of novel materials with enhanced properties for solid electrolytes and electrodes in primary and secondary Li/Na batteries, and (ii) advanced in-situ characterization to understand the degradation mechanisms that impact their performance during charge/discharge cycles.

The novelty of our approach lies in a multiscale strategy that integrates various fabrication and analytical techniques by exploring structural contributions at different scales—from crystallographic modifications to microstructural optimization. In this presentation, I will highlight recent studies showcasing the impact of high-pressure and multi-probe techniques in investigating energy related materials:

1) High-pressure techniques for novel metastable phases in Si-Ge alloys

Through in-situ high-pressure XRD and Raman spectroscopy analyses, we have discovered a range of new metastable phases in silicon-germanium alloys with promising properties¹. Understanding their transition pathways is essential for advancing next-generation semiconductors and energy-related applications.

2) Pressure-induced modulation of C-F bonding in graphite fluorides

We investigate how pressure can alter C-F bonding and influence ion intercalation in graphite fluorides². The exceptional reversibility of Na/CF_x batteries positions graphite fluorides as promising cathode materials for future sodium-ion batteries, where intercalation dynamics play a crucial role in performance.

3) In-situ high-pressure sintering of thiophosphate solid electrolytes

Using the UToPEc setup at the Psiché beamline of Soleil Synchrotron, we performed in-situ high-pressure sintering of amorphous Li₃PS₄ and crystalline Li₆PS₅Cl. This unique system enables real-time acquisition of X-ray absorption tomography, XRD, density measurements, and impedance spectroscopy under compressive forces up to 4 GPa or higher. Our findings reveal that the amorphous solid electrolyte undergoes a 53% volume reduction, while the crystalline phase experiences only a 20% reduction, demonstrating key differences in densification behavior (Figure 1). By integrating these multi-probe insights, we establish critical parameters for optimizing sintering processes³, ultimately guiding the development of high-performance solid-state batteries.

1. Gerin, M. et al. Structural transitions at high pressure and metastable phase in Si_{0.8}Ge_{0.2}. *Journal of Alloys and Compounds*, 954, 170180, (2023).

2. N. Sharma, M. Dubois, K. Guerin, V. Pischedda, S. Radescu. Fluorinated (nano)carbons: CF_x electrodes and CF_x -based batteries. *Energy Technol.* 9, 2000605 (2020).
3. Perrenot, P.; Fauchier-Magnan, A.; Mirolo, M.; Lecarme, L.; Jouneau, P.-H.; Boulineau, A.; Bayle-Guillemaud, P.; Villevieille, C. Room-Temperature Sintering of Amorphous Thiophosphate Solid Electrolyte (Li_3PS_4): Coupling Morphological Evolution to Electrochemical Properties. *Advanced Functional Materials*, 34, 2310739 (2024).

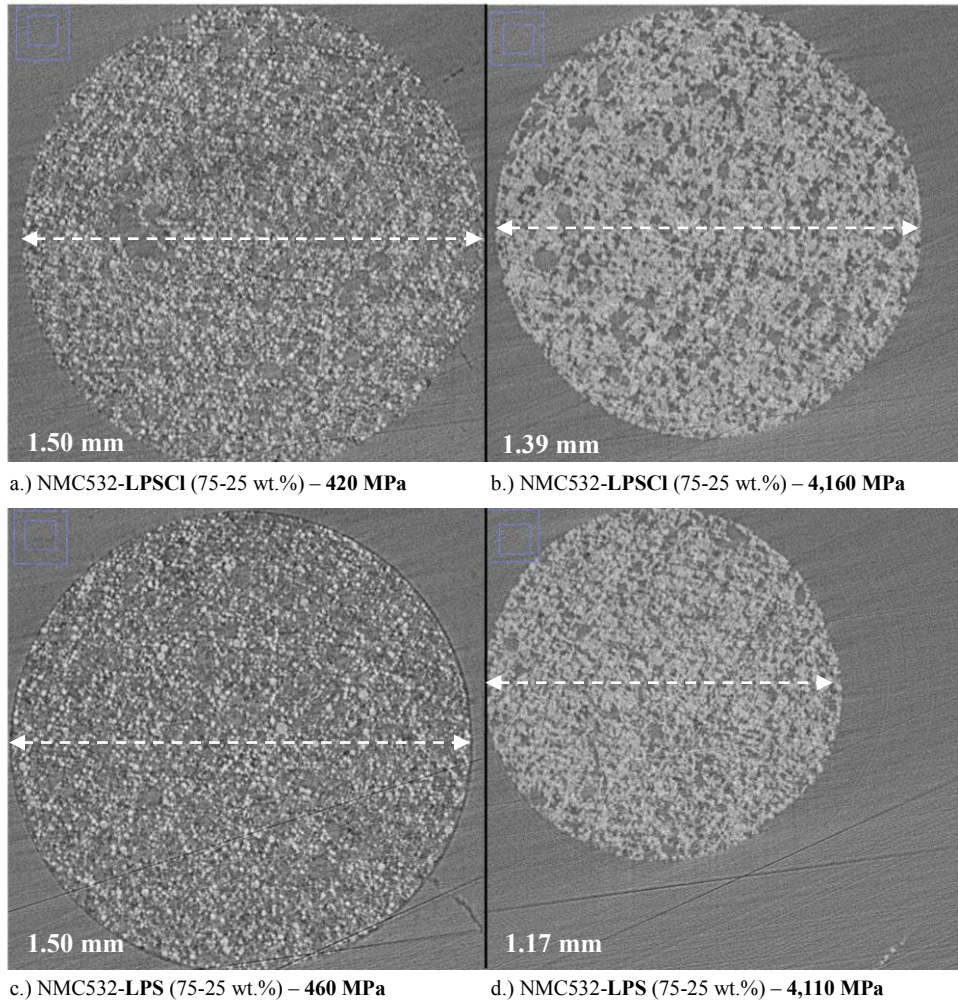


Figure 1: 75-25 wt. % mixtures of NMC531-LPSCI (a. & b.), and NMC531-LPS (b. & c.), at low and high pressures in Paris-Edinburgh press showing that the composite cathode made with crystalline LPSCI reduces in volume by 20.4% whereas that with amorphous LPS reduces by 52.5%.

Synthesis of novel materials inspired by clay mineral structures

L. Dzene

Institut de Science de Matériaux de Mulhouse, 3bis rue Alfred Werner, 68200 Mulhouse

liva.dzene@uha.fr

Clay minerals are known to humans since antiquity, they are largely abundant in Nature, and widely used in ceramics. Other common uses are fillers for plastics, additives for building materials, food products or medicaments, processes of depollution and catalysis. Clay minerals are layered silicates, where a metal hydroxide sheet (i.e., aluminum, magnesium, iron) is sandwiched between two silicate sheets. Isomorphic substitutions such as Al^{3+} -for- Si^{4+} in the silicate sheet or Mg^{2+} -for- Al^{3+} in the hydroxide sheet create a charge deficit resulting in the overall negative layer charge. This charge is then compensated by hydrated cations in the interlayer space. Natural clay minerals often contain other mineral phases such as carbonates, quartz, or iron oxides. Their structure and chemical composition can be heterogeneous within a single deposit. For such applications as in food and medicine industries or else where the chemical composition, structure and surface characteristics need to be strictly controlled, the synthesis of clay-like materials can be foreseen. Up-to-day, there is one synthetic layered silicate commercialized by BYK company, Laponite [1], and the industrial synthesis of talc (magnesium-based layered silicate) has been researched, but has not been commercialized yet [2].

Our research focus on two axes. First, we work to understand the formation mechanisms of these layered silicates in different low temperature inorganic systems (SiO_2 - MgO - H_2O , SiO_2 - FeO - H_2O , SiO_2 - MgO - Al_2O_3 - H_2O). A detailed knowledge and understanding of the parameters controlling condensation reactions and crystal growth would allow a bottom-up design of materials. Second, we explore the synthesis of new compounds in hybrid organic-inorganic systems. By replacing inorganic with organic silicon compounds, it is possible to extend the functionalities and surface properties of clay-like materials.

To illustrate the first axes of our research, the formation of iron and magnesium rich phyllosilicates (M/Si molar ratio of 1.50) in function of pH will be presented. The materials were prepared using a hydrothermal treatment for 2 days at 160 °C. Synthesis products were characterized by powder X-ray diffraction, Mössbauer, Raman and infra-red spectroscopies, transmission and scanning electron microscopies. The formation of precursor was followed during 2 hours by pH and conductimetry measurements. Results showed that the two systems, FeO - SiO_2 - H_2O and MgO - SiO_2 - H_2O , differed in terms of products obtained with increasing pH. Above pH 11, in MgO - SiO_2 - H_2O system, lizardite-like (1:1 phyllosilicate) phase was neoformed whatever the pH [3]. In FeO - SiO_2 - H_2O system, serpentine-like phase (1:1 phyllosilicate) was synthesized below pH 11, and both, serpentine

and 2:1 type phyllosilicate phase, were obtained above pH 11 [4]. The differences between both systems will be presented in terms of species solubility and speciation in aqueous solutions.

The second axes of the research will be illustrated by two examples. The functionalization of clay minerals by grafting of the alkoxysilane allowed to obtain a material which possessed, in addition of the cation exchange property, an anion exchange property allowing for a more versatile application of material potentially in wastewater treatment [5]. The second example presented will be a compound prepared using magnesium salt and silanized polymer as a source of silicon [6]. Such compound could then be easier dispersed in polymer matrix as a filler and improve the final properties of the material.

Références

1. K. Shafran, C. Jeans, S.J. Kemp, K. Murphy, Dr Barbara S. Neumann: clay scientist and industrial pioneer; creator of Laponite®, *Clay Miner.*, 55 256–260 (2020). <https://doi.org/10.1180/clm.2020.35>.
2. A. Dumas, M. Claverie, C. Slostowski, G. Aubert, C. Careme, C. Le Roux, P. Micoud, F. Martin, C. Aymonier, Fast-Geomimicking using Chemistry in Supercritical Water, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 55 9868–9871 (2016). <https://doi.org/10.1002/anie.201604096>.
3. A. Jourdain, P. Dutournié, L. Michelin, J.-M. Le Meins, J. Brendlé, N. Michau, C. Martin, L. Dzene, Clay minerals formation in MgO-SiO₂-H₂O low temperature system by hydrothermal synthesis: A study in function of Mg/Si molar ratio and pH, *Appl. Clay Sci.*, 264, 107647 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.clay.2024.107647>.
4. L. Dzene, A. Doggaz, P. Dutournié, S. Inoué, M. Abdelmoula, A. Jourdain, J.-M. Le Meins, J. Brendlé, C. Martin, N. Michau, Formation of iron-rich phyllosilicates in the FeO-SiO₂-H₂O system during hydrothermal synthesis as a function of pH, *Clay Miner.*, 59, 73–84 (2024). <https://doi.org/10.1180/clm.2024.8>.
5. G. Kenne Dedzo, S. Rigolet, L. Josien, E. Ngameni, L. Dzene, Functionalization of synthetic saponite: Identification of grafting sites and application for anions sequestration, *Appl. Surf. Sci.*, 567, 150911 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150911>.
6. L. Dzene, A.-S. Schuller, F. Tidas, S. Rigolet, J. Brendlé, C. Delaite, In situ preparation of compounds using silanized mPEG inspired by talc-like structures, *Dalt. Trans.*, 52, 8384–8390 (2023). <https://doi.org/10.1039/D2DT04016F>.

Synthèse et caractérisation d'un composite monolithique à base de géopolymère et d'hydroxydes doubles lamellaires (HDL) pour la co-immobilisation d'ions en milieu alcalin

Yunge Bai^a, Fabrice Leroux^a, Elodie Petit^a, Guillaume Renaudin^a

^a Université Clermont Auvergne, Clermont Auvergne INP, CNRS, ICCF, F-63000 Clermont–Ferrand, France

Contact. Yunge.Bai@uca.fr

Un filtre sous forme de composite monolithique à base d'une mousse géopolymère a été développé pour la co-adsorption de polluants cationiques et anioniques. La combinaison de géopolymère et d'hydroxydes doubles lamellaires (HDL) offre une approche prometteuse pour l'élimination simultanée de cations et d'anions. Le géopolymère est reconnu pour sa capacité à piéger les cations, tandis que l'HDL se distingue par ses fortes propriétés d'échanges anioniques. Les capacités d'échanges ioniques intrinsèques à ces matériaux sont parfaitement connues, et une étude sur poudre a montré la synergie de leur combinaison pour une co-adsorption. [1] Nous proposons un mode de synthèse permettant une mise en forme de filtres monolithiques pouvant être adaptés à l'immobilisation de polluants en conditions réelles.

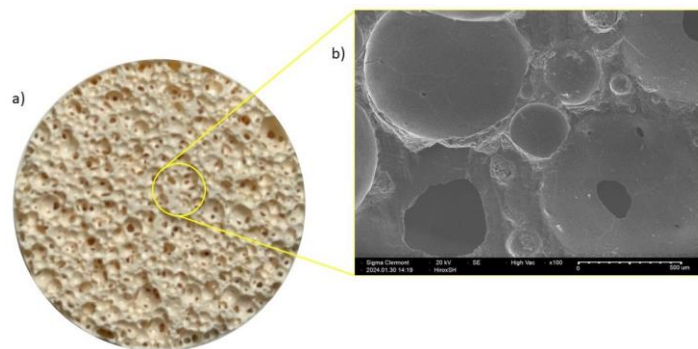


Figure 1. Composite monolithique géopolymère/10 % AFm activé par une solution de silicate de sodium : a) photographie et b) image MEB.

Notre travail se concentre sur la formulation d'une mousse d'un composite géopolymère/HDL (Figure 1) permettant d'optimiser la microstructure et les performances d'échange. Des phases AFm synthétiques (HDL à base de calcium avec une stabilité accrue en milieu alcalin) préparées par coprécipitation sont ajoutées pendant le processus d'activation alcaline d'un géopolymère à base de métakaolin. Le moussage nécessaire à la percolation du liquide à travers le filtre, est obtenu par l'ajout de peroxyde d'hydrogène en présence d'un tensioactif. Pour évaluer l'efficacité de l'incorporation de la phase AFm-NO₃, les composites obtenus ont été caractérisés par DRX, Raman et RMN du solide ²⁷Al (Figure 2). Les résultats indiquent une carbonatation partielle de la phase AFm-NO₃, et la dégradation de la phase AFm lors d'une activation alcaline par une solution de silicate de

potassium. Les paramètres de synthèse ont été optimisés pour la stabilisation du composite cible, et les tests de co-adsorption sur des couples cations/anions vont maintenant pouvoir débuter.

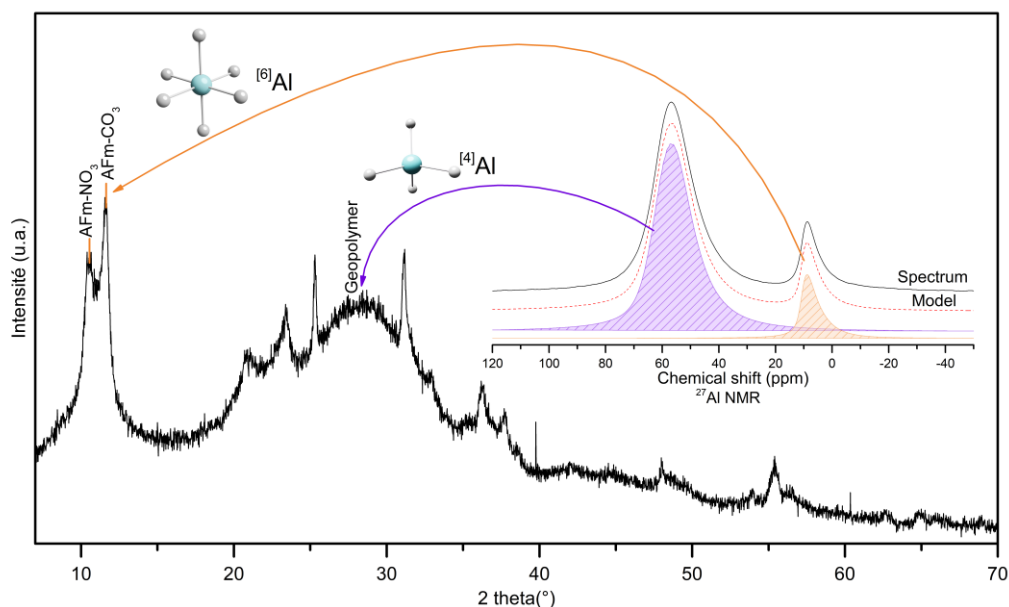


Figure 2. Diffractogramme et spectre de RMN ^{27}Al d'un composite monolithique géopolymère/40 % AFm activé par une solution de silicate de sodium avec illustration de l'aluminium en coordination tétraédrique (dans la structure du géopolymère) et octaédrique (dans la structure HDL).

Références

- [1] Q. Tian, K. Sasaki, A novel composite of layered double hydroxide/geopolymer for co-immobilization of Cs⁺ and SeO₄²⁻ from aqueous solution, *Science of The Total Environment*, 2019, 695, 133799

Batteries à circulation au sodium à base de médiateurs : Etude et intégration de boosters

Evan FEVRIER^{a,b,c,d}, Cédric SAMUEL^{c,d}, Dominique LARCHER^{a,b,c}, Emmanuel BAUDRIN^{a,b,c}

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

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

^c GDR Redox-Flow CNRS 2070.

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

evan.fevrier@u-picardie.fr

Le développement des moyens de production d'électricité intermittents à partir d'énergie renouvelable (éolien, solaire...) nécessite l'utilisation de 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 ce type d'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).

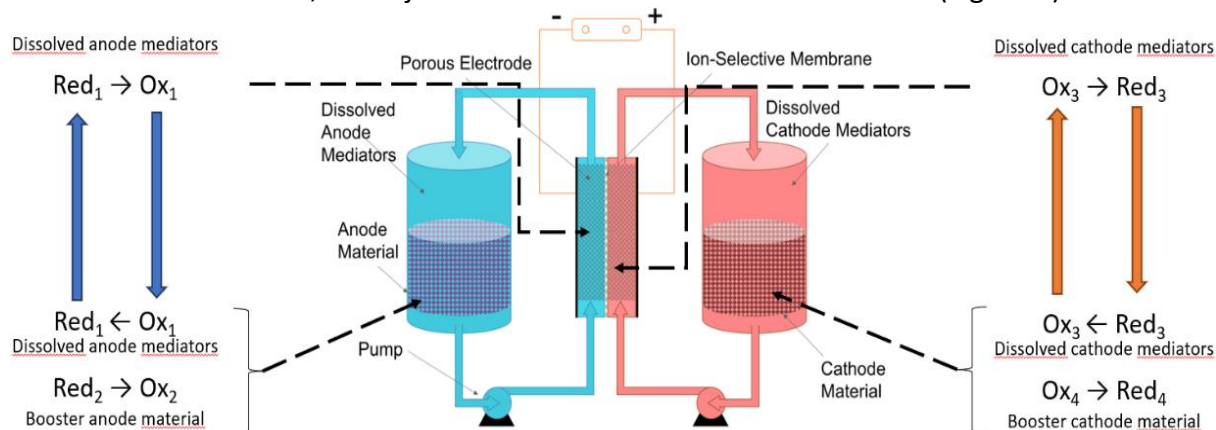


Figure 1 : Principe de fonctionnement d'une batterie à circulation à base de médiateurs (cas de la décharge)

Cette configuration permet une augmentation importante de la densité énergétique des batteries à circulation mais nécessite une correspondance entre les potentiels du matériaux d'insertion et des médiateurs ou l'utilisation de deux médiateurs en solution¹.

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'étudier $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (NTP) comme booster de négolyte et $\text{Na}_3\text{MnTi}(\text{PO}_4)_3$ ² (NMTP) comme booster de posolyte. Le NTP et le NMTP sont des matériaux connus comme matériaux d'électrodes dans les batteries au sodium, le NTP a également été étudié en batterie semi-solide organique³.

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. Leurs réactivité électrochimiques et chimiques ont également été étudiées en tant qu'électrode de batteries au sodium ainsi qu'en tant que booster dans une batterie à circulation.

- (1) Moghaddam, M.; Sepp, S.; Wiberg, C.; Bertej, A.; Rucci, A.; Peljo, P. Thermodynamics, Charge Transfer and Practical Considerations of Solid Boosters in Redox Flow Batteries. *Molecules* **2021**, 26 (8), 2111. <https://doi.org/10.3390/molecules26082111>.
- (2) Zhang, J.; Lin, C.; Xia, Q.; Wang, C.; Zhao, X. S. Improved Performance of $\text{Na}_3\text{TiMn}(\text{PO}_4)_3$ Using a Non-Stoichiometric Synthesis Strategy. *ACS Energy Lett.* **2021**, 6 (6), 2081–2089. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.1c00426>.
- (3) Ventosa, E.; Buchholz, D.; Klink, S.; Flox, C.; Chagas, L. G.; Vaalma, C.; Schuhmann, W.; Passerini, S.; Morante, J. R. Non-Aqueous Semi-Solid Flow Battery Based on Na-Ion Chemistry. P2-Type $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.22}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2-\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$. *Chem. Commun.* **2015**, 51 (34), 7298–7301. <https://doi.org/10.1039/C4CC09597A>.

Programme Jeudi

Programme Jeudi 13 Mars

Session 9.

8:30 – 9:10 **Laure Monconduit (ICGM, Montpellier, France)**

« Where are we in the K-ion batteries ? »

09:10 - 09:30 **Delphine Flahaut (IPREM, Pau, France)**

« Réactivité d'un Nouveau Liant Conducteur Mixte pour Batteries Li-ion : Le PEDOT:PSSTFSI »

09:30 - 09:50 **Charles Chénier (Université de Montréal, Canada)**

« Exploring the Howardevansite Framework as a Cathode Material for Lithium-Ion Insertion »

09:50 - 10:10 **Abderraouf Rouag (UCA, Clermont-Ferrand, France)**

« Synthèse et Propriétés Electrochimiques des Fluorures de Cuivre, Cobalt et Fer à partir de l'Insertion de Fluor dans un Hydroxyde Double Lamellaire »

10:10 – 10:30 **Pause-café**

Session 10.

10:30 – 11:10 **Sylvie Génies (CEA LITEN, Grenoble, France)**

“ Détection et quantification operando du lithium plating par RMN ”

11:10 – 11:30 **Jeaniero Andrianjafetra Ralaitzafy (ICMCB, Bordeaux, France)**

« Etude de l'interface du matériau d'électrode de type spinelle $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ avec un électrolyte à base de LiFSI sans carbonate »

11:30 – 11:50 **Sebastian Charrier (LRCS, Amiens, France)**

« Manufacturing process for tape casting and 3D printing by Binder Jetting »

11:50 – 12:10 **Jean-Claude Badot (IRC, Paris, France)**

« Characterization of Electronic Conductivity by Broadband Dielectric Spectroscopy of Positive Electrode Materials of Spinelle-Type Li-ion Batteries »

12:10 - 12:30 **Conclusion et prix**

12:30 – 14:00 **Déjeuner sur place**

Where are we in the K-ion batteries ?

