Recueil des résumés

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

16-19 mars 2026
Clermont-Ferrand
Holiday Inn Clermont Centre

GFECI 2026

Cette année la réunion annuelle du Groupe Français d'Etude des Composés d'Insertion (GFECI 2026) est organisé par l'équipe Matériaux Inorganiques de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF) de l'Université Clermont Auvergne (UCA).

Comité d'organisation du GFECI 2026 :

- Christine Taviot-Gueho
- Kevin Lemoine
- Guillaume Renaudin
- Vanessa Prévot
- Pierre Bonnet
- Aurélie Violette
- Katia Araujo da Silva
- Marc Dubois
- Fabrice Leroux
- Claude Forano

Le comité d'organisation tient à remercier le bureau du GFECI pour sa collaboration active et ses précieux conseils. Le GFECI est un groupe thématique de la Société Chimique de France. Il est animé par un bureau qui compte cinq membres :

- Claire HÉROLD (IJL Nancy), Présidente
- Nicolas DUPRÉ (IMN Nantes), Vice-Président
- Sophie CASSAIGNON (LCMCP Paris), Secrétaire
- Marie GUIGNARD (ICMCB Bordeaux), Trésorière
- Christine TAVIOT-GUEHO (ICCF Clermont-Ferrand)

Le comité d'organisation de la réunion annuelle du Groupe Français d'Etude des Composés d'Insertion – GFECI 2026 – tient à remercier tous les doctorants, post-doctorants, enseignants-chercheurs, chercheurs, ingénieurs et industriels qui ont choisi de participer à cette nouvelle édition du GFECI.

Nous remercions également les organismes et sociétés qui, par leurs soutiens, ont rendu possible la tenue de cette manifestation scientifique :

- Le Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS)
- La Société Chimique de France (SCF)
- L'Université Clermont Auvergne (UCA)
- Clermont Auvergne Métropole (CAM)
- La société Jacomex
- La société Biologic

L'objectif de cette réunion, dans la continuité des éditions qui l'ont précédée, est de favoriser les échanges et les discussions entre les différents acteurs de la recherche sur les composés d'insertion, qu'ils soient académiques ou industriels.
Ce colloque annuel met en avant les recherches actuelles sur les matériaux d'insertion tout en donnant une place privilégiée à la jeune génération, doctorants et postdoctorants, dans une ambiance à la fois scientifique et conviviale.

Le comité d'organisation

SPONSORS

cnrs

UNIVERSITÉ Clermont Auvergne

CLERMONT AUVERGNE INP UCA

SCF

+ clermont auvergne métropole

IEF Institut de Chimie de Clermont-Ferrand

BioLogic

JACOMEX

Electrochem Origalys

La Région Auvergne-Rhône-Alpes

INSTITUT DE CHIMIE
DE CLERMONT-FERRAND
Groupe Français d'Etude sur les Composés d'Insertion
16-19 mars à Clermont-Ferrand
GFECI
2026

PROGRAMME

Lundi 16 mars	
16h00-19h00	Enregistrement (Holiday Inn Clermont-Ferrand Centre)
19h00	Dîner

Mardi 17 mars	
8h45-9h00	Mot d'accueil
	– Session 1 –
9h00-9h40	**Chiara BISIO** (CNR-SCITEC) – Layered intercalation materials: versatile platforms for environmental remediation and decontamination
9h40-10h00	**Stefano MARCHESI** (CNR-SCITEC) – Fe(II)- and Fe(III)-exchanged natural bentonites from Kazakhstan as multifunctional solids for mild decontamination and water depollution: structure-reactivity relationships under ambient conditions
10h00-10h20	**Laura ROCHE** (LCPME) – Intercalation de photosensibilisateurs dans les hydroxydes doubles lamellaires de type Zn_2Al pour la dépollution de l'eau
10h20-10h40	Pause-café
	– Session 2 –
10h40-11h00	**Guillaume ZERBIB** (ICCF) – HDL luminescents à piliers thermo-activés : un système anti-migration robuste pour fluorophores
11h0-11h20	**Hao WANG** (ICCF) – Interlayer anion-driven structural evolution and photocatalytic properties of calcined Zn_2Al-X (X: Cl^-, NO_3^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}) LDH
11h20-11h40	**Guillaume RENAUDIN** (ICCF) – Evolution du rôle des phases AFm (HDL à base de Ca^{2+}) dans la chimie d'hydratation des liants hydrauliques
11h40-12h00	**Tomy FALCON** (ICCF) – Traitement de poudres fines par torche plasma à pression atmosphérique : application à un matériau HDL
12h00-14h00	Pause-déjeuner

	– Session 3 –
14h00-14h40	**Marian CHATENET** (LEPMI) – Carbon-capped catalysts for the oxygen reduction reaction in medium-temperature proton exchange membrane fuel cells
14h40-15h00	**Sébastien CAHEN** (IJL) – Modification de la texture poreuse de carbones durs pour batteries Na-ions
15h00-15h20	**Justine ZINNI (**IJL) – Modelage de carbones durs issus de cellulose pour l'insertion de lithium dans les batteries Li-ion
15h20-15h40	**Jean-Claude BADOT** (IRCP) – Conduction mechanisms of carbons used as conductive additives in positive electrodes for lithium batteries
15h40-16h00	Pause-café
	– Session 4 –
16h00-16h30	***Présentations flash poster***
16h30-16h50	**Malaurie PAILLOT** (LCES Montréal) – Quand la structure contrôle l'inflammabilité dans les électrolytes hybrides aqueux organiques
16h50-17h10	**Diego REYES BRISEÑO** (CEA Liten) – Development of thin film negative electrodes for "Li-free" solid-state batteries
17h10-17h30	**Cassandre CHALARD** (IMN) – PVDF coated separators for Li-ion batteries
18h30	- Conférence « Escapade sensorielle autour de molécules "intercalées" dans le fromage » par **Christian COEHLO** (INRAE) - Présentation d'un vignoble volcanique par **Pierre DESHORS** (ingénieur agronome, œnologue et vigneron, 63450 Le Crest) - Dégustation Vins et Fromages - Apéritif dinatoire

Mercredi 18 mars	
	– Session 5 –
9h00-9h40	**Stéphanie BELIN** (SOLEIL) – Advanced characterization of battery materials at the SOLEIL synchrotron: Focus on the ROCK Quick-XAS beamline
9h40-10h00	**Chau TRAN** (CEA-Liten) – Approche à haut débit de la spectroscopie XPS pour l'étude des interfaces et hétérogénéités d'électrodes Li-ion
10h00-10h20	**Mathilde GOUTAUDIER** (CEA-Liten) – Instrumentation avec électrode de référence pour l'étude du vieillissement et de la sécurité des batteries lithium-ion
10h20-10h40	Pause-café
	– Session 6 –
10h40-11h00	***Présentations flash poster***
11h00-11h20	**Pierre BONNET** (ICCF) – Le stockage thermochimique de la chaleur par insertion/désinsertion de l'eau dans les matériaux hydrates fluorés
11h20-11h40	**Romain WERNERT** (ICL Oxford) – Chimie d'intercalation anionique des phases Ruddlesden-Popper n = 2
11h40-11h50	*Présentation JACOMEX*
11h50-12h00	*Présentation BIOLOGIC*
12h00-13h30	Pause-déjeuner
	– Session 7 –
13h30-14h10	**Damien DAMBOURNET** (PHENIX) – Réactivité des oxydes lamellaires dans le cadre de leur recyclage
14h10-14h30	**Prashanth SIVAKUMAR** (ICMCB) – La co-précipitation en réacteur millifluidique continu d'un précurseur quaternaire de métaux de transition pour la synthèse d'oxydes lamellaires sodiés de batteries Na-ions
14h30-14h50	**Axel FLORENT** (IMN) – Développement de matériaux à insertion d'anions bas potentiel pour les batteries organiques anion-ion : cas de N,N'–bis(carboxyméthyl)bipyridiniums étendus à pont phénylène
14h50-15h10	**Emilie MARTINS** (ICMCB) – Oxydes lamellaires de type O3 dans le système $NaFe_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ pour les batteries sodium-ion
Temps libre	- Visite du centre historique de Clermont-Ferrand - L'Aventure Michelin - ASM Expérience - Musée d'Art Roger Quilliot - Musée Bargoin
18h30	Assemblée Générale
19h30	Dîner de Gala

Jeudi 19 mars	
	– Session 8 –
9h00-9h40	**Guillaume ROGEZ** (IPCMS) – Fonctionnalisation d'oxydes lamellaires : insertion topotactique assistée par l'hybridation et complexation confinée
9h40-10h00	**Ludovic LEPEE** (IPCMS) – Conception de nouveaux matériaux hybrides luminescents à partir d'oxydes lamellaires
10h00-10h20	**François REVERET** (ICCF) – Hydroxydes doubles lamellaires comme matrices hôtes pour matériaux luminescents : apport de la spectroscopie optique
10h20-10h40	Pause-café
	– Session 9 –
10h40-11h20	**Valérie PRALONG** (CRISMAT) – Exploration de diagramme ternaire à la recherche de nouvelles compositions pour l'énergie
11h20-11h40	**Franck KAKDEU-YEWOU** (MSME) – Influence du taux de nickel sur la réponse structurale de $Li_yMn_{1.5+x}Ni_{0.5-x}O_4$ au cours d'un cycle d'insertion/désinsertion ($0 < y < 1$)
11h40-12h00	**Marie GUIGNARD** (ICMCB) – Mécanismes structuraux et redox induits au cours des cycles d'intercalation et de désintercalation du lithium dans l'oxyde lamellaire $LiMn_{0.75}O_2$
12h00-12h30	- **Conclusion** - **Remise des prix**
12h30-14h00	*Déjeuner possible sur place (non pris en charge par le congrès)*

INSTITUT DE CHIMIE
DE CLERMONT-FERRAND
Groupe Français d'Etude sur les Composés d'Insertion
16-19 mars à Clermont-Ferrand
GFECI
2026

RESUMES Conférences invitées

Mardi 17 mars – 9h00 :

Layered intercalation materials: versatile platforms for environmental remediation and decontamination

Stefano Marchesi[a], Stefano Econdi[b], Fabio Carniato[a], Matteo Guidotti[b], Chiara Bisio,[a,b]

[a] Department of Sciences and Technological Innovation, University of Eastern Piedmont "A. Avogadro" Viale T. Michel 11, 15121 Alessandria, Italy; [b] CNR–SCITEC, Institute of Chemical Sciences and Technologies "G. Natta" via C. Golgi 19, 20133 Milan, Italy

Environmental pollution has reached critical levels, driving intensive efforts to find effective solutions for contaminant removal and degradation. Layered intercalation materials, both natural and synthetic, represent one of the most versatile families of inorganic solids and their use for environmental depollution is well documented in the literature. The layered architectures, based on stacked sheets separated by an interlayer gallery, offer a unique combination of structural robustness, tuneable composition, and accessible surface chemistry, thus offering a remarkable potential for environmental remediation due to the possibility of finely tuning their physico-chemical properties. This allows for enhanced affinity with target contaminants (*e.g.,* heavy metals, pesticides, and toxic industrial chemicals) and superior stability under working conditions.[1–3] Effective utilization requires an accurate characterization of the material's structure, surface, and textural properties, alongside a deep understanding of the interfacial phenomena between the solid and the contaminants. Over the past decade, these features have been increasingly exploited to address some of the most urgent technological challenges in environmental remediation, resource recovery, heterogeneous catalysis, etc.

Natural clays, particularly bentonites, are attractive due to their high worldwide abundance, low cost, and intrinsic sorption capacity. [4] Through ion exchange with Fe(II)/Fe(III) or acid activation, for example, their catalytic and oxidative properties can be significantly enhanced. Modified bentonites have demonstrated remarkable performance in the degradation of organophosphorus pesticides (e.g., paraoxon), the oxidative abatement of 4-nitrophenol via heterogeneous photo-Fenton processes, and the decontamination of surfaces exposed to chemical warfare agent (CWAs) simulants. Their ability to combine adsorption, hydrolysis, and oxidation within a single solid matrix makes them ideal candidates for field-deployable decontamination formulations, especially when coupled with solid oxidants such as sodium perborate. [5–7] Layered materials also offer opportunities in the controlled release and stabilization of volatile bioactive molecules. The intercalation or surface adsorption of linear alkyl compounds, such as aldehydes, used as semi chemicals for crop protection, onto natural or synthetic clays or surfactant-modified clays enables the development of hybrid materials for sustainable agriculture. These systems provide gradual release, enhanced thermal stability, and improved resistance to weathering, allowing for long-lasting repellence against crop pests such as *Bactrocera oleae*.

On the other hand, synthetic clays prepared through controlled hydrothermal routes, offer a level of chemical purity, particle-size control, and cation-exchange capacity (CEC) unattainable in natural clay minerals. By modulating the H_2O/Si ratio, the distribution of Al in tetrahedral and octahedral sites, and the nature of interlayer cations, it is possible to tailor the textural properties, surface acidity, and physico-chemical properties of clays. These materials have emerged as highly efficient sorbents for lanthanide ions (La^{3+}, Gd^{3+}, Lu^{3+}), transition metals (Cu^{2+}, Co^{2+}), and other environmentally relevant metal species. Their uptake mechanisms, dominated by ion exchange and diffusion-controlled intercalation, can also be monitored in real time using modern advanced techniques such as ^1H NMR relaxometry, providing unprecedented insight into sorption kinetics and regeneration pathways without the limitations of traditional analyses. [8] Beyond metal recovery, layered clays have proven to be powerful

platforms for catalytic transformations. The incorporation of redox-active and/or sensors centres such as Nb(V), Fe(III), or Eu(III), into the clay framework or interlayer region enables the development of multifunctional solids capable of degrading and/or sensing highly hazardous chemicals. Nb-containing smectites, for example, exhibit strong Brønsted acidity and can activate hydrogen peroxide to form hydroperoxo species that selectively oxidize organosulfur compounds, including simulants of sulphur mustard. When combined with luminescent Eu(III) sites, these materials become bifunctional systems capable of simultaneously detecting and catalytically decomposing (together with their adsorption capabilities) blister agents under mild, environmentally compatible aqueous conditions (Fig. 1). [9,10] By integrating synthetic control, advanced characterization, and application-driven design, layered intercalation materials are rapidly evolving into multifunctional platforms capable of addressing complex environmental and technological challenges. This contribution highlights examples of optimizing and applying natural and synthetic intercalation compounds for environmental purposes.

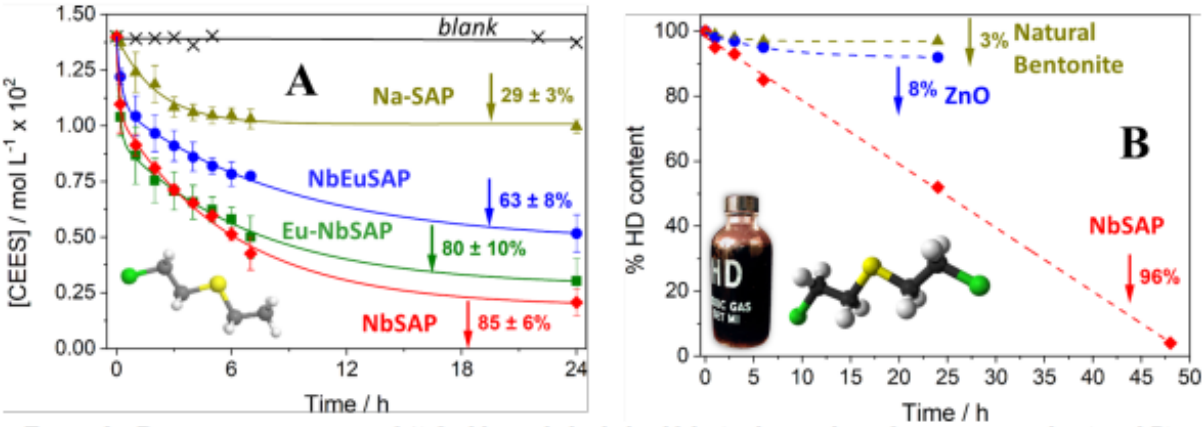


Figure 1 : Decontamination tests of A) 2-chloroethyl ethyl sulfide (a chemical warfare agent simulant) and B) the blister agent known as sulfur mustard (HD) over a series of synthetic smectites, a natural bentonite clay and reference zinc oxide. [9,10]

References

[1] M.A. Ahmed, A.A. Mohamed, A systematic review of layered double hydroxide-based materials for environmental remediation of heavy metals and dye pollutants, Inorg. Chem. Commun. 148 (2023) 110325. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.110325.

[2] S. Ismadji, F.E. Soetaredjo, A. Ayucitra, Clay Mater. Environm. Remediation, Springer International Publishing, Cham, 2015. https://doi.org/10.1007/978-3-319-16712-1.

[3] C. Bisio, M. Nocchetti, F. Leroux, Dalton Trans. 47 (2018) 2838–2840. https://doi.org/10.1039/C8DT90035C.

[4] Y. Dehmani, I. Bentahar, H. Lgaz, A. El-Kordy, A. Aldalbahi, A.A. Alrashdi, A. Dehbi, T. Lamhasni, B. Hammouti, A. Sadik, Mater. Today Adv. 29 (2026) 100682. https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2025.100682.

[5] K. Tiar, A. Soualah, C. Bisio, M. Guidotti, J. Photochem. Photobiol. A 447 (2024) 115184. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2023.115184.

[6] K. Tiar, A. Soualah, C. Bisio, S. Marchesi, V. Pappalardo, S. Econdi, M. Guidotti, Appl. Catal. A: General 707 (2025) 120522. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2025.120522.

[7] F. Carniato, C. Bisio, C. Evangelisti, R. Psaro, V.D. Santo, D. Costenaro, L. Marchese, M. Guidotti, Dalton Trans. 47 (2018) 2939–2948. https://doi.org/10.1039/C7DT03859C.

[8] S. Marchesi, S. Nascimbene, M. Guidotti, C. Bisio, F. Carniato, Dalton Trans. 51 (2022) 4502–4509. https://doi.org/10.1039/D1DT04344G.

[9] S. Marchesi, M. Guidotti, L. Marchese, C. Evangelisti, F. Carniato, C. Bisio, Chem. Eur. J.27 (2021) 4723–4730. https://doi.org/10.1002/chem.202005454.

[10] F. Carniato, C. Bisio, R. Psaro, L. Marchese, M. Guidotti, Angew. Chem. Int. Ed. 53 (2014) 10095–10098. https://doi.org/10.1002/anie.201405134.

Mardi 17 mars – 14h00 :

Carbon-capped catalysts for the oxygen reduction reaction in medium-temperature proton exchange membrane fuel cells

Quentin Labarde[a], Thomas Gaumont[a], Laetitia Dubau[a], Fabrice Micoud[b], Marian Chatenet[a]*

[a] Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie de Matériaux et des Interfaces
Grenoble INP, Univ. Grenoble Alpes, CNRS, LEPMI, 38000 Grenoble, France
[b] Laboratoire d'innovation pour les technologies des énergies nouvelles et les nanomatériaux
Univ. Grenoble Alpes, CEA, Liten, 38000 Grenoble, France
*email: Marian.Chatenet@grenoble-inp.fr

Proton Exchange Membrane Fuel Cells are high-efficiency and high energy density generators [1], that are already finding applications in the light transportation sector [2]. Increasing their temperature of operation from *ca*. 70-80 to 90-100°C would enable to downsize the PEMFC cooling and hydration systems, so to meet heavy-duty mobility requirements in terms of initial system performance (cell efficiency and system weight and volume), but this requires to develop catalysts with higher performance and durability, a big challenge for the cathode, where the oxygen reduction reaction (ORR) proceeds. Indeed, the common MEA materials degradation processes in PEMFC are activated by the temperature, which may specifically compromise the long-term stability for one of the most critical components of a PEMFC, the cathode catalyst that has to promote sufficiently fast and durable ORR [3]. State-of the-art ORR catalysts are based on PtM alloys (in particular PtNi) [4], but these are sensitive to the leaching of the least noble component (Ni), that leads to deactivation and poisoning of the membrane and ionomer [5]. The most stable carbon support is graphitized carbon black [6], but its use at the cathode leads to minored PEMFC performance [7].

Herein, we adopted a strategy to combine the advantages of the two state-of-the-art catalysts mentioned above. Carbon-capped PtNi alloyed nanoparticles supported on graphitized carbon black were designed, to display the advantage of: i) PtNi alloys in terms of high ORR activity, ii) graphitized carbon black support in terms of resistance to corrosion and iii) a protective carbon cap covering the PtNi nanoparticles to (hopefully) mitigate their sintering and Ni leaching in the acidic ionomer. These catalysts materials were inspired from a patented dry synthesis route [8] (**Figure 1-top**), by heat-treating a commercial Pt/Gr.C catalyst (Gr.C = graphitized carbon black) blended with a Ni-chelate precursor, e.g. nickelocene under inert atmosphere [9]. This strategy enables structure and composition flexibility for the PtNi nanoparticles and carbon cap (**Figure 1-bottom**), enabling to tune the PtNi particles (composition and size), and the carbon cap properties (thickness and extent of graphitization (**Figure 2-A**). After proper (electrochemical or chemical) activation (**Figure 2-B**), the PtNi@C/Gr.C catalysts outperform the commercial benchmark (Pt/Gr.C) in initial activity and durability, both in liquid electrolyte [10] and in differential PEMFC in hot and dry conditions (T_{cell} = 95°C, Relative humidity = 54% and 30% at the anode and cathode, respectively), that are targeted for heavy-mobility applications (**Figure 2-C**) [11]. Yet, the performances reached are insufficient for industrial applications, owing to the limited intrinsic activity of the mother commercial Pt/Gr.C catalyst.

This carbon-caping strategy is now deployed to modify more active Pt/HSAC catalyst (supported on mesoporous high surface area carbon black), in the hope to obtain superactive and still durable PtNi@C/HSAC catalysts.

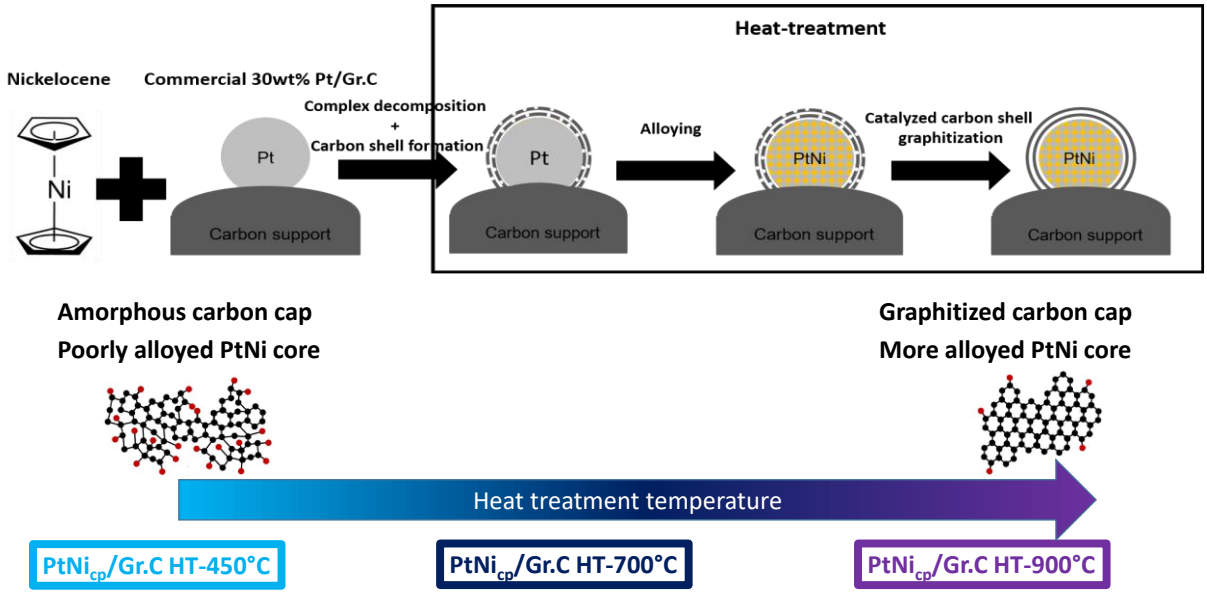


Figure 1: scheme of the synthesis route towards PtNi@N/Gr.C

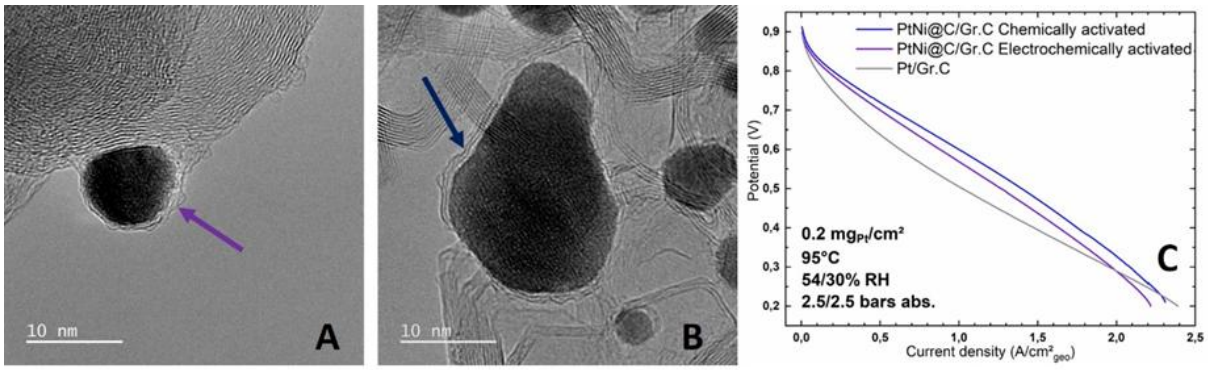


Figure 2: (A) TEM micrographs of PtNi@C/Gr.C nanoparticles heat-treated at 900°C; (B) The same catalyst after activation by acidic treatment; (C) Polarization curves in differential cell in hot and dry conditions for the mother catalyst Pt/Gr.C and PtNi@C/Gr.C activated chemically ex situ or electrochemically in situ (i.e. directly in the operating PEMFC fixture).