L. Monconduit

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

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

Laure.monconduit@umontpellier.fr

The exponential growth of the LIB market is leading to an imbalance between the supply chain and the demand for its resources. In addition to the geopolitical concerns related to lithium resources, the question of the criticality of metals used in the positive electrode materials used in LIBs, and consequently, those of strategic sovereignty and environmental impact should be raised. Based on these reasons, there is an urgent need to develop alternative chemistries to LIBs. K-ion batteries (KIBs) would eventually combine several promising features: (i) energy density ($E^\circ(\text{K}^+/\text{K}) = -2.95\text{V vs. SHE}$), (ii) power density (high ionic conductivity in organic electrolytes and in electrode materials (as analogous to Prussian Blue Analogues, PBA), (iii) abundance of constituent elements of electrode materials (without Co, Ni, and Li), (iv) lower cost with the use of available precursors (K_2CO_3) and Al current collectors at both electrodes, (v) safety during storage and transport (at 0 V), and (vi) possible rapid industrial development. However, the transition from LIBs to KIBs is not without obstacles. The higher mass and size of K^+ ions strongly impact the electrochemical mechanisms and structural integrity of electrode materials, volumetric and gravimetric capacities, and ultimately cycling performance. Recent results, have confirmed the high potential of KIBs which could compete with graphite/ LiFePO_4 LIBs in terms of energy density.

In the TROPIC project (Figure 1), we explored this new KIB system, in particular to understand its viability. Many advances have been made in understanding electrode and electrolyte materials and their respective performance. Even if the road remains long for this new technology to emerge, several of these advances will be described in this presentation, in particular on carbon negative electrodes.

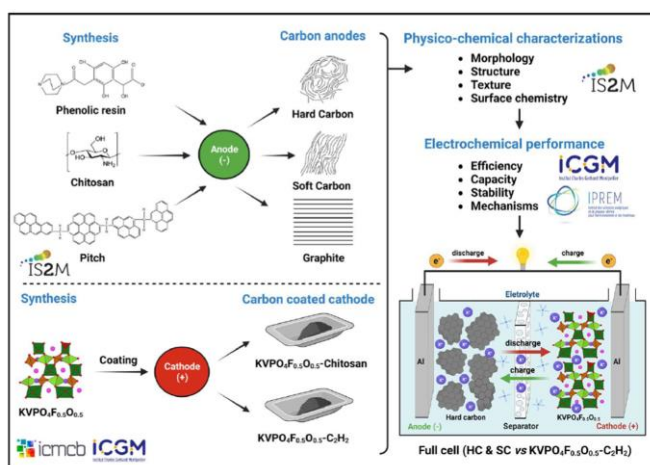


Figure 1: TROPIC project organization

The reversible electrochemical intercalation of K^+ into graphite was experimentally demonstrated by Komaba *et al.*¹ More recently by combining Raman spectroscopy and computational chemistry, we demonstrated the mechanism of K^+ intercalation into graphite

¹ Komaba, S.; Hasegawa, T.; Dahbi, M.; Kubota, K. *Electrochemistry Communications* 60, 172 (2015)

in glyme-based electrolytes changes from co-intercalation to intercalation by increasing electrolyte salt concentration.²

The intercalation process mainly depends on the nature of the solvation of the K⁺ ions rather than on the nature of the SEI. On the other hand, due to the size of K⁺ (1.38 Å) as compared to Li⁺ (0.76 Å), a much larger volume expansion (60% vs. 13%) is expected during the potassiation/depotassiation of graphite, which can irreversibly damage the electrode. Controlling the volume expansion of the electrode upon cycling is thus essential. For this reason, we investigated an electrode formulation of different carbon black (CB) contents and electrode calendaring protocols to optimize the ionic (playing with porosity) and the electronic percolation networks. The optimized electrode delivered ~250 mAh g⁻¹ during depotassiation at a high 5C rate.³ Moreover, we investigated 4 commercial graphite samples to evaluate the impact of particle sizes, specific surface area (SSA), active surface area (ASA), and surface oxygen functional groups on their performance in KIB.

Hard carbons (HCs) were also tested as negative electrode and compared to graphite.⁴ HCs can accommodate insertion/extraction of the large K⁺ ions, with limited volume expansion. HCs, with a spherical morphology and a disordered structure, were synthesized and annealed. The pyrolysis temperature (1500 to 1900 °C) has shown a strong influence on the HC properties (structure, porosity and surface chemistry) and on their electrochemical performance in KIBs. HCSs pyrolyzed at 1500 and 1700 °C exhibited a superior performance regarding initial coulombic efficiencies (54 and 62%) and specific capacities of 254 and 247 mAh g⁻¹ (C/10, 23 mA g⁻¹), respectively. Moreover, HCSs present excellent capacity retention at high current rates (up to 10C).⁵

Like Li- and Na-ion batteries, electrolyte reactivity is important in the electrochemical performance of KIBs. Indeed, XPS analysis of a solid electrolyte interphase (SEI) in KIBs is still based on K-ion half-cells, which may lead to incorrect interpretations of the results considering the contamination of the studied electrode SEI due to the high K metal reactivity. We provided a reliable XPS study without K-metal, investigating the impact of various parameters, including open-circuit voltage (OCV) temperature, upper cut-off voltage (UCV), depth of discharge (DOD), and vanadium dissolution, on the electrochemical performance of KVPO₄F_{0.5}O_{0.5}/ graphite full cells.⁶

We would like to acknowledge the financial support provided by the ANR through the TROPIC project (grant ANR-19-CE05-0026).

² Le Pham P.N., Gabaudan V., Boulaoued A., Åvall G., Salles F., Johansson P., Monconduit L., Stievano L. *Energy Storage Materials*, 45, 291-300 (2021)

³ B. Larhrib, L. Madec, L. Monconduit, H. Martinez. *Electrochimica Acta*, 425, 140747 (2022)

⁴ L. Larbi, B. Larhrib; L. Madec, C. Vaultot; L. Monconduit; C. Matei Ghimbeu, *ACS Applied Energy Materials* 7, 8 (2024)

⁵ Larbi L., Larhrib B., Beda, A.; Madec, L., Monconduit, L.; Matei Ghimbeu, C. *Applied Energy Materials*, 6, 10, 574-5289 (2023)

⁶ B. Larhrib, L. Madec, L. Monconduit, H. Martinez, *Journal of Power Sources* 588, 233743 (2023)

Réactivité d'un Nouveau Liant Conducteur Mixte pour Batteries Li-ion : Le PEDOT:PSSTFSI

D. Flahaut^{1,2}, I. M. Nugraha^{1,3,4,5}, J. Olchowka^{1,3,4}
E. Cloutet⁵ and L. Croguennec^{1,3,4}

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

²IPREM, CNRS, University of Pau & Pays Adour, E2S UPPA, 64000 Pau, France

³ALISTORE-ERI, FR CNRS 3104 33 Rue Saint-Leu, 80039 Amiens Cedex 1, France

⁴Univ. Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, ICMCB, UMR 5026, F-33600 Pessac, France

⁵Univ. Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, LCPO, UMR 5629, F-33600, Pessac, France

delphine.flahaut@univ-pau.fr

La demande en batteries haute performance ne faisant que croître, des recherches sont toujours menées pour proposer des nouveaux matériaux actifs à haute capacité et/ou haute tension, des nouveaux électrolytes ou des technologies de batteries novatrices telles que les batteries tout-solide¹. L'introduction de $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ en tant que nouveau matériau d'électrode positive dans les batteries lithium-ion représente une étape importante dans le domaine du stockage électrochimique de l'énergie. D'après les résultats rapportés par Yamada *et al.*², la phase de structure olivine et de composition $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4$ (LFMP46) est le meilleur compromis en termes de composition-performance de la série $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$. LFMP46 présente une plus grande stabilité en cyclage que LiMnPO_4 et une densité d'énergie environ 20 % plus élevée que celle délivrée par LiFePO_4 ³. Les performances des batteries Li-ion dépendent fortement de l'évolution de la microstructure des matériaux d'électrode et en particulier de leurs interfaces. Ainsi, le liant joue un rôle crucial car il doit assurer la stabilité mécanique entre les différents constituants de l'électrode, le matériau actif (MA), l'additif conducteur et le collecteur de courant. Il est également responsable de la perte de capacité et d'efficacité coulombique lorsque, par exemple, la percolation électrique diminue ou encore quand une délamination est observée⁴⁻⁵. A ce jour, le liant couramment utilisé, le polyfluorure de polyvinylidène (PVDF), présente plusieurs inconvénients dont sa mauvaise conductivité électrique. Le développement de nouveaux liants à la fois conducteurs électronique et ionique permettrait de diminuer l'usage des additifs conducteurs.

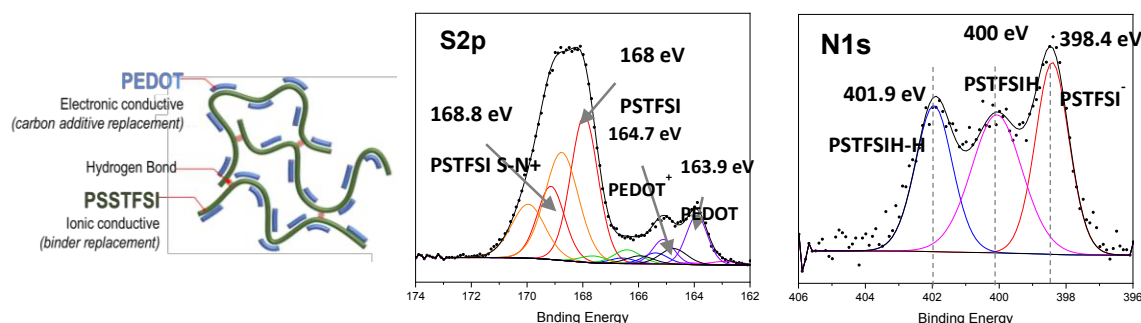
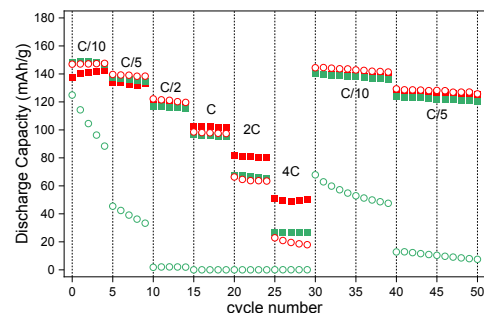
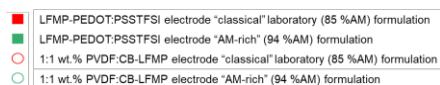


Figure 1 : schéma, spectres XPS des pics de cœur S2p et N1s du polymère mixte PEDOT:PSSTFSI⁶

Ce travail est donc axé sur le développement d'un nouveau liant conducteur mixte et additif conducteur dans les batteries Li-ion, qui pourrait remplacer PVdF et noir de carbone (CB) : le Poly(3,4-éthylènedioxythiophène):poly[(4-styrènesulfonyl)(trifluorométhylsulfonyl)imide]

(PEDOT : PSSTFSI) (figure 1). Ce conducteur mixte présente des conductivités électrique et ionique élevées ($\sigma_{\text{elec}} = 30,8 \text{ S/cm}$, $\sigma_{\text{ionique}} = 3,4 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$), bien supérieures à celles du liant conventionnel. Nous avons démontré, par spectroscopie photoélectronique à rayonnements X (XPS), l'existence d'interactions entre les groupements PEDOT et PSSTFSI sous la forme de liaisons cation-anion entre PSSTFSI^- et EDOT^+ . Le polymère a été testé dans deux types de formulation d'électrode avec des ratios massiques entre MA et liant différents : 1) classique $w_{\text{LFMP46}} = 0,85$ et $w_{\text{PEDOT/PSSTFSI}} = 0,15$, et 2) pour être plus en adéquation avec l'application (« riche en matériau actif », $w_{\text{LFMP46}} = 0,94$ et $w_{\text{PEDOT/PSSTFSI}} = 0,06$). Une étude comparative avec des références réalisées avec des formulations conventionnelles PVdF : CB (1 :1) a été réalisée, à la fois en électrochimie et en caractérisation des interfaces avec pour objectif de montrer l'intérêt de ce nouveau liant pour les batteries Li-ion. Les systèmes LFMP46-PEDOT:PSSTFSI présentent bien deux plateaux à 3,4 V et 4,1 V vs Li^+/Li caractéristiques respectivement des réactions redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ et $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$. L'évolution des degrés d'oxydation en cyclage est également confirmée par XPS et en particulier par les spectres Mn2p et Fe2p. Nous obtenons des capacités spécifiques supérieures à 140 mAh/g à C/10, valeurs comparables à celles obtenues pour les systèmes LFMP46-PVDF:CB (1:1). A partir des tests électrochimiques, nous avons montré que le complexe PEDOT:PSSTFSI permet d'améliorer la diffusion du lithium à la cathode et d'augmenter la capacité réversible pour les cyclages longs. Ces résultats sont d'autant plus probants que la teneur de l'électrode en MA est élevée. Notre travail porte également sur l'étude de la réactivité aux interfaces du système LFMP46-PEDOT:PSSTFSI en cyclage. Auparavant, nous avons vérifié la stabilité du polymère et son activité électrochimique en cyclage. Par XPS, nous pouvons confirmer que le polymère PEDOT:PSSTFSI est stable en cyclage par le maintien des différents signaux relatifs aux groupements caractéristiques. Nous nous sommes donc attachés à caractériser l'interphase formée à l'interface cathode-électrolyte (CEI) en lien avec les performances électrochimiques, et à mener une étude comparative avec le système LFMP46-PVDF:CB. Nous avons identifié que le polymère est électrochimiquement actif car les proportions de groupements STFSI⁻/STFSIH et $\text{EDOT}^+/\text{EDOT}$ évoluent à la charge et à la décharge. De plus, il semble que la CEI soit plus fine pour les électrodes LFMP-PEDOT:PSSTFSI. Ces résultats restent néanmoins à confirmer par une étude en ToF-SIMS et spectroscopie Auger.

RATE CAPABILITY TEST



Références

1. K. Edström et al., BATTERY 2030+. Inventing the Sustainable Batteries of the Future. Research Needs and Future Actions, 83 (2020).
2. A. Yamada et al., J. Electrochem. Soc. 148, A747 (2001)
3. A. K. Padhi et al., J. Electrochem. Soc. 144, 1609 (1997)
4. Z. Deng et al., IEEE/ASME Trans. Mechatron. 26, 1295 (2021)
5. N. Lingappan et al., Renew. Sustain. Energy Rev. 147, 111227 (2021)
6. I. M. Nugraha et al., Adv. Sci. 2409403 (2024)

Exploring the Howardevansite Framework as a Cathode Material for Lithium-Ion Insertion

Charles Chénier^a, Yasmine Benabed^a, Laurent Castro^b, Nicolas Penin^b, Dany Carlier^b, Alain Wattiaux^b, Jacques Darriet^b and Mickaël Dollé^{a,b}

^a *Département de Chimie, Université de Montréal C.P. 6128, 1375 Avenue Thérèse-Lavoie-Roux, Montréal, QC, H2V 0B3 (Canada)*

^b *Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), CNRS - UPR 9048 87, Avenue du Docteur Schweitzer 33608 PESSAC cedex (France)*

mickael.dolle@umontreal.ca

Iron vanadates have been studied for their physical properties, such as magnetism, electrochemical behaviour and more recently as a potential cathode material ¹⁻⁴. Unfortunately, very few examples of lithium iron (III) vanadates (V) have been reported: $\text{Li}_{1.375}\text{Fe}_{0.75}\text{V}_{0.875}\text{O}_4$ ⁵, $\text{Li}_{1.4}\text{Fe}_{0.7}\text{V}_{0.9}\text{O}_4$ ⁶, $\text{Li}_{1.375}\text{Fe}_{0.75}\text{V}_{0.875}\text{O}_4$ and more recently LiFeV_2O_7 ⁷ discovered by our group. Of interest, LiFeV_2O_7 was found to show a high degree of defects, leading to a disordered structure ⁸.

This presentation will discuss our latest work that led us to investigate the mineral Howardevansite ($\beta\text{-Cu}_3\text{Fe}_4(\text{XO}_4)_6$) for a potential framework. The three Cu^{2+} ions were replaced by 1.5 Li^+ and 1.5 Fe^{3+} to form a new iron vanadate: $\text{Li}_{1.5}\text{Fe}_{5.5}(\text{VO}_4)_6$ ⁹

Single-crystal X-ray diffraction revealed a triclinic structure within the $P\bar{1}$ space group. The complex 3D framework is composed of iron octahedra and distorted MO_5 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Li}$) trigonal bipyramids. Repeated sequences of $-\text{Fe}-\text{Fe}-\text{M}-\text{Fe}-\text{Fe}-\text{M}-$ form zigzag chains running along the $[10\bar{1}]$ direction in the (101) plane, which are interconnected through VO_4 tetrahedra junctions within the structure (**Figure 1**) ⁹. These chains create cavities that can accommodate Li^+ ion insertion. In this work we explore $\text{Li}_{1.5}\text{Fe}_{5.5}(\text{VO}_4)_6$ as a reversible insertion cathode material with up to 5.5 Li^+ ions. When cycling between 4.0 and 2.2 V vs. Li^+/Li at C/10, $\text{Li}_{1.5}\text{Fe}_{5.5}(\text{VO}_4)_6$ delivered an initial capacity of 130 mA.h/g and a reversible capacity of 78 mA.h/g after 100 cycles. The diverse electrochemical behaviours, including two solid solutions and a biphasic plateau, enabled by its complex structure, will be at the core of this exploratory presentation.

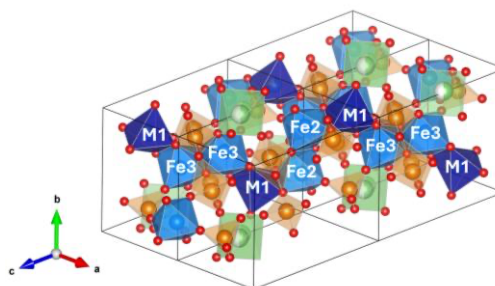


Figure 1. Polyhedral models of a $\text{Fe}(2)-\text{Fe}(2)-\text{M}(1)-\text{Fe}(3)-\text{Fe}(3)-\text{M}(1)$ sequence observed from the $[211]$ direction where some atoms in the front of the structure are hidden to showcase the zig-zag chains ⁹.

References

- (1) Wang, X.; Vander Griend, D. A.; Stern, C. L.; Poeppelmeier, K. R. Site-Specific Vanadates $\text{Co}_4\text{Fe}_{3.33}(\text{VO}_4)_6$ and $\text{Mn}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6$. *Inorganic Chemistry* **2000**, 39 (1), 136-140. DOI: 10.1021/ic9909274.
- (2) M.A. Lafontaine, J. M. G., Y. Laligant and Gé Férey. B- $\text{Cu}_3\text{Fe}_4(\text{VO}_4)_6$: Structural Study and Relationships; Physical Properties. *Journal of Solid State Chemistry* **1994**.
- (3) Patoux, S.; Richardson, T. J. Lithium insertion chemistry of some iron vanadates. *Electrochemistry Communications* **2007**, 9 (3), 485-491. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.10.006>.
- (4) Blonska-Tabero, A.; Kurzawa, M. Phaseformation in the $\text{FeVO}_4\text{--Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ system. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2007**, 88 (1), 33-36. DOI: 10.1007/s10973-006-8046-8.
- (5) Wickham, D. G. The preparation and properties of a lithium-iron-vanadium spinel. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1967**, 29 (10), 2545-2549. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(67\)80179-9](https://doi.org/10.1016/0022-1902(67)80179-9).
- (6) Clemens, O.; Bauer, M.; Haberkorn, R.; Beck, Horst P. On the Existence of LiFeVO_4 – Tales and Imagination. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2011**, 637 (7-8), 1036-1044. DOI: <https://doi.org/10.1002/zaac.201100037>.
- (7) Benabed, Y.; Castro, L.; Penin, N.; Darriet, J.; Dollé, M. Synthesis, Structure, and Electrochemical Properties of LiFeV_2O_7 . *Chemistry of Materials* **2017**, 29 (21), 9292-9299. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b03271.
- (8) Pereira, T. L. E.; Serrano Sevillano, J.; Moreno, B. D.; Reid, J. W.; Carlier, D.; Goward, G. R. Combined ^7Li NMR, density functional theory and operando synchrotron X-ray powder diffraction to investigate a structural evolution of cathode material LiFeV_2O_7 . *Faraday Discussions* **2025**, 10.1039/D4FD00077C. DOI: 10.1039/D4FD00077C.
- (9) C. Chénier, Y. B., L. Castro, N. Penin, D. Carlier, A. Wattiaux, J. Darriet and M. Dollé. Using Howardevansite Framework Adaptivity to Explore the $\text{Li}_2\text{O--Fe}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5$ Phase Diagram (Submitted) **2024**.

Synthèse et Propriétés Electrochimiques des Fluorures de Cuivre, Cobalt et Fer à partir de l'Insertion de Fluor dans un Hydroxyde Double Lamellaire

A. Rouag^a, R. Porhiel^a, K. Lemoine^a, F. Leroux^a, D. Delbègue^b, C. Iojoiu^c, K. Guérin^a

^a Université Clermont Auvergne, INP Clermont, CNRS, ICCF, 24, Avenue Blaise Pascal, 63178 Aubière, France.

^b Centre National des Etudes Spatiales 18 avenue Edouard Belin 31 401 Toulouse Cedex 9, France.

^c Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces, UMR 5631 CNRS/INPG/UJF 138402 Saint Martin d'Hères Cedex, France

abderraouf.rouag@uca.fr

L'avancement des batteries lithium-ion (LIBs) à haute performance est crucial dans des secteurs tels que l'exploration spatiale. Toutefois, ces batteries soulèvent des défis importants, comme leur sécurité, la disponibilité des matériaux ou encore leur toxicité. Pour répondre à ces enjeux, nous proposons de développer des batteries basées sur les composés CuF_2 et FeF_3 comme matériaux d'électrode, associés à des électrolytes polymères.

Nous avons ainsi développé un mélange composite intime de CuF_2 et FeF_3 grâce à une méthodologie innovante de fluoration de matrice multimétallique (MMTF), utilisant un hydroxyde double lamellaire (HDL) comme précurseur. La phase initiale de notre étude a consisté en la synthèse par coprécipitation de nombreuses compositions de type HDL afin de déterminer les stœchiométries possibles de Cu^{2+} et de Fe^{3+} dans cette structure. [1] En se basant sur le large éventail de compositions synthétisées, deux compositions théoriques de matériaux d'intérêt ont été sélectionnées pour la fluoration et les tests électrochimiques :

- ✓ $[(\text{Cu}_{1,5}\text{Co}_{0,5})^{2+} (\text{Al}_{0,25}\text{Fe}_{0,75})^{3+}(\text{OH})_6]. (\text{Cl}^-)_1 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (« CCFA ») : une composition constituée principalement de cations cuivriques avec une quantité moindre en cations Fe^{3+} et Co^{2+} . De plus, une teneur même faible en cations Al^{3+} pourrait stabiliser le cyclage grâce à la formation d' AlF_3 , pouvant jouer un rôle d'interface intermédiaire, empêchant le contact direct de l'électrode avec l'électrolyte et prolongeant ainsi la durée de vie des électrodes, comme reporté dans la littérature. [2]
- ✓ $[(\text{Cu}_1\text{Co}_1)^{2+} (\text{Fe}_1)^{3+}(\text{OH})_6]. (\text{Cl}^-)_1 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (« CCF ») : une phase avec des proportions cationiques équivalentes sans Al^{3+} . La comparaison entre les phases CCFA et CCF permettra de mieux comprendre l'apport des cations Al^{3+} en termes de cyclabilité et d'identifier leur rôle dans le mécanisme électrochimique.

Ces composés ont ensuite été soumis à une fluoration à différentes températures (200, 350 et 500 °C) en utilisant du fluor gazeux en mode statique. Les changements structuraux des HDLs lors de la fluoration ont été étudiés par diffraction des rayons X (DRX) sous atmosphère contrôlée, avec un porte-échantillon scellé sous argon inerte. Enfin, les matériaux synthétisés ont été utilisés pour des tests électrochimiques, comme illustré dans la Figure 1, qui présente les tests réalisés avec la phase CCFA fluorée à 350 °C (CCFA-F350). Ces tests électrochimiques ont été menés avec une formulation d'électrode composée des proportions massiques

suivantes : 45 % HDL fluoré, 45 % noir d'acétylène et 10 % PVDF. L'électrolyte liquide utilisé était composé de LiTFSI dissous dans du tétraéthylène glycol diméthyléther (TEGDME) (1M), avec une densité de courant de 10 mA/g sur une plage de tension de 1,5 à 3,7 V vs. Li⁺/Li.

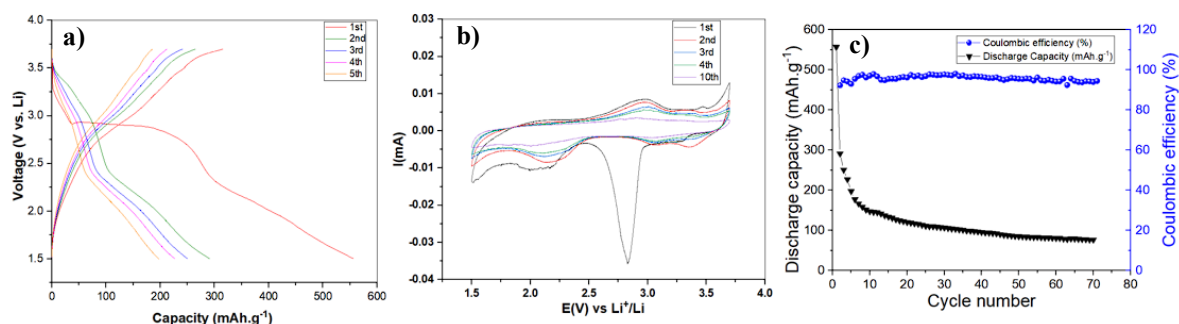
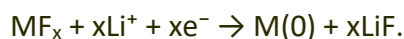


Figure 1 : Courbes de décharge et de charge galvanostatiques pour les cellules CCFA-F350/Li dans LiTFSI-TEGDME (1 M) (a), voltampérogrammes associés à 0,01 mV/s(b), Capacité en décharge et efficacité coulombique en fonction du cycle (c). Densités de courant : 10 mA/g entre 1,5 et 3,7 V vs. Li⁺/Li

La Figure 1a montre que les capacités enregistrées lors du deuxième cycle sont d'environ 300 mAh/g pour la phase CCFA-F350, soit environ la moitié de la capacité théorique estimée à environ 600 mAh/g, en tenant compte de la réduction totale de tous les centres redox présents dans cette phase (Cu²⁺, Co²⁺, Fe³⁺, Al³⁺) à un degré d'oxydation zéro, selon la réaction suivante :



Afin de comprendre les mécanismes électrochimiques, la Figure 1b présente la voltampérométrie cyclique réalisée sur le même matériau (CCFA-F350) dans la même plage de potentiel, à une vitesse de balayage de 0,01 mV/s. Enfin, la Figure 1c illustre un cyclage prolongé de cette phase CCFA-F350, jusqu'à 70 cycles.

Cette présentation orale exposera les premiers résultats obtenus ainsi que les performances électrochimiques des matériaux étudiés. Nous discuterons également des investigations menées pour comprendre les mécanismes en jeu lors du cyclage. De plus, des résultats préliminaires obtenus avec des tests électrochimiques en électrolyte polymère viendront compléter la présentation.

Références

1. Rouag, A., Porhiel, R., Lemoine, K., Leroux, F., Grenèche, J.-M., Delbègue, D., Iojoiu, C., & Guérin, K., Intimately mixed copper, cobalt, and iron fluorides resulting from the insertion of fluorine into a LDH template, *Dalton Transactions*, 53, 7628-7640 (2024).
2. Sun, Y., Han, J., Myung, S., Lee, S., & Amine, K., Significant improvement of high voltage cycling behavior AlF₃-coated LiCoO₂ cathode, *Electrochemistry Communications*, 8, 821-826 (2006).

Détection et quantification *operando* du lithium plating par RMN

S. Geniès, A. Akchach, M. Chandesris, M. Bardet

Grenoble Alpes Université, CEA-Liten, 17, avenue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9, France

sylvie.genies@cea.fr

Les pertes de capacité des accumulateurs lithium-ion observées en charge rapide sont causées par le phénomène de lithium plating à l'électrode négative à base de graphite. Ce phénomène correspond au dépôt de lithium métallique alors que dans les conditions de fonctionnement nominal, les ions lithium s'intercalent dans la structure hôte du graphite. A fort courant de charge, les ions lithium s'accumulent à la surface des particules négative car la cinétique associée à la réaction électrochimique d'insertion et la diffusion des ions au sein de la particule n'arrivent pas à accepter tout le flux d'ions. La structure poreuse de l'électrode limite également l'accessibilité des ions lithium dans toute l'épaisseur de l'électrode et un dépôt métallique se génère alors à la surface de l'électrode. Ce phénomène est aussi observé dans des cellules après cyclage prolongé car il peut s'initier dans des zones sur-vieillies et se propager ensuite au sein de l'accumulateur. La part dite irréversible de ce dépôt qui contribue à la perte de capacité, peut réagir avec l'électrolyte pour former une couche de SEI secondaire, résistive, au sein de laquelle des îlots métalliques peuvent s'isoler électriquement pour former un film de lithium « mort ». La partie réversible, électriquement active, de ce dépôt peut s'intercaler dans le graphite (on parle de mécanisme de stripping).

L'objet de la présentation sera de présenter l'étude de ces différents mécanismes et leur cinétique par spectroscopie RMN *operando*, issue des travaux de thèse d'Abdelmounaim Akchach (thèse financée par le programme FOCUS). La technique de RMN *operando* est très utilisée pour étudier l'intercalation du lithium dans les matériaux d'insertion et pour l'étude du lithium plating [1,2] La représentativité des résultats obtenus est très bonne car le format de cellule utilisé présente un comportement similaire à celui d'une cellule standard. La figure 1 montre un cycle en charge à 2C en mode CC-CV (courant et tension constante) et décharge en mode CC à 0,1C avec le tracé des contours des spectres RMN obtenus en mode *operando* qui montrent l'apparition d'un signal supplémentaire associé au lithium plating. Il est possible ainsi de suivre l'apparition de ce signal au cours du temps pendant la charge à courant constant (CC) et son évolution lors de la charge à tension constante (CV). L'obtention d'une droite de calibration de l'intensité du signal RMN en fonction de la masse de Li métallique permet le suivi quantitatif du lithium-plating, ce qui est essentiel pour développer un modèle multi-physique dédié à la charge rapide en fonction du courant et de la température.

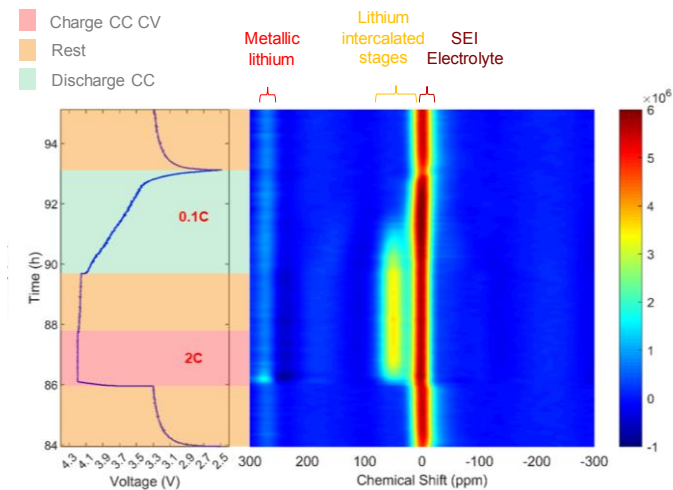


Figure 1 : Cycle en charge à 2C en mode CC-CV et décharge en mode CC à 0,1C (à gauche) et tracé des contours des spectres RMN obtenus en mode *operando* (à droite)

Ces travaux ont été associés à une analyse des profils électrochimiques en potentiel des électrodes obtenus sur des cellules de format standard instrumentées avec une électrode de référence [3]. On montrera que la part du lithium plating irréversible est dépendante du protocole de charge et de la température.

Références

1. K. Märker et al., J. American Chem. Soc., 142, pp. 17447-17456 (2020).
2. L. A. de Araujo et al., Journal of Magnetic Resonance, 354, 107527 (2023).
3. E.C. Cengiz et al, J. Electrochem. Soc, 168 120539 (2021).

Etude de l'interface du matériau d'électrode de type spinelle $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ avec un électrolyte à base de LiFSI sans carbonate

Jeaniero RALAITSIZAFY^{a,b}, Xavier RANDREMA^b, Joachim ALLOUCHE^c,
Delphine FLAHAUT^c et Laurence CROGUENNEC^a

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

^bAmpère SAS, Technocentre, 1 Avenue du golf, Guyancourt 78280, France

^cIPREM, 2 Avenue du Président Pierre Angot, Pau 64000, France

laurence.croguennec@icmcb.cnrs.fr

La structure spinelle (LiM_2O_4)^[1] s'élève progressivement en tant que solution viable pour pallier la demande croissante du marché des véhicules électriques. En effet, le matériau $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO) est dépourvu de cobalt et composé majoritairement d'éléments abondants avec un ratio Li/M de $\frac{1}{2}$ au lieu de 1 dans les matériaux NMC ($\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$) ou LFP (LiFePO_4) actuellement utilisés. De plus, LNMO possède un potentiel nominal de 4,65 V vs. Li^+/Li ce qui lui permet d'atteindre une densité d'énergie (650 Wh/kg) comparable à celles des NMC et bien supérieure à celle des LFP (160 Wh/kg). Ce haut potentiel de fonctionnement présente néanmoins des inconvénients, notamment celui de l'instabilité des électrolytes liquides classiques dans cette fenêtre de potentiel.

En effet, comme présenté à la **figure 1**, un électrolyte de type LP30 composé du sel LiPF_6 dissous dans un mélange de solvants carbonates (EC:DMC 1:1 vol ; EC : carbonate d'éthyle et DMC : carbonate de diméthyle) n'est pas stable à haut potentiel ($> 4,5\text{V}$ vs. Li^+/Li). Les carbonates s'oxydent et génèrent des gaz (CO , CO_2) et de l'eau. L'eau ainsi formée hydrolyse l'anion PF_6^- et forme du HF, qui attaque la surface de LNMO et provoque la dissolution des métaux de transition (Ni, Mn). Ceci induit à terme une diminution drastique des performances électrochimiques et des problèmes de sûreté^[2]. Pour s'affranchir de cette réaction à la surface de l'électrode, il est nécessaire de développer de nouvelles formulations d'électrolytes.

Cette étude porte ainsi sur l'étude d'un nouvel électrolyte sans carbonate à base de LiFSI (HVE1) développé par Arkema^[3] et plus particulièrement sur son impact sur la nature de l'interphase (CEI) formée à l'interface électrode positive/électrolyte.

Le matériau d'électrode positive $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ a été caractérisé en combinant diffraction des rayons X, analyses chimiques, microscopie électronique à balayage et spectroscopie de photoélectrons à rayonnements X (XPS) pour analyser sa composition, structure, morphologie et son état de surface. Les propriétés électrochimiques du matériau ont ensuite été étudiées en demi-cellules (par rapport au Li métal), en comparant les performances obtenues avec l'électrolyte HVE1 à un régime de cyclage de C/10 (charge en 10h) par rapport à un électrolyte liquide conventionnel LP30 (**Figure 2**).

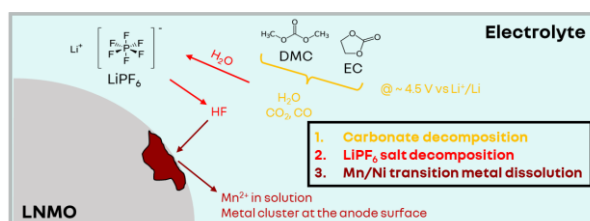


Figure 1 : Verrous technologiques au déploiement de LNMO à l'électrode positive de batteries Li-ion

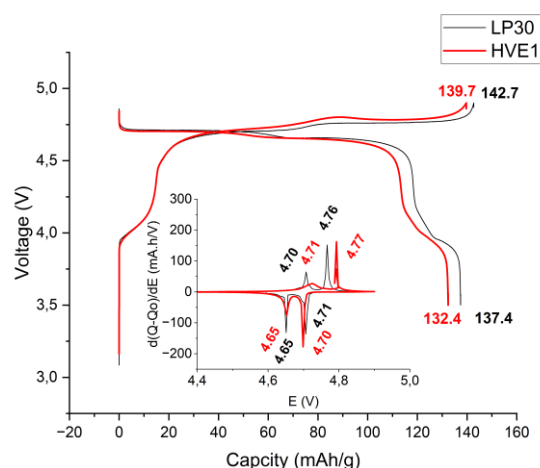


Figure 2 : 1^{ers} cycles de charge/décharge à C/10 et leurs dérivées, obtenus avec LP30 et HVE1

Enfin, la surface des matériaux d'électrodes LNMO a été analysée par XPS afin de suivre l'évolution de la structure électronique du LNMO, et de la CEI, en particulier sa composition et son recouvrement, en fonction de la nature de l'électrolyte et au cours du cyclage. Ces résultats seront discutés pour le 1^{er} cycle de formation de la CEI et après un cyclage longue durée (50 cycles à C/5). Cette étude est complétée par le suivi de l'évolution du matériau en termes de composition et morphologie.

Ainsi, il sera démontré qu'HVE1 représente une solution intéressante par rapport à un électrolyte conventionnel, grâce à sa meilleure stabilité électrochimique et ses performances en charge et décharge rapides.

Remerciements : Les auteurs remercient Arkema pour la fourniture de l'électrolyte HVE1 et pour les discussions scientifiques, ainsi que l'ANRT pour le cofinancement du salaire de Jeaniero Ralaitzafy.

Références

1. G. Liang, V.K. Peterson, K.W. See, Z. Guo, W.K. Pang, Developing high-voltage spinel LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathodes for high-energy-density lithium-ion batteries: current achievements and future prospects, J. Mater. Chem. A 8 (2020) 15373–15398, <https://doi.org/10.1039/D0TA02812F>
2. J. Ma, P. Hu, G. Cui, L. Chen, Surface and interface issues in spinel LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ : insights into a potential cathode material for high energy density lithium ion batteries, Chem. Mater. 28 (2016) 3578–3606, <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00948>
3. J-L. Couturier, M. Bichon, *Electrolyte à haute concentration locale en LiFSI*, (2024) PCT/FR2023/051825

Manufacturing process for tape casting and 3D printing by Binder Jetting

S. CHARRIER^{a, b}, E. Mahayoni^{a, b}, S. PANIER^c, P. Rozier^d, V. Seznec^{a, b}

^a *Laboratoire de Réactivité et de Chimie des Solides (LRCS), CNRS UMR 7314, Université de Picardie Jules Verne, 80039 Amiens Cedex*

^b *Réseau de Stockage Electrochimique de l'Energie (CNRS FR3459), 33 rue Saint Leu, 80039 Amiens Cedex, France*

^c *Laboratoire des Technologies Innovantes, LTI-EA 3899, Université de Picardie Jules Verne, 80025 Amiens, France*

^d *CIRIMAT, Université Toulouse 3 Paul Sabatier, Toulouse INP, CNRS, Université de Toulouse, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex 9 - France*

sebastian.charrier@u-picardie.fr

The market for batteries is increasing due to the growing demand for electric vehicles. The world of batteries continues to face major challenges in terms of energy density, cost optimization... To achieve this, it was decided to work on the manufacturing of electrodes and electrolytes for an all solid state (ASSB) ceramic battery. Two manufacturing techniques are studied: tape casting (2D) and 3D printing by binder jetting.

Firstly, a technique for manufacturing a battery in the solid state will be developed using tape casting and SPS sintering. Next, the feasibility of manufacturing an electrode material of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ (NMC 622) using binder jetting will be presented. In future steps, the NMC used for 3D printing will be replaced by the same material used for tape casting.

Tape casting: We will present a proof of concept realized using model compounds NASICON solid electrolyte $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NZSP) and composite electrodes made of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP), NZSP and C45 carbon. The process combines tape casting of electrolyte component and Spark Plasma Sintering to ensure both debinding and sintering in a single step.

The optimization of the electrolyte based slurry will be described. The feasibility of a one-step procedure combining the debinding of the tape casted solid electrolyte layer and the sintering of the all solid state batterie by SPS will be demonstrated. It will also be shown that the thickness of the solid electrolyte layer in the all solid state batterie can be now monitored, typically from 15 to 90 μm .

Binder jetting: it was chosen to work on an electrode material of NMC, which is well known in the literature, in order to compare the fabrication process. Solvents compatible with plastic were selected to meet equipment constraints.

During the conference, the feasibility of making a powder bed compatible with this technology with a mixture of NMC, C45 and CMC will be discussed. It has been confirmed that with an aqueous rate of solvents sprayed onto this powder bed, it is possible to successfully create an NMC electrode part, with a porosity of 60%. Electrochemical performance will be discussed with this approach never presented before...

Characterization of Electronic Conductivity by Broadband Dielectric Spectroscopy of Positive Electrode Materials of Spinel-Type Li-ion Batteries

Mahmoud Aboaouf^{1,2,3}, Jean-Claude Badot¹, Olivier Dubrunfaut²,
Stéphane Bach³, and Nicolas Emery³

¹ *Chimie ParisTech, Université PSL, Institut de Recherche de Chimie Paris, UMR CNRS 8247,
11 rue P. et M. Curie, 75005 Paris, France*

² *GeePs Group of electrical engineering - Paris, UMR CNRS 8507, CentraleSupélec, Sorbonne Université,
Université Paris-Saclay, 11 rue Joliot-Curie, 91192 Gif-sur-Yvette, France*

³ *Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, UMR CNRS 7182, Université Paris-Est Créteil,
2 Rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France*

jc.badot@chimieparistech.psl.eu

Despite their high theoretical specific capacity ($\sim 147 \text{ mAh g}^{-1}$), their high operating voltage ($\sim 4.7\text{V}$) and the absence of cobalt in their compositions, positive electrode materials with a $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ (LMNO) spinel structure have not yet been incorporated into commercial batteries. This is partly due to an incomplete understanding of the correlation between their structure and their electrochemical performance. In this study, we investigate the electronic conductivity and its mechanism in a series of LMNOs with varying Ni content (0.50, 0.45, 0.40 and 0.35) synthesized under conditions which limit the presence of structural defects [1,2].

The electronic conductivity of pristine materials has been depicted by combining analysis of galvanostatic and Broadband dielectric spectroscopy measurements (BDS, *from 10 to 10¹⁰ Hz* [3-5], fig.1). The galvanostatic measurements provides insight on the overall voltage evolution and on the Mn^{3+} content of the reduced phase while BDS experiments provides the grain conductivity and permittivity, which is intrinsic to the probed composition. A fine analysis of the galvanostatic curves recorded at slow rate suggests the presence of two different types of Mn^{3+} for samples with nickel content lower than 0.5. BDS experiments evidence that the conductivity of the grain increase with the number of mobile charge carrier, which is directly correlated to the Mn^{3+} content. Finally, from permittivity measurements, it is speculated that clusters form a percolation network [6] within the grain in between Ni content of 0.45 and 0.40.

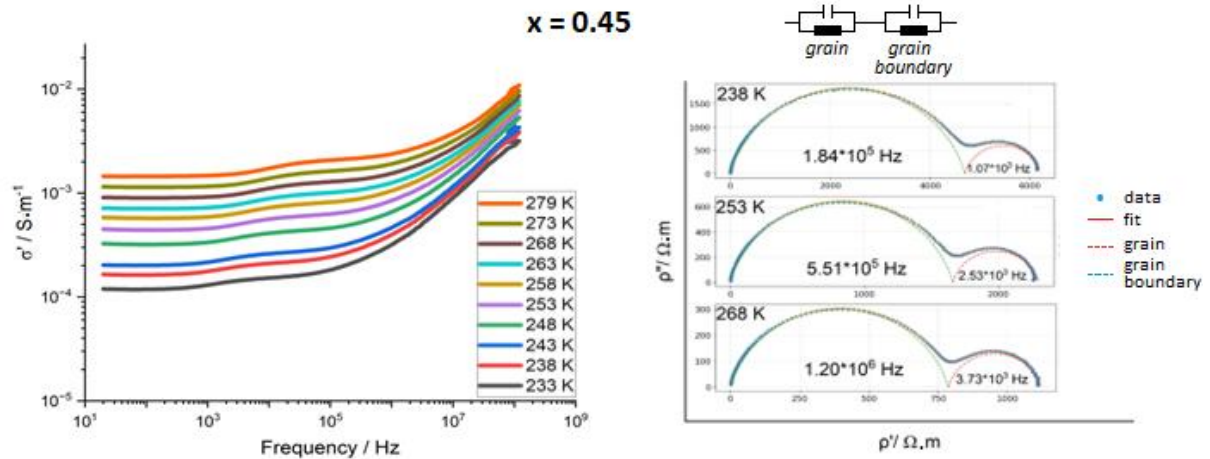


Figure 1. Conductivity spectra and b) fitting resistivity plots at different temperatures for $\text{LiMn}_{1.55}\text{Ni}_{0.45}\text{O}_4$.

References

1. P. Stüble, V. Mereacre, H. Geßwein, J. R. Binder, *Adv. Energy Mater.* 13, 2203778 (2023)
2. N. Emery, A. Bhatia, Y. Ghaleb, A. Mitrushchenkov, C. Léonard, J.-P. Pereira-Ramos, R. Baddour Hadjean, R.I. Smith, *Chem. Mater.*, 34, 3152 (2022)
3. N.E Belhadj-Tahar and A. Fourier-Lamer., *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, 34, 346 (1986)
4. K.A. Seid, J.C. Badot, C. Perca, O. Dubrunfaut, P. Soudan, D. Guyomard and B. Lestriez. *Adv. Energy Mater.*, 5, 1 (2015)
5. A. Agrawal, O. Dubrunfaut, L. Assaud, S. Franger, B. Lestriez. J.-C. Badot, *J. Phys. Chem. C.*, 125, 17629 (2021).
6. S. Kirkpatrick, *Rev. Mod. Phys.*, 45(4), 574 (1973)

Posters

Posters

P1. Amidoboranes bimétalliques pour le stockage de l'hydrogène

M. Jollain, M. Vincent, C.A. Castilla-Martinez, C. Surcin, U.B. Demirci, R. Janot

P2. An optimized electrically conductive Si-Fe matrix to boost the performance of Si electrodes in Li-ion Batteries

C. Haon, A. Avila Cardenas, M. Beaudhuin, L.H.B. Nguyen, N. Herlin-Boime, L. Monconduit

P3. Caractérisation de l'impact d'une délithiation chimique du NMC811 avec un oxydant alternatif

T. Mocellin, C. Villevieille, F. Alloin, C. Barchasz

P4. Effect of ball milling on positive electrode composite preparation for solid state batteries

E. Pineira, F. Alloin, L. Marchal, C. Villevieille

P5. Electrode engineering for polymer batteries

Benjamin Mercier-Guyon, Joanna Mongelluzzo, Marta Mirolo, Claire Villevieille

P6. Exploration du système Na-Mn-O : vers de nouveaux matériaux d'électrode positives ?