Acknowledgement

This work was funded by the "France 2030" government investment plan managed by the French National Research Agency, under the reference "ANR-22-PEHY-0005" (PEMFC95).

References

[1] Wang Yun *et al.*, Advances in Applied Energy 2 (2021) 100011
[2] Rod L. Borup *et al.*, Current Opinion in Electrochemistry 21 (2020) 192
[3] Laetitia Dubau *et al.*, Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment 3 (2014) 540
[4] Alvin Ly *et al.*, Journal of Power Sources 478 (2020) 228516
[5] Julien Durst *et al.*, Physical Chemistry Chemical Physics 14 (2012) 13000
[6] Luis Castanheira *et al.*, ACS Catalysis 5 (2015) 2184
[7] Clémence Lafforgue *et al.*, Journal of Power Sources 627 (2025) 235851
[8] Marian Chatenet *et al.*, Patent EP4184620A1, WO2023/088965
[9] Sgarbi Ricardo *et al.*, Electrocatalysis 14 (2023) 267.
[10] Labarde Quentin *et al.*, Electrocatalysis 16 (2025) 117.
[11] Labarde Quentin *et al.*, Electrochimica Acta 537 (2025) 146910

Mercredi 18 mars – 9h00 :

Advanced Characterization of Battery Materials at the SOLEIL Synchrotron: Focus on the ROCK Quick-XAS Beamline.

Stéphanie Belin.
Synchrotron SOLEIL
L'Orme des Merisiers, Départementale 128, 91190 Saint Aubin, France

This contribution provides a brief overview of some beamlines relevant for the characterization of battery materials at the SOLEIL synchrotron.

Understanding the multiscale evolution of battery materials during operation requires a comprehensive set of analytical techniques capable of probing structure, chemistry, electronic states, interfaces, and molecular dynamics. The SOLEIL synchrotron provides such a platform through four highly complementary beamlines, ROCK, GALAXIES, SIRIUS, and AILES, covering a wide spectral range from THz to hard X-rays.
GALAXIES (2.3 - 12 keV, tender-to-hard X-rays) [1, 2] combines HArd-X-ray PhotoEmission Spectroscopy (HAXPES), Resonant Inelastic X-ray Scattering (RIXS), and non-resonant IXS. These techniques probe core-level and valence electronic structure, chemical bonding, ligand-hole formation, and buried interfaces with high bulk sensitivity. GALAXIES is especially suited to investigate cationic and anionic redox, electronic reorganization in many electrodes materials, and electrode-electrolyte interphases) where classical soft-XPS lacks penetration depth. [3 - 5]

SIRIUS (1.1 - 13 keV, tender to mid-hard X-rays) [6] offers Grazing-Incidence X-ray Diffraction (GIXD/GIWAXS), GI-Small Angle X-ray Scattering, GI-X-ray Absorption Spectroscopy and Diffraction Anomalous Fine Structure Spectroscopy (DAFS), and X-ray fluorescence optimized for thin films, surfaces and interfaces. The availability of a High-Vacuum diffractometer extends the application of scattering and spectroscopy techniques to the tender x-ray. Its wide energy range enables surface-sensitive characterization of interphases (SEI/CEI), coatings, nanoscale porosity, crystallographic texture, and reaction layers at interfaces. SIRIUS is ideal for studying advanced architecture such as thin-film batteries, coated high-voltage cathodes, nanostructured anodes, and solid-state electrolyte interfaces, but it can also be used in conventional X-ray absorption to measure the K-edges of sulfur, silicon, aluminum, phosphor and magnesium. [7]. Recently in situ GISAXS measurements have provided insights into the capacity losses of certain electrodes arising from interfacial degradation mechanisms. [8]

AILES (10 - 10000 cm^{-1}, mid-IR to far-IR/THz) [9] provides high-resolution vibrational spectroscopy covering molecular, lattice, and low-energy excitations. This broad spectral range enables identification of electrolyte components, solvation structures, polymer binders, organic/inorganic interphase species, as well as phonons and collective vibrations linked to ion mobility. AILES is essential to study solid electrolytes, polymer electrolytes, electrolyte decomposition, and ion-transport dynamics in the THz regime. [10]

Special emphasis is placed on the ROCK beamline, dedicated to time-resolved X-ray absorption spectroscopy (XAS) operated in quick-XAS mode. ROCK covers the hard X-ray energy range from 4 to 43 keV [11] and allows operando and time-resolved X-ray absorption measurements (quick-EXAFS).

This capability enables the monitoring of changes in local coordination environments, oxidation states, and structural rearrangements in electrode active materials under operating conditions, such as during charge–discharge cycles or transient states. Owing to its broad hard X-ray energy range and edge-jump capability, ROCK is well suited for studies involving rapid processes, including high-rate cycling and fast (de)lithiation as well as early-stage degradation mechanisms.

A key advantage of the ROCK beamline is the possibility to probe multiple absorption edges within a single operando experiment. This allows the simultaneous investigation of multiple transition-metal elements, tracking of redox processes, and phase transitions in multi-element systems, such as NMC electrodes and emerging electrode materials, including high-entropy alloys [12–15]. In addition to conventional spectroscopy, Hyperspectral Full-Field quick-EXAFS imaging has recently been implemented at ROCK [16]. This approach combines micrometre-scale spatial resolution with sub-second temporal resolution and is suitable for the operando characterization of heterogeneous composite electrode materials. Furthermore, we will show that full-field hyperspectral imaging can mitigate beam-induced effects, as well as those arising from an imperfect electrochemical cell [17].

As an element-specific technique, X-ray absorption spectroscopy provides access to changes in oxidation state, electronic structure, and local coordination with sub-second time resolution. After a brief introduction to the method, its development will be presented, from ex situ measurements to operando quick-XAS and full-field hyperspectral imaging. This evolution has led to an increase in data volume, from the analysis of a limited number of spectra to several thousand spectra per experiment.

Consequently, the increased complexity and volume of XAS datasets require the use of advanced data analysis approaches. The application of chemometric and multivariate analysis tools will therefore be briefly outlined.

Finally, with the advent of increasingly flux and ever more brilliant photon sources, particular attention will be given to the question of measurement reliability, especially concerning potential beam-induced effects on the samples, which must be carefully considered when interpreting operando data.

References:

(1) Rueff, J.P., et al. J. Synchrotron Rad., 22(1): 175-179. (2015). https://doi.org/10.1107/S160057751402102X
(2) Ablett, J.M., et al. J. Synchrotron Rad., 26(1): 263-271. (2019). https://doi.org/10.1107/S160057751801559X
(3) Assat, G., et al., ACS Energy Letters., 3(11): 2721-2728. (2018). https://dx.doi.org/10.1021/acsenergylett.8b01798
(4) Jacquet, Q., et al., Ad. Energy Materials., 14(41). (2024). https://doi.org/10.1002/aenm.202401413
(5) Capone, F. et al., J. Synchrotron Rad.., 31(6): 1505-1513. (2024). https://doi.org/10.1107/S1600577524008865
(6) Ciatto, G., et al. Thin Solid Films, 617, Part A, 48-54, (2016) https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.03.069
(7) W. Kao-ian, P, et al. Small Methods (2025): e00871. https://doi.org/10.1002/smtd.202500871
(8) S. Atif, O. Y. et al. Small 21, no. 37 (2025): 21, e01869. https://doi.org/10.1002/smll.202501869
(9) Roy, P., et al. Infrared Physcics and Technology., 49(1-2): 139-146. (2006). https://doi.org/10.1016/j.infrared.2006.01.015
(10) Planes, E., et al., Energy Advances., 3(7): 1594-1611. (2024) https://doi.org/10.1039/d4ya00164h
(11) Briois V., et al. J. Phys. Conf. Ser., 712:art n° 012149. (2016) https://doi.org/10.1088/1742-6596/712/1/012149
(12) La Fontaine C., et al. J. Synchrotron Rad. News, 33(1):20-25.3 (2020) https://doi.org/10.1080/08940886.2020.1701372
(13) Porhiel, R., et al. ACS App. Energy Mater., 7(15): 6437-6446. (2024). https://doi.org/10.1021/acsaem.4c01129
(14) Moghadam, Y.S., et al. Chem. Mater., 35(21): 8922–8935. (2023). https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c01446
(15) Darwiche, A., et al. Energy Storage Materials., 21: 1-13. (2019). https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.06.027
(16) Briois V., et al., J. Synchrotron Rad., 31 : 1084-1104 (2024). https://doi.org/10.1107/S1600577524006581
(17) La Porta, F., et al. to be published

Mercredi 18 mars – 13h30 :

Réactivité des oxydes lamellaires dans le cadre de leur recyclage

Anne-Héloise Foldago[a,b], Lydia Hamitouche[a,b], Serge Durand-Vidal[a,b], Damien Dambournet[a,b]

[a] Sorbonne Université, CNRS, Physicochimie des Electrolytes et Nanosystèmes Interfaciaux, UMR CNRS 8234, 75005 Paris, France
[a] Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie, RS2E, FR CNRS 3459, 80039 Amiens Cedex, France

Les oxydes de métaux de transition lithiés[1] **(Figure 1)** constituent la classe de matériaux d'électrodes privilégiée pour les batteries lithium-ion de grande capacité destinées notamment aux véhicules électriques. Étant donné la criticité des métaux qu'ils contiennent, le recyclage de ces matériaux est devenu impératif.[2]
Si la majeure partie de la recherche actuelle est orientée vers l'optimisation des procédés de récupération, il est fondamental d'acquérir une meilleure compréhension de la réactivité intrinsèque de ces composés d'intercalation dans le contexte de leur traitement en fin de vie.
Après avoir introduit la notion de ressources minérales, cette communication présentera l'approche méthodologique élaborée au sein du laboratoire PHENIX visant à caractériser et à décrypter cette réactivité dans deux types de milieux, les sels fondus[3] et les solutions acides. Ces deux exemples illustreront la problématique de la réactivité de ces composés et les techniques pertinentes à la caractérisation de cette réactivité complexe.

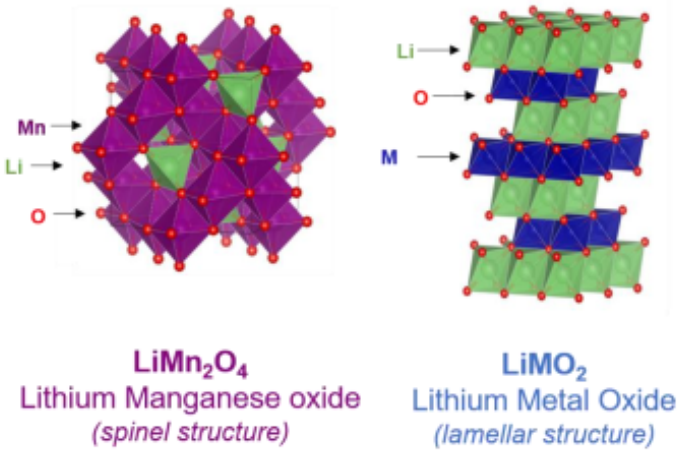


Figure 1. Représentations structurales des oxides de métaux de transition lithiés.

Références :
(1) Goodenough, J. B.; Kim, Y. Challenges for Rechargeable Li Batteries. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (3), 587–603. https://doi.org/10.1021/cm901452z.
(2) Gaines, L. Lithium-Ion Battery Recycling Processes: Research towards a Sustainable Course. *Sustain. Mater. Technol.* **2018**, *17*, e00068. https://doi.org/10.1016/j.susmat.2018.e00068.
(3) Hamitouche, L.; Robert, C.; Rollet, A.-L.; Briois, V.; Selmane, M.; Porras Gutierrez, A. G.; Leclerc, S.; Krulic, D.; Fatouros, N.; Sirieix-Plénet, J.; Michot, L.; Doublet, M.-L.; Dambournet, D. Elucidating Salt Conversion Mechanisms of Lithiated Transition Metal Oxides for Lithium-Ion Battery Recycling. *Chem. Mater.* **2024**, *36* (5), 2544–2553. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.4c00024.

Jeudi 19 mars – 9h00 :

Fonctionnalisation d'oxydes lamellaires : insertion topotactique assistée par l'hybridation et complexation confinée

Guillaume Rogez
IPCMS (UMR 7504, CNRS-Unistra 7504), 23 rue du Loess, BP43, 67034 Strasbourg cedex 2

Les oxydes métalliques lamellaires à cations échangeables sont particulièrement étudiés car ils peuvent être fonctionnalisés dans des conditions relativement douces, donnant accès à une très grande variété de phases métastables, inaccessibles par les réactions classiques à l'état solide, allant de nouveaux solides inorganiques complexes à des nanofeuillets 2D,[1,2] en passant par des matériaux hybrides organiques-inorganiques.[3] Ils peuvent présenter diverses propriétés intéressantes, par exemple dans le domaine de l'énergie (piles à combustible, photosynthèse artificielle, photovoltaïque, batteries...) ou en nanoélectronique (diélectriques à grand κ, ferroélectriques, multiferroïques...). L'intérêt pour ces phases a été renouvelé ces dernières années grâce à l'utilisation de réactions assistées par micro-ondes.[4–6]
Cependant, ces approches de « chimie douce » concernent essentiellement la fonctionnalisation par des molécules organiques, l'insertion d'ions métalliques étant la plupart du temps réalisée par voie de chimie du solide, ou en milieu sel-fondu.
Dans cette présentation, je montrerai tout d'abord comment il est possible d'étendre les fonctionnalisations « douces » à l'insertion de métaux de transition et d'éléments de terres rares.[7] En utilisant l'exemple de l'ion Cu(II), je décrirai le rôle des différents paramètres de synthèse que nous avons explorés (ratio ion à insérer/structure hôte, nature du contre-ion, solvant, température et durée de réaction). Je montrerai notamment, comment, selon la nature de la phase-hôte et celle de l'espèce organique pré-insérée, il est possible de moduler le taux d'insertion de Cu(II) en fonction de la température de réaction (Figure 1).

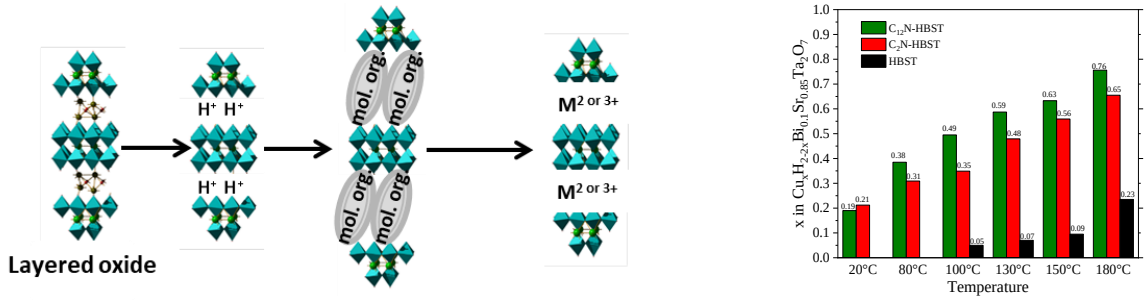


Figure 1 : Gauche : schéma de l'approche de synthèse suivie. Droite : influence de la température de réaction et de la nature du composé hybride de départ sur le taux d'insertion du Cu(II) dans un tantalate lamellaire de structure Ruddlesden-Popper.

Puis je montrerai comment une combinaison de techniques (DRX, XAS, TEM-EELS, RPE) permet de préciser la structure des composés hybrides formés, et notamment l'environnement de l'ion inséré… ainsi que les limites rencontrées (Figure 2).

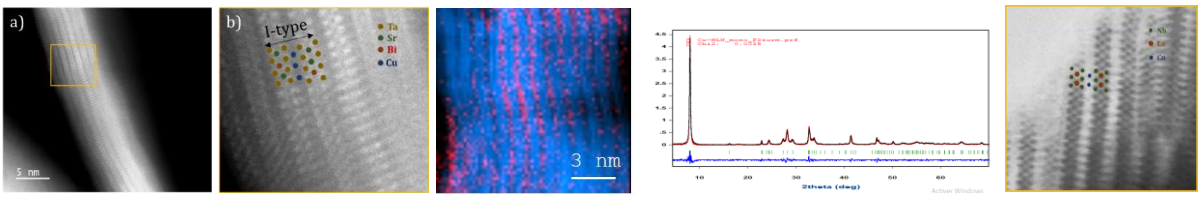


Figure 2 : Image HR-STEM de Cu-HBST(150-$C_{12}N$) et zoom. Image composite de l'image STEM-HAADF (bleu) et de la composante liée au seuil L du Cuivre (rouge) obtenue par Analyse par Composantes Principales de l'image spectrale EELS de Cu-HBST(150-$C_{12}N$). Affinement Le Bail du diagramme de Cu-HLN(150-$C_{12}N$) (P2/m, a=3.866 Å, b=3.882 Å, c=10.927 Å, β=94.1°). Image BF-HRSTEM de Cu-HLN(150-$C_{12}N$).

Cette méthode de synthèse est généralisable à de nombreux éléments de transition et de terre rare, et permet d'accéder facilement à des composés aux propriétés intéressantes et modulables, notamment en terme de band-gap ou de photoluminescence.

Je présenterai ensuite une deuxième stratégie pour l'insertion de métaux de transition, consistant à réaliser une réaction de complexation en milieu confiné en utilisant des fonctions complexantes préalablement introduites dans l'espace interlamellaire (Figure 3).[8]

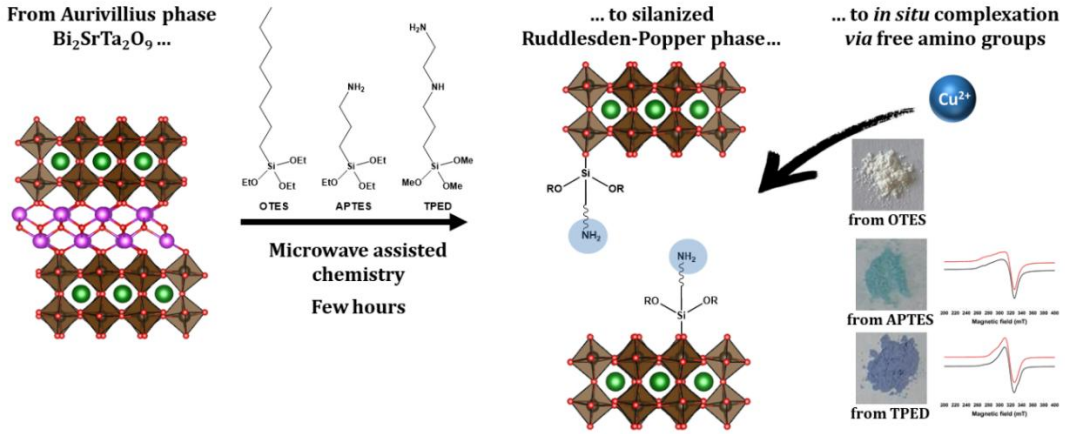


Figure 3 : Schéma de la stratégie de complexation confinée, via l'insertion de fonctions complexantes dans une première étape de silanisation.

Ces deux approches complémentaires permettent d'envisager de nouveaux développements de ces matériaux, en (photo)catalyse, magnétisme ou encore photophysique par exemple.

Soutien financier : Institut Thématique Interdisciplinaire QMat (ANR-10-IDEX-0002 et QMat-ANR-18-EUR-0016) (Projet 2DConfined).

[1] F. Payet, C. Bouillet, F. Leroux, C. Leuvrey, P. Rabu, F. Schosseler, C. Taviot-Guého, G. Rogez, *J. Colloid Interface Sci.* (2022), 621.
[2] K. Jiang, P. Xiong, J. Ji, J. Zhu, R. Ma, T. Sasaki, F. Geng, *Acc. Chem. Res.* (2020), 2443.
[3] R. Uppuluri, A. S. Gupta, A. S. Rosas, T. E. Mallouk, *Chem. Soc. Rev.* (2018), 2401.
[4] J. R. Boykin, L. J. Smith, *Inorg. Chem.* (2015), 4177.
[5] S. Akbarian-Tefaghi, E. Teixeira Veiga, G. Amand, J. B. Wiley, *Inorg. Chem.* (2016), 1604.
[6] Y. Wang, E. Delahaye, C. Leuvrey, F. Leroux, P. Rabu, G. Rogez, *Inorg. Chem.* (2016), 4039.
[7] P. Chapel, Y. Wang, C. Leuvrey, M. Lenertz, N. Parizel, A. Beauvois, V. Briois, D. Ihiawakrim, J. Poulizac, V. Rouchon, P. Rabu, C. Taviot-Gueho, G. Rogez, *submitted*.
[8] P. Chapel, T. Henry, F. Payet, C. Leuvrey, F. Leroux, N. Parizel, P. Rabu, G. Rogez, *Appl. Clay Sci.* (2025), 108017.

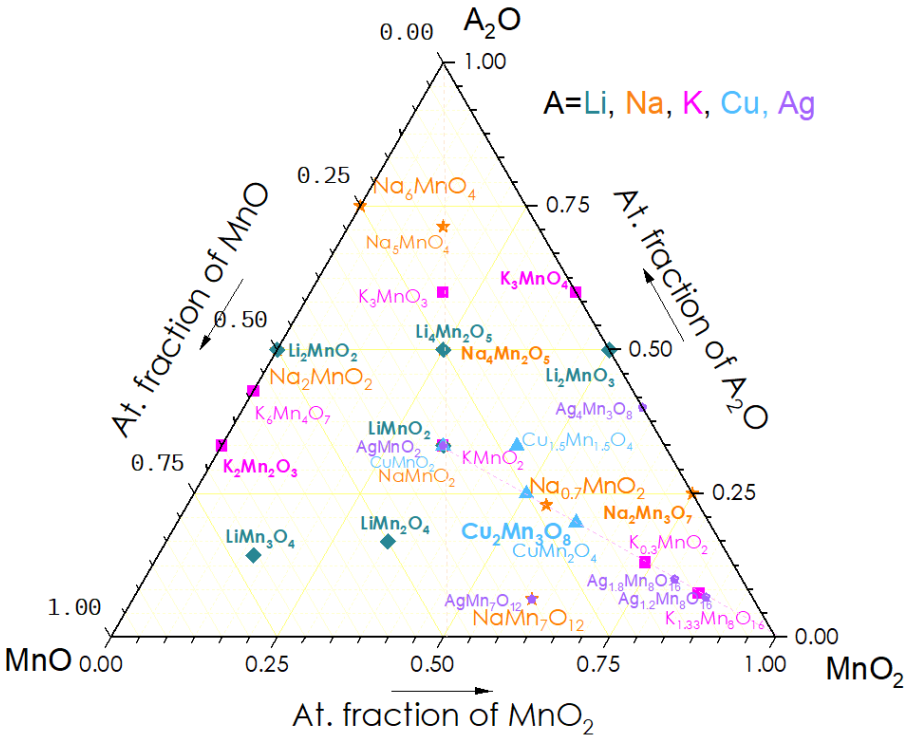
Jeudi 19 mars – 10h40 :

Exploration de diagramme ternaire à la recherche de nouvelles compositions pour l'énergie

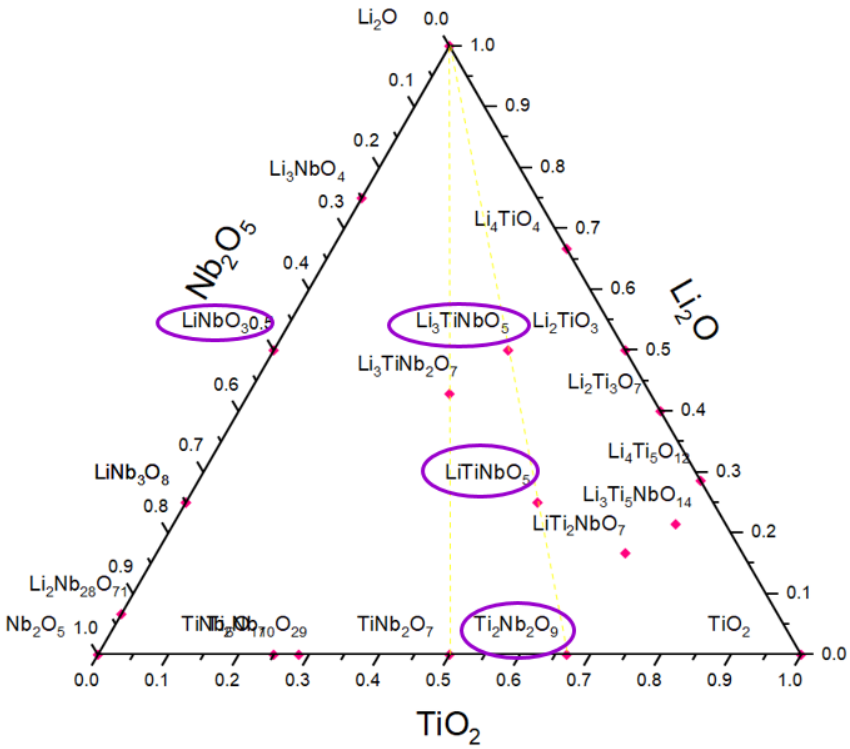
Valerie Pralong
Laboratoire CRISMAT
ENSICAEN, 6 Bd maréchal Juin, 14050 Caen, France
valerie.pralong@ensicaen.fr

La recherche de matériaux durables et efficaces pour le stockage de l'énergie est un des enjeux majeurs actuels. De la mise au point de matériaux de cathode avec une majorité d'element de transition non toxique comme le manganese pour les batteries lithium, sodium ou même potassium ions, à l'exploration de nouveau conducteurs ioniques pour la fabrication de batteries tout solide ou encore l'élaboration de matériaux d'anode pour les batteries à charge rapide, le besoin de nouvelles compositions est urgent et en meme temps un vrai défi. Notre approche est basée sur l'exploration des diagrammes ternaires voir quaternaires comme source inépuisable d'inspiration pour re-explorer des compositions déjà synthétisées ou pour générer par réaction d'échange des nouveaux composés afin de trouver un matériau économique et non toxique pour les batteries métal ions. A travers différents exemples, nous discuterons des relations entre les synthèses, propriétés structurales et propriétés électrochimiques.
Dans les systèmes à base de manganèse (Fig. 1), la phase $Na_2Mn_3O_7$, à structure lamellaire en nid d'abeille, a été le premier exemple de matériau à l'activité redox cationique et anionique hautement réversible. Plus récemment, nous avons montré que la décomposition du matériau lamellaire $Na_{10}Mn_4O_9$ génère la formation d'un composite Na_2O-$Na_{0.4}MnO_2$ [1]. Nous avons également rapporté l'extraction réversible du potassium à partir de K_3MnO_4, c'est-à-dire pour la première fois l'activité électrochimique du couple redox $Mn^{+VI/}Mn^{+V}$ [2]. Dans le système Li-Ti/Nb-O (Fig. 2), peu de phases ont été reportées. En jouant sur des réactions d'échange ionique, nous avons synthétisé une nouvelle phase $Li_3Ti_5NbO_{14}$. Ce matériau peut être utilisé comme matériau d'anode charge rapide [3].