T. Soudant, G. Rousse, J-M. Tarascon, V. Pralong

P7. High-power aqueous sodium-ion batteries

Jade Lauriera, Matthieu Duttine, Patrik Johansson, Emmanuel Baudrin, Jacob Olchowka

P8. Influence de la réactivité de surface du Silicium sur les performances des batteries à électrolyte solide de type sulfure

M. Mnemoui, S. Liatard, C. Haon, P. Chenevier

P9. Influence of the chemical and macromolecular structure of polyacrylate binders on the cyclability of silicon-rich negative electrodes for Li-ion batteries

A. Kneubl, J.M. Suau, T. Devic, N. Dupré, B. Lestriez

P10. Investigation of a modified P2D-Newman's model for predicting lithiation heterogeneities

P. Hugon, C. Renais, C. Villevieille, M. Farkhondeh, Y. Bultel

P11. Lanthanum niobium oxide thin films deposited by reactive sputtering for high power micro-batteries

Oumar Touré, Jérémy Barbé, Marie Paule Besland, Thierry Brousse

P12. Le sodium comme catalyseur de l'intercalation dans le graphite ?

S. Cahen, D. Beaugrand, J. Barbe, J. Zinni, L. Speyer, P. Lagrange et C. Hérold

P13. Local structure disorder and its influence on the ionic conductivity of $\text{Li}_{6-x}\text{PS}_{5-x}\text{Cl}_{1+x}$ phases used as solid electrolyte

Y. Biecher, D. Carlier, J. Trebosc, R. Bayzou, A. Rankin, O. Lafon, B. Pecquenard, F. Le Cras

P14. New inorganic-polymer composite materials for the positive electrode of asymmetric supercapacitors

Swagata Dutta, Jacob Olchowka, Cyril Brochon, Liliane Guerlou-Demourgues

P15. O3-type layered oxides in the $\text{NaFe}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ system for sodium-ion battery applications

E.Martins, M.Guignard, C.Delmas, D.Goonetilleke, V.Saibi, L.Albero Blanquer and P-E.Cabelguen

P16. Optimisation of the molten-salts synthesis of monolithic NMC811

B. Borgne, D. Peralta, F. Le Cras, L. Croguennec and J-F. Colin

P17. Organic Sacrificial Salt in Water-Based Slurry for Sodium-Ion Capacitors

S. Deshagani, S. Renault, T. Brousse and P. Poizot

P18. Screening of Prussian blue analogues in acetic acid and protic ionic liquids for protonic batteries

Damour V., Guerlou-Demourgues L., Olchowka J.

P19. Single-ion polymer electrolyte for lithium sulfur batteries - Understanding polysulfide diffusion kinetics

M.Guenault, C.Villevieille, L.Lavernot, F.Alloin

P20. Oxyfluorures de manganèse : de leur synthèse à leurs propriétés électrochimiques

J. Ferreira, S. De Windt, R. Porhiet, J. Auvergniot, P.-E. Cabelguen, F.Gschwind, M. Dubois, K. Guérin

P21. Development of Novel Anode Materials for Potassium-Ion Batteries

Anice Hammoutene, Nicolas Dautain, Jean-Frédéric Martin, Dane Sotta, Philippe Azais, David Peralta

P22. Understanding interfacial reactions in polymer-based electrolyte

T. Meyer, F. Alloin, C. Villevieille

P23. Effet de la réticulation des précurseurs de carbones durs sur les performances électrochimiques pour batteries Li-ion

J. Zinni, L. Speyer, I. Moog, C. Saavedra-Rios, B. Delobel, S. Fontana, C. Hérold, S. Cahen

Amidoboranes bimétalliques pour le stockage de l'hydrogène

M. Jollain¹, M. Vincent², C.A. Castilla-Martinez², C. Surcin¹, U.B. Demirci², et R. Janot¹

¹ Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS), CNRS UMR 7314, Université de Picardie Jules Verne, 15 rue Baudelocque, 80039, Amiens, France

² Institut Européen des Membranes (IEM), CNRS UMR 5635, Université de Montpellier, ENSCM, 34090 Montpellier, France

matthias.jollain@u-picardie.fr

Le stockage de l'hydrogène est un enjeu crucial pour le développement de l'hydrogène comme vecteur énergétique, une alternative prometteuse aux combustibles fossiles. L'hydrogène est une source d'énergie propre et possiblement abondante, mais son stockage représente un défi technique en raison de ses propriétés physiques et chimiques uniques. Etant très peu dense, l'hydrogène a une faible densité volumique (89 g/m^3) dans les conditions normales, ce qui rend son stockage en grande quantité difficile. Il existe plusieurs méthodes de stockage adaptées à différents usages : sous forme de gaz à haute pression (700 bar), sous forme liquide cryogénique (-253°C), ou sous forme solide grâce à des matériaux permettant son adsorption (à -196°C sur des carbones poreux ou des MOFs par exemple) ou, enfin, son absorption chimique par formation d'hydrures [1].

L'ammonia-borane (NH_3BH_3) fait partie de la famille des hydrures complexes : il est un bon candidat pour le stockage solide de l'hydrogène en raison de sa forte teneur en hydrogène (19.6 % massique) et de sa capacité à désorber à basse température ($< 150^\circ\text{C}$). Cependant, des problèmes majeurs se posent à son utilisation : pollution de l'hydrogène désorbé par des sous-produits gazeux tels que NH_3 , B_2H_6 , $\text{N}_3\text{B}_3\text{H}_6$ ainsi que l'impossibilité de réhydrogéner les produits de déshydrogénation [2].

Dans l'optique d'améliorer le comportement thermique de l'ammonia borane, les amidoboranes alcalins ou alcalino-terreux $\text{M}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_x$ ont été étudiés permettant d'améliorer la pureté de l'hydrogène libéré [3]. Les amidoboranes bimétalliques $\text{M}_2\text{M}'(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4$ permettent quant à eux d'améliorer également la thermodynamique de la réaction de déshydrogénation, avec pour certains d'entre eux une réaction de déshydrogénation endothermique, laissant entrevoir une potentielle réhydrogénation et donc un stockage réversible de l'hydrogène [4-6].

Nos travaux de recherche s'intéressent à deux familles d'amidoboranes bimétalliques (cf. Tableau 1) : ceux à base de magnésium $\text{M}_2\text{Mg}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4$ et ceux à base de calcium $\text{M}_2\text{Ca}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_4$ (avec $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ ou Cs). Dans un premier temps, notre objectif a été la synthèse par voie sèche des amidoboranes bimétalliques. Cette synthèse a permis d'étudier en détail le comportement thermique des composés (thermodynamique, cinétique, pureté de H_2 désorbé) dans le but d'identifier des phases intéressantes pour un stockage réversible de l'hydrogène. Dans un second temps, nous avons étudié l'influence du nano-confinement dans des carbones mésoporeux des phases identifiées.

Tableau 1 : Principales propriétés de déshydrogénation de H₂ pour des amidoboranes bimétalliques à base de Mg ou Ca

	Teneur en H théorique (% massique)	Perte de masse (% massique)	Temp déshydrogénation (°C)	Enthalpie (kJ/mol)
Li₂Mg(NH₂BH₃)₄	10.2	10.3	111	-13.4 (exo)
Na₂Mg(NH₂BH₃)₄	8.4	7.8	160	+ 11.3 (endo)
K₂Mg(NH₂BH₃)₄	7.2	5.6	190	+ 25.3 (endo)
Li₂Ca(NH₂BH₃)₄	9.2	9.7	92	- 26.9 (exo)
Na₂Ca(NH₂BH₃)₄	7.8	7.8	102	-26.5 (exo)
K₂Ca(NH₂BH₃)₄	6.2	6.7	172	+ 7.8 (endo)

Références

- [1] J. O. Abe, A. P. I. Popoola, E. Ajenifuja, and O. M. Popoola, 'Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation', Jun. 07, 2019, *Elsevier Ltd*.
- [2] M. E. Bowden, G. J. Gainsford, and W. T. Robinson, 'Room-temperature structure of ammonia borane', *Aust J Chem*, vol. 60, no. 3, pp. 149–153, 2007.
- [3] R. Owarzany, P. Leszczyński, K. Fijalkowski, and W. Grochala, 'Mono- and Bimetalic Amidoboranes', *Crystals (Basel)*, vol. 6, no. 8, p. 88, Aug. 2016.
- [4] N. Biliškov *et al.*, 'In-Situ and Real-time Monitoring of Mechanochemical Preparation of Li₂Mg(NH₂BH₃)₄ and Na₂Mg(NH₂BH₃)₄ and Their Thermal Dehydrogenation', *Chemistry - A European Journal*, vol. 23, no. 64, pp. 16274–16282, Nov. 2017.
- [5] Y. S. Chua, W. Li, G. Wu, Z. Xiong, and P. Chen, 'From exothermic to endothermic dehydrogenation - Interaction of monoammoniate of magnesium amidoborane and metal hydrides', *Chemistry of Materials*, vol. 24, no. 18, pp. 3574–3581, Sep. 2012.
- [6] I. Milanović, N. Biliškov, K. Užarević, S. Lukin, M. Etter, and I. Halasz, 'Mechanochemical Synthesis and Thermal Dehydrogenation of Novel Calcium-Containing Bimetallic Amidoboranes', *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol. 9, no. 5, pp. 2089–2099, Feb. 2021.

An optimized electrically conductive Si-Fe matrix to boost the performance of Si electrodes in Li-ion Batteries

C. HAON², A. AVILA CARDENAS^{1,2,5}, M. BEAUDHUIN¹, L.H.B. NGUYEN^{1,4}, N. HERLIN-BOIME³, L. MONCONDUIT^{1,4,5}

- 1 ICGM, Univ Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France
- 2 Univ Grenoble Alpes, CEA, Liten, DEHT, 38000 Grenoble, France
- 3 Univ Paris-Saclay, CNRS, CEA-Saclay, NIMBE, UMR 3685 CEA F-91191 Gif sur Yvette Cedex, France
- 4 Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), CNRS FR3459, Amiens, France
- 5 ALISTORE-European Research Institute, Hub de l'Energie, FR CNRS 3104, 15 rue Baudelocque, 80039, Amiens, France

cedric.haon@cea.fr

The development of Si-based anodes has opened the venue to increase the energy density in lithium-ion batteries (LIBs). Nonetheless, the use of Si-based electrodes usually leads to a gradual loss in the cell's electrochemical performance due to the significant volume expansion of silicon in electrode reactions. Combining silicon, a poor electronic conductor, with an electronically conductive Li-inactive phase, is a promising strategy to alleviate the volume expansion of silicon during lithiation and delithiation while providing a robust electronic network. Si-Fe alloys are prospective candidates [1, 2, 3] which could be used to maintain the electronic network in the silicon electrodes. In this study, different Si-Fe alloys are synthesized using ball-milling (BM) and arc melting (AM) techniques, leading to highly different chemical compositions and powder morphologies to better understand the role of iron silicide inactive phases in electrochemical reactions and optimize their performance. The use of AM results in the formation of Si and α -Fe₂Si₅ conducting matrix in a desired ratio, as expected from the Si-Fe binary phase diagram, while BM generates a mixture of phases, including undesirable products. Thanks to the presence of the inactive iron silicide phase (α -Fe₂Si₅), the electrical conductivity of the Si/ α -Fe₂Si₅ composite can be increased up to 10³ S.m⁻¹, five orders of magnitude compared to pristine Si. The electrochemical testing results show that the performance of such a composite is strongly influenced by the balance between Si and inactive iron silicide phase, as well as their interparticle contact. Dilatometry tests in full cell configuration also demonstrate the advantage of using α -Fe₂Si₅ as a matrix to buffer Si volume change, prevent the loss of active material, and maintain a reversible swelling of 24% throughout cycling up to the 45th cycle. After optimization of electrode and electrolyte formulations, such composites could significantly outperform current Si/C electrodes in terms of volumetric capacity, rate capability and long-term cycling.

Références

- [1] M. Ruttert, V. Siozios, M. Winter, T. Placke, Mechanochemical Synthesis of Fe-Si-Based Anode Materials for High-Energy Lithium Ion Full-Cells, *ACS Appl Energy Mater* 3 (2020) 743–758. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01926>.
- [2] K. Lee, J. Jeong, Y. Chu, J. Kim, K. Oh, J. Moon, Properties of Fe–Si Alloy Anode for Lithium-Ion Battery Synthesized Using Mechanical Milling, *Materials* 15 (2022). <https://doi.org/10.3390/ma15051873>.
- [3] Y. Cao, B. Scott, R.A. Dunlap, J. Wang, M.N. Obrovac, An Investigation of the Fe-Mn-Si System for Li-Ion Battery Negative Electrodes, *J Electrochem Soc* 166 (2019) A21–A26. <https://doi.org/10.1149/2.1111816jes>.

Caractérisation de l'impact d'une délithiation chimique du NMC 811 avec un oxydant alternatif

T. Mocellin^{1,2}, C. Villevieille¹, F. Alloin¹, C. Barchasz²

¹Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, Grenoble, France

²Verkor SAS, 2 Rue Charles Berthier, 38000 Grenoble

tom.mocellin@grenoble-inp.fr

Le passage à l'électrification des modes de transports actuels constitue une opportunité scientifique intéressante pour l'étude approfondie des mécanismes de fonctionnement des batteries Li-ion. En effet, la voiture électrique, notamment, représente une portion de plus en plus importante des usages en Europe. A l'heure actuelle, les technologies de batteries Lithium-ion à base de métaux lourds comme le Nickel ou le Cobalt prédominent le marché Européen¹.

Bien que de nombreux efforts se sont portés sur l'éventuels changements des matériaux actifs de l'électrode positive ou négative afin d'obtenir de plus grande capacité spécifique, les matériaux dit « Ni-rich » comme le $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$, ou NMC 811, restent au cœur des développements technologiques actuels. La proportion importante de Nickel lui confère une capacité spécifique théorique plus élevée que les NMC 622 ou NMC 532^{2,3}, faisant de lui un candidat intéressant pour les batteries de voitures électriques. L'étude des mécanismes limitant la charge rapide des batteries NMC811/graphite est ainsi un enjeu actuel.

Dans ce cadre, la délithiation du matériau d'électrode positive peut permettre d'avancer dans la compréhension des mécanismes limitants comme le transport de matière, le transfert de charge ou des changements morphologiques. Elle permet notamment i) l'étude des évolutions chimiques ou structurales ayant lieu lors de la charge d'une cellule^{4,6} ou ii) l'étude de l'apport de la substitution partielle du lithium naturel par son isotope, le ^6Li , en particulier lors de la sollicitation en puissance de la cellule. Pour ce faire, deux voies permettent la délithiation de le NMC : une voie électrochimique, par passage de courant, ou une chimique, en utilisant un oxydant pour extraire le lithium du matériau. De nombreux travaux utilisant cette voie chimique emploient le Nitronium Tetrafluoroborate (NO_2BF_4) dissous dans de l'acétonitrile, du fait de son fort caractère oxydant ($\text{NO}_2^+/\text{NO}_2 \approx 5.1 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$). Cependant, conséquence de sa forte réactivité, une dissolution des éléments des métaux de transition est observée, ainsi que l'insertion de proton (échange Li^+/H^+) dans les feuillets de la NMC, pour des taux de délithiation importants^{6,7}.

Notre étude vise à évaluer l'efficacité d'un autre oxydant, le Nitrosonium Tetrafluoroborate ($\text{NO}^+/\text{NO} \approx 3.9 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$)⁸ comme alternative pour délithier chimiquement le NMC 811. Outre

un pouvoir oxydant légèrement plus faible, mais suffisant pour oxyder la NMC811, la réduction du NO^+ forme un gaz moins agressif que le NO_2 , facilement éliminer lors de la réaction. Les caractérisations réalisées ont permis d'évaluer l'impact du protocole expérimental (concentration en agent oxydant, temps) sur la morphologie du matériau délithié (MEB), le taux de délithiation et la dissolution des cations métalliques (ICP-MS), la chimie de surface (XPS) et sa structure (XRD).

Références

1. Winter, M.; Barnett, B.; Xu, K., Before Li Ion Batteries. *Chemical Reviews* 2018, 118 (23), 11433-11456
2. Akhilash, M., Salini, P.S., John, B. et al. Thermal stability as well as electrochemical performance of Li-rich and Ni-rich cathode materials—a comparative study. *Ionics* 29, 983–992 (2023)
3. Seung-Taek Myung, Filippo Maglia, Kang-Joon Park, Chong Seung Yoon, Peter Lamp, Sung-Jin Kim, and Yang-Kook Sun, *ACS Energy Letters* 2017 2 (1), 196-223
4. Y. Ren et al, *ACS Applied Energy Materials* 2021 4 (10), 10731-10738
5. Diehl M., Evertz M., Winter M., Nowak S., *RSC Adv.*, 9 (2019) 12055-12062
6. Tian et al., *Joule* 2, 464–477 March 21, 2018 ^a 2018 Elsevier Inc
7. Choi, J., Alvarez, E., Arunkumar, T.A., and Manthiram, A. (2006), *Electrochem. Solid-State Lett.* 9, A241–A244
8. Neil G. Connelly and William E. Geiger, *Chemical Reviews* **1996** 96 (2), 877-910, DOI: 10.1021/cr940053x

Effect of ball milling on positive electrode composite preparation for solid state batteries

E. Pineira^{1,2}, F. Alloin¹, L. Marchal², C. Villevieille¹

1- Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, Grenoble, France

2- Arkema - Centre de Recherche Rhône-Alpes, Rue Henri Moissan – CS 42063, 69 491 Pierre Benite Cedex, France

enzo.pineira@grenoble-inp.fr

Li-ion technology is currently the most widespread battery technology. In the commercial system, the electrolyte is an organic liquid mixed with a lithium salts. Unfortunately, the organic solvents are flammable, which raises safety issues. On top of that, the development of electric cars requires batteries with higher energy density, calling for the development of new battery technologies.

All-solid batteries are attracting more and more interest, since they could solve both aforementioned issues. Lithium argyrodite a solid electrolyte with the following chemical formula, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ (LPSCI), is a good candidate since it has a high ionic conductivity 10^{-2} - 10^{-3} S/cm, close to that of liquid electrolytes.

Unfortunately, replacing a liquid electrolyte by a solid one is far from trivial especially if one considers the engineering of the composite electrode. Indeed, in liquid based cell, the liquid electrolyte could infiltrate the porosity present in the composites electrodes and ensure good ionic conductivity without interfering with the electronic conductivity provided by the carbon additives in the electrode. With a solid electrolyte, one has to think the microstructure of the composite electrode in order to maintain good percolation, electronic and ionic one.

A proper mixture of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$) (NMC) and LPSCI is not easy to maintain both percolation network, due to intrinsic properties of both materials. Indeed, the former is an oxide with good hardness property, whereas the other one, relying on sulfide materials, is softer [1]. Since the composite electrode should be compressed to obtain a solid pellet, one can think about mechanical issues between both powders. NMC particles are usually polycrystalline, meaning that during shaping as shown in Figure 1 or even cycling [2], they can fracture resulting in a loss of percolation network.

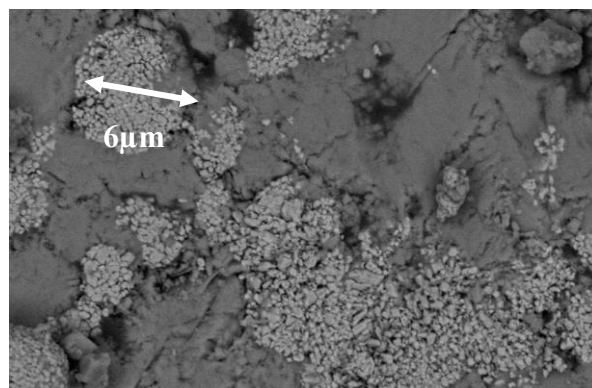


Figure 1: SEM image of NMC 622 particle embedded in LPSCI matrix, densified at 255 MPa

To optimise the contact between both materials and improve the electrochemical performance of solid state batteries, we propose here to investigate the impact of ball milling process [3] on the particle size and electrode homogeneity. We will then evaluate the electrochemical performance of the solid state batteries as a function of the electrode microstructure (SEM images), particle size and BET measurements.

Reference

- [1] P. Perrenot, P. Bayle-Guillemaud, et C. Villevieille, « Composite Electrode ($\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$) Engineering for Thiophosphate Solid-State Batteries: Morphological Evolution and Electrochemical Properties », *ACS Energy Lett.*, vol. 8, n° 11, p. 4957-4965, nov. 2023, doi: 10.1021/acsenerylett.3c01975.
- [2] P. Perrenot, P. Bayle-Guillemaud, P.-H. Jouneau, A. Boulineau, et C. Villevieille, « *Operando* Focused Ion Beam–Scanning Electron Microscope (FIB-SEM) Revealing Microstructural and Morphological Evolution in a Solid-State Battery », *ACS Energy Lett.*, vol. 9, n° 8, p. 3835-3840, août 2024, doi: 10.1021/acsenerylett.4c01750.
- [3] C. Doerrer *et al.*, « High Energy Density Single-Crystal NMC/ $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ Cathodes for All-Solid-State Lithium-Metal Batteries », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 13, n° 31, p. 37809-37815, août 2021, doi: 10.1021/acсами.1c07952.

Electrode engineering for polymer batteries

Benjamin Mercier-Guyon^a, Joanna Mongelluzzo^b, Marta Mirolo^c and Claire Villevieille^a

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

b- The Swatch Group Research and Development Ltd, Division Asulab, Marin, Switzerland

c- Experimental Division, European Synchrotron, Radiation Facility, Grenoble, France

Benjamin.mercier-guyon@grenoble-inp.fr

All-solid-state batteries (ASSBs) have emerged as a promising technology, providing benefits in terms of energy density, longevity, and safety. However, while the properties of new solid electrolyte materials have been extensively studied, there is limited research on the electrode engineering required for solid-state batteries, in particular for polymer batteries^{1,2}. Electrode engineering focuses on optimizing both ionic and electronic conductivities, by ensuring proper interfacial contact between the electroactive materials and the solid electrolyte and carbon additives.

To process lithium-ion cells using a polymer electrolyte, self-supported electrodes have been developed using two different protocols, a self-standing film and a sprayed route. The former electrodes are designed to enable shaping through a calendaring process, which ensures a uniform and controlled structure, whereas the second are processed through a spray method. These two approaches, combining thermal and physical treatment guarantees an optimal contact between the electroactive materials and the electrolyte leading to a low resistive interface. Such an interface is crucial for improving the overall electrochemical performance and cycling efficiency of the battery, enhancing ionic conductivity, and ensuring better charge and discharge cycles through electronic percolation network. Through this presentation we will demonstrate that it is possible to achieve excellent electrochemical performance of batteries assembled with LiFePO_4 and a polymer-based electrolyte, all cycled at 25°C and 40°C. Furthermore, we will investigate this system by means of advanced characterization techniques such as X-ray tomography and operando wide-angle X-ray scattering (WAXS) (ID31 beamline at ESRF) as can be seen in Figure 1. With the former technique, we successfully performed *operando* X-ray diffraction in the vertical-profile of the electrode showing the electronic limitation of the composite electrode which may lead to an increase in cell polarization.

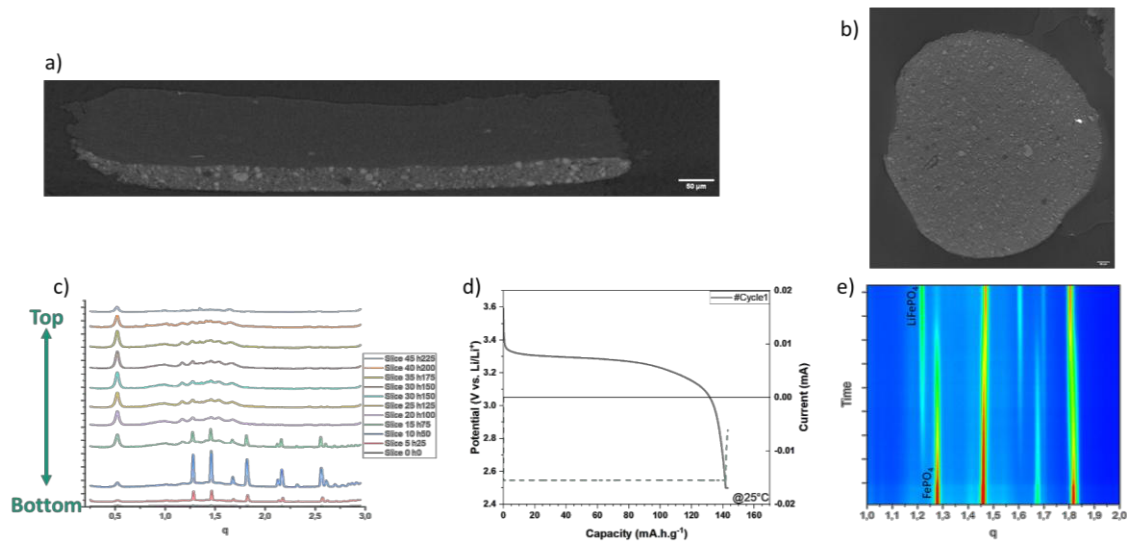


Figure 1: Advanced characterization of solid-state batteries. a,b) X-ray tomography of electrode/electrolyte stack along vertical and planar axes. c,d,e) Operando WAXS measurement (ID31, ESRF) on solid polymer electrolyte, showing vertical scan diffractograms in order to localize electrode area, electrochemistry curves resulting from cycling at C/20, as well as corresponding heat map of the middle of electrode revealing FP-LFP transition via classic biphasic mechanism

1. Chen, C. *et al.* (2022). Simple way of making free-standing cathode electrodes for flexible lithium-ion batteries. *RSC advances*, 12, 15
2. Zheng, J *et al.* (2023). Strategies and Challenge of Thick Electrodes for Energy Storage: A Review. *Batteries*, 9, 151

Exploration du système Na-Mn-O : vers de nouveaux matériaux d'électrode positives ?

T. Soudant^{1,4}, G. Rousse^{2,3,4}, J-M. Tarascon^{2,3,4} and V. Pralong^{1,4*}

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

² Chimie du solide et de l'Energie, UMR 8260, Collège de France, 75231 Paris Cedex, France

³ Sorbonne Université, 4 Place Jussieu, 75005 Paris, France

⁴ Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), FR CNRS 3459, Amiens 80039, France

*valerie.pralong@cnrs.fr

Aujourd'hui la société est de plus en plus dépendante de l'électricité. De plus, avec le dérèglement climatique, les gouvernements à travers le monde favorisent le développement de mobilités vertes (véhicules électriques, hybrides) ainsi que la production d'électricité à partir de sources renouvelables (hydraulique, éolien, solaire, ...). Pour pallier au caractère intermittent de ces dernières et assurer un approvisionnement électrique constant et continu, le recours au stockage électrochimique est nécessaire. Ce marché est très largement dominé par la technologie lithium-ion (Li-ion). L'absence de réelles alternatives entraîne des tensions sur les matières premières (lithium, cobalt ou même graphite). Face aux défis liés aux ressources, les batteries sodium-ion (Na-ion) qui nécessitent un élément beaucoup plus abondant que le lithium, représentent une alternative prometteuse.

Parmi les matériaux d'électrodes positives, les oxydes de métaux de transition de formule générale Na_xMO_2 avec M un métal de transition sont très étudiés en raison de leur structure lamellaire permettant l'intercalation/désintercalation du sodium. Les oxydes de manganèse suscitent un grand intérêt en raison de l'abondance du manganèse, de sa faible toxicité et de son coût réduit. Le système Na-Mn-O recense de nombreuses phases dont l'étude en électrochimie concerne les phases Na_xMnO_2 ¹⁻⁷ et $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ ⁸⁻¹⁰. La structure du composé $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ résolue par Hoppe et al.¹¹ en 1977 peut être décrite comme une structure lamellaire constituée de couches de pyramides à base carrée MnO_5 reliées par les arrêtes des bases carrées et par les sommets des pyramides. L'arrangement de ces polyèdres conduit à un réseau Kagome dans le plan (a,b) (**Figure 1**).

Ainsi, les travaux présentés ici s'intéressent à la synthèse de $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ par voie solide ainsi que différentes caractérisations (diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage, comportement électrochimique en batterie sodium, caractérisation post-mortem, ...).

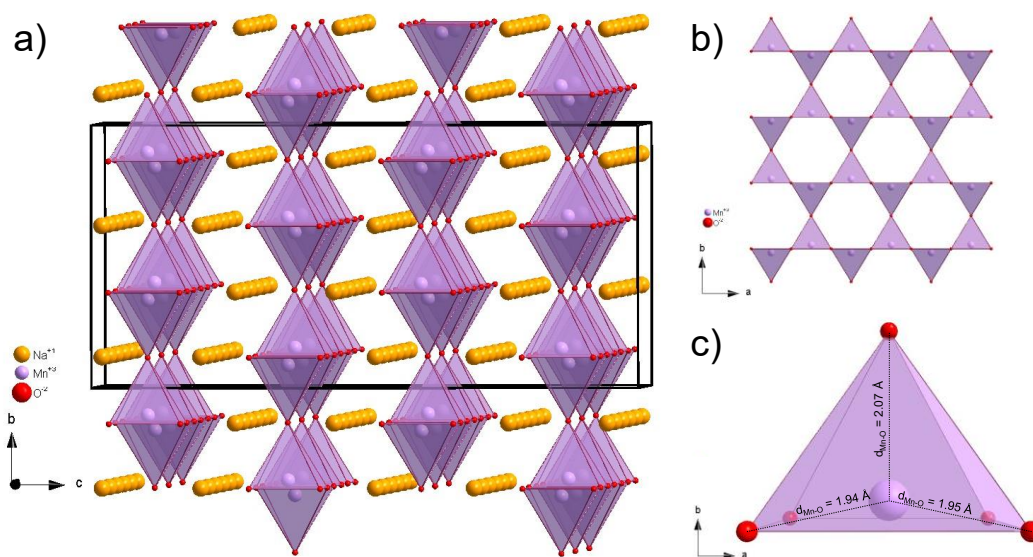


Figure 1 : a) maille élémentaire de la structure $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ selon l'axe a , b) vue selon le plan (a,b) montrant l'arrangement des polyèdres $[\text{MnO}_5]$ en réseau Kagome et c) polyèdre $[\text{MnO}_5]$ et les distances Mn-O associées.

Références

1. Parant, J.-P., Olazcuaga, R., Devalette, M., Fouassier, C. & Hagenmuller, P. Sur quelques nouvelles phases de formule Na_xMnO_2 ($x \leq 1$). *Journal of Solid State Chemistry* **3**, 1–11 (1971).
2. Doeff, M. M., Peng, M. Y., Ma, Y. & De Jonghe, L. C. Orthorhombic Na_xMnO_2 as a Cathode Material for Secondary Sodium and Lithium Polymer Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **141**, L145–L147 (1994).
3. Caballero, A. *et al.* Synthesis and characterization of high-temperature hexagonal P2- $\text{Na}_{0.6}\text{MnO}_2$ and its electrochemical behaviour as cathode in sodium cells. *J. Mater. Chem.* **12**, 1142–1147 (2002).
4. Li, J.-Y. *et al.* P2-type $\text{Na}_{0.53}\text{MnO}_2$ nanorods with superior rate capabilities as advanced cathode material for sodium ion batteries. *Chemical Engineering Journal* **316**, 499–505 (2017).
5. Ju, X. *et al.* A facile method to hunt for durable high-rate capability $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$. *Journal of Power Sources* **395**, 395–402 (2018).
6. Zhou, X. Research progress of tunnel-structural $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ cathode for sodium-ion batteries: A mini review. *Electrochemistry Communications* (2021).
7. Jung, H., Kim, J. & Kim, S. Phonon study of Jahn–Teller distortion and phase stability in NaMnO_2 for sodium-ion batteries. *Journal of Applied Physics* **132**, 055101 (2022).
8. Chang, F. M. & Jansen, M. Darstellung und Kristallstruktur von $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$. *Zeitschrift anorg allge chemie* **531**, 177–182 (1985).
9. Adamczyk, E. & Pralong, V. $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$: A Suitable Electrode Material for Na-Ion Batteries? *Chem. Mater.* **29**, 4645–4648 (2017).
10. Mortemard De Boisse, B. *et al.* Highly Reversible Oxygen-Redox Chemistry at 4.1 V in $\text{Na}_{4/7-x}[\square_{1/7}\text{Mn}_{6/7}]\text{O}_2$ ($\square$: Mn Vacancy). *Advanced Energy Materials* **8**, 1800409 (2018).
11. Brachtel, G. & Hoppe, R. Die Koordinationszahl 5 bei Mn(III): $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$. *Naturwissenschaften* **64**, 272 (1977).

High-power aqueous sodium-ion batteries

Jade_Laurier^{a,b,c,d}, Matthieu Duttine^a, Patrik Johansson^{c,d}, Emmanuel Baudrin^{b,d}
and Jacob Olchowka^{a,d}

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

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

^c Department of Physics Chalmers University of Technology 41296 Goteborg, Sweden

^d ALISTORE-ERI European Research Institute, FR CNRS 3104, F-80039 Amiens Cedex 1, France.

jade.laurier@u-picardie.fr

Aqueous electrochemical energy storage systems represent a safe and sustainable alternative to the classical Li-ion and Na-ion batteries which use organic electrolytes, in particular for stationary applications. The aqueous electrolyte possesses the advantages of being safe, non-toxic, cheap and have higher ionic conductivity than organic electrolyte, ideal to reach elevated power densities. However, besides for the materials to be stable water, the narrow electrochemical stability window of aqueous electrolytes leads to low energy density systems and limits the choice of electrode materials because they need to be redox active in this narrow electrochemical window (Figure 1) [1]. Fe-containing Prussian Blue Analogues (Fe-PBAs) meet these requirements as they are stable in water and possess a good specific capacity with a potential that can be tailored according to the composition [2]. However, the precise control of their synthesis and the characterization of their structure is very complex (Figure 2). This material has been known for a long time, but understanding its structure and its various defects is still complex and also depends on the type of synthesis used [3]. In this talk different parameters of the synthesis of Fe-PBAs will be presented and, combining different techniques (ICP, XDR, Mossbauer, Raman spectroscopy, etc.), we will try to correlate structural defects, synthesis condition to their electrochemical behavior.

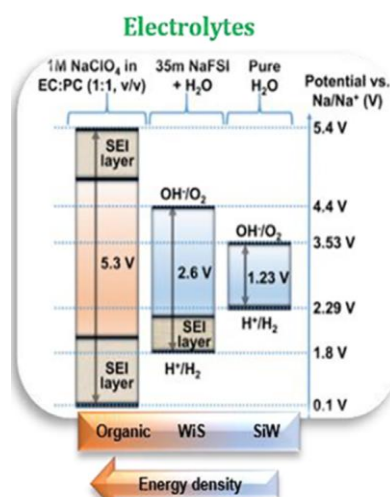


Figure 1: Electrochemical stability windows (ESWs) of organic, water-in-salt and aqueous electrolytes [4]

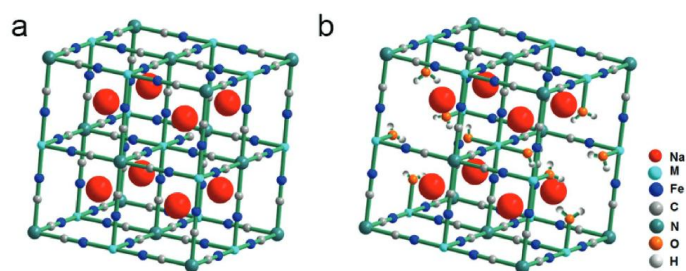


Figure 2: The schematic crystal structures of PBA frameworks: a) Perfect structure b) Real structure [2]

References

- [1] M. Karlsmo, R. Bouchal, et P. Johansson, « High-Performant All-Organic Aqueous Sodium-Ion Batteries Enabled by PTCDA Electrodes and a Hybrid Na/Mg Electrolyte », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 60, n° 46, p. 24709- 24715, nov. 2021, doi: 10.1002/anie.202111620.
- [2] J. Qian *et al.*, « Prussian Blue Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries and Other Ion Batteries », *Adv. Energy Mater.*, vol. 8, n° 17, p. 1702619, 2018, doi: 10.1002/aenm.201702619.
- [3] P. S. Camacho *et al.*, « Impact of Synthesis Conditions in Na-Rich Prussian Blue Analogues », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 13, n° 36, p. 42682- 42692, sept. 2021, doi: 10.1021/acsami.1c09378.
- [4] D. Pahari et S. Puravankara, « Greener, Safer, and Sustainable Batteries: An Insight into Aqueous Electrolytes for Sodium-Ion Batteries », *ACS Sustain. Chem. Eng.*, p. acssuschemeng.0c02145, juill. 2020, doi: 10.1021/acssuschemeng.0c02145.

Influence de la réactivité de surface du Silicium sur les performances des batteries à électrolyte solide de type sulfure

M. Mnemoui¹, S. Liatard¹, C. Haon¹, P. Chenevier²

¹Univ. Grenoble Alpes, CEA, LITEN, DEHT, 38000Grenoble, France

²Univ. Grenoble Alpes, CEA, IRIG, SYMMES, 38000 Grenoble, France

malika.mnemoui@cea.fr

Les batteries tout solide utilisant des électrolytes à base de sulfures sont parmi les plus étudiées actuellement en vue d'une amélioration de la densité d'énergie, de la sécurité et de la charge rapide. Si initialement le lithium métal était le choix privilégié pour l'anode, les difficultés rencontrées lors de sa mise en œuvre et les performances obtenues laissent penser que des alternatives doivent être recherchées. Le silicium apporte un compromis intéressant en termes de densité d'énergie et de durée de vie. Cependant, des améliorations sont encore nécessaires. Nous avons pu mettre en évidence l'intérêt de l'utilisation de nanomatériaux silicium en combinaison avec l'argyrodite $\text{L}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ [1,2]. Cependant, des questions scientifiques restent ouvertes. Notamment, la réactivité entre l'argyrodite et le silicium qui dépend de la chimie de surface du silicium. Pour répondre à ces questions nous proposons des analyses XPS pour caractériser les interfaces entre l'électrolyte et différentes chimies de surface du silicium lors de la vie de la batterie.

Des premières analyses réalisées dans une étude antérieure [3] avaient montré une réactivité chimique spontanée entre de la poudre de silicium micronique et du LPSCI conduisant à une dégradation des performances électrochimiques. Les analyses XPS avaient permis l'observation de la réduction du silicium de la couche de SiO_2 à la surface du silicium.

Dans ces travaux nous utilisons des nanoparticules de silicium avec et sans un revêtement de carbone et nous étudions l'influence de ce revêtement sur les performances électrochimiques en cellule tout solide en s'appuyant sur des analyses XPS.

Références

[1] Grandjean et al., Journal of Power Sources 580 (2023) 233386

[2] Grandjean et al. Journal of Power Sources 585 (2023) 233646

[3] Grandjean M. (2023) Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes

Influence of the chemical and macromolecular structure of polyacrylate binders on the cyclability of silicon-rich negative electrodes for Li-ion batteries

A. Kneubl^{1,2}, J.M. Suau², T. Devic¹, N. Dupré¹, and B. Lestriez¹

1. Nantes Université, CNRS, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel – IMN. Nantes F-44000, France

2. ARKEMA, 35 Rue Ampère, 69730 Genay, France

Aline.Kneubl@cnrs-imn.fr

Silicon-based electrodes represent a promising advancement in lithium-ion battery technology. These electrodes incorporate silicon as an active material, which offers high theoretical capacity for lithium storage compared to traditional negative graphite electrodes. However, silicon-based electrodes face challenges such as significant volume expansion during lithiation, leading to mechanical degradation and reduced cycle life. Researchers are actively exploring strategies to mitigate these issues, including alloying with other materials, using advanced electrode architectures.^[1,2]

A critical component in the performance of silicon-based electrodes is the binder, a polymeric material that serves as a glue or adhesive, binding together the active electrode material (such as silicon, graphite, or other materials) and the conductive additives (e. g., carbon black) to form a cohesive electrode structure. Moreover, the binder regulates the rheological properties of the electrode slurry, which is essential for achieving uniform electrode coating during manufacturing. The slurry's viscosity and flow behavior, controlled by the binder, influence the mechanical strength and electrochemical performance of the electrodes.^[3-5]

Among various binder candidates, polycarboxylic acid-based polymers, particularly polyacrylic acid (PAA) and its derivatives, has attracted attention due to its exceptional efficacy for silicon-based electrodes. These binders are water-soluble, eliminating the need for toxic organic solvents, making them an environmentally friendly choice. PAA-based binders not only enhance the mechanical cohesion of the electrode but also lead to strong interactions with silicon particles, helping to accommodate the significant volume changes of silicon during cycling. By optimizing both the rheological and adhesive properties, PAA-based binders enable the production of high-performance silicon-graphite composite electrodes.^[6]

This study investigates the influence of the chemical and macromolecular structure of polyacrylate binders on slurry rheology, electrochemical and mechanical performance of silicon-graphite composite electrodes. By investigating copolymer binders functionalized with specific chemical groups (ester, sulfonate), we assessed their impact on slurry behavior, electrode mechanical properties, and interactions with silicon, graphite, and the

current collector. Advanced analyses, including SEM-EDX imaging and galvanostatic cycling, provided critical insights into the role of binder chemistry in enhancing electrode stability and cycling performance.

The results highlight how variations in co-monomer composition (Figure 1) and the neutralization of the acid groups by different metals (Li, Na, Ca, Mg) significantly affect the distribution of silicon and graphite particles within the electrode matrix, leading to notable differences in mechanical integrity and electrochemical performance. These results emphasize the importance of tailored binder formulations to optimize the integration of silicon-graphite composite electrodes for high-performance battery applications.

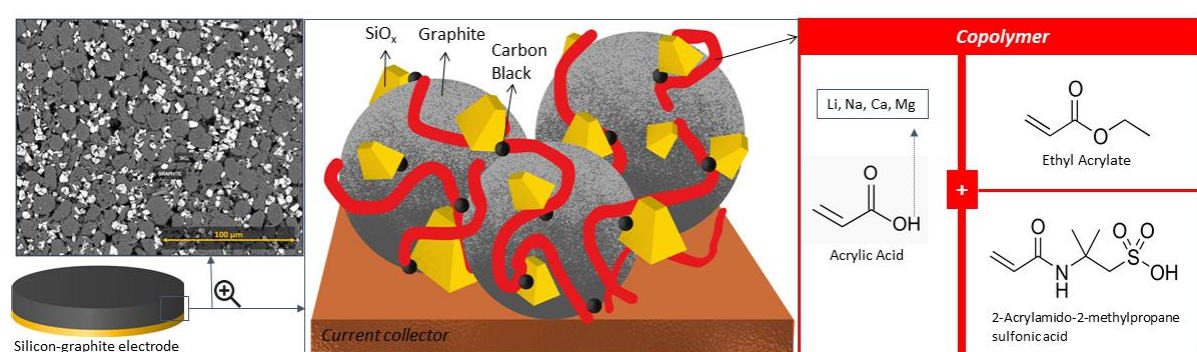


Figure 1. Silicon-graphite electrode composition

References

1. J. Wang, L. Liao, H.R. Lee, F. Shi, W. Huang et al., Surface-engineered mesoporous silicon microparticles as high-Coulombic-efficiency anodes for lithium-ion batteries, *Nano Energy*, 61, 404–410 (2019).
2. J. Zhong, T. Wang, L. Wang, L. Peng, S. Fu et al., A silicon monoxide lithium-ion battery anode with ultrahigh areal capacity, *Nano-Micro Lett.* 14, 50 (2022).
3. Y. Wang, D. Dang, D. Li, J. Hu, Y. Cheng, Influence of polymeric binders on mechanical properties and microstructure evolution of silicon composite electrodes during electrochemical cycling, *Journal of Power Sources*, 425, 170–178 (2019).
4. Z. Karkar, D. Guyomard, L. Roué, B. Lestriez, A comparative study of PAA and CMC binders for Si-based electrodes, *Electrochimica Acta*, 258, 453-466 (2017).
5. S. Sung, D. Kim, S. Kim, M. Jeong, J. Nam et al., Effect of neutralization of poly(acrylic acid) binder on the dispersion heterogeneity of Li-ion battery electrodes., *Journal of Materials Science*, 54, 13208 – 13220 (2019).
6. C. Nguyen, T. Yoon, Daniel M. Seo, P. Guduru and B. Lucht, Systematic Investigation of Binders for Silicon Anodes: Interactions of Binder with Silicon Particles and Electrolytes and Effects of Binders on Solid Electrolyte Interphase Formation, *ACS applied materials & interfaces*, 8, 19, 12211-20 (2016).

Investigation of a modified P2D-Newman's model for predicting lithiation heterogeneities

P. Hugon¹, C. Renais¹, C. Villevielle¹, M. Farkhondeh², Y. Bultel¹

¹Uni. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000 Grenoble, France

²VERKOR, 38000 Grenoble, France

pierre.hugon@grenoble-inp.fr

Lithium-ion batteries are currently the most widely adopted technology for energy storage applications. The electrochemical performance of a cell relies solely on the intrinsic material properties and the electrode microstructure. If the material properties cannot be tuned, the one related to the electrode microstructure can be modified influencing then the transport properties within the electrode. Understanding the relationship between the electrode engineering, microstructure, and transport properties is crucial for developing better batteries especially for fast charging application.

The Doyle-Fuller-Newman pseudo-2D (P2D) model is widely used in the field of Li-ion batteries. This physico-chemical model is based on fundamental equations describing migration and diffusion processes in electrolyte as well as charge-transfer reaction and ion intercalation. Moreover, modified P2D models have been developed to improve simulation accuracy while maintaining simplicity to save calculation time for charge and discharge at small and large regimes compared to a 3D model.

Prediction of local lithium concentration across the electrode thickness as a function of electrode material properties is crucial to improve cycling performance. Heterogeneous electrolyte potential and lithium distribution inside Li-ion batteries highly effect their performance and durability. In thick electrode, due to lithium diffusion across the depth of the electrode, gradient concentration increases at high C-rate. Quantifying and investigating lithiation heterogeneities, depending on the electrode parameters, allow a better understanding of the different aging mechanisms.

The modified P2D model presented in this work was developed to simulate the lithiation process inside a porous graphite electrode and the lithium heterogeneity along the geometry of a half-cell (graphite vs. Li metal).

Figure 1 shows the simulation results including electrode potential at different C-rates and the Normalized Absolute Average Deviation (NAAD) of lithium concentration as a function of the state of charge.