Références :
(1) E. Adamczyk, et al., Chem. Mater. 2017, 29, 4645. E, Adamczyk, C. Jordy, V. Pralong, patent 2018 , E, Adamczyk et al., Materials, 11, 1021, 2018, E. Garitte, S. Gillot, C. Jordy, V. pralong, E. Admaczyk, WO/2020/002246, 02.01.2020, #FR3083011; T. Soudant, ACS Applied Energy Materials 2026
(2) Sagot et al. J. Mater Chem. A, accepted, 2026; Sagot, A., Stievano, L., & Pralong, V. (2023). ACS Applied Energy Materials, 6(15), 7785-7789; A. Sagot et al., JSSC, in preparation 2026
(3) Inorg. Chem. 2006, 45, 18, 7217–7223; Chemistry of Materials 2008, 20 (4) , 1534-1540; Chem. Mater. 2011, 23, 1915–1922; J. Mater. Chem., 2008,18, 3121-3128 ; A.Neveu et al., Dalton Trans., 2024,53, 7115-7122; A. Neveu et al;, Chem. Mater., in preparation, 2026



Légende Figure 1 : Diagramme ternaire A – Mn– O avec A=Li, Na, K, Cu, Ag



Légende Figure 2 : Diagramme ternaire Li – Ti/Nb– O avec les nouvelles compositions générées par réaction d'échange ionique.

INSTITUT DE CHIMIE
DE CLERMONT-FERRAND
Groupe Français d'Etude sur les Composés d'Insertion
16-19 mars à Clermont-Ferrand
GFECI
2026

RESUMES Présentations Orales

Mardi 17 mars – 9h40 :

Fe(II)- and Fe(III)-exchanged natural bentonites from Kazakhstan as multifunctional solids for mild decontamination and water depollution: structure–reactivity relationships under ambient conditions

Sholpan Nazarkulova,[a,b] Stefano Econdi,[a] Stefano Marchesi,[c] Chiara Bisio,[a,c] Mukhambetkali Burkitbayev,[b] Matteo Guidotti,[a]

[a] *CNR–SCITEC, Institute of Chemical Sciences and Technologies "G. Natta"*
[a] *Via C. Golgi 19, 20133 Milan, Italy*
[b] *Al-Farabi Kazakh National University*
[b] *Almaty, Kazakhstan*
[c] *Department of Sciences and Technological Innovation, University of Eastern Piedmont "A. Avogadro"*
[c] *Viale T. Michel 11, 15121 Alessandria, Italy*

Natural bentonite from the Taganskoe deposit in Kazakhstan was modified through Fe(II) and Fe(III) ion-exchange processes to obtain multifunctional clays capable of degrading hazardous organophosphorus (OP) and organosulfur (OS) compounds under very mild conditions. (1) These materials, containing 5–7 wt.% iron, were further subjected to a mild oxidative activation at 200 °C to enhance the stability of the interlayer Fe species without compromising the smectite layered structure. A comprehensive suite of physico-chemical characterization techniques, including X-ray diffraction, FE-SEM microscopy, CHNS and EDX elemental analysis, DLS and ζ-potential measurements and diffuse-reflectance UV-Vis-NIR spectroscopy, confirmed that the structural integrity of the montmorillonite framework was fully preserved after ion exchange and calcination. Iron was uniformly dispersed within the interlayer region, with only a minor fraction of small iron-oxide clusters appearing on the external surfaces (slightly more evident after thermal treatment). The strong negative surface charge of the clay ensured good colloidal stability and favoured the retention of Fe(II)/Fe(III) species in the galleries, while UV-Vis spectroscopic signatures revealed the coexistence of isolated Fe(III) ions, mixed-valence Fe(II)/Fe(III) centres (in the Fe(II)-exchanged bentonites), and small oxide aggregates, all of which contribute to the redox versatility of the final materials.

The reactivity of these Fe-exchanged bentonites was evaluated toward dimethyl methylphosphonate (DMMP) and 2-chloroethyl ethyl sulfide (2-CEES), two widely used simulants of OP and OS chemical warfare agents. Tests were carried out in ethyl acetate at room temperature and atmospheric pressure, conditions chosen to mimic low-energy, field-deployable decontamination scenarios.

The pristine bentonite already exhibited a notable ability to remove DMMP, up to 70% within the first 30 minutes, mainly through strong adsorption in the interlayer space. However, the introduction of Fe dramatically changed the degradation pathways. Indeed, Fe(III)-exchanged bentonite displayed superior performance, achieving more than 93% DMMP removal within 30 minutes (Figure 1), far surpassing both the raw clay and the Fe(II)-exchanged analogue. This rapid abatement is consistent with a hydrolytic degradation mechanism promoted by Fe(III) Lewis acidity, combined with the intrinsic adsorption capacity of the clay. ^{31}P MAS solid-state NMR of the spent Fe(III)-Ben revealed broad resonances attributable to adsorbed phosphonate species, including DMMP and its by-products such as mono-/di-ester intermediates and methylphosphonic acid, confirming that the clay acts simultaneously as

catalyst and sorbent. Interestingly, the addition of H_2O_2 reduces DMMP removal to around 40% in the case of Fe(III)-Ben. This behaviour suggests competitive adsorption of H_2O_2 or blockage of reactive Fe sites. In contrast, Fe(II)-Ben benefited from the presence of H_2O_2, consistent with Fenton-type radical activation, although its overall performance remained inferior to that of Fe(III)-Ben. Post-reaction analyses revealed that the smectite structure remained intact, with only minor variations in basal spacing mainly attributable to hydration changes. Iron leaching was minimal, e.g., below 1% of the original Fe content in Fe(III)-Ben sample, indicating that the catalytic activity is predominantly heterogeneous. Nevertheless, the accumulation of phosphonate (by)products may progressively block active sites, highlighting the need for future studies on regeneration strategies and long-term stability.

The behaviour toward 2-CEES followed a different pattern: in this case, the presence of H_2O_2 was essential to trigger efficient oxidation. Indeed, all Fe-containing clays achieved more than 90% of 2-CEES conversion within 24 h, to sulfoxide and sulfone species. Over Fe-Ben materials, only negligible amounts of organosulfur by-products were found in homogeneous phase, confirming their great depollution capability due to a strong synergy between adsorption and catalytic degradation of the undesired hazardous substances.

Overall, the results demonstrate that natural bentonites from Kazakhstan can be transformed into highly effective multifunctional materials for the detoxification of OP and OS hazardous chemicals under ambient conditions. Their low cost, structural robustness, tuneable properties, and strong adsorption capacity make them promising candidates for water purification, environmental remediation, and field-deployable decontamination technologies.

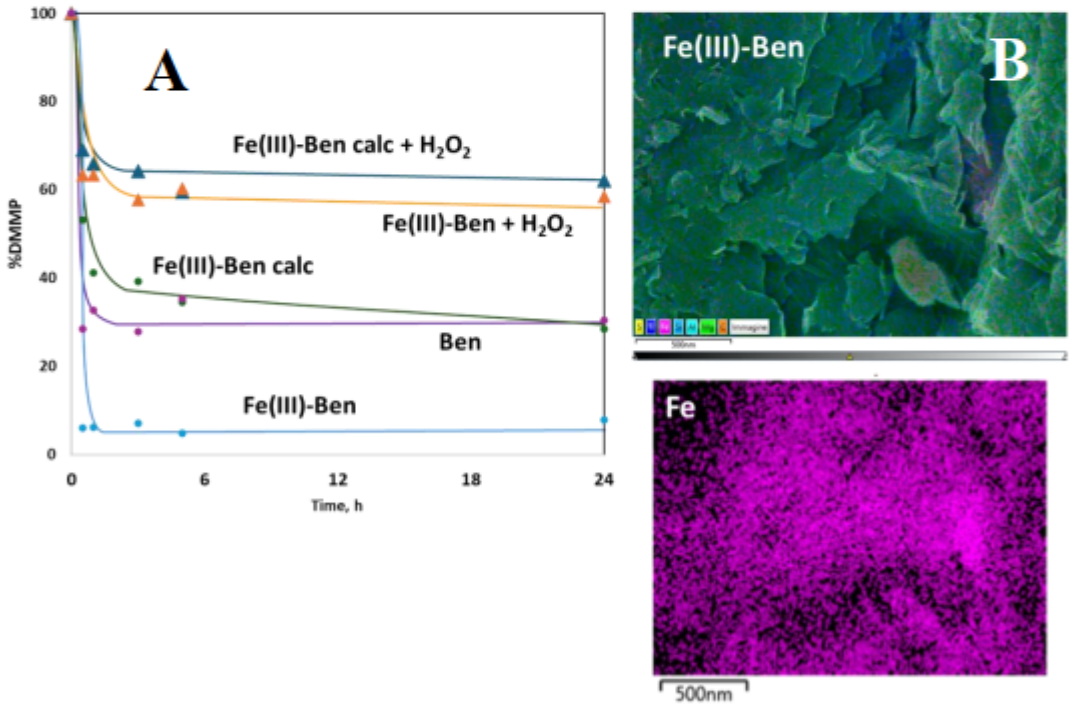


Figure 1 : A) DMMP conversion profiles over raw bentonite and Fe-intercalated clays, with and without H_2O_2, and B) FE-SEM-EDX analyses of Fe(III)-bentonite clay.

References

(1) S. Econdi, A. Caselli, S. Marchesi, F. Carniato, C. Bisio, M. Guidotti, Catalysis and decontamination: a versatile tool in the safe and sustainable degradation of chemical warfare agents, Eur. Phys. J. Plus **139** (2024) 782.

Mardi 17 mars – 10h00 :

Intercalation de photosensibilisateurs dans des hydroxydes doubles lamellaires de type Zn_2Al pour la dépollution de l'eau

Laura Roche[a], Samantha Soulé[a], Cédric Carteret[a]
[a] Université de Lorraine, CNRS, LCPME (UMR 7564)
[a] 405 rue de Vandoeuvre, 54600 Villers-lès-Nancy, France

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs), de formule générale $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}[(A^{n-})_{x/n}.yH_2O]^{x-}$, sont constitués de feuillets chargés positivement dans lesquels les cations métalliques occupent le centre d'octaèdres formés par des hydroxydes. Des anions solvatés (A^{n-}) s'intercalent entre ces feuillets. Grâce à la grande variabilité de composition offerte par la nature des cations divalents et trivalents et des anions interfoliaires, les HDLs présentent un fort potentiel pour des applications variées.

Dans le domaine de la dépollution de l'eau (1), les procédés d'oxydation photoinduite constituent une approche efficace et durable, notamment lorsque les matériaux sont immobilisés sur un substrat afin de faciliter leur recyclage et leur réutilisation. Les HDLs peuvent ainsi être élaborés sous forme de films, soit par synthèse in situ sur un substrat, soit par dépôt de particules. Par ailleurs, l'intercalation d'anions organiques photosensibilisateurs permet la génération d'oxygène singulet $^1O_2$, espèce très réactive permettant la dégradation de polluants organiques (2).

Dans ce travail, différents anions dérivés d'acides carboxyliques aromatiques ont été intercalés dans des HDLs de type Zn_2Al. Les films sont élaborés in situ par croissance de particules d'HDLs nitratés sur la surface d'aluminium métallique suivie d'un échange anionique. Les suspensions sont obtenues par synthèse directe ou par une méthode d'échange anionique. L'arrangement des anions dans l'espace interfoliaire et les propriétés photosensibilisantes des systèmes sont étudiés en fonction de la méthode de synthèse et de la mise en forme du matériau (films ou suspensions), la dynamique d'intercalation pouvant être contrainte dans le cas des films (3).

L'intercalation des anions organiques a été mise en évidence par spectroscopies vibrationnelles (IR, Raman). L'organisation interfoliaire des carboxylates aromatiques a été déterminée par diffraction des rayons X (DRX) (Figure 1), avec une distance interfoliaire augmentant quand la charge de l'anion intercalé diminue, d_{inter}(Zn_2Al-Pyromellitate) < d_{inter}(Zn_2Al-Trimésate) < d_{inter}(Zn_2Al-Téréphtalate) < d_{inter}(Zn_2Al-Benzoate) avec des distances moyennes respectives de 3.9 Å ; 7.9 Å ; 9.2 Å et 10.7 Å. Cette tendance a été observée pour les matériaux sous forme de suspensions et de films.

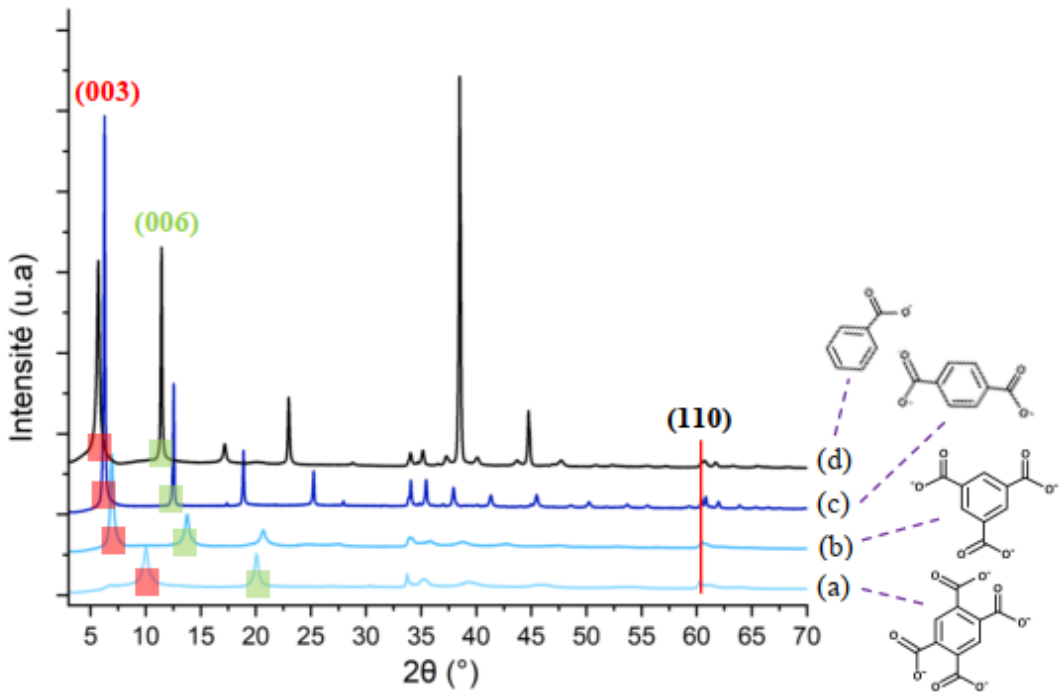


Figure 1 : Diffractogrammes d'HDLs synthétisés par échange : (a) Zn_2Al-Pyromellitate, (b) Zn_2Al-Trimésate, (c) Zn_2Al-Téréphtalate, et (d) Zn_2Al-Benzoate.

La différence de taille de particules en fonction de la méthode de synthèse a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les suspensions obtenues par échange anionique, avec une température de traitement hydrothermal de 100°C, conduisent à des tailles de particules inférieures à 500 nm alors que par coprécipitation directe avec un traitement à 60°C, les particules sont plus petites et inférieures à 100 nm. Dans le cas des films, les particules s'orientent perpendiculairement au substrat et la densité ainsi que l'épaisseur du film varient en fonction du temps et de la température du traitement hydrothermal. Dans le cas particulier des films, l'augmentation significative de la distance interfoliaire peut modifier l'aspect microscopique selon la morphologie de départ, conduisant quelques fois à des détachements de particules d'HDL du substrat d'aluminium. Les conditions de synthèse optimisées retenues, afin de limiter les détachements après intercalation des carboxylates, sont une croissance à 80°C pendant 6 heures conduisant à des épaisseurs de films de l'ordre de 1 µm. La stabilité des anions intercalés a ensuite été évaluée en milieu carbonaté par spectroscopie UV-visible et a permis d'estimer des pourcentages de relargage des anions en solution dépendant de la charge mais aussi de la position des groupements carboxylates sur le cycle aromatique des molécules organiques. Enfin, les propriétés photosensibilisantes des matériaux ont été étudiées.

Références

(1) N. Chubar, R. Gilmour, V. Gerba, M. Mičušík, M. Omastova, K. Heister, P. Man, J. Fraissard, V. Zaitsev, *Adv. Colloid Interface Sci.* 245 (2017) 62.
(2) I. Pibiri, S. Buscemi, A. Palumbo Piccionello, A. Pace, *ChemPhotoChem.* 7 (2018) 535.
(3) S. Soulé, P. Durand, S. El-Kirat-Chatel, F. Quilès, C. Carteret, *Mater. Today Chem.* 35 (2024) 101897.

Mardi 17 mars – 10h40 :

HDL luminescents à piliers thermo-activés : un système anti-migration robuste pour fluorophores

Guillaume Zerbib[a], Damien Boyer[a], Geneviève Chadeyron[a], Fabrice Leroux[a]
[a] Institut de Chimie de Clermont-Ferrand
[a] Campus Universitaire des Cézeaux, 24 avenue Blaise Pascal, 63178 Aubière

Les fluorophores organiques sont omniprésents dans de nombreux domaines applicatifs du quotidien, tels que les dispositifs optoélectroniques, les revêtements fonctionnels ou encore les systèmes de marquage de sécurité.[1] Cependant, l'exploitation optimale de leurs propriétés optique en phase solide demeure un défi majeur. En particulier, la proximité des chromophores conduit fréquemment au phénomène d'Aggregation-Caused Quenching (ACQ), responsables d'une extinction partielle de la luminescence et d'une diminution significative des performances optiques. Par ailleurs, lorsque ces molécules sont dispersées dans des matrices polymères, des phénomènes de migration peuvent survenir, entraînant une dépigmentation progressive du matériau, une altération d'éventuel marquage luminescent et, à terme, un relargage dans l'environnement.[2] Ces limitations imposent une optimisation fine des formulations.

Dans notre précédente étude, nous avons démontré que l'utilisation d'Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) comme matrices hôtes constitue une stratégie efficace pour supprimer les effets d'ACQ et amplifier la luminescence, même à très faible teneur en fluorophore.[3] À titre d'exemple, l'intercalation de la Sulforhodamine B (SRB) à seulement 0,12 mol% en présence d'un espaceur bi-anionique (PPA) permet d'obtenir des matériaux fortement émissifs. Ces espaceurs bi-anioniques jouent un double rôle : (1) imposer un espacement contrôlé entre les molécules de fluorophores et limiter les interactions π–π responsables de l'ACQ; (2) générer un effet pilier entre les feuillets HDL, renforçant la stabilité mécanique et thermique de la structure.

Néanmoins, cette approche impose que toutes les espèces à insérer soient anioniques, or, un grand nombre de fluorophores d'intérêt sont strictement hydrophobes et non anioniques. C'est notamment le cas du 4,4'-bis(2-benzoxazolyl)stilbene (KCB), azurant optique largement utilisé pour intensifier visuellement la blancheur d'objets en polymères. Ce composé présente toutefois une forte tendance à migrer hors des matrices polymères, compromettant la durabilité des matériaux. Afin de permettre son insertion dans les HDL, une stratégie de fonctionnalisation a été développée. Une méthode de sulfonation contrôlée a été optimisée au laboratoire à partir du KCB commercial, conduisant à un dérivé sulfoné, noté KCBS, présentant des propriétés optiques très proches de celles du composé parent, tout en étant hydrosoluble et anionique (Figure 1). Cette modification rend possible son intercalation dans les feuillets HDL.

Les premiers composites HDL-KCBS et HDL-SRB synthétisés en présence d'espaceurs PPA se révèlent hautement luminescents. Toutefois, une perte de rendement quantique de photoluminescence (PLQY) de l'ordre de 20 à 30 % est observée après traitement thermique, étape nécessaire à la mise en forme de polymères chargés en composite luminescents, en raison d'une dégradation partielle de la structure, malgré l'effet pilier. Dans ce contexte, une nouvelle stratégie a été explorée : l'utilisation d'un espaceur monomère polymérisable thermiquement, le sulfopropylméthacrylate (SPMA), capable de former, in situ,

un réseau polymérique au sein de l'HDL lors du traitement thermique, générant une multiplicité de piliers entre les feuillets et un confinement renforcé des fluorophores (Figure 2).

Les synthèses réalisées montrent une excellente efficacité d'insertion du fluorophore (jusqu'à 96 % du taux théorique) et les matériaux obtenus présentent des rendements quantiques de photoluminescence (PLQY) satisfaisants. Après traitement thermique à 180 °C pendant 15 minutes, les PLQY augmentent significativement pour la majorité des systèmes étudiés. La température, jusqu'alors considérée comme un facteur dégradant, devient ici un levier d'amélioration des performances optiques. Des analyses par RMN du carbone confirment la formation du réseau poly-SPMA au sein de la structure lamellaire, qui agit comme un système de confinement tridimensionnel, isolant efficacement les molécules de fluorophore et favorisant l'exaltation de leur émission.

Les poudres luminescentes obtenues ont été dispersées dans l'EVA afin de produire des films homogènes et émissifs. Des tests de durabilité et de migration ont été réalisés, consistant à évaluer la quantité de molécules s'échappant du film par attraction d'un solvant, ici l'éthanol à 70°C.

Les résultats obtenus démontrent une réduction drastique de la migration par rapport à des films contenant le fluorophore libre. Ces performances mettent en évidence la valeur ajoutée des HDL en tant que bloquant anti-migration dans les polymères chargés.