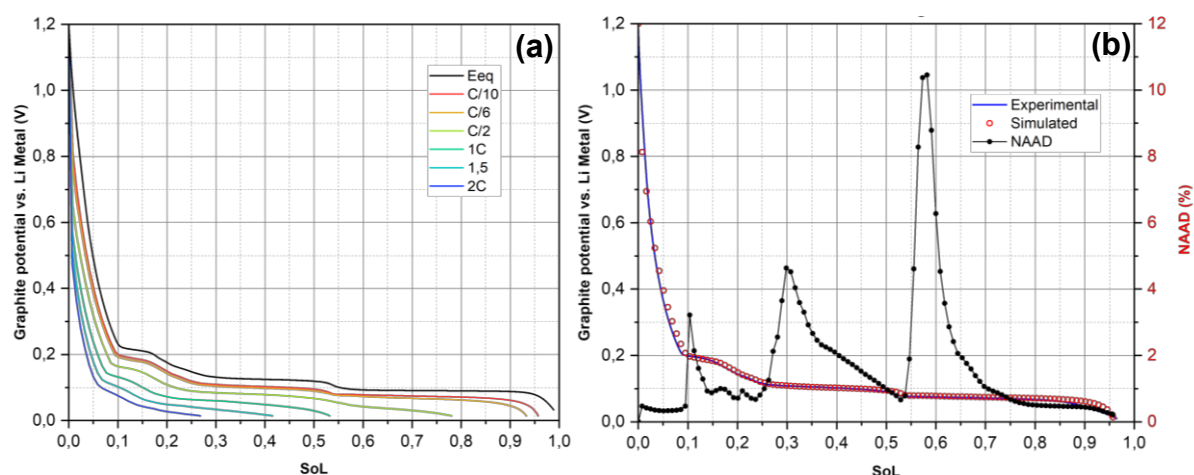


Figure 1: (a) graphite porous electrode lithiation simulations at different C-rate (ϵ : $75\mu\text{m}$; $\epsilon_{\text{porosity}}$: 0.5) and (b) model benchmarking and Normalized Absolute Average Deviation of lithium heterogeneity at C/10.

The overlapping between the model and experiment measurement performed at C/10 validate the model's accuracy. Even if neither curve fits perfectly, it means that the definition of the model's parameters and equations can be improved. The NAAD of lithium concentration shows that the concentration gradient is observed in the phase change potential plateau as expected.

Improving the model accuracy would allow to well define the physico-chemical parameters and phenomena, in turn, to study the impact of microstructure with a new 3D model based on the P2D parameters and equations.

Références

1. W. Hileman. Physics-based modeling and parameter estimation strategies for rechargeable lithium-metal battery cells. Uni. Colorado, 2020.
2. J. Piruzjam, G. Liu, and al. On the analytical solution of a single particle models and semi-analytical solution of P2D model for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*. Vol.492, 144259, 2024.
3. S. Tardif, N. Dufour, and al. Combining operando X-ray experiments and modelling to understand the heterogeneous lithiation of graphite electrodes. *Journal of Materials Chemistry*. Vol. 9, 4281, 2021.

Lanthanum niobium oxide thin films deposited by reactive sputtering for high power micro-batteries

Oumar Touré¹, Jérémy Barbé^{1,2}, Marie Paule Besland¹, Thierry Brousse^{1,2}

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

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

oumar.toure@cnrs-imn.fr

Considering the exponential growth of miniaturized electronic devices such as sensors for the internet of things (IOT), RFID tags or medical implants, it appears mandatory to develop new micro devices for electrical energy storage and delivery. Perovskite oxides have recently emerged as promising electrode materials for high-power Li-ions micro-batteries due to their unique functional properties making them very attractive for numerous applications [1].

Here, we demonstrate the sputtering of La_xNbO_3 (ABO_3) perovskite material with partial substitution of lanthanum in the A-site by vacancies, as an alternative negative electrode material to graphite and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anodes. The creation of vacancies channels in the perovskite film aims to allow lithium insertion and fast ionic diffusion in the material [2], [3], [4].

For this purpose, it is critical to have fine control over the composition, structural (crystalline quality, orientations...) and mechanical properties of the deposited layers. To achieve this, the perovskite thin films were deposited by reactive magnetron co-sputtering of lanthanum and niobium targets, allowing a fine control of the chemical composition and thus vacancies. The thin films crystallize after an *ex-situ* post-annealing in air at high temperature ($T \geq 1000^\circ\text{C}$). In this work, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) results are discussed for a series of thin films with various La/Nb ratios. Then, the electrochemical behavior of perovskite oxide thin films was studied through cyclic voltammetry and galvanostatic cycling measurements in lithium containing electrolyte. A high capacity of 190 mAh/g is achieved at a low scan rate of 0.1 mV/s. At a faster scan rate of 2 mV/s, a capacity of 150 mAh/g was retained, indicating excellent rate performance suitable for high-power applications.

Références

[1] G. R. Monama, et al., « Progress on perovskite materials for energy application », *Results Chem.*, vol. 4, p. 100321, janv. 2022.

[2] A. Khan et al., « Lithium storage behaviour of AgNbO_3 perovskite: Understanding electrochemical activation and charge storage mechanisms », *Energy Storage Mater.*, p. 103431, avr. 2024.

[3] E. Le Calvez et al., « Investigating the Perovskite $\text{Ag}_{1-3x}\text{La}_x\text{NbO}_3$ as a High-Rate Negative Electrode for Li-Ion Batteries », *Front. Chem.*, vol. 10, avr. 2022.

[4] K. Chen et al., « Active La–Nb–O compounds for fast lithium-ion energy storage », *Tungsten*, vol. 1, no 4, p. 287– 296, déc. 2019.

Le sodium comme catalyseur de l'intercalation dans le graphite ?

S. Cahen, D. Beaugrand, J. Barbe, J. Zinni, L. Speyer, P. Lagrange et C. Hérold

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

sebastien.cahen@univ-lorraine.fr

Depuis plus d'un siècle, l'étude des composés d'intercalation du graphite (CIG) a concentré les travaux d'une large communauté scientifique s'intéressant aussi bien à l'insertion d'accepteurs électroniques comme les oxydes, acides, halogénures... qu'à celle de donneurs d'électrons, principalement les métaux alcalins, alcalino-terreux et certains lanthanoïdes. Si aujourd'hui, ces systèmes trouvent un écho dans notre quotidien grâce aux applications comme l'horloge atomique à jet de césium ou la batterie Li-ion, les phénomènes d'intercalation dans le carbone en général, et dans le graphite en particulier, continuent d'être au cœur de nombreux travaux de recherche fondamentaux comme applicatifs.

L'intercalation de métaux dans le graphite est une réaction à la fois topotactique et redox qui reste limitée à un nombre restreint d'éléments lorsque la réaction est conduite par action directe de la vapeur de métal sur le graphite. Des méthodes alternatives solide-liquide développées au sein de notre équipe (alliage fondu à base de lithium ou de potassium, milieu sels fondus) ont permis de préparer des composés binaires aussi bien que des composés ternaires voire quaternaires **(1-3)**. Les CIG obtenus sont des composés insérés à cœur de grande qualité, utiles pour réaliser des études cristallographiques ainsi que pour l'analyse de leurs propriétés physiques (magnétisme ou supraconductivité notamment). Néanmoins, certains CIG binaires restent inaccessibles à l'aide des méthodes de synthèse connues actuellement.

Récemment, des travaux publiés par Iyo *et al.* font mention de l'utilisation du sodium comme catalyseur pour réaliser des réactions d'intercalation dans le graphite **(4)**. Ces travaux, extrêmement novateurs, restent encore à l'état d'étude préliminaire qu'il est nécessaire de compléter et d'approfondir.

La synthèse, réalisée en boîte à gants sous atmosphère d'argon, consiste à réaliser un mélange de graphite, de sodium, et du tiers-élément métallique à intercaler dans un mortier en agate. Après mélange intime, l'ensemble est pastillé et chauffé en boîte à gants à l'aide d'un dispositif spécifique (Figure 1).

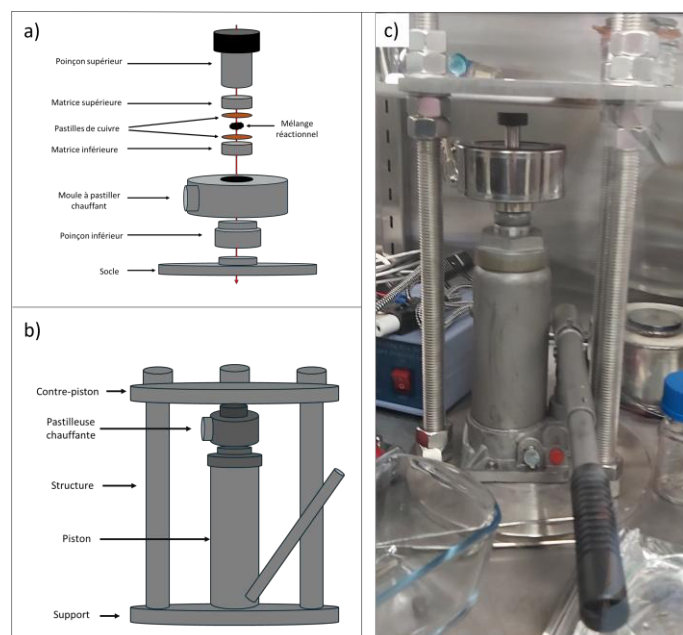


Figure 1 : Dispositif de synthèse de CIG par catalyse au sodium
a) moule à pastiller chauffant b) schéma du système de presse c) photo du système complet

Après 1 à 2 heures de pastillage à une température comprise entre 150 et 250 °C, la pastille obtenue est récupérée et l'échantillon peut être directement analysé par diffraction des rayons X, ou bien faire l'objet d'un traitement de recuit afin d'homogénéiser le CIG finalement préparé. Les résultats obtenus sont extrêmement encourageants puisqu'ils démontrent la possible obtention d'un composé LiC_6 en seulement quelques heures, ainsi que l'intercalation efficace de certains lanthanoïdes comme l'ytterbium par exemple conduisant à une proportion non négligeable de phase supraconductrice. L'optimisation des conditions de synthèse pour les différents systèmes graphite-sodium-métal reste un vaste travail à mener afin d'obtenir des composés jamais préparés jusqu'à présent.

Références

1. S. Pruvost *et al.*, On the great difficulty of intercalating lithium with a second element into graphite, *Carbon* 41, 1281–1289 (2003)
2. S. Cahen *et al.*, Comparative study of ternary graphite potassium-metal ($\text{M}=\text{Tl}$, Hg, Au) intercalation compounds, *Carbon*, 93, 1079 (2015)
3. M. Fauchard *et al.*, An efficient medium to intercalate metals into graphite: LiCl-KCl molten salts, *Carbon*, 144, 171-176 (2019)
4. A. Iyo *et al.*, Dramatically accelerated formation of graphite intercalation compounds catalyzed by sodium, *Advanced Materials*, 2209964 (2023)

Local structure disorder and its influence on the ionic conductivity of $\text{Li}_{6-x}\text{PS}_{5-x}\text{Cl}_{1+x}$ phases used as solid electrolytes

Y. Biecher^a, D. Carlier^b, J. Trebosc^c, R. Bayzou^d, A. Rankin^c, O. Lafon^d, B. Pecquenard^b, F. Le Cras^a

^aUniversity of Grenoble Alpes, CEA, LITEN, DEHT, Grenoble, 38000, France

^bCNRS, Bordeaux INP, ICMCB UMR 5026, University Bordeaux, Pessac, F-33600, France

^cUniv. Lille, CNRS, INRAE, Centrale Lille, Univ. Artois, FR 2638 – IMEC – Fédération Chevreul, Lille, F-59000, France

^dUniv. Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Artois, UMR 8181 – UCCS – Unité de Catalyse et Chimie du Solide, Lille, F-59000, France

yohanbiecher@cea.fr

All-solid-state batteries (ASSB) are able to provide higher energy densities and are safer than Li-ion batteries. In fact, Li as anode can be envisaged for ASSB and the absence of a liquid electrolyte limits the risk of battery fires. ASSB are therefore a promising technology for the post Li-ion. ASSB are composed of a solid electrolyte instead of the liquid one and among the interesting solid electrolytes, argyrodite, $\text{Li}_{6-x}\text{PS}_{5-x}\text{Cl}_{1+x}$, (LPSCI) appears as an excellent candidate. LPSCI reaches high ionic conductivities (10^{-2} – 10^{-3} S.cm⁻¹ at room temperature) close to the values reached by liquid electrolytes and the Li metal/argyrodite interface seems to be more stable thanks to presence of halogen ions [1]. LPSCI crystallizes in a face-centered cubic structure. In the ordered structure, LPSCI is composed of $[\text{PS}_4]^{3-}$ tetrahedra with S^{2-} occupying the 4d sites and Cl^- anions occupying the 4a sites. In the real structure, both 4a and 4c crystallographic sites are shared by S^{2-} and Cl^- anions because of their close ionic radius (184 pm for S^{2-} and 181 pm for Cl^-) (Figure 1a). A disorder in the local structure is therefore defined as the amount of S^{2-} and Cl^- in, respectively, the 4a and 4d sites. Note also, that the 4d site is the second neighbor of ^{31}P nucleus (first neighbors are the S^{2-} anions in 16e sites), therefore, five different environments can be identified for the ^{31}P nucleus (Figure 1b) according to the occupation of the 4d site. The literature reports that the ionic conductivity is strongly dependent on the $\text{S}^{2-}/\text{Cl}^-$ disorder and on the synthesis route used to prepare LPSCI ([2], [3]).

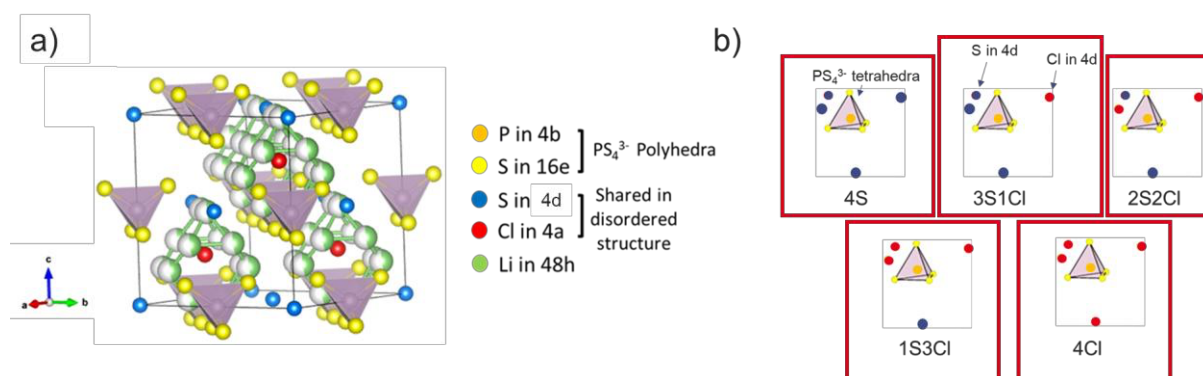


Figure 1: a) Structure of LPSCI structure with the PS_4^{3-} tetrahedra in grey b) Representation of the first (S^{2-} in 16e site) and second ($\text{Cl}^-/\text{S}^{2-}$ in 4d site) coordination shell of the ^{31}P nucleus

In this study, we synthesized by a solid-state route using a sealed-vacuum quartz ampoule different compositions of LPSCl, $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ and 0.5 . Pure crystalline phases are synthesized for $0 < x < 0.5$ with interesting ionic conductivities around 4 mS.cm^{-1} at room temperature and under a pressure of 50 MPa. To have a better understanding of the influence of the LPSCl local structure on the ionic conductivity, we studied them by ^6Li , ^7Li , ^{31}P and ^{35}Cl MAS NMR on an 18.8 T spectrometer. Especially, ^{31}P MAS NMR shows four signals and their intensities depend on the amount of Cl in the sample and so on the local disorder around the $[\text{PS}_4]^{3-}$ tetrahedra. In fact, these signals are attributed to four different local environments, 4S, 3S/1Cl, 2S/2Cl or 1S/3Cl, as represented on Figure 1b ([4], [5]). A fitting of the different signals allows to give an insight of the local structures of the different LPSCl composition and to correlate the disorder to the ionic conductivity. The influence of the synthesis route for $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ was also studied by using two of them: a sealed ampoule under static vacuum and a quartz tube under argon flux. The importance to optimise the mixing step of the precursors before the thermal treatment will also be discussed.

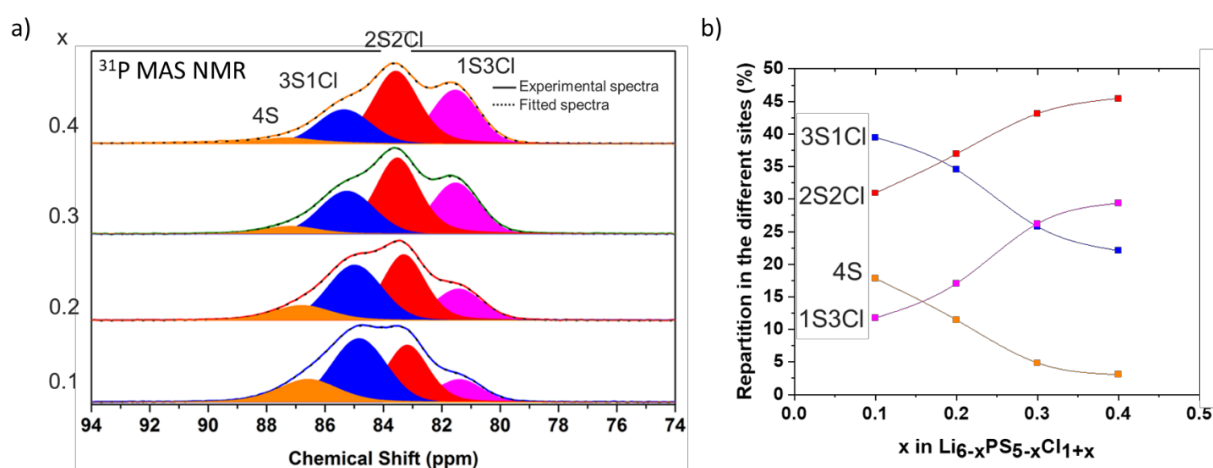


Figure 2 : a) Fitted ^{31}P NMR spectra for four compositions of $\text{Li}_{6-x}\text{PS}_{5-x}\text{Cl}_{1+x}$ using 4 signals corresponding to the local environments 4S, 3S1Cl, 2S2Cl and 1S3Cl. b) Evolution of the presence of the different environments as function of x.

Références

1. X. Bai, Y. Duan, W. Zhuang, R. Yang, and J. Wang, Research progress in Li-argyrodite-based solid-state electrolytes, *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, p. 25663- 25686, (2020)
2. X. Randrema, C. Barcha, M. Chakir, V. Viallet and M. Morcrette, A detailed characterisation study of $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ ionic conductors from several synthetic routes, *Solid State Sci.*, vol. 118, p. 106681 (2021).
3. B. J. Morgan, Mechanistic Origin of Superionic Lithium Diffusion in Anion-Disordered $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ Argyrodites, *Chem. Mater.*, vol. 33, p. 2004- 2018 (2021)
4. P. Adeli et al., Boosting Solid-State Diffusivity and Conductivity in Lithium Superionic Argyrodites by Halide Substitution, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 58, p. 8681- 8686 (2019)
5. X. Feng et al., Enhanced ion conduction by enforcing structural disorder in Li-deficient argyrodites $\text{Li}_{6-x}\text{PS}_5\text{-xCl}_{1+x}$, *Energy Storage Mater.*, vol. 30, p. 67- 73 (2020)

New inorganic-polymer composite materials for the positive electrode of asymmetric supercapacitors

Swagata Dutta^{a,d}, Jacob Olchowka^{a,b,c}, Cyril Brochon^d, Liliane Guerlou-Demourgues^{a,b,c}

^aUniversité Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, ICMCB UMR 5026, F-33600 Pessac, France

^bRS2E, Réseau Français sur le Stockage Electrochimique de l'Energie, FR CNRS #3459, F-80039

Amiens Cedex 1, France

^cALISTORE-ERI European Research Institute, FR CNRS #3104, Amiens, F-80039 Cedex 1, France

^dUniversité Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, LCPO, UMR5629, Allée Geoffroy Saint Hilaire, Bâtiment B8, F-33607 Pessac, France

Among the various crystallographic phases, birnessite MnO_2 phase qualifies as a promising positive electrode material in aqueous based asymmetric supercapacitors, owing to its high ionic conductivity, high specific capacitance as well as low cost and eco-friendly synthesis process^[1]. The only shortcoming it has, its low electronic conductivity, which in turns limits its practical application by degrading the specific capacitance at high rate^[1]. On the other hand, Mixed Ionic-electronic Conducting polymers (MIECs) have gained considerable research interest in the field of electrochemical devices, as it is a “all in one” material offering both high electronic and ionic conductivity needed for a good electrode performance^[2].

Hence, the idea of the present work is to incorporate MIECs with MnO_2 to enhance its overall electrochemical performance. For this purpose, commercially available PEDOT-PSS and a novel MIEC material, PEDOT-PSTFSI was selected in this work. The aqueous dispersion of PEDOT: PSTFSI polymer blend was obtained by facile chemical oxidative polymerization of EDOT monomer in aqueous polyanionic solution and MnO_2 was synthesized by coprecipitation as well as hydrothermal process. Later, to incorporate these MIECs with MnO_2 , a coating process was targeted by overnight stirring of MnO_2 dispersion with the aqueous dispersion of PEDOT-PSS ($\sigma \approx 500$ S/cm) and PEDOT-PSTFSI ($\sigma \approx 150$ S/cm). The physico-chemical characterisation of these polymer coated MnO_2 material was analysed by various techniques such as XRD, SEM, FTIR, etc and finally the electrochemical testing was

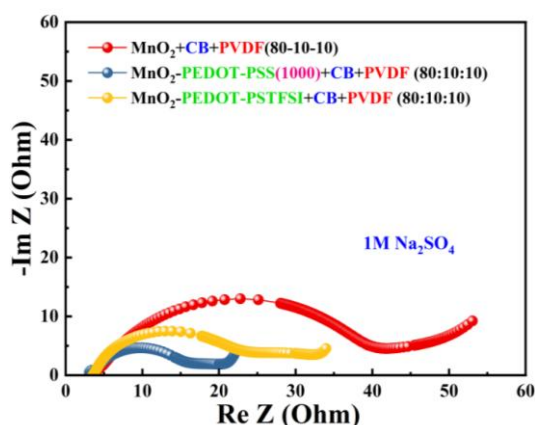


Fig.1: Electrochemical Impedance Spectroscopy of pristine MnO_2 and MIEC incorporated MnO_2

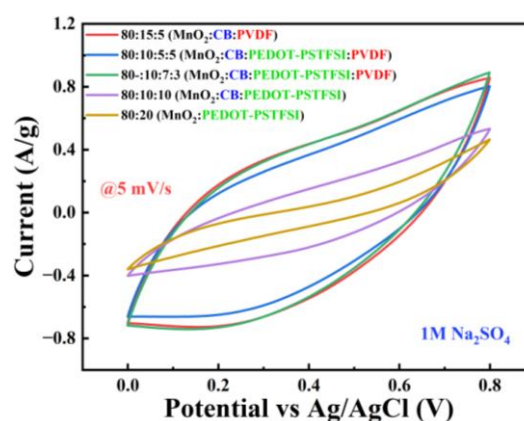


Fig.2: Cyclic Voltammetry curves of MnO_2 electrodes with different ratio of PEDOT-PSTFSI, CB and Binder

done by CV, GCD and EIS, etc. **Fig.1** demonstrates the electrochemical impedance of the polymer coated MnO_2 material in 1M Na_2SO_4 aqueous electrolyte. It clearly shows a significant decrement in the charge transfer resistance R_{ct} after incorporating the commercial PEDOT-PSS as well as the synthesized PEDOT-PSTFSI, which in turn improves the electrochemical performance of the working electrode.

Along with this work, another work has been done where the synthesized PEDOT-PSTFSI has also been used as partial replacement of the non-conducting binder and the conductive additive in the final working electrode of MnO_2 . In this case, working electrodes were prepared keeping the same amount of active material MnO_2 but varying the ratio of PEDOT-PSTFSI, Carbon black and PVDF to investigate how much amount of carbon black and the non-conducting binder PVDF can be replaced by the novel MIEC material PEDOT-PSTFSI. **Fig.2** clearly depicts that 80 (active material): 10 (CB): 7 (PEDOT-PSTFSI): 3 (PVDF) has the same electrochemical performance as the conventional composition 80 (active material): 15 (CB): 5 (PVDF). Hence, it can be clearly proved that PEDOT-PSTFSI has the ability to replace carbon black as well as the non-conducting binder to certain extent. In this present work, it has also been shown that if the amount of PEDOT-PSTFSI is increased beyond a certain value, there is an adverse effect of the polymer on the electrochemical performances.

Références

1. T. Tailliez, J. Olchowka, F. Weill, S. Buffière, M. Dourges, D. Flahaut, L. G. Demourgues, Asbolane- Manganese-cobalt geomimetic materials for supercapacitor electrode, Dalton Trans., 53, 315-332 (2024).
2. M. Barker, T. Nicolini, Yasmina Al Yaman, D. Thuau, O. Siscan, S. Ramachandran, E. Cloutet, C. Brochon, L. J. Richter, O. J. Dautel, G. Hadzioannou and N. Stingelin, Conjugated polymer blends for faster organic mixed conductors, Mater. Horiz., 10, 248–256, 2023.

O3-type layered oxides in the $\text{NaFe}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ system for sodium-ion battery applications.

E.Martins¹, M.Guignard¹, C.Delmas¹, D.Goonetilleke², V.Saibi², L.Albero Blanquer² and P.-E.Cabelguen².

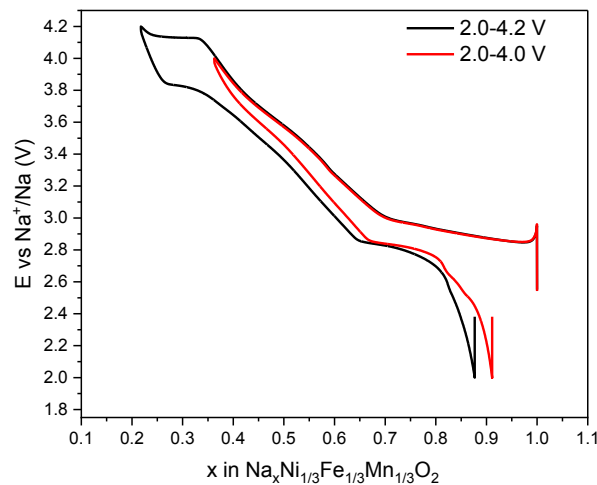
¹ CNRS, ICMCB UMR 5026, 87, av. Dr. Schweitzer, 33608 Pessac, France

² UMICORE, Watertorenstraat 33, 2250 Olen, Belgium

emilie.martins@icmcb-cnrs.fr

Layered oxides with the general formula Na_xMO_2 (where M is a transition metal such as Ni, Fe or Mn) are considered promising positive electrode materials for sodium-based batteries.

In this work, we focus specifically on the $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ phase, whose electrochemical performance is strongly influenced by key factors such as phase transitions and redox mechanisms. A detailed understanding of these aspects is essential to optimise the material and improve its electrochemical properties. Experiments were carried out in the potential ranges of 2.0-4.0 V and 2.0-4.2 V, using a C/20 rate for both charging and discharging. Discharge capacities achieved were 132 mAh/g when the battery is charge up to 4.0 V, and 159 mAh/g when the battery is charge up to 4.2 V, with results showing the presence of a characteristic plateau beyond 4.0 V during charging. The current literature presents conflicting interpretations of the observed structural transitions, with some studies reporting an O3-P3-P'3 sequence and others suggesting an O3-P3-O'3 pathway^{1,2}. Redox mechanisms are also uncertain, especially for the $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ and $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ redox couples^{1,3}. This work aims to identify the phase transitions that occur during cycling, particularly beyond 4.0 V. The study aims to elucidate the underlying mechanisms driving these transitions and provide a deeper understanding of the behaviour of the material at high potentials.



Galvanostatic cycling curves between 2.0-4.0 V (red curve) and 2.0-4.2 V (blue curve)

Structural investigations, including X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy, are performed *ex situ* during the charging process. In addition, *in situ* X-ray diffraction studies performed during battery charge and discharge cycles provide insight into the various structural transitions occurring in the material.

Références

1. Vitalii A. Shevchenko, Iana S. Glazkova, Daniil A. Novichkov, Irina Skvortsova, Alexey V. Sobolev, Artem M. Abakumov, Igor A. Presniakov, Oleg A. Drozhzhin and Evgeny V. Antipov, Competition between the Ni and Fe Redox in the O3-NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O₂ Cathode Material for Na-Ion Batteries, *Chemistry of Materials*, 35, 4015–4025 (2023)
2. Yingying Xie, Hong Wang, Guiliang Xu, Jiajun Wang, Huaping Sheng, Zonghai Chen, Yang Ren, Cheng-Jun Sun, Jianguo Wen, Jun Wang, Dean J. Miller, Jun Lu, Khalil Amine, and Zi-Feng Ma, In Operando XRD and TXM Study on the Metastable Structure Change of NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O₂ under Electrochemical Sodium-Ion Intercalation, *Advanced Energy Materials*, 6 (2016)
3. Lei Su, Baozhen Sun, Musheng Wu, Gang Liu, Bo Xu, and Chuying Ouyang, Structural and Na-ion diffusion behavior of O3/P3/P2-type NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O₂ cathode for Na-ion batteries from first-principles study, *Journal of Chemical Physics*, 160 (2024)

Optimisation of the molten-salts synthesis of monolithic NMC811

B. Borgne, D. Peralta, F. Le Cras, L. Croguennec and J-F. Colin

CEA, LITEN, University Grenoble Alpes, F-38054 Grenoble, France

Benjamin.Borgne@cea.fr

Today, most of Li-ion batteries use a liquid electrolyte (LE), it permits a good ionic conduction but it is often a flammable liquid.¹ A good option to avoid this issue is to use a solid electrolyte (SE). In this way, the LiMASSE (for Li-metal Solid State Batteries) project is working on the assembly of a NMC811/Li all-solid state battery (ASSB) with a solid sulfide electrolyte (SSE). NMC811 are known for their high specific capacity. Also the morphology of the CAM is a major factor in the performances of an ASSB. Polycrystalline and spherical agglomerates of NMC have become the standard shape in LE batteries. However, during a cycle of charge and of discharge, the NMC particles undergo volume variations, which lead to mechanical stress. The repetition of this stress during cycling will end up breaking some agglomerates. The cracks can be filled by a LE, maintaining a good capacity but with a SE, the contact will be cut and the capacity will be lost.² In fact, the best morphology for ASSB is the monolithic particles, which have better mechanical properties. In this context, we study the synthesis of the cathode active materials (CAM) to get monolithic $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (SC-NMC811) with a diameter of few micrometres and a good electrochemical stability between the CAM and the SSE.

The way of synthesis used in this study to get SC-NMC811, is the molten-salt-based method of Qian et al³ from a co-precipitation precursor $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ (NMC(OH)₂), LiOH and Li_2SO_4 . The molten-salt synthesis route is known to be a good mean to obtain the good crystallinity and well-defined shapes of particles at a low temperature. At first, the synthesis was developed with $\text{LiTi}_{0.02}\text{Ni}_{0.84}\text{Mn}_{0.04}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (TNMC84) (Fig. 1). This study highlights the best temperature to get a good separation of particles (Fig. 2) while keeping a low cation mixing of $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$.

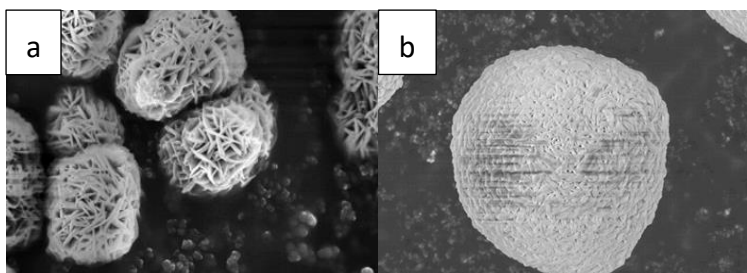


Fig. 1 SEM pictures of hydroxide precursor of TNMC84 (a) and NMC811 (b)

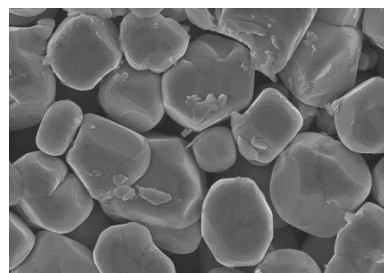


Fig. 2 SEM pictures of synthesis of TNMC84

In a second time, the transfer of synthesis parameter of TNMC84 to the NMC811 has been carried out. To take account the different morphologies of the hydroxide precursors. A work has been realised on the optimisation of the salt composition showing the interest of a LiOH excess. This study allowed to obtain intermediate specific capacities between the first NMC and the TNMC (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**).

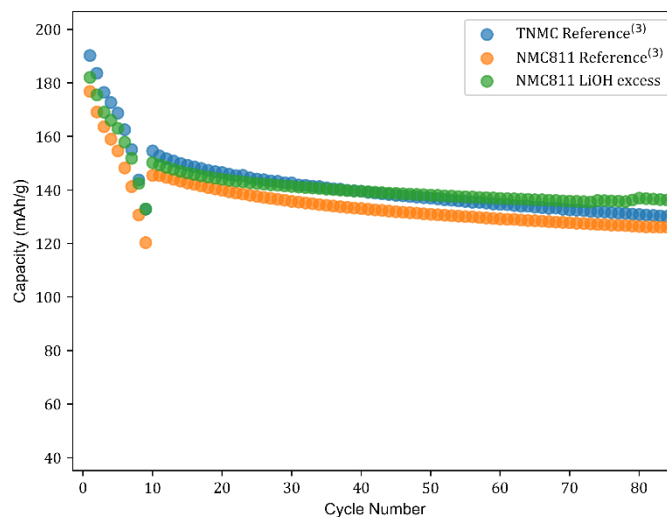


Fig. 3 Cycling electrochemical performances between TNMC84, 1st NMC811 synthesis and the last optimisation of the NMC811 synthesis

Références

1. B. Cui et al, Safety Issues and Improvement Measures of Ni-Rich Layered Oxide Cathode Materials for Li-Ion Batteries, *Electrochemical Energy Reviews*, 7, 55 (2024)
2. C. Doerrer et al, High Energy Density Single-Crystal NMC/Li6PS5Cl Cathodes for All-Solid-State Lithium-Metal Batteries, *Applied Materials & Interfaces*, 13, 37809-37815 (2021)
3. G. Qian et al, Single-crystal nickel-rich layered-oxide battery cathode materials: synthesis, electrochemistry, and intra-granular fracture, *Energy Storage Materials*, 27, 140–149, (2020)

Organic Sacrificial Salt in Water-Based Slurry for Sodium-Ion Capacitors

S. Deshagani, S. Renault, T. Brousse and P. Poizot

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

sathish.deshagani@cnrs-imn.fr

Sodium-ion capacitors (SIC) bridges the gap between sodium-ion batteries (SIB) and supercapacitors (SC), offering a balance of energy and power performance. SICs can achieve high energy density compared to SCs, while maintaining superior power density and cyclic stability compared to SIBs [1]. **Figure 1** shows the general principal of a SIC in a 3-electrode cell [2]. As a subset of metal-ion capacitors (MICs), SICs provide a promising solution to the current energy storage challenges by the combining the high power and long cycle life of supercapacitors with the high energy density of batteries. The current presodiation method uses metallic sodium as the presodiation agent through the assembly and disassembly of half-cells, which is extremely hazardous, complex and significantly impedes the development of SICs [3]. The presodiation process of the negative electrode material being crucial for the construction of high-performance SICs, the use of sacrificial organic sodium salts can be effectively used as the sodium source incorporated into the composite positive electrode.

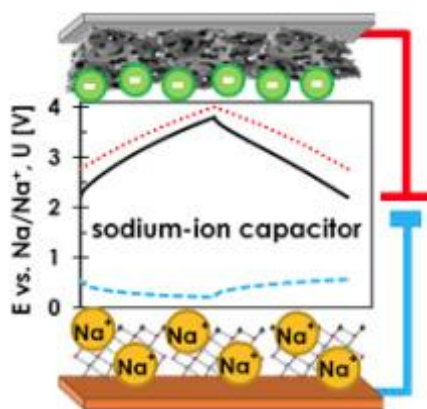


Figure 1. Schematic representation of the operating principle of a SIC, adapted from ref. [2].

In this study, we incorporated commercially available disodium croconate ($\text{Na}_2\text{C}_5\text{O}_5$) with activated carbon (AC) in SICs. Half-cell experiments were conducted vs Na, paving the way for future full-cell investigations using hard carbon as the negative electrode material. This research was inspired by earlier studies involving other oxocarbon salts, such as disodium squarate ($\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_4$) [4] and disodium rhodizonate ($\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$) [3], as organic sacrificial salts for pre-sodiation strategies in SICs. While existing literature has demonstrated the effectiveness of these salts by using regular non-aqueous slurries, the present work introduces a novel

sacrificial salt—disodium croconate ($\text{Na}_2\text{C}_5\text{O}_5$)—from the same family of disodium oxocarbon salts, applied in a water-based slurry with a carboxymethyl cellulose (CMC) binder.

Our preliminary electrochemical data demonstrates quite good performance by using $\text{Na}_2\text{C}_5\text{O}_5$, resulting in significant increases in the specific capacity of AC under operational conditions. Furthermore, this sacrificial salt decomposes at a potential lower than 4 V vs. Na^+/Na , effectively addressing safety concerns related to the electrolyte.

References

1. C. Sun, X. Zhang, C. Li, K. Wang, X. Sun, Y. Ma, A presodiation strategy with high efficiency by utilizing low-price and eco-friendly Na_2CO_3 as the sacrificial salt towards high-performance pouch sodium-ion capacitors, *Journal of Power Sources*, 515, 230628 (2021).
2. A. Chojnacka, X. Pan, P. Jeżowski, F. Béguin, High performance hybrid sodium-ion capacitor with tin phosphide used as battery-type negative electrode, *Energy Storage Materials*, 22, 200-206 (2019).
3. K. Zou, P. Cai, Y. Tian, J. Li, C. Liu, G. Zou, X. Ji, Voltage-induced high-efficient in situ presodiation strategy for sodium ion capacitors, *Small Methods*, 4(3), 1900763 (2020).
4. M. Arnaiz, D. Shanmukaraj, D. Carriazo, D. Bhattacharjya, A. Villaverde, M. Armand, J. Ajuria, A transversal low-cost pre-metallation strategy enabling ultrafast and stable metal ion capacitor technologies, *Energy & Environmental Science*, 13(8), 2441-2449 (2020).

Screening of Prussian blue analogues in acetic acid and protic ionic liquids for protonic batteries

Damour V.^a, Guerlou-Demourgues L.^{a, b}, Olchowka J.^{a, b}

^a CNRS, University of Bordeaux, Bordeaux INP, ICMCB UPR 9048, 33600, Pessac, France

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

valentin.damour@icmcb.cnrs.fr

With increasing lithium consumption in the past 15 years, an important part of sustainable battery research focuses on new types of Li-ion free batteries. Amongst these new systems, Na-ion (and to a lesser extent K-ion) batteries are arguably attracting the most attention, especially for high energy density applications. Because these types of batteries display a similar chemistry as Li-ion, they can have common electrode materials as well as common electrolytes. Comparatively, a significantly less studied type of rocking chair battery is the proton battery. The proton is the smallest and lightest ion and therefore shows outstanding diffusion kinetics, thus, we could envision alkaline-free batteries with energy densities in par with that of Li-ion batteries and of potentially much higher rate capabilities. Increasing research work on these batteries has led to the identification of several families of materials capable of reversible proton and hydronium insertion^{1,2}. Amongst these, Prussian blue and Turnbull's blue analogues (PBAs and TBAs) show some unique proton conduction properties as evidenced by the work of Wu et al³, where a Cu-based TBA cycled in 2M H₂SO₄ retained 65% of its capacity at 1000C. They showed that this remarkable rate capability was exclusively achievable in a protonic electrolyte, thus they proposed that the Grotthuss mechanism is responsible for the outstanding diffusion kinetics of proton in the material. The Grotthuss mechanism is a proton-specific transport mechanism in which H⁺ rapidly hops along a chain of molecules (H₂O, H₃PO₄, H₂SO₄...) ⁴, often portrayed using newton's cradle. Wu et al suggest that this mechanism could be supported by the ligand and zeolitic water present in PBAs. The presence of water is well illustrated by their general formula $A_xM_A[M_B(CN)_6]_{y\Box_{1-y}} \cdot zH_2O$, with A the insertion ion, M_A and M_B elements from the d-block (and certain p-block elements) and finally the presence of water, the content of which depends on the amount of vacancies and the synthesis conditions.

Because Prussian blue analogues display important differences in specific capacity, capacity retention and redox potential depending on their structure ⁵, we set out to identify trends in the performances of PBAs depending in their hydration level and overall composition in protic media for protonic batteries. A wide range of PBAs were synthesized, with M_A = V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Sn and M_B = Fe. Three of these PBAs were also synthesized following a specific protocol aimed at maximizing the crystal water content to assess its impact on electrochemical behaviour. All of these materials were systematically characterised by X-Ray diffraction, ICP, TGA and Mössbauer spectroscopy in order to better establish links between synthesis, structure and electrochemical properties. For electrochemical testing in aqueous solutions, these 12 materials were cycled in 4.5M acetic acid. This electrolyte was chosen based on the work of Gavriel et al⁶ in which a Ni-PBA reached higher capacity in CH₃COOH than in H₂SO₄, furthermore acetic acid is less corrosive and generally more eco-friendly. Cu, Ni and Co based PBAs synthesized with high water content were also cycled and compared to their less hydrated counterparts. This screening

evidenced a strong relationship between the first M_A element and the redox potential of iron, as can be seen on Figure 1. Comparing the cycling performances of hydrated PBAs and their less hydrated equivalent, they showed decreased polarisation, reinforcing the theory that crystal water helps with proton diffusion in PBAs. Of all, the zinc-based Prussian blue analogue displayed the best performance with an average plateau potential of 1.07V (vs SHE) and specific capacity of 74 mAh/g. The best performing materials were also cycled in pyrrolidinium acetate, a protic ionic liquid, with the intention of evaluating the feasibility of a water-free protonic battery with an increased potential window.

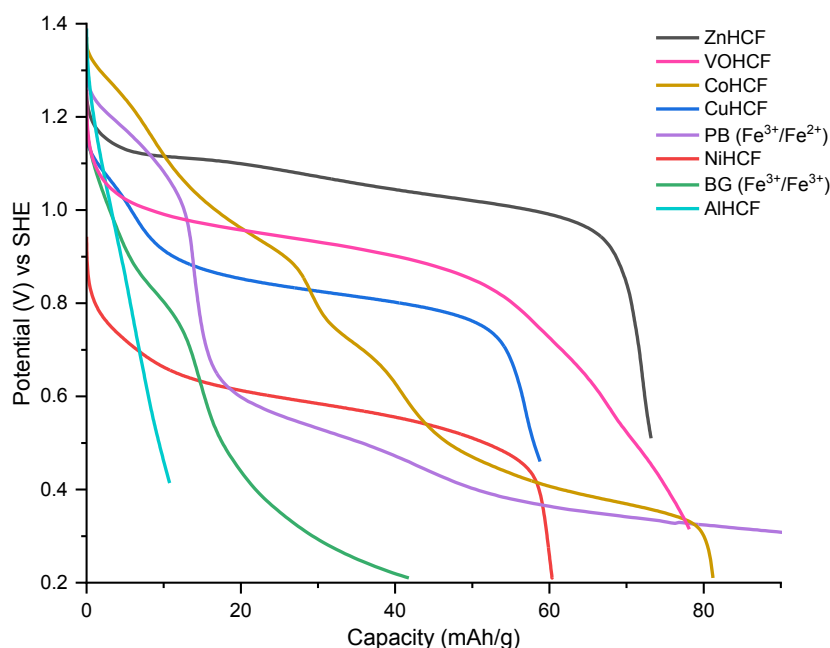


Figure 1 : Cycling of all PBA materials at C/5 rate in 4.5M acetic acid

The authors thank funding from the French ANR agency through the H-BAT project ANR-21-CE50-0030

References

1. Yang, J.-L. *et al.* Advanced aqueous proton batteries: working mechanism, key materials, challenges and prospects. *EnergyChem* **4**, 100092 (2022).
2. Guo, H. & Zhao, C. An Emerging Chemistry Revives Proton Batteries. *Small Methods* **8**, 2300699 (2024).
3. Wu, X. *et al.* Diffusion-free Grotthuss topochemistry for high-rate and long-life proton batteries. *Nat. Energy* **4**, 123–130 (2019).
4. Popov, I. *et al.* Search for a Grotthuss mechanism through the observation of proton transfer. *Commun. Chem.* **6**, 1–10 (2023).
5. Zhang, L., Zhang, B., Xia, G., Li, X. & Wang, J. Prussian Blue Analogues and Their Derivatives: From Elaborate Microstructure Design to Boosted Fenton-Like Application. *Acc. Mater. Res.* **5**, 585–599 (2024).
6. Gavriel, B. *et al.* Aqueous proton batteries based on acetic acid solutions: mechanistic insights. *Mater. Today Energy* **31**, 101189 (2023).

Single-ion polymer electrolyte for lithium sulfur batteries - Understanding polysulfide diffusion kinetics

M.Guenault, C.Villevieille, L.Lavernot, F.Alloin

Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, LEPMI

1130 rue de la Piscine, 38402 Saint Martin d'Hères, France

marie.guenault@grenoble-inp.fr

In today's context with, on the one hand the ever-growing demand in energy and on the other one to reduce their carbon emissions by reaching the climate neutrality by 2050, batteries have a key role to play. Lithium sulfur batteries (LiSB), with their high theoretical capacity, 1675 mAh.g^{-1} , is one of the most promising technologies for the future battery generation. However, many obstacles are encountered with LiSB. First one is the insulating nature of sulfur and Li_2S , which limits the power of the LiSB technology, the second one is linked to the use of metallic lithium which poses safety issue linked to the formation of dendrites. Finally, the reactions between lithium and sulfur that form lithium polysulfides that happen to be soluble in the liquid electrolyte creating the so-called polysulfide shuttle effect. This effect causes active material and specific capacity loss, preventing the battery from reaching its theoretical capacity¹. To hinder the polysulfide shuttle effect, we decided to use a single-ion polymer electrolyte. With a cationic transference number close to unity these polymers can prevent polysulfide diffusion and lithium dendrite growth². Thus, we synthesized the polymer presented in Figure 1 which has an anionic group (in red) which could mitigate the polysulfide diffusion and enable the transport of Li^+ thanks to the solvation ability of ether functions, and UV-cross-linkable double bounds (in blue) which improves the membrane mechanical properties.