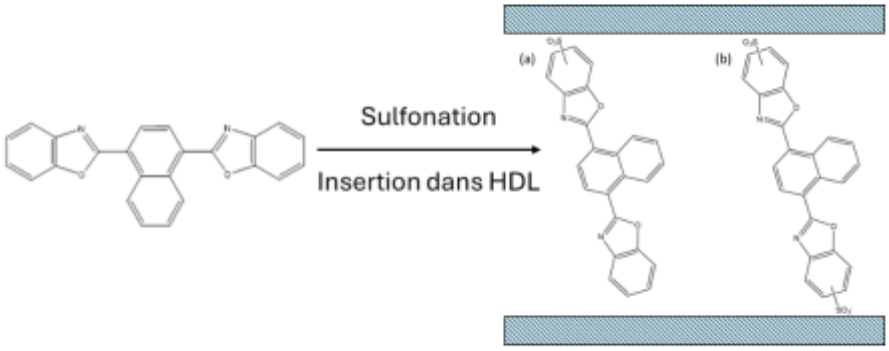


Figure 1 : Molécule de KCB puis molécules de KCBS (a) mono et (b) bi – anioniques insérées dans une matrice HDL

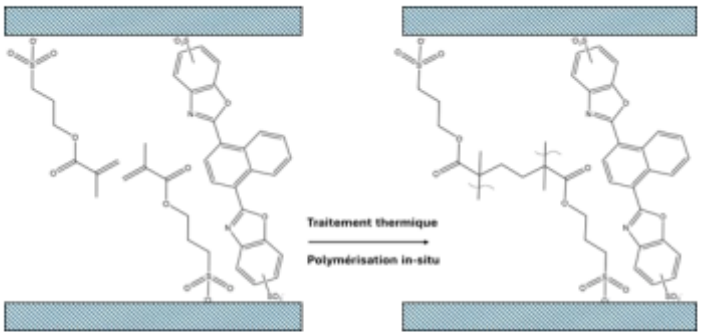


Figure 2 : Co-insertion de molécules de KCBS et de SPMA et principe de polymérisation in situ du composite

(1) G. Ahumada, M. Borkowska, Polymers 14 (2022) 1118
(2) T. Martini, Polymer Modifiers and Additives 1 (2000)
(3) G. Zerbib, D. Boyer, G. Chadeyron, F. Réveret, F. Leroux, ACS Appl. Opt. Mater. 1 (2023) 1535-1545

Mardi 17 mars – 11h00 :

Interlayer anion–driven structural evolution and photocatalytic properties of calcined Zn_2Al-X (X: Cl^-, NO_3^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}) LDH

Hao Wang, Christine Taviot-Gueho, Mohamed Sarakha, Réveret François, Claude Forano, Vanessa Prévot

Université Clermont Auvergne, CNRS, INP Clermont, Institute de Chimie de Clermont- Ferrand, F-63000 Clermont–Ferrand, France

Layered double hydroxides (LDHs) are 2D layered materials, have emerged as a promising class of photocatalytic materials owing to their tunable transition metal-based composition, adjustable band structures and controlled morphology.[1] In particular, compared with other LDH-based materials, Zn-LDHs and their derivatives have been widely used as photocatalysts because Zn-LDHs can evolve into mixed metal oxides (MMO) with an additional ZnO phase after calcination, which could further improve the MMO photocatalytic activity [2].
Notably, different interlayer anions in LDHs can markedly modulate interlayer spacing, hydration environment, and structural stability, thereby influencing the electronic structure and the surface chemistry of LDHs and their derived materials, which in turn impact their photocatalytic performance [3]. Common inorganic anions such as CO_3^{2-}, NO_3^-, SO_4^{2-}, and Cl^- can present in the interlayer space of LDHs. Interestingly, the nature of intercalated anion within LDHs not only affects their structure, but also plays a critical role in the evolution of LDO derived materials during calcination. Specifically, the photocatalytic performance of catalyst materials is influenced by their structural characteristics, including crystallinity, morphology, particle size, and exposed facets, which significantly influence light absorption, charge separation, and the availability of surface-active sites. Therefore, it is important to investigate the effects of interlayer anion in LDHs and their derived materials, particularly in relation to photocatalytic applications.
Chloridazon (CLZ) is a persistent pyridazine-based herbicide that has been frequently detected in surface water and groundwater.[4] In a recent study, our team reported that ZnAl LDH exhibits efficient photocatalytic activity toward the photodegradation of CLZ when calcined at temperatures above 300°C. [5] Based on this, as shown in Fig.1, , a series of Zn_2Al-LDH precursors with different interlayer anions (Cl^-, CO_3^{2-}, NO_3^-, and SO_4^{2-}) were prepared by coprecipitation of Zn_2Al-Cl and subsequent anion exchange, and then the target LDO photocatalysts were obtained by calcination of LDH precursors at 500 °C for 4 h. The photocatalytic activities of ZnAl-LDOs were evaluated by degrading CLZ in water in presence of peroxydisulfate (PDS) under UVA irradiation.

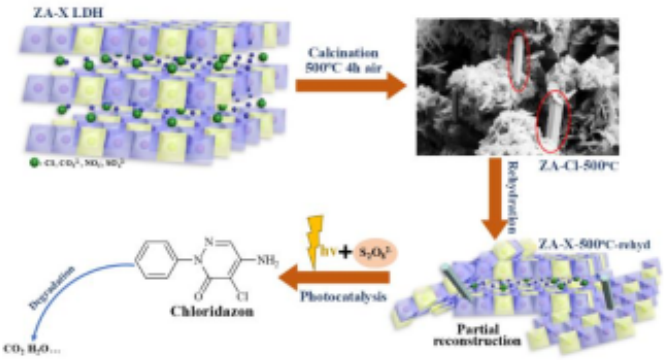


Fig. 1. Schematic illustration of structural evolution and photodegradation of CLZ by ZnAl-X LDH

As shown in Fig.2, the ZnAl-Cl LDO (ZA-Cl-500) achieved up to 94.3% CLZ removal within 4 h, whereas the NO_3^- and CO_3^{2-}-derived catalysts exhibited negligible degradation efficiency under identical conditions. The structural, morphological, and compositional properties of the materials were systematically characterized using XRD, FTIR, SEM, BET, and TGA and will be presented. Considering the well-known rehydration and reconstruction behavior of LDOs in aqueous environments, samples contacted with water for 30 min were also fully characterized. Additionally, radical quenching experiments were conducted to identify the active species. Finally, the electronic structures before and after rehydration were systematically investigated by photoluminescence (PL), UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS). Overall, this study provides valuable insight into the effects of different interlayer anions on the crystallinity of calcined LDOs and their photocatalytic performance.

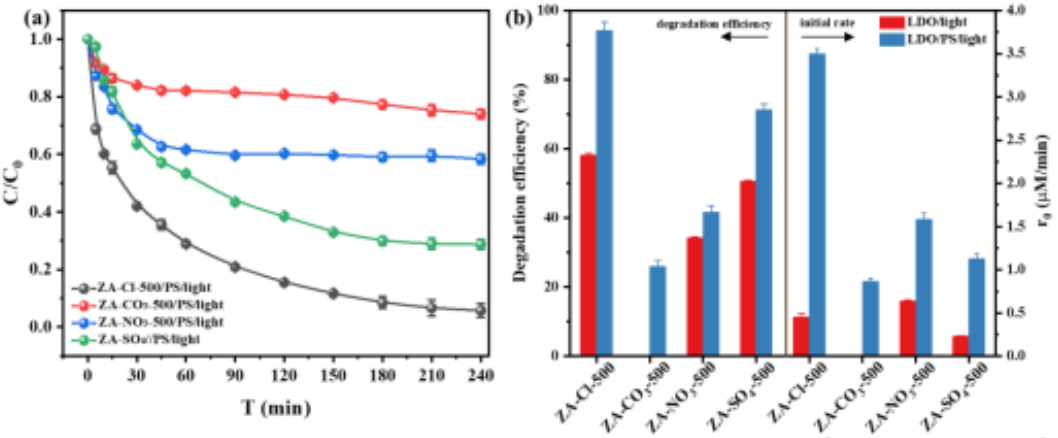


Fig. 2. (a) Kinetic of CLZ photodegradation by ZA-X-500 (X: Cl^-, CO_3^{2-}, NO_3^-, and SO_4^{2-}); (b) degradation efficiency of CLZ (left) and initial rate (right) in different catalysts/light with or without PDS system. Initial conditions: [catalyst] = 0.48 g/L, [CLZ] = 100 μM, [PDS] = 0 or1 mM, Irradiation: 365 nm, pH 8.

Références:

[1] C. Forano, U. Costantino, V. Prévot, T.-G. C., Layered Double Hydroxides (LDH), in: G.L. Faıza Bergaya (Ed.) Handbook of Clay Science, Elsevier Amsterdam, The Netherlands, 2013, pp. 745-782..
[2] L. Wang, Z. Zhu, F. Wang, Y. Qi, W. Zhang, C. Wang, State-of-the-art and prospects of Zn-containing layered double hydroxides (Zn-LDH)-based materials for photocatalytic water remediation, Chemosphere, 278 (2021) 130367.
[3] Z. Hao, Z. Tian, X. Tian, L. Ma, Y. Gao, M. Shao, R. Zhang, Interlayer anions modulated ZnAl-layered double hydroxides for enhanced photocatalytic CO_2 reduction, Journal of Alloys and Compounds, 995 (2024) 174828.
[4] C. Chen, W. Geng, K. Li, Q. Lei, Z. Jin, X. Gan, Pyridazine: A privileged scaffold in the development of 21st-century pesticides, Chinese Chemical Letters, 36 (2025).
[5] H. Wang, C. Forano, G. Monier, F. Réveret, M. Sarakha, V. Prévot, Calcination-driven performance enhancement in ZnAl-Cl LDH-based photocatalysts for herbicide degradation, Sep. Purif. Technol., 388 (2026) 136670.

Mardi 17 mars – 11h20 :

Evolution du rôle des phases AFm (HDL à base de Ca^{2+}) dans la chimie d'hydratation des liants hydrauliques

Guillaume Renaudin[a], Yunge Bai[a], Aurore Lechevallier[b], Jerôme Soudier[b], Fabrice Leroux[a], Christine Taviot-Gueho[a]
[a] Institut de Chimie de Clermont-Ferrand
Université Clermont Auvergne, F-63000 Clermont-Ferrand
[b] Global Technical Center
Sika, F-38070 Saint-Quentin-Fallavier

Depuis plus d'un siècle, la grande majorité des liants hydrauliques utilisés dans l'industrie de la construction est à base de clinker de ciment Portland (CEM I) ; ce qui en fait le matériau le plus commercialisé à travers le monde. Son procédé de fabrication correspond à une cuisson à 1450 °C d'un mélange composé à 80 % massique de calcaire et 20 % massique d'argile. Le chauffage du four de clinkérisation, ainsi que la décarbonatation de la calcite, font de l'industrie cimentière le secteur le plus polluant en termes d'émission de gaz à effet de serre : ~8 % du CO_2 anthropogénique à l'échelle mondiale. A l'objectif 2050, il est demandé aux cimentiers de passer de 950 Kg de CO_2 émis par tonne de ciment produit à moins de 100 Kg. Parmi les leviers envisagés pour arriver à cette cible, de nouvelles formulations de liants, ainsi que l'utilisation de combustibles alternatifs, génèrent de nouveaux processus d'hydratation modifiant la composition minéralogique des bétons durcis. Ainsi une phase hydratée mineure dans la chimie d'hydratation du ciment Portland, appelée phase AFm par les cimentiers (et correspondant à un Hydroxyde Double Lamellaire – HDL – à base de Ca^{2+}), devient prioritaire dans la maîtrise du processus de prise et de durcissement de nouveaux liants hydrauliques prometteurs. A l'origine cette phase AFm est connue sous le nom de monosulfoaluminate de calcium, et a pour composition chimique : $Ca_2Al(OH)_6{\cdot}½SO_4{\cdot}4H_2O$. Il s'agit d'un Hydroxyde Double Lamellaire dont les feuillets principaux sont constitués d'octaèdres de Al^{3+} et de polyèdres de Ca^{2+} (en coordination VII), tandis que l'interfeuillet contient les anions sulfate et des molécules d'eau (Figure 1). La famille des phases AFm (structure-type hydrocalumite) correspond à une variante ordonnée de la structure-type hydrotalcite généralement utilisée pour les phases HDL.

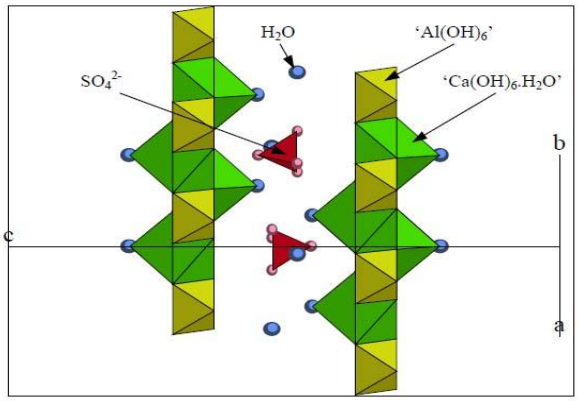


Figure 1 : Représentation structurale du monosulfoaluminate.

En plus de ce monosulfoaluminate (provenant de la transformation de l'ettringite, $Ca_6Al_2(OH)_{12}{\cdot}3SO_4{\cdot}26H_2O$, formée aux premiers instants de l'hydratation et permettant de maitriser la cinétique de prise), le monocarboaluminate $Ca_2Al(OH)_6{\cdot}½CO_3{\cdot}H_2O$ peut

également être observé dans un béton vieilli soit du fait de la carbonatation atmosphérique, soit du fait de l'utilisation de ciment composé de type CEM II-L (pouvant contenir jusqu'à 35 % massique de $CaCO_3$). Le sel de Friedel, phase AFm saturée en chlorure de formule $Ca_2Al(OH)_6{\cdot}Cl{\cdot}2H_2O$, est également un hydrate qui peut se retrouver dans la minéralogie d'un béton soit par contact avec une eau saline (environnement marin), soit du fait de la présence initiale de chlorure dans le clinker. L'utilisation de combustibles alternatifs (solvants, huiles et pneus usagés, farines animales ainsi que déchets plastiques pour une valorisation matière et énergétique) dans le process de cuisson du clinker a un impact sur sa composition : non seulement ces combustibles produisent de la chaleur, mais leurs fumées traversent le four de clinkérisation et leurs cendres peuvent être directement intégrées à la composition du clinker. La teneur en chlorure doit être contrôlée car sa présence dans le clinker aura un impact sur le processus de prise et durcissement du fait de la déstabilisation de l'ettringite au profit du sel de Friedel ; potentiellement très néfaste quant aux propriétés mécaniques attendues.
Malgré une description structurale commune pour l'ensemble des phases AFm, il est relativement facile de différentier ces différents hydrates lamellaires par diffraction des rayons X grâce à leurs distances interfeuillet caractéristiques liées à la mise en ordre des anions (Figure 2). Ceci reste vrai tant que le seul cation trivalent présent est Al^{3+}. En revanche, la substitution partielle ou totale d'Al^{3+} par Fe^{3+} (à l'origine de la dénomination **AFm** pour **A**l_2O_3-**F**e_2O_3-**m**onoanionique) va perturber l'ordre interfeuillet et, par conséquent, compliquer l'identification de ces phases. La recherche de nouvelles formulations de ciment bas-carbone s'oriente vers des matériaux à forte teneur en oxyde de fer (notamment à base de laitiers ou d'argiles), qu'il est nécessaire d'activer par la présence d'espèces anioniques susceptibles de former au très jeune âge des phases AFm. Ainsi ces phases AFm ont un rôle qui devient majeur dans le processus d'hydratation de liants hydrauliques bas-carbone, et voient leur cristallochimie s'enrichir.
La présentation fera un point sur les études structurales menées sur ces hydrates cimentiers lamellaires au sein de la thématique. Dans un premier temps les différentes organisations de l'interfeuillet liées à la nature de l'anion seront présentées. L'impact de la substitution du cation trivalent Al^{3+} par Fe^{3+} sera ensuite abordé. Et finalement il sera montré que le taux d'hydratation doit également être pris en compte pour une bonne identification de la phase AFm.

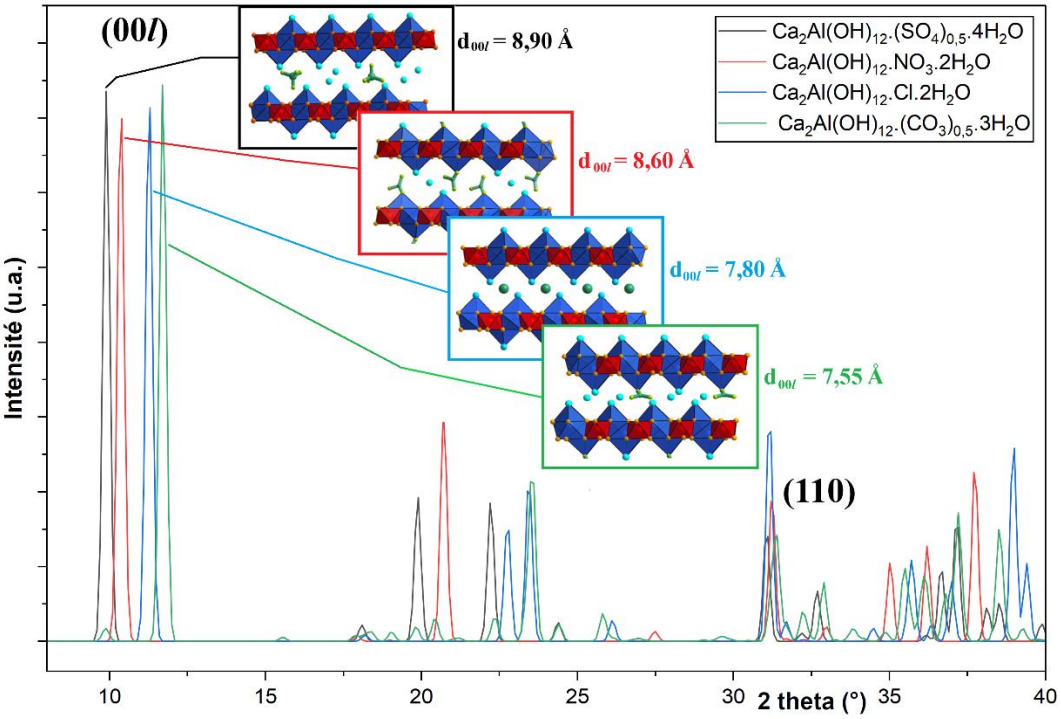


Figure 2 : Diffractogramme de différentes phases AFm (λ_{Cu} = 1.5418 Å).

Mardi 17 mars – 11h40 :

Traitement de poudres fines par torche plasma à pression atmosphérique – Application à un matériau HDL

Tomy Falcon [1*], Zijia LI[1], Christine Taviot Gueho[1], Eric Tomasella[1]
[1] Institute de Chimie de Clermont Ferrand, France, 24 avenue Blaise pascal 63178 Aubière
(*) corresponding author : tomy.falcon@uca.fr

Dans le domaine des matériaux composites, l'incorporation de charges minérales constitue une stratégie largement employée pour améliorer les propriétés fonctionnelles des matrices polymères. L'optimisation de l'état de surface de ces charges reste toutefois un enjeu majeur, notamment en termes d'homogénéité et d'efficacité du traitement.

Dans ce contexte, un procédé innovant de traitement de poudres par torche plasma à pression atmosphérique a été développé à l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand. Contrairement aux traitements plasma conventionnels appliqués aux poudres, souvent limités par des problèmes d'homogénéité, ce dispositif associe une torche plasma atmosphérique à un atomiseur d'air permettant la dispersion contrôlée des particules au sein de la zone plasma [1]. Ce type de plasma, plus énergétique que les systèmes DBD ou PVD [2], permet un traitement efficace de la surface des poudres tout en conservant une mise en œuvre simple et flexible. En comparaison au procédé chimique ou thermique, la voie plasma présente l'intérêt d'être sans solvant, rapide et respectueux de l'environnement.

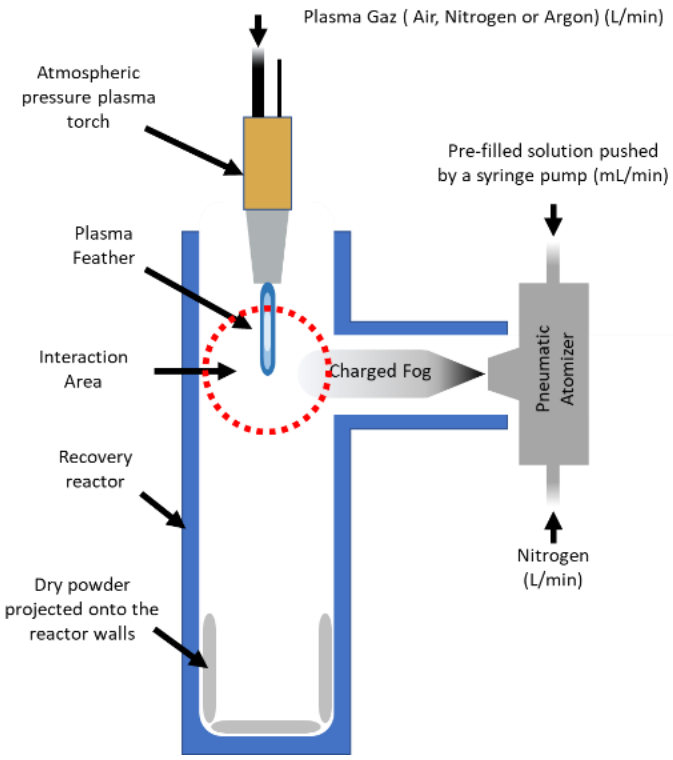


Figure 1 : Schéma du procédé de traitement de poudre fine en solution par une torche plasma à pression atmosphérique.

Des hydroxydes doubles lamellaires (HDL,[3]) traités par ce procédé présentent une augmentation significative de leur surface spécifique ainsi qu'une amélioration notable de leurs propriétés de piégeage de radicaux. Ces évolutions sont particulièrement intéressantes dans la perspective de l'utilisation de composés d'intercalation comme additifs fonctionnels dans des matériaux composites. Ce procédé ouvre ainsi de nouvelles perspectives pour la modification de surface de charges lamellaires par plasma à pression atmosphérique.

[1] « Traitement plasma », Acxys Technologies.

[2] S. Dou, L. Tao, R. Wang, S. El Hankari, R. Chen, et S. Wang, « Plasma-Assisted Synthesis and Surface Modification of Electrode Materials for Renewable Energy », *Adv. Mater.*, vol. 30, nº 21, p. 1705850, 2018, doi: 10.1002/adma.201705850.

[3] S. Jiang *et al.*, « Recent Developments in Nickel-Based Layered Double Hydroxides for Photo(-/)electrocatalytic Water Oxidation », *ACS Nano*, vol. 18, nº 26, p. 16413-16449, juill. 2024, doi: 10.1021/acsnano.4c03153.

Mardi 17 mars – 14h40 :

Modification de la texture poreuse de carbones durs pour batteries Na-ion : influence de la pression et de la nature du précurseur

Sébastien Cahen[a], Oumaima Hatim[b], Mickaël Bolmont[c], Sébastien Fontana[a], Claire Hérold[a], Lucie Speyer[a]
[a] Université de Lorraine, CNRS, IJL, F-54000 Nancy
[b] ICPM Laboratoire LCP-A2MC (adresse actuelle)
[b] 1 boulevard Arago, 57070 Metz, France
[c] IFPEN (adresse actuelle)
[c] Rond-point de l'échangeur de Solaize, 69360 Solaize, France

Dans l'objectif actuel de trouver des alternatives à l'utilisation des batteries lithium-ion, les systèmes sodium-ion font l'objet de très nombreuses recherches. Le graphite, couramment utilisé comme matériau d'électrode négative des batteries lithium-ion, ne peut pas être employé dans les batteries sodium-ion en raison d'interactions défavorables entre sodium et graphite. Plusieurs solutions ont été envisagées afin de remplacer le graphite, et parmi elles, les carbones durs sont des candidats particulièrement intéressants. Ces matériaux sont obtenus par simple traitement thermique de précurseurs organiques et présentent une structure désordonnée ainsi qu'une texture poreuse spécifique, ces caractéristiques offrant divers sites de stockage pour le sodium et permettant d'atteindre des capacités spécifiques pouvant excéder les 300 $mAh.g^{-1}$ (1).

La texture poreuse des carbones durs est particulièrement importante au regard de leur comportement électrochimique. Il convient de limiter leur porosité ouverte (accessible à l'électrolyte) des matériaux afin de réduire la formation de la couche d'interface solide/électrolyte (SEI), notamment lors du premier cycle pour améliorer l'efficacité coulombique initiale, tout en développant leur porosité fermée (inaccessible aux gaz mais accessible aux ions sodium par diffusion). En effet, cette dernière permet de stocker une quantité importante d'ions sodium à bas potentiel (1). Ces deux caractéristiques sont généralement obtenues par pyrolyse à haute température (2), et il existe également d'autres stratégies telles que les revêtements de carbone tendre sur les particules (3).

Dans ces travaux, réalisés dans le cadre de l'ANR CARAMBAR, nous proposons une approche différente consistant à contrôler la porosité des carbones durs par pyrolyse sous pression (4). Deux précurseurs (saccharose et lignine) ont été pyrolysés dans un four sous flux d'argon à des pressions entre 1 et 9 bar. Par ce traitement thermique, il est attendu que la porosité fermée soit plus développée et que la surface spécifique des échantillons soit plus faible. Cela permettrait d'obtenir, à température plus modérée, les caractéristiques d'un carbone dur présentées ci-dessus comme permettant des performances électrochimiques optimales.

La pression n'influence pas de manière significative la chimie et sur l'organisation structurale des échantillons, comme cela a été mis en évidence dans de précédentes études (4), et ce quelle que soit la nature du précurseur. La texture poreuse, en revanche, peut être modifiée. Tout d'abord, les échantillons ont été analysés par adsorption de diazote et de CO_2. L'évolution des valeurs de surfaces et de volumes mesurés avec ces gaz indique que la pression a pour effet de globalement fermer les micropores les plus gros, tandis que les ultramicropores ne semblent pas être modifiés. Cela semble en accord avec l'un des effets attendus de la pyrolyse sous pression. La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) a également été utilisée afin de pouvoir estimer un volume de pores fermés pour les échantillons. Ces volumes sont tracés en fonction de la pression sur la figure 1.