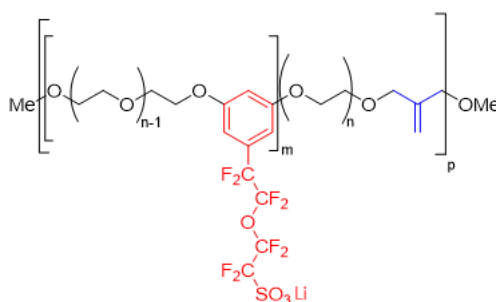


Figure 1: Targeted polymer to be used as solid electrolyte

Prior to investigate the electrochemical performance of the cell, we studied the diffusion of polysulfides within the formulated polymers and compared it to reference materials. Diffusion tests are performed in an H-shaped diffusion cell. One side of the cell contains a polysulfide solution prepared in DME/Diox while the other one is only filled with DME/Diox (depleted side). The two compartments are separated by the membrane to be investigated.

The diffusion is followed by UV-visible measurements which allows us to monitor the concentration evolution of the depleted side. Figure 2 presents the evolution as a function of time of the UV-visible spectra and of the concentration of the depleted side when using a Celgard® membrane.

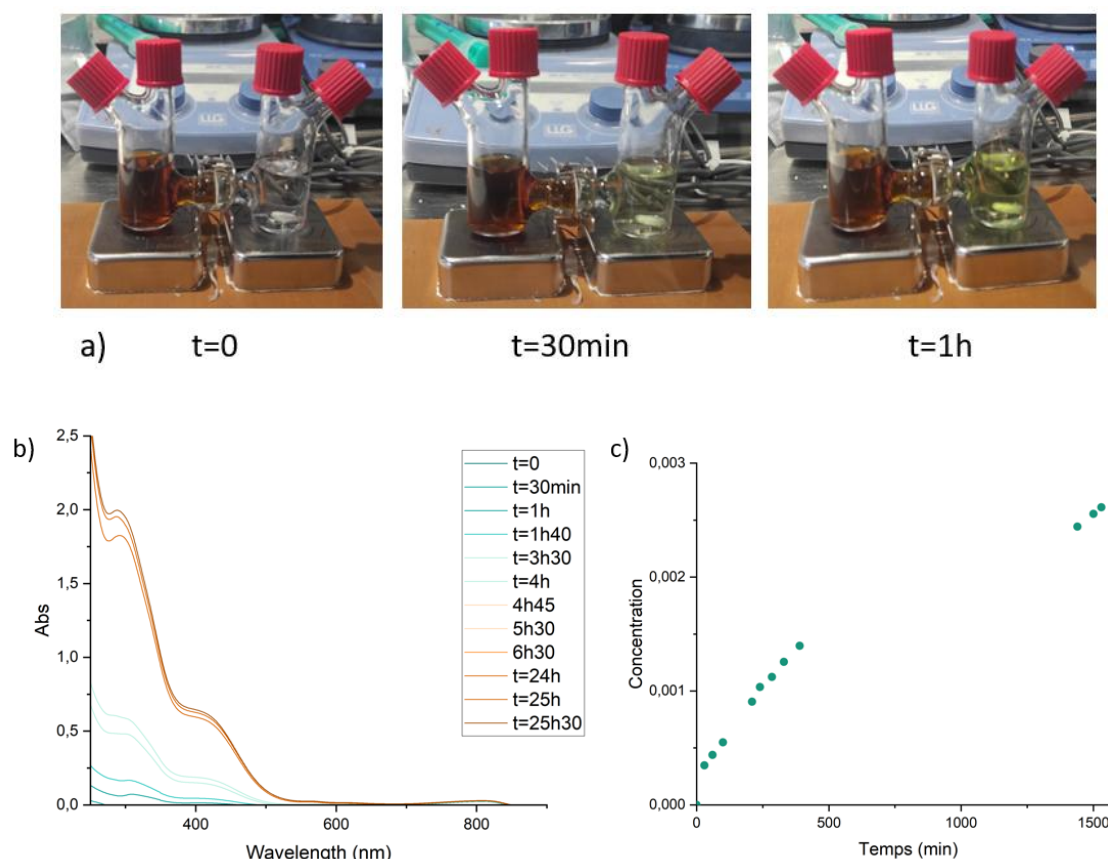


Figure 2: a) Diffusion cell assembled with a Celgard® with color change of the depleted side (right) in the first hour, b) UV-visible spectra of the depleted side at different times, c) Evolution of the concentration of the depleted side

In this presentation, we will compare the diffusion test of the polysulfides with the synthesized membranes with the reference samples. Several parameters, as ionic function density will be investigated. Additional measurements will be also presented such as the morphology of the polymer electrolyte obtained through SEM, the characteristic temperature (T_g , T_m), the surface chemistry (XPS) and the ionic conductivity of the single-ion polymer electrolyte.

Références

1. W.Jan, Recent advancements and challenges in deploying lithium sulfur batteries as economical energy storage devices, *Journal of Energy Storage*, volume 72, Part D, 2023
2. J.Zhu, Single-Ion Conducting Polymer Electrolytes for Solid-State Lithium–Metal Batteries: Design, Performance, and Challenges, *Advanced Energy Materials*, 2021

Oxyfluorures de manganèse : de leur synthèse à leurs propriétés électrochimiques

J. Ferreira^a, S. De Windt^a, R. Porhiel^a, J. Auvergniot^b, Pierre-Etienne Cabelguen^b, F. Gschwind^b, M. Dubois^a, K. Guérin^a

^a *Université Clermont Auvergne, CNRS, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, Campus des Cézeaux, 24 avenue Blaise Pascal, TSA 60026 CS 60026, 63178 Aubière Cedex, France*

^b *Umicore, 31 rue du Marais, 1000, Brussels, Belgium*

katia.araujo_da_silva@uca.fr

Les propriétés électrochimiques et structurales de matériaux fluorés riches en lithium ont été étudiées dans le cadre de recherches visant à améliorer les performances des batteries Li-ion. Ces travaux se concentrent sur le développement de cathodes alternatives capables de surpasser les limitations des matériaux classiques à base de cobalt ou de nickel, tout en augmentant la densité énergétique.

La synthèse des oxyfluorures de manganèse a été réalisée à l'aide de plusieurs stratégies afin d'optimiser leur composition et leurs propriétés structurales. La méthode de fluoration par voie solide-gaz utilisant du fluor moléculaire (F₂) a permis de produire des phases riches en fluor, telles que MnF₃. Cette approche repose sur l'utilisation de températures allant jusqu'à 400 °C dans des réacteurs en nickel adaptés à la manipulation de ce gaz extrêmement réactif. Les résultats montrent que cette méthode conduit à la formation de phases bien cristallisées avec une homogénéité chimique accrue. Par ailleurs, une étude thermodynamique a confirmé que la transformation complète de MnO en MnF₃ était favorisée dans des conditions de forte sur-stœchiométrie en fluor, avec une énergie libre de Gibbs très négative.

Une alternative prometteuse a été explorée en utilisant le difluorure de xénon (XeF₂), un composé solide qui libère du fluor radicalaire sous l'effet de la chaleur. Cette technique offre un contrôle en épaisseur de la fluoration grâce à la décomposition progressive du XeF₂ à des températures modérées, entre 120 et 200 °C. Contrairement à la méthode avec F₂, cette approche limite les risques d'exothermicité excessive et permet de cibler des phases oxyfluorées intermédiaires, notamment MnOF_x, tout en minimisant les impuretés. Les analyses EDX ont confirmé la présence homogène de fluor dans ces matériaux, corroborant l'efficacité de cette méthode pour produire des oxyfluorures amorphes ou faiblement cristallins.

Une troisième stratégie a consisté à moduler la stœchiométrie en fluor en conditions sous-stœchiométriques. Les matériaux obtenus dans ces conditions ont révélé des profils structuraux complexes comprenant des mélanges d'oxydes et de fluorures de manganèse. Des mesures opérando ont permis d'identifier trois mécanismes distincts de fluoration : l'insertion du fluor, la substitution de l'oxygène par le fluor et la perfluoration. Ces mécanismes dépendent fortement de la température et de la quantité de fluor disponible, avec une amorphisation notable des matériaux dans les plages intermédiaires.

Les oxyfluorures synthétisés ont été soumis à des caractérisations approfondies pour déterminer leur structure cristalline, leur composition chimique et leur comportement électrochimique. La diffraction des rayons X (DRX) a confirmé que les matériaux riches en fluor, tels que MnF_3 , présentent une cristallinité élevée, tandis que les phases intermédiaires MnOF_x montrent une transition progressive vers des structures amorphes. Les analyses operando, réalisées lors des cycles de charge et de décharge, ont mis en évidence des mécanismes de conversion impliquant la réduction de MnF_3 en Mn métallique et la formation de LiF. Ces transformations sont accompagnées d'une perte de structure cristalline, ce qui est cohérent avec une amorphisation progressive.

Des mesures par spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) ont permis d'identifier les états d'oxydation du manganèse dans les matériaux. Les résultats montrent une prédominance des états Mn(III) et Mn(IV) dans les matériaux fluorés, avec une proportion significative de Mn(II) dans les phases amorphes. Cette répartition des états d'oxydation explique les performances électrochimiques observées, les états Mn(III) et Mn(IV) contribuant à des capacités spécifiques élevées.

Par ailleurs, les analyses par microscopie électronique à balayage (MEB) et cartographie EDX ont révélé une répartition homogène des éléments dans les échantillons. Cette homogénéité est essentielle pour garantir une bonne conductivité ionique et électronique. Les données EPR (résonance paramagnétique électronique) ont également confirmé la coexistence de différents environnements électroniques du manganèse, notamment dans les phases oxyfluorées intermédiaires.

Les performances électrochimiques des matériaux synthétisés ont été évaluées à l'aide de tests de voltampérométrie cyclique et de cyclage galvanostatique. Les matériaux riches en fluor, tels que MnF_3 , ont montré des capacités spécifiques massiques atteignant 718 mAh.g^{-1} , ce qui dépasse les performances des matériaux d'insertion traditionnels. Les oxyfluorures amorphes ont également démontré des capacités élevées, bien que légèrement inférieures à celles des matériaux cristallins, en raison de leur nature désordonnée. Cependant, leur meilleure réversibilité, particulièrement pour les matériaux synthétisés avec XeF_2 , met en avant leur potentiel pour des applications nécessitant une stabilité cyclique accrue.

Les analyses operando ont révélé que les mécanismes de conversion électrochimique impliquent des transitions entre Mn(III), Mn(II) et Mn métallique. Ces transformations, combinées à la formation de LiF, expliquent les capacités élevées observées, mais nécessitent une optimisation pour limiter les pertes irréversibles lors des premiers cycles.

Thesis: Development of Novel Anode Materials for Potassium-Ion Batteries

Anice Hammoutene¹, Nicolas Dautain¹, Jean-Frédéric Martin¹, Dane Sotta¹, Philippe Azais²
and David Peralta¹

¹ Université Grenoble Alpes, CEA-LITEN, DEHT, Grenoble, France

² Université Grenoble Alpes, CEA, DPE, Grenoble, France

anice.hammoutene@cea.fr, jean-frederic.martin@cea.fr, dane.sotta@cea.fr, philippe.azais@cea.fr,
david.peralta@cea.fr

The rapid growth of electric vehicles places a significant stress on critical elements such as lithium, nickel, cobalt, and copper, already facing supply challenges. It leads us to explore alternative battery chemistries. This work aims to develop a potassium-ion battery (KIB) technology that eliminates the use of critical elements while significantly reducing the ecological footprint of battery production.

After a previous study at CEA Grenoble about Prussian white cathode material for KIBs, we focus on the anode side for an optimized full cell. While potassium intercalation into graphite is often cited as a key advantage of KIBs over sodium-ion batteries, it induces significant challenges. The large Shannon ionic radius of K^+ (1.38 Å vs. 1.02 Å for Na^+ and 0.76 Å for Li^+) results in a 60% volumetric expansion, leading to particles delamination and fragmentation.

To address this issue, various grades of carbon materials will be thoroughly characterized to study the impact of their structural properties and morphology on the electrochemical performances. By establishing clear correlations between these parameters and their direct influence on electrochemical behavior, this work aims to enable the development of potassium-ion batteries suitable for large-scale production.

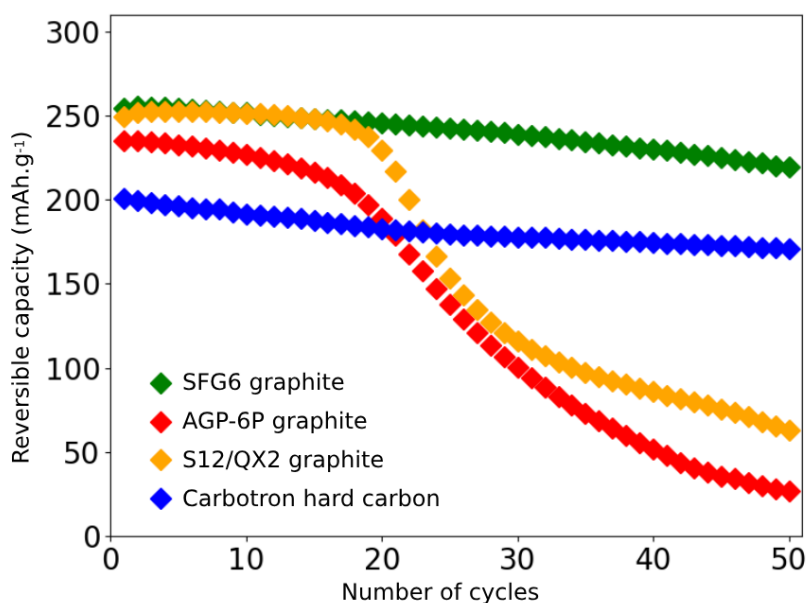


Figure: Reversible Capacity Evolution as a Function of Cycle Number for Various Anode Materials in Half-Cells (vs. K Metal, 0.7M KPF₆ in EC:DEC, C/10, 0.01–2.0V, 25°C)

Understanding interfacial reactions in polymer-based electrolyte

T. Meyer¹, F. Alloin¹, and C. Villevieille¹

¹Université Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000 Grenoble, France

thomas.meyer4@grenoble-inp.fr

Lithium metal batteries are seen as an alternative to Li-ion batteries due to their high-energy density. The main interest to use lithium as the negative electrode is due to its specific properties such as higher energy density compared to standard graphite electrode ($3,862 \text{ Ah}\cdot\text{kg}^{-1}$) and low potential (-3.05 V/ESH).¹ Implementing Li-metal requires to use solid electrolyte (SE), instead of a liquid one, to prevent dendrite formation. However, it induces higher interfacial resistances between the electrodes and the solid electrolyte (solid-solid contact, chemical reactivity) leading to a significant resistance, hindering the electrochemical performance.² Therefore, the choice of the SE type impacts the electrochemical performance, since a ductile material will have a better interfacial contact than a hard material. An ideal SE has to fulfil criteria which can be interdependent: an ionic conductivity competitive with those of liquid electrolytes (around $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ at room temperature), a negligible electronic conductivity, electrochemically stable against both lithium metal and positive electrode material, a good mechanical stability, and intimate contacts with the electrodes leading to low resistances at the interfaces.³

Here, we explore the capabilities of a polymer electrolyte composed of a polymer matrix containing a lithium salt to develop a novel polymer based-electrolyte that can be used in Li-metal batteries containing high-voltage ($>4.5\text{V}$) cathode material. Polyacrylonitrile (PAN) and poly(vinylidene fluoride) (PVdF) are selected to form a blend polymer matrix containing lithium bis(fluorosulfonyl) imide (LiFSI) salt. The polymer electrolyte shaping is based on a solvent casting or solvent evaporation method.⁴ Firstly, polymer electrolytes are prepared and they are made either of PAN+LiFSI or PAN+PVdF+LiFSI. In this presentation, we will correlate the chemical nature of the polymer, the composition and morphology of their blends to their ionic conductivity as a function of the temperature. Their electrochemically stability window will be presented and assessed by linear sweep voltammetry. The morphology of the blend polymer, obtained through SEM will be presented coupled to the surface chemistry obtained by XPS.

References

- (1) Winter, M.; Besenhard, J. O., Wiederaufladbare Batterien. *Chem.*, 33 (5), 252–266 (1999)
- (2) Janek, J.; Zeier, W. G., A Solid Future for Battery Development. *Nat. Energy.*, 1 (9), 16141 (2016)
- (3) Sanchez, J.-Y.; Alloin, F.; Benrabah, D.; Arnaud, R., Polymer and Salt Selection for Lithium Polymer Batteries., *J. Power Sources*, 68 (1), 43–51 (1997)
- (4) Wang, X.; Zhu, H.; Girard, G. M. A.; Yunis, R.; MacFarlane, D. R.; Mecerreyes, D.; Bhattacharyya, A. J.; Howlett, P. C.; Forsyth, M., Preparation and Characterization of Gel Polymer Electrolytes Using Poly(Ionic Liquids) and High Lithium Salt Concentration Ionic Liquids. *J. Mater. Chem. A*, 5 (45), 23844–23852 (2017)

Effet de la réticulation des précurseurs de carbones durs sur les performances électrochimiques pour batteries Li-ion

J. Zinni¹, L. Speyer¹, I. Moog², C. Saavedra-Rios², B. Delobel², S. Fontana, C. Hérold et S. Cahen¹

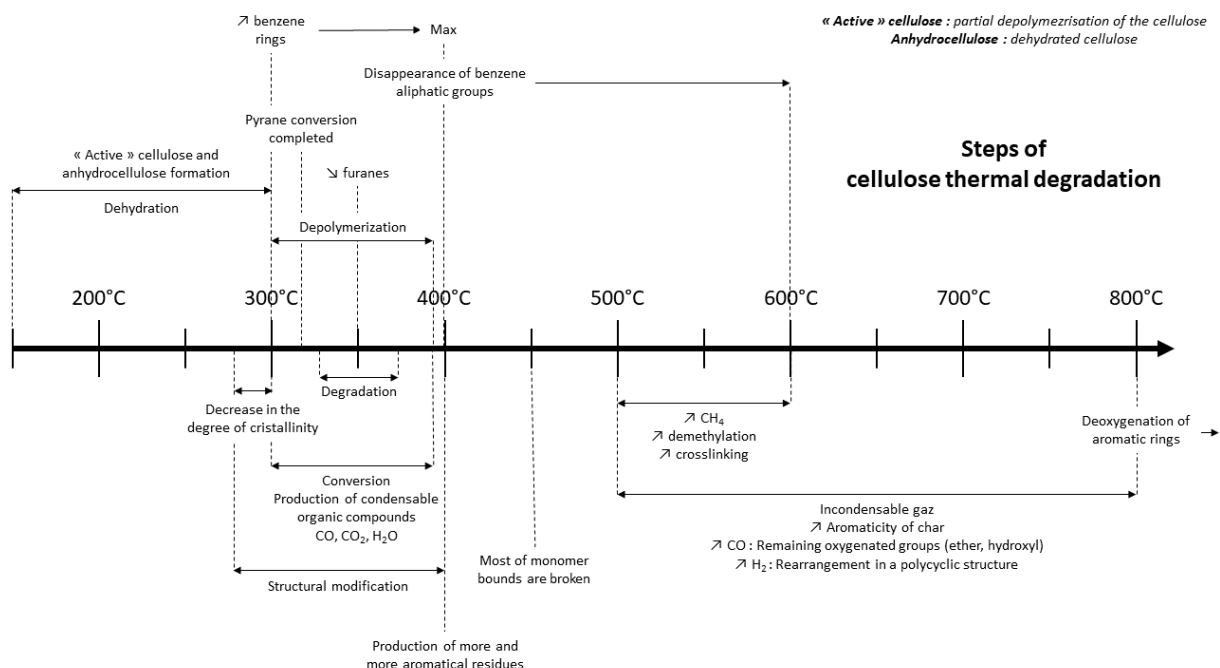
¹Université de Lorraine, CNRS, IJL, F-54000 Nancy, France

²Verkor SAS, 38000, Grenoble, France

justine.zinni@univ-lorraine.fr

Le graphite utilisé actuellement comme matériau d'électrode négative dans les batteries Li-ion (LIB) tend à devenir un matériau stratégique d'un point de vue géopolitique, économique et écologique en raison de son extraction minière coûteuse, de sa production essentiellement chinoise et de son impact environnemental néfaste du fait de son procédé d'extraction à ciel ouvert. Depuis quelques années, le carbone dur semble s'imposer comme matériau alternatif au graphite dans les LIB. Ces carbones non-graphitisables ont déjà été étudiés dans les années 90 [1] et ont fait l'objet d'un regain d'intérêt du fait des activités de recherche croissantes à propos des batteries Na-ion. Ce type de matériau carboné pourrait résoudre la plupart des problématiques actuelles liées au graphite grâce à son mode de production moins énergivore et par l'utilisation de précurseurs biosourcés.

En raison de leur nature désordonnée et de leur tortuosité, les carbones durs sont des matériaux difficiles à caractériser, ainsi la compréhension de leur structure et des mécanismes d'insertion électrochimiques restent toujours un défi [2]. Dans le but d'élucider les mécanismes de lithiation des carbones durs, la stratégie choisie dans ce travail consiste à utiliser des précurseurs standards et d'impacter leur réticulation tout au long du processus d'élaboration. Le procédé qui a été développé dans l'équipe se déroule en trois étapes principales : un prétraitement sous air pendant 12h, une pyrolyse à des températures et pressions d'argon définies et enfin une carbonisation à 950°C pendant 3h sous argon.



Dans cette étude, nous comparons l'utilisation de la cellulose et du saccharose comme précurseurs de carbones durs, choisis du fait de leur nature chimique différente (polysaccharide et disaccharide respectivement) et donc de leur capacité différente à se réticuler. Plusieurs températures de prétraitement ont été explorées (180, 275, 310 et 350°C) afin d'agir sur la réticulation de la cellulose (Figure 1) [3]. Pendant la pyrolyse, deux paramètres ont été modifiés : la pression afin de développer la porosité interne et de minimiser la surface spécifique, et la température pour compléter la réticulation de la cellulose (Figure 1) [4]. Nous avons ainsi obtenu des carbones durs avec des propriétés texturales et structurales variées que nous tenterons de corrélérer à leur comportement électrochimique. Enfin, il est nécessaire de compléter cette étude afin de mieux comprendre les mécanismes de lithiation des carbones durs.

Références

1. J.R. Dahn *et al.*, The « Falling cards model » for the structure of microporous carbons, *Carbon*, 35, 825-830 (1997)
2. L. Xie *et al.*, Hard Carbon Anodes for Next-Generation Li-Ion Batteries: Review and Perspective, *Adv. Energy Mater.*, 11, 2101650 (2021)
3. H. Yamamoto *et al.*, Synthesizing higher-capacity hard-carbons from cellulose for Na- and K-ion batteries, *J. Mater. Chem. A.*, 6, 16844 (2018)
4. L. Raspado *et al.*, Tuning the porosity of hard carbons elaborated from sucrose, *J. Phys. Chem. Solids*, 191, 112013 (2024)