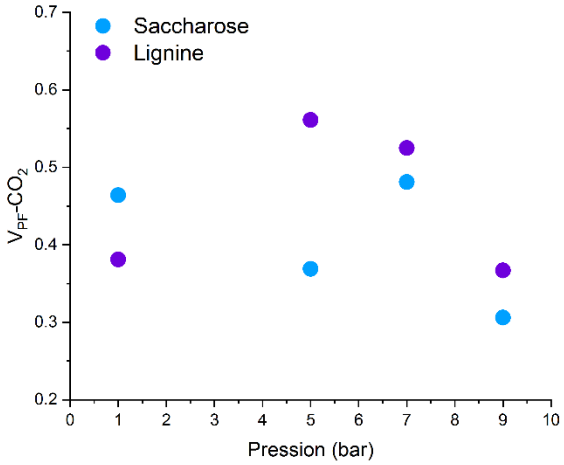


Figure 1 : Volumes de pores fermés estimés pour les carbones durs élaborés à partir de saccharose et de lignine en fonction de la pression de pyrolyse.

La pression permet donc également de moduler le volume de pores fermés des carbones durs, ce qui était le second effet attendu pour ce traitement thermique particulier. Par ailleurs, pour les deux précurseurs, l'évolution n'est pas linéaire et le volume de pores fermés diminue pour les plus hautes pressions. Cela est attribué à une possible activation (ouverture de pores) du matériau due à la configuration du dispositif. De plus, la pression optimale semble différente pour les deux précurseurs, ce qui pourrait être relié à leur structure et à leur aptitude à se réticuler.

Enfin, le comportement électrochimique des carbones durs a été évalué par cyclage galvanostatique. Une bonne corrélation a pu être mise en évidence entre la capacité à bas potentiel (plateau) et le volume de pores fermés, en accord avec la littérature. La pyrolyse sous pression permet donc d'améliorer les performances des carbones durs, à température modérée et avec un effet modulable en fonction du précurseur.

Références :
(1) S. Cahen, C. Hérold, L. Speyer, T. Soudant, V. Pralong, *Techniques de l'Ingénieur* (2025) 1.
(2) J. R. Dahn, W. Xing, Y. Gao, *Carbon* 35 (1997) 825.
(3) Y. Zhang, N. Zhang, W. Chen, Z. Rao, J. Wu, L. Xue, W. Zhang, Energy Technol. 7 (2019) 1900779.
(4) L. Raspado, L. Speyer, M. Bolmont, S. Cahen, S. Fontana, C. Hérold, *J. Phys. Chem. Solids* 191 (2024) 112013.

Mardi 17 mars – 15h00 :

Modelage de carbones durs issus de cellulose pour l'insertion de lithium dans les batteries Li-ion

Justine Zinni[a], Lucie Speyer[a], Iona Moog[b], Léo Duchêne[b], Sébastien Fontana[a], Claire Hérold[a], Bruno Delobel[b] et Sébastien Cahen[a]
[a] Université de Lorraine, CNRS, IJL
[a] F-54000 Nancy, France
[b] Verkor SAS
[b] 38000 Grenoble, France

L'utilisation du graphite comme matériau d'anode dans les batteries Li-ion (LIB) représente respectivement 52% et 31% de la demande mondiale en graphite naturel et synthétique [1]. Or, les prédictions estiment que la demande en batterie augmentera de 25% par an jusqu'à 2030, ce qui constituera 58% du marché du graphite en 2050 [2-3]. Cependant, le graphite est maintenant considéré comme matériau critique, son approvisionnement est donc devenu un enjeu majeur [4]. Actuellement, 97% des besoins en graphite de l'Europe proviennent de l'importation, en particulier de la Chine qui détient 64% de l'approvisionnement mondial [2, 5, 6]. Il devient alors nécessaire de diversifier la technologie d'électrode négative des LIB. De cette manière, une alternative proposée dans la littérature est l'utilisation du carbone dur, matériau carboné non graphitisable dont les propriétés physico-chimiques offrent de nombreux sites de stockage pour le lithium. Ainsi, la présence de pores, de domaines graphitiques et la surface des carbones durs présentent autant de sites que de mécanismes de lithiation possibles : clustering, intercalation et adsorption respectivement. Si ce matériau est très étudié depuis plusieurs années dans le cadre de la recherche sur les batteries Na-ion (NIB) et que les mécanismes de sodiation des carbones durs semblent atteindre un consensus dans la communauté scientifique, les différents mécanismes de lithiation, eux, sont encore trop peu connus. Afin de concurrencer les batteries commerciales en termes de performances électrochimiques, les mécanismes d'insertion du lithium dans les carbones durs doivent être associés aux courbes galvanostatiques. Les différents modèles décrits dans la littérature sont représentés Figure 1.

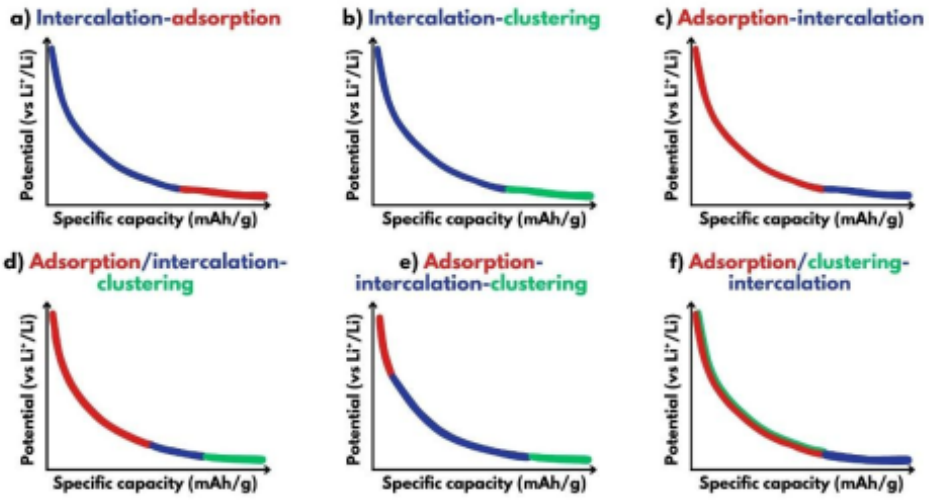


Figure 1 : Différentes descriptions des courbes galvanostatiques avec les mécanismes d'insertion du lithium décrits dans la littérature

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail. Celui-ci consiste à favoriser certaines propriétés texturales et/ou structurales des carbones durs afin de déterminer par cyclage galvanostatique le nombre et la nature des modes d'insertion du lithium. De précédents travaux dans l'équipe ont déjà permis de montrer qu'il était possible de moduler la texture d'un carbone dur en utilisant le saccharose comme précurseur grâce à une étape de pyrolyse sous pression [7]. Il a été choisi ici d'utiliser un polymère naturel, la cellulose, comme précurseur plus standard. Ainsi, différents travaux ont été menés sur l'influence de la température de pyrolyse sur la capacité de réticulation de la cellulose sous pression. De la même manière, en se plaçant à une température optimale de 600°C, différentes pressions de pyrolyse ont été appliquées afin de faire varier la texture des carbones durs ainsi élaborés (Figure 2a). Enfin, des carbones élaborés sous pression ont été carbonisés à différentes températures (950 à 1500°C) pour modifier également la structure (Figure 2b). Finalement, ces matériaux ont démontré des performances électrochimiques intéressantes et certaines relations texture/structure/propriétés d'insertion ont pu être dégagées grâce à ce travail.

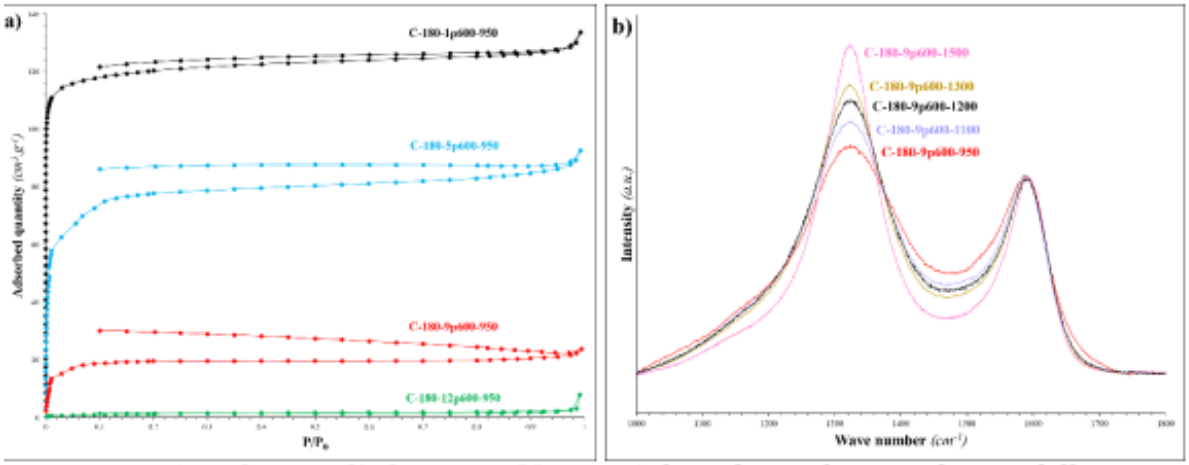


Figure 2 : a) isothermes d'adsorption (N_2 à 77K) de carbones durs pyrolysés à différentes pressions et b) spectres Raman (λ = 633 nm) de carbones durs carbonisés à différentes températures

Références :

[1] ECGA, *Annual Report* (2024) 1-35

[2] ECGA, *ECGA position paper* (2022) 1-26

[3] World Economic Forum: Global Battery Alliance, *Insight Report* (2019) 1-52

[4] BRGM : Service géologique national, *Report d'activité* (2020) 1-75

[5] R. Danino-Perraud, *Briefings de l'IFRI* (2024) 1-11

[6] H. Tian, M. Graczyk-Zajac, A. Kessler, A. Weidenkaff and R. Riedel, *Adv. Mater.* (2024) 2308494

[7] L. Raspado, L. Speyer, M. Bolmont, S. Cahen, S. Fontana and C. Hérold, *J. Phys. Chem. Solids* **191** (2024) 112013

Mardi 17 mars – 15h20 :

Conduction mechanisms of carbons used as conductive additives in positive electrodes for lithium batteries

Jean-Claude Badot
IRCP, CNRS, Chimie Paris Tech, Université PSL
11 rue P. et M. Curie, 75231 Paris Cedex 05

The development of new experimental techniques and methodologies is needed to understand the relationships between the composition, architecture and performance of electrode materials. The contribution of broadband dielectric spectroscopy (BDS) over a broad frequency range of 10 to 10^{10} Hz has been widely demonstrated for studying charge transport (electrons, ions) in hierarchical materials (e.g., electrode materials for lithium batteries) (1-6). This BDS technique highlights charge transport at different scales of material architecture (e.g., compacted powders or thin films), i.e., from interatomic distances to macroscopic sizes.

In addition to the active material (AM), carbon black (CB) and polymeric binder (PB) are widely used as additives to enhance the electronic conduction and overall cohesion respectively within the electrode. Studies have often focused primarily on the electronic and/or ionic conduction mechanisms of active materials, which are compounds with varying degrees of conductivity. In this report, we focus here on conduction behaviour of carbons (i.e. carbon coatings, carbon black,…) in positive electrodes for lithium batteries. Three examples, that have already been studied and published, highlight the complex mechanisms of electron transfer in carbons:

a) electronic transfers in carbon coating on particles surface of $LiFePO_4$ (Figure 1) (7);

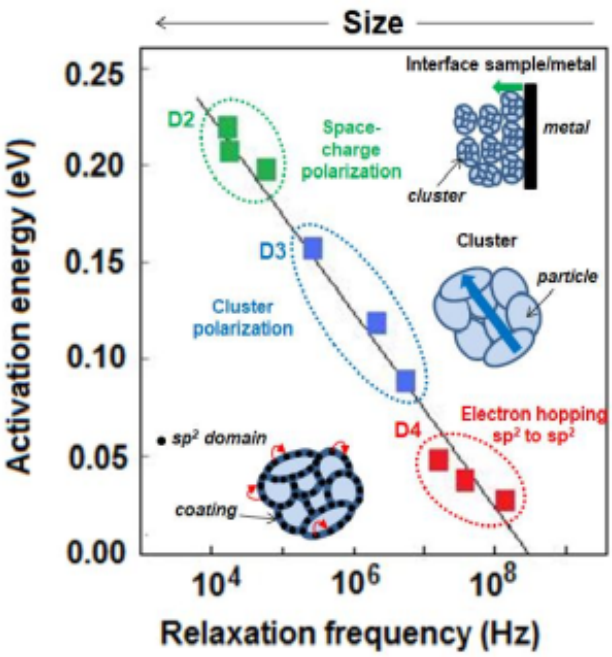


Figure 1. Polarization hierarchy in carbon coated $LiFePO_4$ (7). Activation energy (eV) vs. relaxation frequency (Hz) at room temperature: only the activation energy values influence the electron dynamics at different scales of the sample due to the same attempt frequency.

b) influence of an electrolyte (LP30) on the electronic transfers in CB/γAl_2O_3/PVdF composite material (8);
c) influence of the origin of carbon (CB, CNT, thermal treatment…) on the electrical properties of $LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$/C composite electrodes (9);
The complexity of carbons conduction mechanisms is due to their origins (synthesis, preparation, etc.) (10), their architectures (particles, particle aggregates, etc.) and the nature of the species adsorbed on their surfaces. These complex properties (see also (11)) could only be revealed through dielectric spectroscopy over a very wide frequency band, from low (few Hz) to microwaves (few GHz) frequencies.

References

(1) L. Beluze, J.C. Badot , R. Weil and V. Lucas. *J. Phys. Chem. B*, 5 (2006) 110.
(2) J.C. Badot, A. Mantoux, N. Baffier, O. Dubrunfaut, D. Lincot. *J. Phys. Chem. Solids*, 67 (2006) 1270.
(3) K.A. Seid, J.C. Badot, C. Perca, O. Dubrunfaut , P. Soudan , D. Guyomard, B. Lestriez. *Adv. Energy Mater., 5* (2015) 1400903.
(4) P.E. Cabelguen, D. Peralta, M. Cugnet, J.C. Badot, O. Dubrunfaut, P. Mailley. *Adv. Sustainable Syst.,* 1 (2017) 1700078.
(5) A. Agrawal, O. Dubrunfaut, L. Assaud, S. Franger, B. Lestriez, J. C. Badot. *J. Phys. Chem. C*, 125 (2021) 17629.
(6) S. Kang, J. Kim, Y. Choi, S. Lee, L W. Gordon, E. N. Bassey, J.C. Badot, O. J. Borkiewicz, O. Dubrunfaut, R.J. Clément, Yong-Mook Kang. *J. Am. Chem. Soc.*, 146 (2024), 33845.
(7) K.A. Seid, J.C. Badot, O. Dubrunfaut, S. Levasseur, D. Guyomard, B. Lestriez. *J. Mater. Chem., 22 (2012) 2641.*
(8) N. Gauthier, A. Agrawal, O. Dubrunfaut, S. Franger, B. Lestriez, J.C. Badot, L. Assaud. *Electrochimica Acta,* 437 (2023) 141495.
(9) J. Akinribido. *PhD thesis,* Université Paris-Saclay (December 2025).
(10) P. Sheng, E.K. Sichel, J.I. Gittleman. *Phys. Rev. Lett.*, 18 (1978) 5712.
(11) N. Brandt, S. Chudinov, Y.G. Ponomarev. *Semimetals, 1. Graphite and Its compounds*, North Holland, 1988.

Mardi 17 mars – 16h30 :

Quand la structure contrôle l'inflammabilité dans les électrolytes hybrides aqueux organiques

Malaurie Paillot[a], Caroline St-Antoine[a], Mickael Dollé[a]
[a] Laboratoire de chimie et d'électrochimie du solide (LCES), Département de Chimie, Université de Montréal (UdeM)
[a] 1375 Ave. Therese-Lavoie-Roux, Montréal (Québec) H2V 0B3 Canada

Les batteries Li-ion dominent actuellement le marché du stockage de l'énergie grâce à leur densité énergétique élevée et leur longue durée de vie. Néanmoins, l'utilisation d'électrolytes organiques inflammables soulève d'importantes préoccupations en matière de sécurité, de coût et d'impact environnemental. Dans ce contexte, les batteries aqueuses apparaissent comme une alternative en raison de leur sécurité intrinsèque, de leur faible coût et de leur meilleure compatibilité environnementale. Leur développement reste toutefois limité par la fenêtre de stabilité électrochimique de l'eau (1,23 V), qui restreint la densité énergétique accessible.[1] Une stratégie, qui a récemment gagné en popularité, consiste à combiner un électrolyte aqueux avec un électrolyte organique afin de combiner les avantages : la non-inflammabilité et la non-toxicité de l'eau, associées à la large fenêtre de stabilité électrochimique et à la « bonne » formation de la SEI (Interphase d'Electrolyte Solide) des solvants organiques. Néanmoins, la sécurité de ces électrolytes hybrides, en particulier en ce qui concerne leur inflammabilité, demeure un aspect largement inexploré.[2]

Nous présentons une étude approfondie pour des électrolytes composés de LiTFSI/ACN/H_2O, ainsi que du système LiTFSI/DMC/H_2O, largement utilisés mais pour lesquels les comparaisons directes entre formulations sont rarement rapportés. Le système LiTFSI/DMF/H_2O est également exploré à travers un nombre limité de compositions représentatives, dans le but de tester la généralité des relations structure-propriétés et inflammabilité plutôt que de proposer une cartographie exhaustive. La mesure systématique des températures de point éclair fournit des valeurs quantitatives de l'inflammabilité des différents mélanges[3] et contrairement à ce qui est généralement rapporté dans la littérature, la majorité des mélanges testés se sont révélés inflammables (Figure 1).

Une telle approche permet non seulement une évaluation plus précise de la sécurité de l'électrolyte, mais offre également des éclairages fondamentaux sur la manière dont le confinement moléculaire, la force de solvatation et les interactions ioniques gouvernent les propriétés macroscopiques. Dans ce contexte, le point d'éclair agit comme une sonde pratique pour explorer la structuration de l'électrolyte, fournissant un outil simple mais puissant pour guider la conception rationnelle des électrolytes.

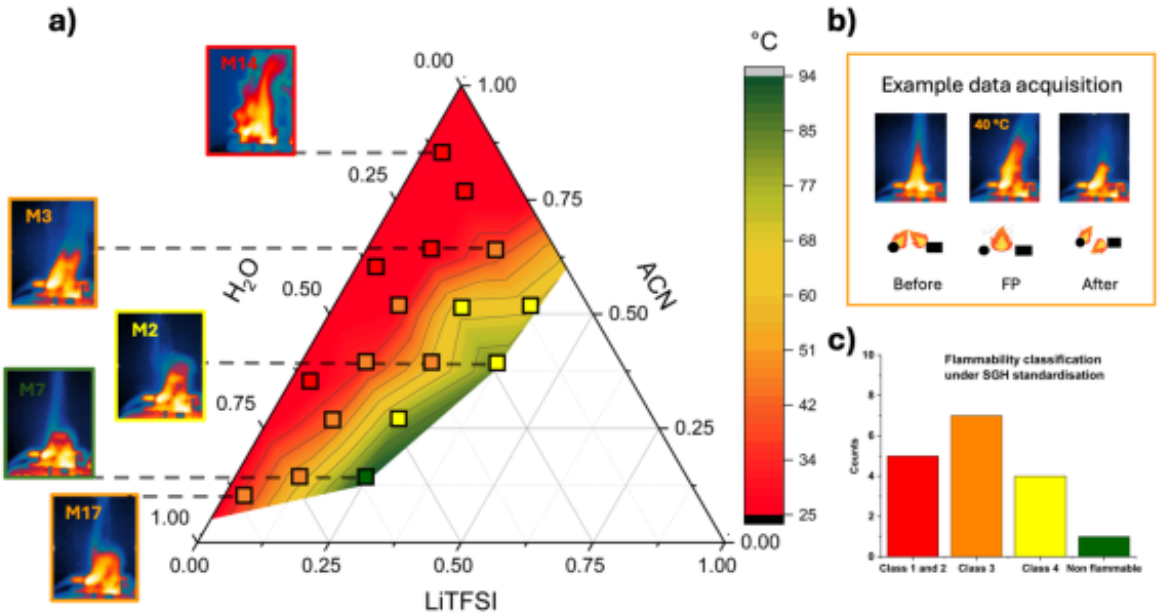


Figure 1 : (a) Graphique ternaire représentant la température du point éclair pour chaque composition LiTFSI/ACN/H_2O, avec les points mesurés et leur classification d'inflammabilité correspondante, (b) exemple d'acquisition de données à l'aide d'une caméra thermique pour capturer : la flamme initiale, la flamme au contact de la vapeur et le moment suivant le point éclair et (c) nombre de compositions testées dans chaque classe d'inflammabilité. Tirée de [4].

Ces résultats mettent en évidence une perspective fondamentalement nouvelle sur la manière dont la composition de l'électrolyte contrôle l'inflammabilité au niveau moléculaire. Cette compréhension approfondie va au-delà de la simple composition et intègre l'organisation moléculaire qui dicte l'inflammabilité et la volatilité. Pour les systèmes à base d'ACN, une quantité importante d'eau est nécessaire pour favoriser la structuration et éliminer l'inflammabilité, ce qui, dans ce cas, interroge le bénéfice réel de l'adoption de la stratégie hybride. Ces résultats montrent que le déploiement sûr des électrolytes hybrides dans des dispositifs réels nécessite une compréhension approfondie de l'impact de la formulation de l'électrolyte sur l'organisation moléculaire et l'inflammabilité. Si le compromis entre la conductivité ionique et la fenêtre de stabilité électrochimique (ESW) est bien reconnu, l'inflammabilité doit désormais être considérée comme un troisième axe. Le point d'éclair, en particulier, ne se contente pas de quantifier l'inflammabilité, mais offre également une fenêtre sur la structuration sous-jacente de ces systèmes.

Références :
(1) L. Suo, O. Borodin, T. Gao, M. Olguin, J. Ho, X. Fan, C. Luo, C. Wang and K. Xu *Science* 350 (2015) 938.
(2) C. Zhang, Z. Cai, R. Huang and H. Pan *Batter. Supercap.* 6 (2023) e202300053
(3) S. Hess, M. Wohlfahrt-Mehrens and M. Wachtler *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A3084
(4) M. Paillot, C. St-Antoine, and M. Dollé *Joule* in press

Mardi 17 mars – 16h50 :

Development of thin film negative electrodes for "Li-free" solid-state batteries

Diego REYES BRISEÑO[a,b], Frédéric LE CRAS[a,b], Hélène LE POCHE[c]
[a] CEA, LITEN, Univ. Grenoble Alpes, 17 avenue des Martyrs, 38000 Grenoble.
[b] ICMCB, Univ. Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, UMR 5026, 87 avenue du Dr. Albert Schweitzer, 33600 Pessac.
[c] CEA, CEA Tech Nouvelle Aquitaine, 28 avenue Gustave Eiffel, 33600 Pessac.

Amongst the new generations of lithium metal batteries, the "Li-free" (or "anode-less") variant (in which the electrochemical system is built without a Li-foil as negative electrode) positions itself as an attractive solution for increased energy density. In this configuration, the electrochemical reaction $Li^{+} + e^{-} \rightarrow Li^{0}$ is made directly on the current collector during charging. This design is likely to yield energy densities of 1435 Wh/L, compared to 1208 Wh/L for its equivalent with a Li foil. [1]. This study focuses on the fabrication of multi-layered current collectors using magnetron sputtering and studying their influence on the stability of the negative electrode during cycling. Ultimately, these multi-layer structures will be coupled with a solid-state argyrodite electrolyte of Li_6PS_5Cl composition for all-solid-state applications. In the existing literature, "lithiophilic" materials (which form well-defined phases with Li) are incorporated to the negative electrode to decrease the dendritic growth of electrodeposited Li. Such materials, provide a supplementary dimension for Li solid diffusion, which in turn diminishes the probability of dendrite formation. The other interfaces of the battery turn out to be very important too. It has been shown that copper will corrode in presence of an argyrodite electrolyte due to sulfur traces [2]. Furthermore, lithium has a natural tendency to diffuse inside copper [3], contributing to the loss of active Li and, consequently, to a decrease in battery's capacity. To limit both diffusion and corrosion effects, a protective layer of chromium is explored. Furthermore, the solid-electrolyte is unstable at low potentials vs Li causing instability and degradation of the interface [4]. These conditions suggest the need of an artificial SEI layer for stability of the interface. Amongst the different materials to use, LiPON is a strong candidate due to its ionic conductivity and mechanical properties. The different interfaces and cell architecture is presented in Figure 1.

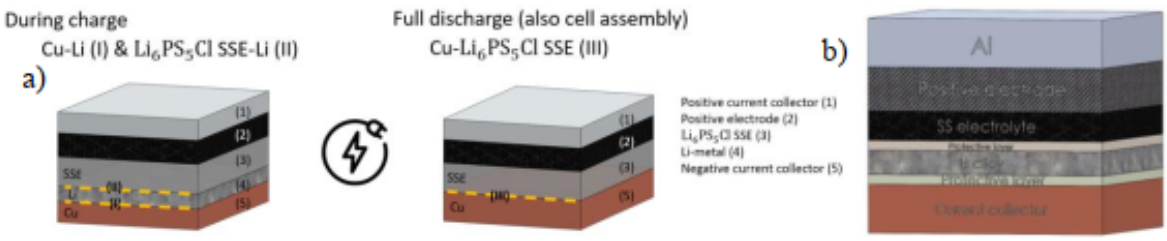


Figure 1: a) Interfaces between materials in a "Li-free" battery, b) multi-layered cell's architecture proposal.

This work started with the definition and optimization of the different protocols for thin film deposition by physical vapor deposition, followed by the study of the influence of each film's nature and their electro-chemo-mechanical effects on Li plating/stripping through cycling. In order to render optical characterization easier, Li deposition at different states of charge was first made using a liquid electrolyte by varying the current density and substrates. The influence of these conditions on the morphology of the plated layer were studied through

an optical microscope. Their electrochemical response, was evaluated through chrono-potentiometry. Optical analysis suggests that the separator, by distorting the current lines, has a significant influence on the homogeneity of Li deposition. This suggests that the presence of pores on the surface of the solid electrolyte could have a similar effect. In order to explore the influence of this ionic insulating matrix, tests without a conventional separator were carried out. Figure 2 presents the electrochemical response and surface morphology of Li plating using the two types of separators.

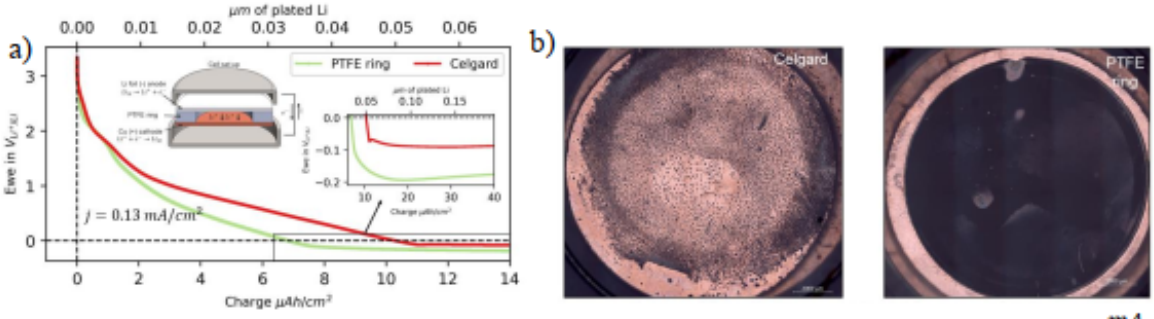


Figure 2: a) Electrochemical response of a controlled-current experiment at $j = 0.13\,\frac{mA}{cm^2}$, *b) optical images of sputtered Cu electrode after Li plating of* $206\,\frac{\mu Ah}{cm^2}$ *of charge passed using a celgard and PTFE ring separators.*

The resulting Li plating layer using sputtered copper as electrode was found to be homogeneous throughout the electrode's surface when using the PTFE ring that has a much lower perturbation of the current lines throughout the electrolyte. In contrast to the "standard" conditions using a regular Celgard 2400 separator in which Li has a more heterogeneous nucleation behavior.

The use silver as a lithiophilic material produced 4 characteristic overpotential alloying plateaus corresponding to the formation of different Li_xAg_{1-x} phases. The use of a silver sputtered electrode produced a similar Li plating film as presented in Figure 2b) when using a PTFE ring as separator. Through the measurement of the cell's open circuit potential after Li plating, the incorporation of a LiPON thin film on top of silver successfully decreased de parasitic reactions between the liquid electrolyte and electrodeposited lithium. The modified collector with an artificial LiPON SEI will eventually be assembled into an all-solid-state cell and thus brought into contact with an argyrodite-type solid electrolyte. These results open a line of research for studying the influence of the thin film stack, pressure applied during cycling and the development of *operando* observation-based techniques.

References

[1] Sandoval, S.E., Haslam, C.G., Vishnugopi, B.S. *et al.* Electro-chemo-mechanics of anode-free solid-state batteries. *Nat. Mater.* **24**, 673–681 (2025).
[2] Y. Wang, V. Raj, *et al.* Control of Two Solid Electrolyte Interphases at the Negative Electrode of an Anode-Free All Solid-State Battery based on Argyrodite Electrolyte. Adv. Mater. 2025, **37**, 2410948.
[3] Rico, R. Bart, C. *et al.* Lithium diffusion in copper. J. Phys. Chem. Lett. 2019, 10, 17, 5206–5210.
[4] Yinzhu, Z., Xingfeng, H., Yifei, M. Origin of Outstanding Stability in the Lithium Solid Electrolyte Materials: Insights from Thermodynamic Analyses Based on FirstPrinciples Calculations. ACS Appl. Mater. Interfaces 2015, 7, 42, 23685–23693

Mardi 17 mars – 17h10 :

PVDF coated separators for Li-ion batteries

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

The separator is an essential component of a Li-ion battery cell, from a safety point of view (prevents any contact/short-circuit between electrodes), but also by contributing to the ease and quality of assembly, as well as to the cell performances. They are usually polymer film of 6-25µm thick and porous (pore size << 1µm). Separators used in the lithium battery industry are often polyolefin-based (PE, PP, PP/PE/PP). These separators offer many advantages, such as chemical neutrality with respect to the battery's active materials, sufficient ionic conductivity and low cost (<$1/m²). On the other hand, their main limiting factor are their poor temperature resistance, with the onset of thermal shrinkage at around 130°C. For many applications, including the automotive industry, these phenomena must be kept to a minimum. To facilitate the industrial battery assembly process, we also seek to improve the wettability of the electrolyte and create adhesion between the separator and the electrodes. To this end, one of the most promising methods is to modify the separator surface with a coating.[1,2]

In this work, we study a two-layer coating. The first is mainly made of alumina particles and an acrylic-type polymer binder, to improve stability at temperature.[3] The second layer provides adhesion to the electrode and is made of PVdF[4]. The aim is to enhance adhesion with the electrode without having too much of a negative impact on other properties. In our initial work on this subject has highlighted a link between separator surface morphology and electrochemical performance of batteries (NMC_{811} vs. graphite). This presentation, will display the structure/properties relation for different separator coatings in the light of characterizations (SEM, impedance, electrochemical cycling...). Then, a second part will focus on the adhesive separator/electrode interface study to point out parameters that will rule adhesion and electrochemical behavior.

1. 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.
2. 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
3. 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

Références :

(1) 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.
(2) 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
(3) 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

Mercredi 18 mars – 9h40 :

Approche à haut débit de la spectroscopie XPS pour l'étude des interfaces et hétérogénéités d'électrodes Li-ion.

Chau Tran*, Yoann Deschamps, Thanh Loan Lai, Justin Bouvet, Sylvie Geniès, Lise Daniel.
Université Grenoble Alpes, CEA, LITEN, DEHT, F-38000 Grenoble, France.
(*)chau.tran@cea.fr

La production industrielle des batteries lithium-ion nécessite des méthodes de caractérisation post-mortem rapides, reproductibles et représentatives sur un grand nombre d'échantillons. Bien que les approches de criblage à haut débit soient largement utilisées dans d'autres domaines, elles restent peu exploitées pour l'étude systématique des matériaux et interfaces des batteries.

Dans ce contexte, ce travail propose une adaptation de la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) en vue de son utilisation comme outil de caractérisation post-mortem à haut débit pour des électrodes commerciales issues de batteries industrielles. Une méthodologie d'optimisation des paramètres expérimentaux XPS - incluant notamment le temps d'acquisition et la résolution énergétique - a été développée afin de réduire significativement la durée d'analyse tout en conservant une qualité d'information chimique suffisante pour l'étude des interfaces électrode/électrolyte.

Cette approche optimisée a été appliquée à des électrodes industrielles de graphite et de cathode, permettant la réalisation de cartographies chimiques le long de plis d'électrodes extraites de batteries prismatiques. Les résultats mettent en évidence des hétérogénéités de surface marquées, tant en composition chimique qu'en distribution des espèces interfaciales. Ces observations ont été corrélées aux performances électrochimiques mesurées sur cellules complètes, établissant un lien direct entre hétérogénéités chimiques locales et comportement électrochimique global (Figure 1).

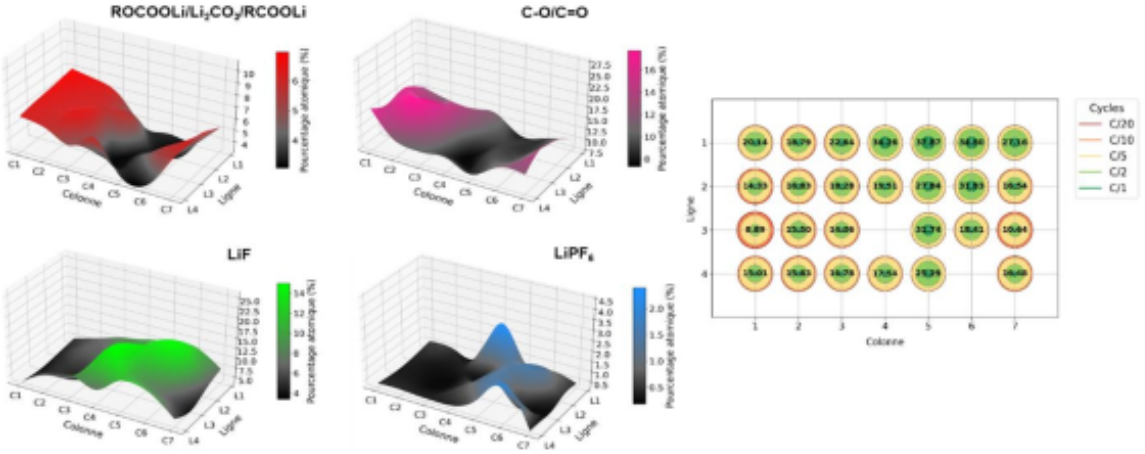


Figure 1.Cartographies XPS des différentes compositions chimiques principales présentes dans une bande d'électrode graphite et cartographie de l'état de charge (SOC) en % en fonction du courant (C-rate) à 25°C.

En parallèle, l'influence des conditions de formation électrochimique - et en particulier de la nature de la contre-électrode utilisée - sur les propriétés de transfert de charge a été étudiée par spectroscopie de photoélectrons X (XPS). Une analyse comparative des interfaces formées sur l'anode (SEI) et sur la cathode (CEI) est présentée, mettant en évidence des différences marquées de composition chimique et de structure interfaciale en fonction des conditions opératoires (Figure 2).

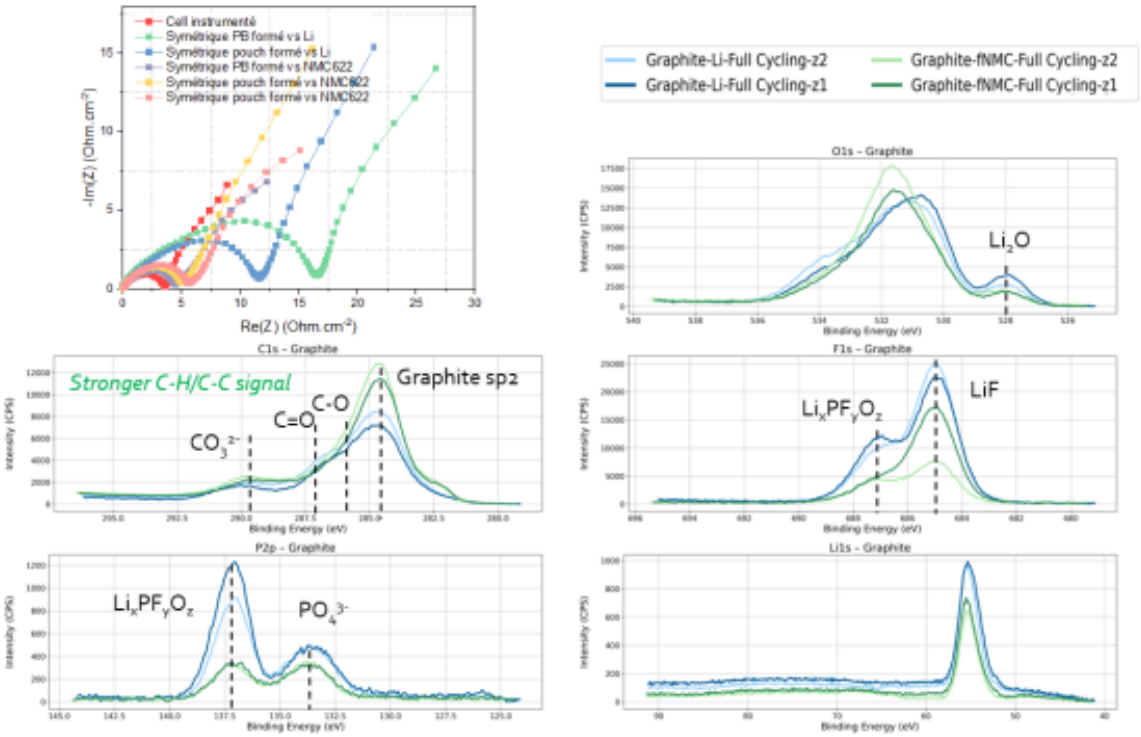


Figure 2. Spectres d'impédance et spectres XPS de l'interface graphite formée face au lithium métal et à la cathode NMC622.

La nature de la contre-électrode influence fortement la SEI formée sur l'anode graphite. Face à une cathode NMC622, la SEI est plus mince, avec des signaux XPS intenses C–H/C–C, indiquant une couverture interfaciale limitée. En revanche, face au lithium métal, elle devient plus épaisse et majoritairement inorganique (C=O, LiF, LixPFyOz, PO_4^{3-}, Li_2O). Cette différence se traduit dans l'impédance : la résistance de transfert de charge est systématiquement plus élevée avec le lithium métal et plus faible avec la cathode NMC.

Ces résultats démontrent que le XPS optimisé constitue un outil rapide et fiable pour relier chimie interfaciale et performances électrochimiques, et faciliter le contrôle qualité des procédés industriels.

Références

(1) C.R. Birkl, M.R. Roberts, E. McTurk, P.G. Bruce, D.A. Howey,J. Power Sources, 341 (2017), pp. 373-386.
(2) Wölke C., Benayad A., Lai T., Hanke F., Baraldi G., Echeverria M., Esen E., Ayerbe E., Neale A. R., Everitt J., Hardwick L. J., Yan P., Poterała M., Wieczorek W., Winter M., Cekic-Laskovic I., Adv. Energy Mater. 2024, 14, 2402152.

Mercredi 18 mars – 10h00 :

Instrumentation avec électrode de référence pour l'étude du vieillissement et de la sécurité des batteries lithium-ion

Mathilde GOUTAUDIER[a], Magali REYTIER[a], Irina PROFATILOVA[a], Jean-Frédéric MARTIN[a], Lise DANIEL[a], Sylvie GENIES[a]
[a] : Univ. Grenoble Alpes, CEA, Liten, DEHT
17 avenue des Martyrs, 38000 Grenoble

La sécurité des batteries Li-ion pour la mobilité électrique est un enjeu majeur et peut être abordée à plusieurs échelles, en améliorant, (i) le comportement des composants internes vis-à-vis de leur stabilité électrochimique ou thermique, (ii) la gestion de la cellule ou du module en contrôlant à la fois son état de charge et la température [1]. Les réactions conduisant à un emballement thermique sont bien identifiées et impliquent tout d'abord, à partir de 80-90°C, la décomposition de la SEI (Solid Electrolyte Interphase) présente sur les particules de graphite (électrode négative). Le lithium intercalé réagit alors avec l'électrolyte, ce qui produit de la chaleur avec émission de gaz. Parallèlement, l'électrolyte se vaporise, augmentant la pression interne de la cellule jusqu'à atteindre la pression d'ouverture de l'évent ou la rupture du sachet. Au-delà de 130°C, le séparateur fond provoquant un court-circuit interne puis la cathode intervient dans le mécanisme d'emballement thermique en se décomposant et en libérant de l'oxygène.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous avons choisi de nous intéresser aux premières réactions impliquant la SEI et l'électrolyte en étudiant l'impact d'additifs électrolytiques pour la sécurité. Notre approche évaluera à la fois l'évolution de la stabilité de la SEI mais également la température d'inflammation de l'électrolyte. Pour avoir accès aux potentiels des 2 électrodes et en particulier de l'électrode négative, nous proposons de caractériser des cellules à 3 électrodes, la troisième électrode étant une électrode avec un potentiel fixe, dite de « référence. Idéalement, un système à 3 électrodes doit avoir le même comportement qu'un système à 2 électrodes. En réalité, l'insertion d'une électrode de référence entre les 2 électrodes, positive et négative, induit inévitablement une sollicitation mécanique locale et une modification des lignes de champs autour de l'électrode elle-même. Pour minimiser son impact, la géométrie de l'électrode de référence doit être optimisée et comprend le plus souvent une encre constituée de $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO) ou de $LiFePO_4$ (LFP) déposée sur une grille ou un fil afin de perturber le moins possible le flux d'ions lithium [2] La grille ou le fil entraîne cependant une surépaisseur de plusieurs dizaines de micromètres [3].

Dans le cadre de cette présentation, nous présentons une étude réalisée sur des cellules en sachet souple ou pouch cells NMC811/Graphite de 1 Ah instrumentées avec une électrode de référence en LFP déposé sur une grille d'aluminium et introduite au sein de l'enroulement.

Dans un premier temps, ce système a été étudié en cyclage en évaluant la durée de vie de cellules instrumentées et non instrumentées suivant un protocole de charge rapide, la décharge étant réalisée à régime C/2. Le protocole de charge rapide a été déterminé grâce à des tests en C-Rate avec suivi du potentiel de la négative pour déterminer les états de charge à partir desquels le dépôt de lithium est thermodynamiquement favorable (seuil considéré : 0 V vs Li^+/Li). De ces résultats est déduit un protocole de charge rapide [4], comme illustré sur la figure 1.

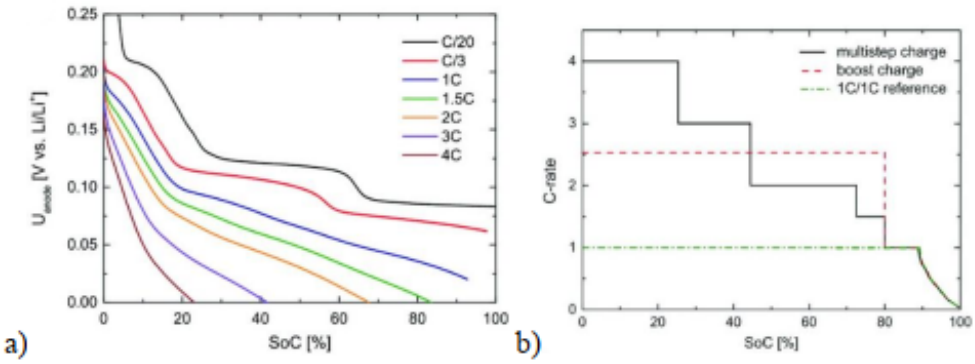


Figure 1: a) Potentiel de l'électrode négative en fonction du SOC (state-of-charge) pour différents régimes de courant b) Protocole de charge rapide déduit [4]

Nous avons réalisé des essais en pilotant la fin de charge par le potentiel de l'électrode négative en plus de la tension de la cellule pour montrer l'intérêt d'un tel capteur.

Dans l'optique de comprendre le comportement de chacune des électrodes en situation abusive, nous avons réalisé des essais de chauffe adiabatique (ARC, Adiabatic Rate Calorimetry) sur des cellules munies de ce type d'électrode de référence pour accéder aux profils de potentiel de chaque électrode. Pour cela, nous avons évalué la stabilité de l'électrode de référence en température. Le choix du matériau de référence LFP s'avère important car, comme montré par *Xiao Y et al. [2],* une réactivité plus importante peut être causée par l'utilisation du lithium métallique. De plus, l'électrode de référence en LFP est très stable et peu dépendante de la température. Elle pourrait alors permettre d'apporter des informations sur la déstabilisation de la SEI lors au démarrage de l'emballement thermique. Nous présenterons les résultats obtenus pour notre cellule NMC 811/Gr avec ce type d'électrode de référence en LFP.

Ce travail constitue la première étape d'une thèse visant à mettre en place les outils nécessaires pour mieux comprendre l'impact des additifs sécuritaires sur le compromis performance/vieillissement/sécurité. L'utilisation de l'électrode de référence nous offrira la possibilité d'évaluer leur impact, sur la stabilité thermique de la SEI et leur rôle global sur l'emballement thermique, en comparaison avec un électrolyte standard.

Références :

[1] J. Jaguemont et F. Bardé, « A critical review of lithium-ion battery safety testing and standards », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 231, p. 121014, août 2023, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2023.121014.

[2] A. Bichon, S. Geniès, P. Azaïs, D. Buzon, et O. Raccurt, « Operando Detection of Lithium Plating and Stripping in Fast-Charging Li-Ion Cells with a Reference Electrode », *Batter. Supercaps*, vol. 8, n° 10, p. e202500071, oct. 2025, doi: 10.1002/batt.202500071.

[3] Y. Xiao, S. Yang, S. Zhang, L. Xu, C. Yan, et J. Huang, « Interaction of Invasive Reference Electrodes with Lithium-Ion Pouch Cells », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 35, n° 39, p. 2507631, sept. 2025, doi: 10.1002/adfm.202507631.

[4] B. Epding, B. Rumberg, M. Mense, H. Jahnke, et A. Kwade, « Aging-Optimized Fast Charging of Lithium Ion Cells Based on Three-Electrode Cell Measurements », *Energy Technol.*, vol. 8, n° 10, p. 2000457, oct. 2020, doi: 10.1002/ente.202000457.

Mercredi 18 mars – 11h00 :

Le stockage thermochimique de la chaleur par insertion/désinsertion de l'eau dans les matériaux hydrates fluorés.

Enrique Polidor [a], Marie Guerrier [a], Hameed Ullah [b], Nicolas Batisse [a], Kevin Lemoine [a], Yohann Coulier [a], Pierre Bonnet [a]

[a] Institut de Chimie de Clermont-Ferrand,
Université Clermont Auvergne, UMR 6296, F-63000 Clermont-Ferrand, France
[b] Chair of Surface and Materials Technology (LOT), Institute of Materials Engineering,
University of Siegen, 57076 Siegen, Germany

La majeure partie de la consommation de l'énergie est liée au secteur résidentiel afin d'assurer le chauffage des locaux et la production d'eau chaude sanitaire. L'énergie solaire est considérée comme l'une des sources d'énergie durable prometteuses. Cependant, compte tenu du déphasage entre la ressource solaire et son utilisation, il est intéressant de valoriser l'excès d'énergie solaire durant l'été en réalisant un stockage longue durée, afin de restituer ce surplus d'énergie pendant les périodes de chauffe (figure1). Pour développer des systèmes de production de chaleur propres et efficients, l'utilisation de de matériaux pouvant stocker de l'énergie thermique et la libérer au moment propice est envisagée. On parle alors de stockage saisonnier.

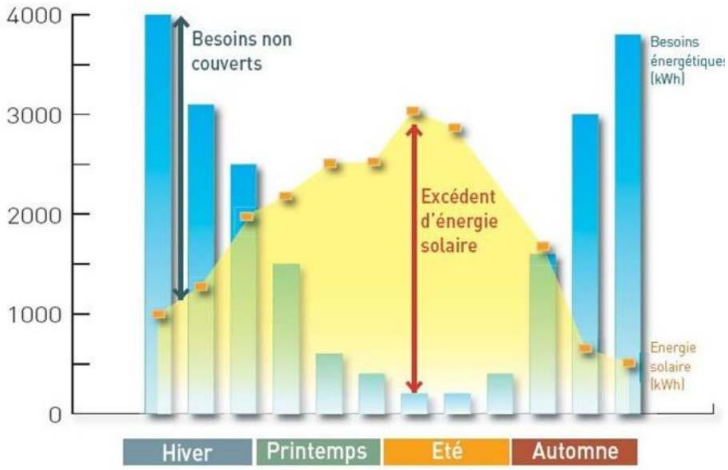


Figure 1 : Production et consommation d'énergie solaire thermique sur une année à Strasbourg pour une habitation de 100 m^2 utilisant 20 m^2 de capteurs solaires [1]

Il est possible de stocker de la chaleur (Q) en exploitant la réversibilité d'une réaction chimique entre un solide A et un gaz B qui est, selon le sens de la réaction considérée, soit endothermique soit exothermique : AB + Q ⇔ A+B (figure 2).
L'une des réactions les plus prometteuses pour le stockage thermochimique, est la réaction d'hydratation/déshydratation de différents sels de métaux ($M_pX_q.mH_2O$) :

(*Réaction de charge*) → $M_pX_q.mH_2O + Q \Leftrightarrow M_pX_q.nH_2O + (m - n)\ H_2O(g)$ ← (*Réaction de décharge*)

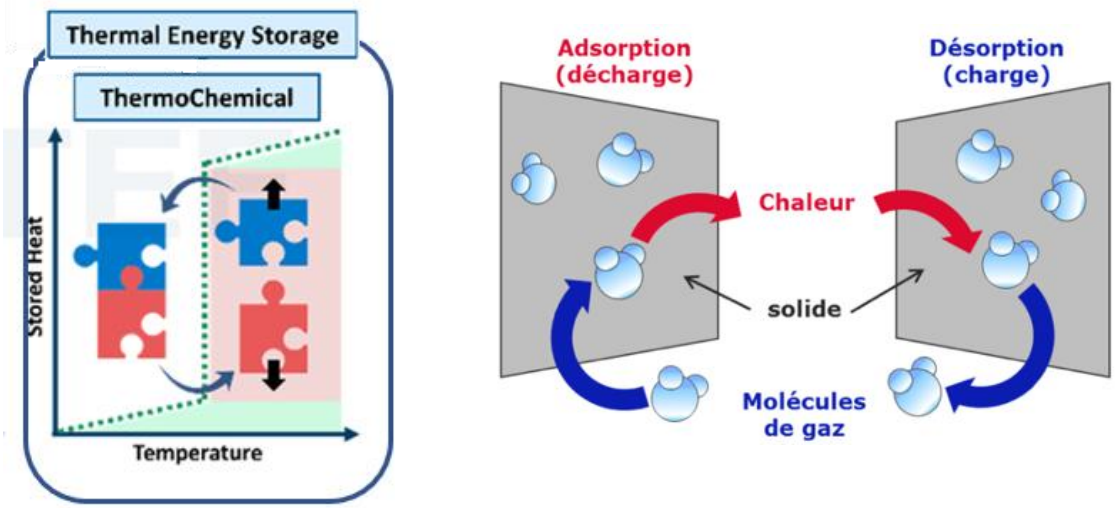


Figure 2 : Principe du stockage thermochimique de la chaleur. Représentation schématique du stockage de la chaleur par hydratation/déshydratation [2-3]

Nous nous intéresserons tout particulièrement aux matériaux fluorures qui présentent généralement une capacité d'hydratation importante permettant de fixer un nombre conséquent de molécules d'eau. Alors que plusieurs études expérimentales ont été menées sur des composés sulfates, chlorures et des bromures, la littérature ne rapporte aucune étude expérimentale sur des fluorures. A ce jour, seules deux publications [4-5] identifient, via une démarche d'intelligence artificielle (Machine Learning), un certain nombre de fluorures pouvant se révéler intéressants pour cette problématique avec des densités d'énergie stockées (densité massique d'énergie (GED) et densité volumique d'énergie (VED) plus importantes que dans les chlorures correspondants par exemple.

Nous présenterons ici des résultats obtenus sur 2 systèmes hydrates fluorés $NiF_2.4H_2O$ et $Fe_2F_5.7H_2O$. Nous nous attacherons à décrire et à caractériser structuralement et morphologiquement les matériaux sélectionnés pendant le processus de déshydratation / hydratation. Par des mesures d'ATG/DSC nous avons déterminé les grandeurs thermodynamiques associées à ce processus (températures et enthalpies d'hydratation, chaleurs spécifiques, énergie volumétriques et massiques mises en jeu…) mais aussi identifié le mécanisme cinétique associé au processus de déshydratation. Par des mesures DRX à différents taux de déshydratation, nous montrerons que le mécanisme de désinsertion des molécules d'eau est fortement influencé par la nanostructuration du matériau hydrate initial. Nous présenterons les résultats des cycles de déshydratation/réhydratation permettant d'évaluer les performances des matériaux testés et d'en identifier les limites (faible cyclabilité, défluoration, émission de substances corrosives, …), ce qui permettra de proposer des solutions (nanostructuration, imprégnation sur des structures hôtes, …) pour les contourner.

(1) . L. Farcot, « Etude d'un système de stockage de chaleur thermochimique avec réacteur séparé », *Thèse Université Grenoble Alpes* (2018). D'après N. Mazet (laboratoire PROMES)
(2) J.S. Beceiro and R. K. Sæterli "Thermochemical Energy Storage: The next generation thermal batteries?" *https://blog.sintef.com* (2022)
(3) http://www.recuperation-chaleur.fr/stockage-thermochimique
(4) S. Kiyabu, J. S. Lowe, A. Ahmed and D. J. Siegel *Chem. Mater.* (2018), 30, 6, 2006
(5) S. Kiyabu, P. Girard and D. J. Siegel *J. Am. Chem. Soc.* (2022) 144, 47, 21617

Mercredi 18 mars – 11h20 :

Chimie d'intercalation anionique des phases Ruddlesden-Popper n = 2

R. Wernert[1, 2, *], M. A. Hayward[1],

[1] *University of Oxford, Department of Chemistry, Inorganic Chemistry Laboratory, Oxford OX1 3QR, United-Kingdom*

[2] *Nantes Université, CNRS, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, IMN, 2 Rue de la Houssinière, Nantes, France (adresse actuelle)*

(*) romain.wernert@cnrs-imn.fr

La réduction topochimique de matériaux cristallins par la désintercalation d'anions peut être utilisée pour synthétiser de nouveaux composés métastables aux propriétés originales.[1] Nous nous sommes intéressés ici à combiner des réactions d'insertion, puis de désinsertion d'ions F et O dans différents composés de structure Ruddlesden-Popper n = 2.[2, 3] Nous montrons que cela permet de jouer sur la sélectivité de la réaction de désinsertion et donc sur la dimensionnalité structurale (**Figure 1**). Il est ainsi possible d'ajuster d'avantage la coordination locale et l'état d'oxydation des ions de métaux de transition, ce qui enrichit considérablement la cristallochimie de ces phases pérovskites lamellaires. Ces méthodes de *chimie douce* permettent la préparation de composés métastables, ne pouvant être synthétisés directement par voie conventionnelle, offrant de nouvelles possibilités de synthèse de nickelates à faible valence dans le contexte de la recherche de matériaux supraconducteurs.

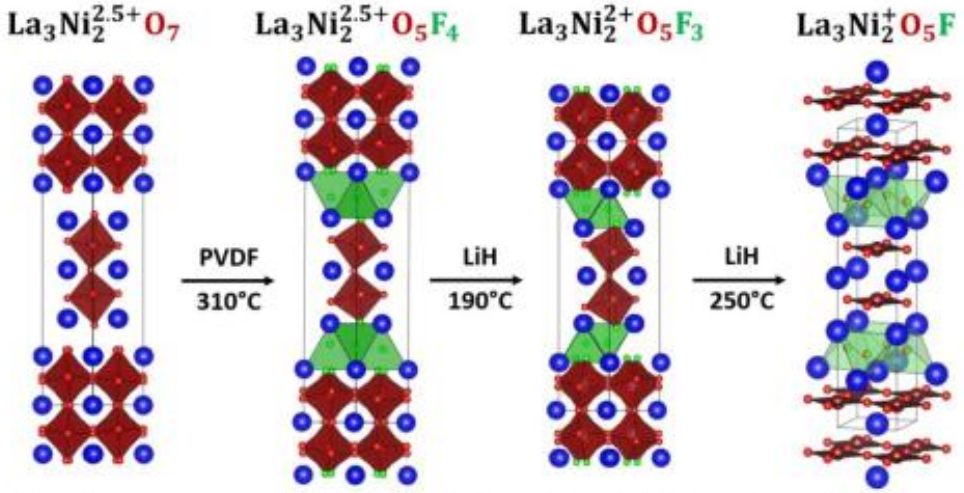


Figure 1 : Structures des composés obtenus après fluoration et réduction topochimique successives de l'oxyde $La_3Ni_2O_7$.

Références

[1] M.A. Hayward. *Inorg. Chem.* (2019)
[2] R. Wernert *et al.* *JACS* (2026)
[3] R. Wernert *et al.* *Angewandte Chemie* (2025)

Mercredi 18 mars – 14h10 :

La co-précipitation en réacteur millifluidique continu d'un précurseur quaternaire de métaux de transition pour la synthèse d'oxydes lamellaires sodiés de batteries Na-ion

Prashanth Sivakumar[1,2,3,*], Emmanuel Petit[1,4], Chloé Pablos[1,2,3,4], Mathieu Morcrette[2,3,4], Cyril Aymonier[1,4], Laurence Croguennec[1,4]

[1] *Univ. Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, ICMCB, UMR 5026, F-33600 Pessac*
[2] *Laboratoire de Réactivité et de Chimie des Solides, Université de Picardie Jules Verne, UMR 7314, F-80039 Cedex 1 Amiens*
[3] *TIAMAT, 15 Rue Baudelocque, 80000 Amiens*
[4] *RS2E, Réseau Français sur le Stockage Electrochimique de l'Energie, FR CNRS 3459, F-80039 Cedex 1 Amiens*

(*) prashanth.sivakumar@icmcb.cnrs.fr

Résumé

Les batteries Na-ion sont en fort développement pour répondre aux besoins variés d'applications, tant dans le domaine de la mobilité que du stockage stationnaire des énergies renouvelables ou encore de la régulation des réseaux intelligents. L'un des verrous pour la mise sur le marché de batteries à haute densité d'énergie basées sur la chimie des oxydes lamellaires à l'électrode positive (aussi souvent appelée cathode) reste le contrôle de la synthèse du matériau actif de cathode (CAM) pour l'optimisation de ses propriétés : stabilité chimique à l'air, capacité réversible et performances électrochimiques longue durée.

Les synthèses en flux, réalisées dans des réacteurs milli-/microfluidiques, se développent du fait de la cinétique rapide des réactions de précipitation et de l'efficacité des transferts de chaleur et de matière qui permettent un contrôle de la nucléation et de la croissance des particules et agrégats. C'est ainsi que nous avons développé la synthèse continue de précurseurs de métaux de transition de matériaux actifs de cathode (pCAM) en alternative aux réactions traditionnelles de co-précipitation réalisées en réacteurs en mode fermé sous agitation continue, tant à l'échelle du laboratoire qu'à l'échelle industrielle, et fortes consommatrices de solvants[1,2]. Nous avons ainsi obtenu avec succès un précurseur avec une distribution homogène des métaux Ni, Mn, Zn et Ti à l'échelle nanométrique, dans des agrégats sphériques micrométriques[3]. La synthèse et la caractérisation de ce précurseur seront discutées en détails.

Deux matériaux de type oxydes lamellaires sodiés Na_xMO_2 (M = Ni, Mn, Zn, Ti)[4] ont été synthétisés à partir de ce précurseur quaternaire, le premier - dont la structure est décrite dans le groupe d'espace *R*-3*m* avec les ions Na^+ en sites octaédriques et de composition telle que Na/M ~ 0,9 (Fig. 1) - et le second - dont la structure est décrite dans le groupe d'espace $P6_3/mmc$ avec les ions Na^+ en sites prismatiques et de composition telle que Na/M ~ 0,7. Les performances électrochimiques de ces matériaux ont été étudiées dans différentes conditions de cyclage (Fig. 2 et Fig. 3) ; elles seront discutées en détails et comparées à celles obtenues pour un matériau de composition similaire synthétisé par voie solide[3].

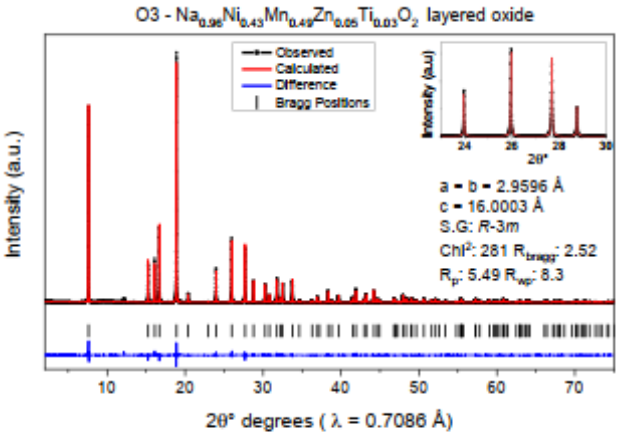


Figure 1 : Affinement Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X synchrotron de la phase O3 obtenue à partir d'un précurseur synthétisé par co-précipitation en réacteur millifluidique

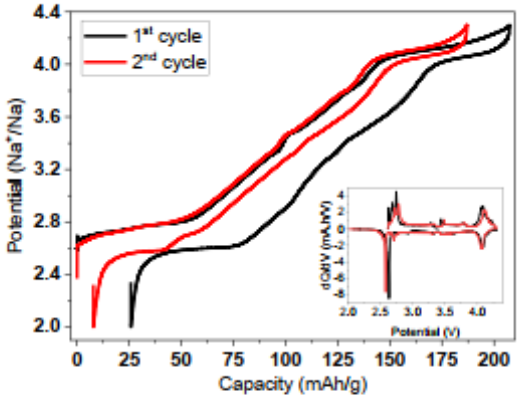


Figure 2 : 1er et 2ème cycles de charge et de décharge et les dérivées dQ/dV correspondantes obtenus en demi-cellules oxyde lamellaire O3 - $Na_{0.96}Ni_{0.43}Mn_{0.49}Zn_{0.05}Ti_{0.03}O_2$ vs Na

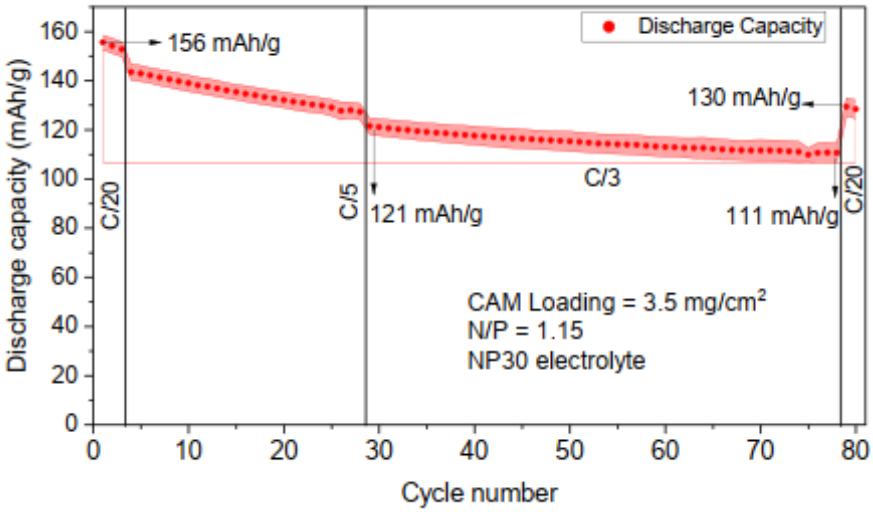


Figure 2 : Evolution de la capacité réversible obtenue après formation en décharge pour un système complet oxyde lamellaire O3 - $Na_{0.96}Ni_{0.43}Mn_{0.49}Zn_{0.05}Ti_{0.03}O_2$ vs carbone dur

Références

(1) Aymonier, C.; Petit, E.; Aubert, G.; Croguennec, L. WO2022253986A1, December 8, 2022
(2) Petit, Sivakumar et al. in preparation,
(3) Sivakumar et al. in preparation
(4) Grépin, E.; Moiseev, I. A.; Abakumov, A. M.; Tarascon, J.-M.; Mariyappan, S. *J. Electrochem. Soc.* 2023, *170* (8), 080510. https://doi.org/10.1149/1945-7111/acec66.

Mercredi 18 mars – 14h30 :

Développement de matériaux à insertion d'anions bas potentiel pour les batteries organiques anion-ion : cas de N,N'-bis(carboxyméthyl)bipyridiniums étendus à pont phénylène

Axel Florent, Stéven Renault, Thomas Devic, Philippe Poizot*

Nantes Université, CNRS, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, IMN, F-44000 Nantes, France
(*) philippe.poizot@cnrs-imn.fr

La demande sans cesse croissante en énergie et le besoin de dispositifs permettant de la stocker (tels que les batteries lithium-ion) exercent une pression considérable sur les ressources métalliques mondiales, épuisant les matières premières et soulevant des préoccupations environnementales. Dans ce contexte, le développement de matériaux organiques pour les électrodes, qui évitent l'utilisation de métaux rares, pourrait constituer une alternative prometteuse pour des batteries rechargeables sans métal. Ces matériaux, constitués d'éléments abondants tels que C, H, O, N et parfois S, présentent un fort potentiel pour le stockage électrochimique de l'énergie. Ils ouvrent notamment la voie au développement de batteries anion-ion grâce à des matériaux d'insertion organiques opérant selon un mécanisme électrochimique de type p (Figure 1) [1]. Alors que plusieurs composés utilisables comme matériaux d'électrode positive ont été identifiés, la conception de matériaux d'électrode négative présentant un potentiel de fonctionnement suffisamment bas reste un verrou majeur. En effet, les systèmes rédox de type p se caractérisent intrinsèquement par des potentiels rédox élevés, généralement supérieurs à 3,5 V vs Li^+/Li.

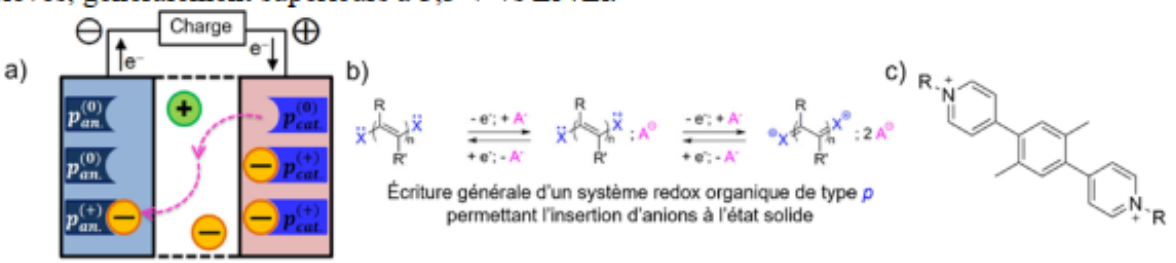


Figure 1. a) Principe de fonctionnement d'une batterie à insertion d'anion. b) Écriture générale d'un système redox organique de type p permettant l'insertion d'anions à l'état solide. c) Structure cible du viologène étendu

C'est dans ce cadre général que s'inscrit ce travail de recherche, qui vise à concevoir des matériaux d'insertion de la famille des viologènes et à abaisser autant que possible leur potentiel moyen de fonctionnement. En effet, la famille moléculaire des viologènes possèdent un potentiel moyen de travail le plus faible parmi les familles moléculaires décrite comme matériaux p-type, pouvant être un matériau de choix comme électrode négative [2].

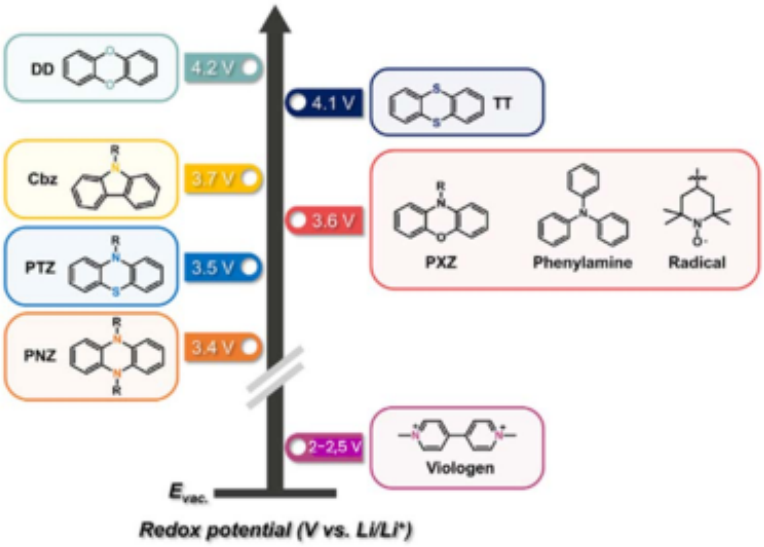


Figure 2 : Potentiel redox moyen de différents matériaux p-type [2]

Cette communication présentera une stratégie fondée sur l'utilisation de viologènes à noyau étendu, initialement développés dans le cadre de batteries redox-flow aqueuses [3], ici extrapolée à l'état solide [4][5]. La synthèse de ces composés, ainsi que leur caractérisation chimique et physico-chimique par RMN, FTIR, DRX, ATG, ICP, seront présentés, confirmant la formation du produit souhaité. Enfin une caractérisation électrochimique fine sera commentée sur notre matériau formulé répondant aux enjeux et objectifs de l'étude tel qu'un potentiel moyen inférieur à 2 V vs Li+/Li.

Références

[1] P. Poizot ; F. Dolhem ; J. Gaubicher. *Curr Opin Electrochem*. 9, (2018) 70–80.
[2] H, Kye ; Y. Kang ; D. Jang ; J. E. Kwon ; B.-G. Kim. *Adv Energy and Sustain Res*, 3, (2022), 2200030.
[3] G. Tang ; Y. Liu ; Y. Li ; K. Peng ; P. Zuo ; Z. Yang ; T. Xu. *JACS Au*, 2, (2022), 1214–1222.
[4] A. Jouhara ; E. Quarez ; F. Dolhem ; M. Armand ; N. Dupré ; P. Poizot. *Angew Chem Int Ed*, 58, (2019), 15680–15684.
[5] A. Rocheteau ; L. Rzesny ; A. Singh ; T. Devic ; J. Gaubicher ; N. Dupré ; S. Renault ; B. Esser ; P Poizot. *Batteries & Supercaps*, (2025), https://doi.org/10.1002/batt.202500431

Mercredi 18 mars – 14h50 :

Oxydes lamellaires de type O3 dans le système $NaFe_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ pour les batteries sodium-ion

E.Martins[1]*, M.Guignard[1], C.Delmas[1] et P-E.Cabelguen[2].
[1] *CNRS, ICMCB UMR 5026 , 87, av. Dr. Schweitzer, 33608 Pessac, France*
[2] *UMICORE, 31 rue du Marais, B-1000, Bruxelles, Belgique*
* *emilie.martins@icmcb-cnrs.fr*

Les batteries sodium-ion (SIBs) sont de plus en plus considérées comme une alternative durable et économique aux batteries lithium-ion, notamment pour le stockage stationnaire à grande échelle. Parmi les différents matériaux d'électrode positive, les oxydes lamellaires de formule générale Na_xTMO_2 (TM = Fe, Mn, Ni, Co) sont particulièrement prometteurs en raison de leur capacité élevée, de leur stabilité structurale et de la présence de plusieurs cations redox actifs.

Le composé $Na_xNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ (x = 1) présente un intérêt particulier, car il combine la capacité élevée associée au couple redox Ni^{2+}/Ni^{4+} avec une activité redox supplémentaire provenant du couple Fe^{3+}/Fe^{4+}, tandis que Mn^{4+} contribue à la stabilisation structurale. De plus, l'utilisation du fer et du manganèse présente un intérêt particulier en raison de leur abondance, de leur faible coût et de leur caractère respectueux de l'environnement, contrairement aux oxydes lamellaires riches en cobalt, pour lequel la rareté et le coût constituent des limitations majeures.

Sur le plan structural, $Na_xNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ (x = 1) cristallise dans une structure lamellaire de type O3 (groupe d'espace *R*-3*m*), dans laquelle les ions sodium occupent des sites octaédriques situés entre les feuillets TM–O. Cette configuration permet une intercalation réversible du sodium dans la gamme de composition $0.3 < x < 1$. Au-dessus de x = 0.3 (E = 4.0V) la structure présente des instabilités qui ne sont pas encore entièrement comprises. Ces transformations se reflètent directement dans le comportement électrochimique : les mesures réalisées entre 2,0 et 4,2 V à un régime C/20 conduisent à une capacité de décharge initiale de 161 $mAh \cdot g^{-1}$. L'apparition d'un plateau au-delà de 4,0 V est observée lors de la charge, lequel s'atténue progressivement au cours du cyclage, indiquant une dégradation structurale progressive du matériau à haute tension. Après 20 cycles, une rétention de capacité de 69 % est mesurée. Plusieurs scénarios structuraux ont été associés, incluant une distorsion du réseau triangulaire des métaux de transition, avec une occupation des ions sodium soit sur des sites octaédriques (O'3) ou prismatiques (P'3), ainsi que des séquences d'empilement mixtes de type « OP » combinant des couches octaédriques et prismatiques.[1,2,3] La stabilité structurelle de la phase $Na_xNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ sous forte désodiation demeure donc insuffisamment comprise.

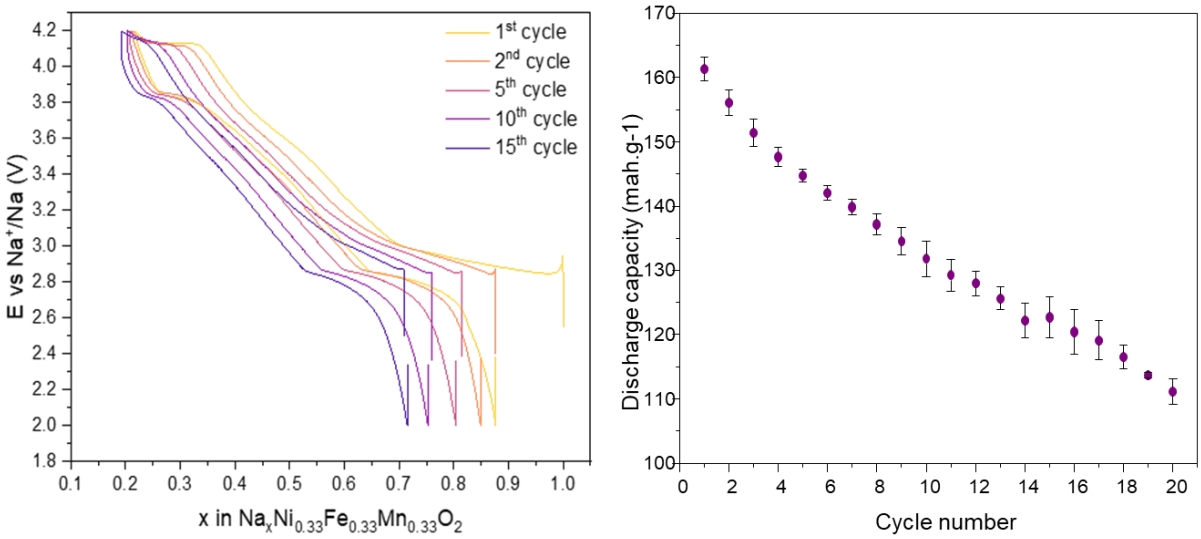


Figure : (à gauche) Courbes de charge-décharge galvanostatique de $Na_xNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ dans la fenêtre de potentiel 2,0-4,2 V à un régime C/20, (à droite) évolution de la capacité de décharge au cours du cyclage.

Cette étude vise à élucider les mécanismes à l'origine de ces transitions et à approfondir la compréhension du comportement de ce matériau à forte tension. Des investigations structurales sont menées par diffraction des rayons X *in situ* au cours des cycles, permettant de suivre directement les différentes transitions structurales qui se produisent dans le matériau. La spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe révèle par ailleurs la participation des couples de réduction-oxydation Ni^{2+}/Ni^{4+} and Fe^{3+}/Fe^{4+} redox couples lors du cyclage à haute tension.

Références

[1] V.A. Shevchenko, et al, Chem. Mater, 35 (2023), 4015–4025
[2] Y.Xie, et al, *Advanced Energy Materials*, 6 (2016)
[3] J. Lamb, et al, Chem. Mater, 32, (2020)

Jeudi 19 mars – 9h40 :

Conception de nouveaux matériaux hybrides luminescents à partir d'oxides lamellaires

Ludovic Lépée[a], Claire Adamski[a], Pacôme Chapel[b], Anthony d'Aléo[a], Guillaume Rogez[a], Pierre Rabu[a]

[a] Institut de Physique et Chimie des matériaux de Strasbourg (IPCMS), 23 Rue de Loess, Strasbourg, France

[b]Laboratoire catalyse et spectrochimie (LCS) , 6 Bd Maréchal Juin, , Caen France

Dans les matériaux hybrides, la synergie entre les composantes organiques et inorganiques est souvent mise à profit pour stabiliser de nouvelles fonctionnalités.[1] C'est en particulier le cas pour les matériaux luminescents. Les molécules organiques luminescentes offrent souvent des rendements quantiques élevés et une grande flexibilité de conception pour ajuster les caractéristiques de photoluminescences, mais elles manquent souvent de stabilité et sont sensibles au « photobleaching ». Les intégrer dans des matrices inorganiques permet non seulement de surmonter ces inconvénients, mais aussi d'améliorer les performances[2], en offrant un meilleur contrôle des temps de vie et une plus grande robustesse en conditions d'utilisation. Dans ce contexte, les pérovskites lamellaires (type Aurivillius, Dion-Jacobson, Ruddlesden-Popper) constituent des candidats hôtes particulièrement intéressants, dès lors que leur capacité à être fonctionnalisées par une large variété de composés organiques a été solidement établie. Après avoir étudié l'insertion au sein de ces structures d'accueil de molécules organiques variées par voie micro-ondes, notre groupe s'intéresse à l'introduction de molécules capables soit d'apporter une luminescence spécifique au matériau via l'intégration de chromophores, soit de moduler la luminescence intrinsèque de la matrice inorganique, notamment dans le cas de feuillets inorganiques dopés aux lanthanides.

Ainsi, l'insertion de molécules organiques a été réalisée dans des phases Dion-Jacobson $KLaNb_2O_7$ dopées en amont avec des centres émissifs Eu^{3+} et Tb^{3+} ainsi que dans une phase Aurivilius ($[Bi_2O_2]$ $[Bi_{0.1}Sr_{0.85}Ta_2O_7]$) contenant un centre émissif Bi^{3+} en partant de leurs formes protonées ($H_2Bi_{0.1}Sr_{0.85}Ta_2O_7$ et $HLa_{0.97}(Eu/Tb)_{0.03}Nb_2O_7$) (Figure 1)[3–5]. Dans ces cas, la fonctionnalisation par l'insertion de molécules organiques entre les feuillets perovskites est utilisée afin de moduler la photoluminescence des cations présents au sein des feuillets de la phase hôte. Les molécules organiques sélectionnées couvrent une large gamme, allant de simples espaceurs tels que des chaînes alkylamines jusqu'à des molécules pouvant jouer le rôle d'antenne.

Dans un premier temps, je décrirai les synthèses d'insertion/greffage (par voix micro-onde) de ces composés lamellaires et les caractérisations structurales des composés hybrides obtenus (Figure 2) (Diffraction des rayons X, spectrométrie infrarouge, analyses EDX). J'aborderai dans un deuxième temps leurs propriétés photo-physiques, à travers les spectres d'émissions et d'excitations, le rendement quantique de luminescence, les temps de vie (Figure 2) ainsi que les différents paramètres susceptibles d'influencer leurs propriétés photoluminescentes tels que la température.

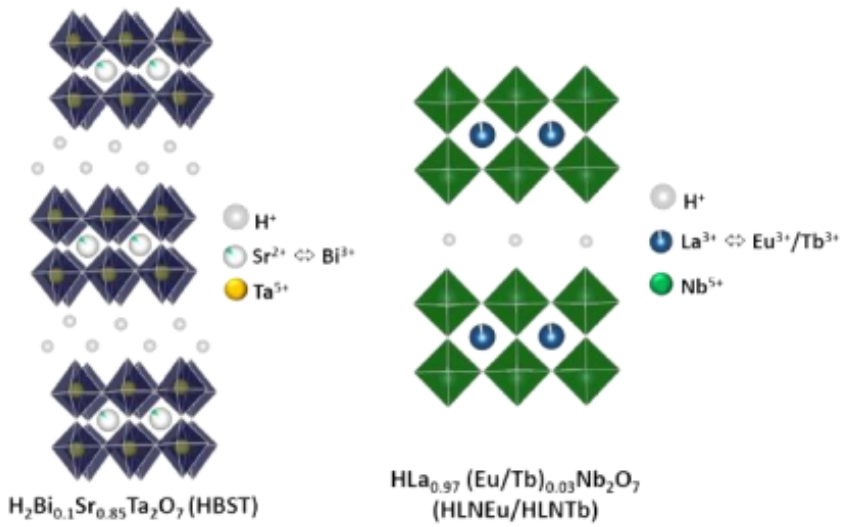


Figure 1 : Schematic representation of the $H_2Bi_{0.1}Sr_{0.85}Ta_2O_7$ structure (left) and of the doped $HLaNb_2O_7$ structure with Eu^{3+} or Tb^{3+} (right)

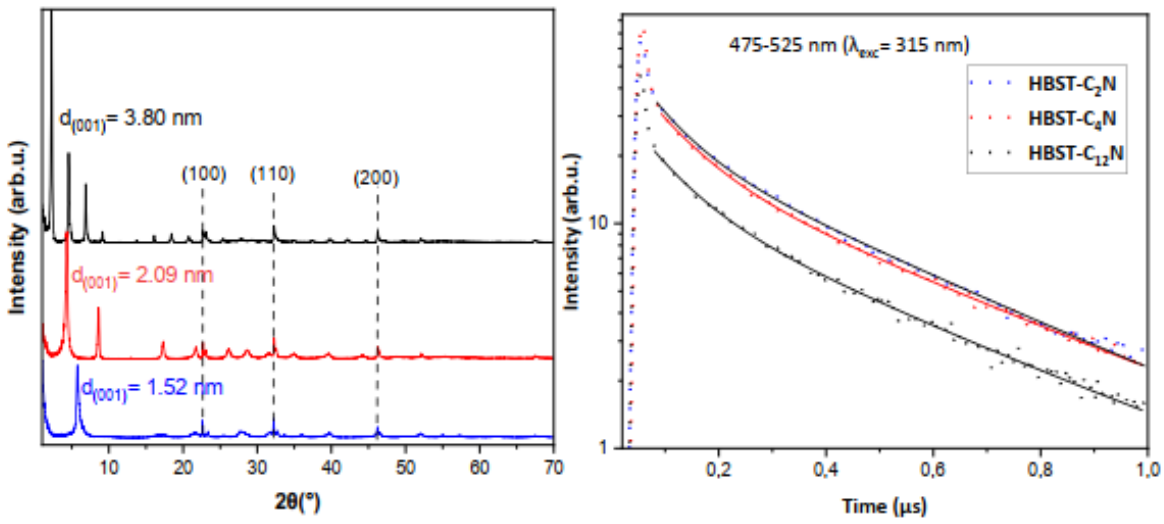


Figure 2 : Powder X-ray diffraction patterns of the HBST phase hybridised with various alkylamine chains (left), and lifetime decay curves of the bismuth-based luminescence of the resulting hybrids (right)

(1) Gomez-Romero, P.; Pokhriyal, A.; Rueda-García, D.; Bengoa, L. N.; González-Gil, R. M. Hybrid Materials: A Metareview. *Chem. Mater. 36* (1) (2024), 8–27.

(2) García-Martínez, J.-M.; Collar, E. P. Current and Future Insights in Organic–Inorganic Hybrid Materials. *Polymers 16* (21) (2024), 3043.

(3) Kudo, A. Luminescent Properties of Rare-Earth-Metal Ion-Doped $KLaNb_2O_7$ with Layered Perovskite Structures. *Chem. Mater. 9* (3) (1997) , 664–669.

(4) Akbarian-Tefaghi, S.; Teixeira Veiga, E.; Amand, G.; Wiley, J. B. Rapid Topochemical Modification of Layered Perovskites via Microwave Reactions. *Inorg. Chem. 55* (4) (2016), 1604–1612.

(5) Wang, Y.; Delahaye, E.; Leuvrey, C.; Leroux, F.; Rabu, P.; Rogez, G. Post-Synthesis Modification of the Aurivillius Phase $Bi_2SrTa_2O_9$ via *In Situ* Microwave-Assisted "Click Reaction." *Inorg. Chem. 55* (19) **(2016)**, 9790–9797.

Jeudi 19 mars – 10h00 :

Hydroxydes doubles lamellaires comme matrices hôtes pour matériaux luminescents : apport de la spectroscopie optique

François Réveret, Philippe Boutinaud, Geneviève Chadeyron, Federico Cisnetti, Christine Taviot-Guého, Fabrice Leroux et Damien Boyer

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

L'intercalation de matériaux luminescents dans les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) constitue une approche innovante pour concevoir des matériaux hybrides aux propriétés optiques modulables. Grâce à leur structure lamellaire et leur capacité d'échange ionique, les HDL offrent un environnement unique pour protéger, stabiliser et optimiser les performances lumineuses de divers composés, qu'ils soient inorganiques, organiques ou pharmaceutiques.
Les HDL agissent comme des matrices hôtes, isolant les molécules luminescentes entre leurs feuilles minérales. Cette configuration permet de limiter les interactions indésirables entre molécules, réduisant ainsi les phénomènes d'auto-extinction et améliorant la photostabilité. De plus, leur structure lamellaire offre un contrôle précis sur la distance intermoléculaire, ce qui influence directement les propriétés optiques, comme la couleur d'émission, l'intensité et la durée de vie de la luminescence.
La spectroscopie optique joue un rôle central dans la caractérisation de ces systèmes hybrides. L'analyse des spectres d'absorption et de photoluminescence permet de révéler les modifications induites par l'intercalation, comme les décalages spectraux ou les variations d'intensité d'émission. L'étude des temps de vie de luminescence permet d'évaluer l'efficacité des processus radiatifs et l'influence du confinement interlamellaire sur les mécanismes de relaxation énergétique. Enfin, des mesures réalisées sous contraintes photoniques ou thermiques révèlent le niveau de protection conféré par la matrice HDL, confirmant son rôle clé dans la stabilisation des matériaux luminescents.
Dans ce travail, l'apport de la spectroscopie optique pour la caractérisation de ces systèmes intercalés est mis en évidence à travers trois exemples concrets : un matériau inorganique (InP), un colorant organique (pérylène) et un anti-inflamatoire (piroxicam).
Pour les boîtes quantiques InP/ZnS, l'intercalation dans les HDL entraîne une augmentation significative du rendement quantique (Figure 1), multiplié par trois grâce à la réduction des transferts d'énergie entre nanoparticules[1]. On observe également un décalage de l'émission en longueur d'onde ainsi qu'un affinement spectral après l'intercalation (Figure 1a). Ces résultats confirment la distribution étroite de taille et l'efficacité de la dilution des boîtes quantiques dans l'HDL.
Dans le cas du pérylène diimide, un colorant organique, l'intercalation permet de restaurer une émission rouge intense, habituellement absente à l'état solide en raison d'une forte auto-extinction[2]. La concentration du pérylène inséré a une forte influence sur le rendement de photoluminescence ainsi que sur la couleur d'émission (Figure 2a). À faible concentration, l'émission à courte longueur d'onde (614 nm), caractéristique des molécules isolées, domine. En revanche, à haute concentration, c'est l'émission des formes agrégées (655 nm) qui devient prépondérante.
Enfin, pour le piroxicam, un anti-inflammatoire, des spectres d'absorbance ont révélé qu'un mélange de forme anionique et globalement neutre a été inséré dans l'HDL[3]. Des mesures sous

stress photonique confirment une meilleure photostabilité au sein de la matrice lamellaire, ainsi que la préservation de sa forme active (Figure 2b).

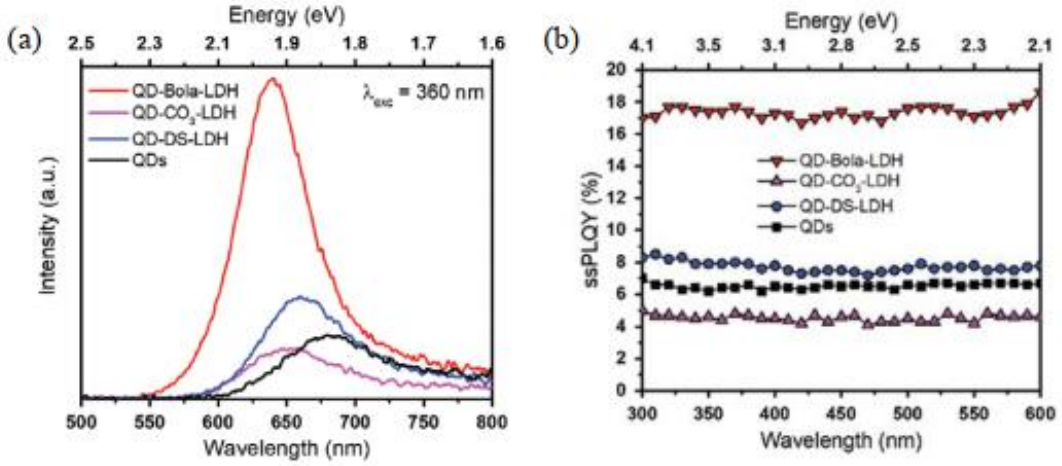


Figure 1 : (a) Spectres d'émission des boîtes quantiques InP/ZnS seules et insérées dans des HDL. (b) Rendement quantique interne de photoluminescence des mêmes échantillons[1].

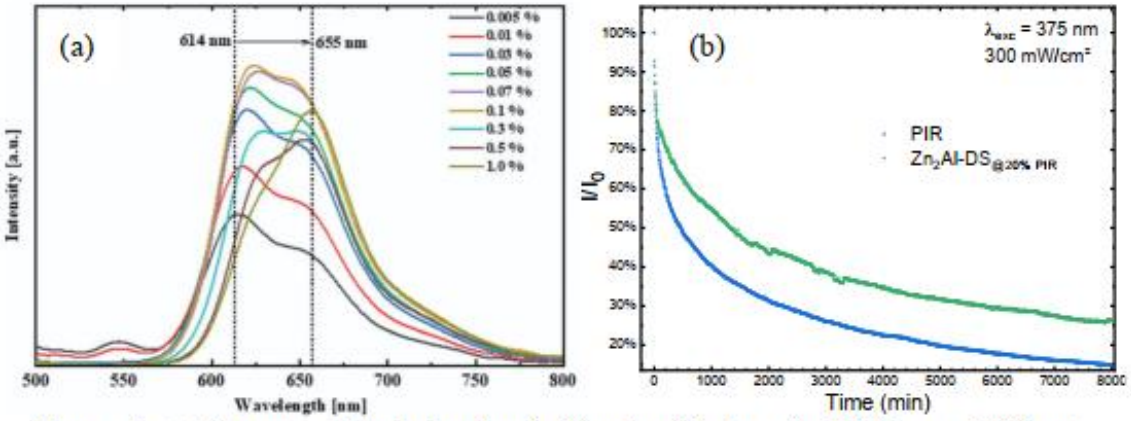


Figure 2 : (a) Spectres d'émission du pérylène inséré dans des HDL pour différentes concentrations[2]. *(b) Evolution de l'intensité de l'émission du piroxicam seul ou inséré dans les HDL en fonction du temps*[3].

Ces résultats ouvrent des perspectives prometteuses pour des applications variées, allant des écrans et dispositifs émetteurs haute performance aux médicaments photostables. En optimisant la structure des HDL et en explorant de nouvelles combinaisons avec d'autres matériaux luminescents, il devient possible de concevoir des systèmes hybrides sur mesure, adaptés aux besoins spécifiques de l'optoélectronique, de l'énergie ou de la santé. La spectroscopie optique, en tant qu'outil analytique, reste indispensable pour comprendre et exploiter pleinement le potentiel de ces matériaux innovants.

Références

1. Valleix, R. et al. *Adv. Mater.* **2021**, *33* (38), 2103411.
2. Guo, Y. et al. *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10* (27), 9989–10000.
3. Fodil Cherif, N. et al. *Appl. Clay Sci.* **2025**, *266*, 107708.

Jeudi 19 mars – 11h20 :

Influence du taux de nickel sur la réponse structurale de $Li_yMn_{1.5+x}Ni_{0.5-x}O_4$ au cours d'un cycle d'insertion/désinsertion ($0 < y < 1$)

Mahmoud Aboaouf[a], Adama Gassama[b], Franck Kadkeu-Yewou[b], Alexander Mitrushchenkov[b], Etienne Mangaud[b], Céline Léonard[b], Stéphane Bach[a,c], Nicolas Emery[a,b,*]

[a] *Institut de Chimie et Matériaux Paris-Est*
[a] *Univ Paris-Est Creteil, CNRS, ICMPE (UMR 7182), 2 rue Henri Dunant, 94320, Thiais*
[b] *Laboratoire de Modélisation et Simulation Multi-Echelle*
[b] *Univ Gustave Eiffel, Univ Paris Est Creteil, CNRS, UMR 8208, MSME, 77454 Marne-la-Vallée*
[c] *Université Paris Saclay - Evry, Dept Chimie, Bd F. Mitterrand, 91000, Evry, France*

(*) nicolas.emery@cnrs.fr

Les spinelles de type $LiMn_{1.5+x}Ni_{0.5-x}O_4$, riches en nickel, suscitent un intérêt croissant en tant que matériaux d'électrode positive pour les batteries lithium-ion, principalement en raison de leur haute tension de fonctionnement [1]. Toutefois, selon la température de synthèse, ces matériaux peuvent présenter une sous-stœchiométrie en nickel dans la phase spinelle, due à la formation d'impuretés de type rocksalt [2], ainsi qu'une densité élevée de défauts structuraux, notamment de parois d'antiphase [3, 4]. A ce jour, les effets de ces deux sources de désordre sur les propriétés électrochimiques n'ont pas été décorrélés.

Dans cette étude, nous analysons l'influence du taux de nickel sur la réponse structurale des phases $LiMn_{1.5+x}Ni_{0.5-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 0,2$) lors de leur oxydation. Pour ce faire, nous combinons des mesures de diffraction des rayons X operando, des caractérisations galvanostatiques à faible régime et des calculs DFT (fonctionnelle PBE). L'ensemble des échantillons étudiés a été préparé avec un traitement thermique à 900°C suivi d'un recuit à 700°C pour limiter la formation de défauts structuraux [3].

Les résultats expérimentaux révèlent que la réponse structurale évolue de manière significative avec la diminution du taux de nickel dans la phase spinelle (Figure 1). L'oxydation de $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ se produit en deux étapes distinctes (Figure 1 de gauche). Elles correspondent à l'activité des couples Ni^{3+}/Ni^{2+} et Ni^{4+}/Ni^{3+} dont les réponses structurales sont des domaines diphasiques.

La diminution de la teneur en nickel à 0.4 ($LiMn_{1.6}Ni_{0.4}O_4$) induit l'émergence d'une contribution du couple redox Mn^{4+}/Mn^{3+}, dont la réponse structurale à l'oxydation est caractéristique d'une solution solide. Les réponses structurales des couples Ni^{3+}/Ni^{2+} et Ni^{4+}/Ni^{3+} sont également affectées. Dans la Figure 1 de droite, les ions Ni^{2+} ne s'oxydent plus lors d'un unique processus diphasique, des domaines de type solutions solides sont également observés. En revanche, l'oxydation des ions Ni^{3+} se produit principalement en une seule étape via un processus diphasique.

Après avoir justifié le choix de la fonctionnelle DFT utilisée pour les calculs [5], nous proposons une description théorique des observations expérimentales. Nous montrerons que le désordre induit par la substitution partielle du nickel par le manganèse permet de stabiliser des compositions en lithium intermédiaires, favorisant les domaines de solution solide.

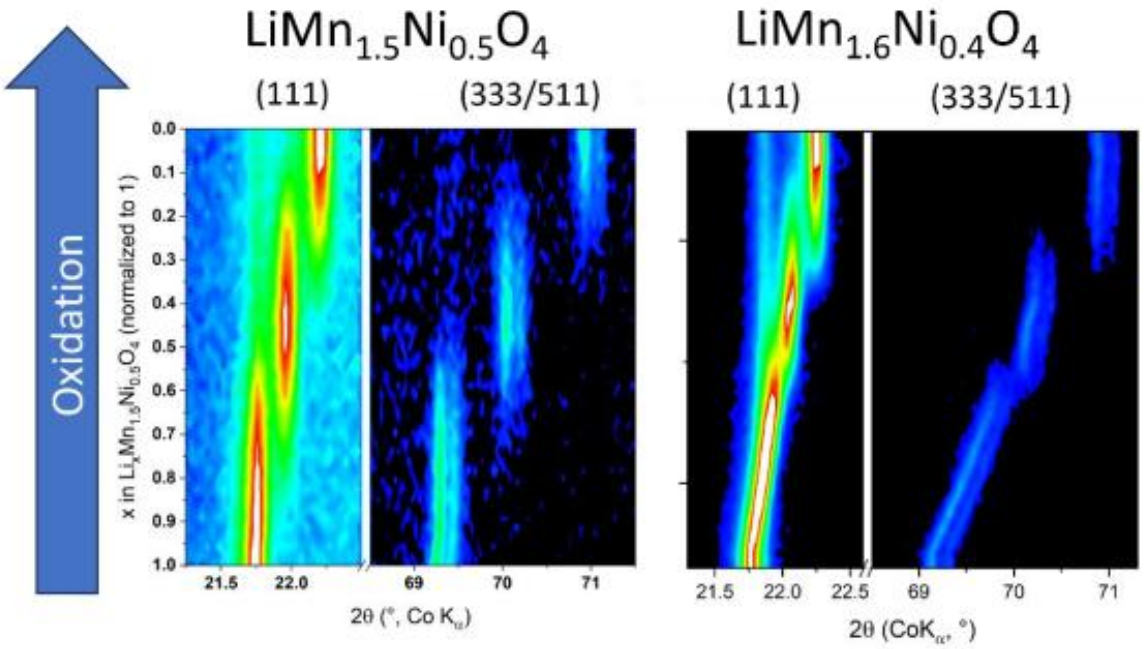


Figure 1 : portions de diagrammes de diffraction des rayons X collectés operando lors de l'oxydation de $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ (gauche) et de $LiMn_{1.6}Ni_{0.4}O_4$ (droite)

Références :

(1) T. Fu, D. Lu, Z. Yao, Y. Li, C. Luo, T. Yang, S. Liu, Y. Chen, Q. Guo, C. Zheng, W. Sun, *J. Mater. Chem. A,* 11 (2023) 13889.

(2) P. Stüble, V. Mereacre, H. Geßwein, J. R. Binder, *Adv. Energy Mat*, 13 (2023) 2203778

(3) N. Emery, A. Bhatia, Y. Ghaleb, A. Mitrushchenkov, C. Léonard, J.-P. Pereira-Ramos, R. Baddour-Hadjean, R. Smith, *Chem. Mater.* 34 (2022) 3152

(4) M. Casas-Cabanas, C. Kim, J. Rodriguez-Carvajal, J. Cabana, *J. Mater. Chem. A*, 4 (2016) 8255

(5) A. Gassama, E. Mangaud, A. Mitrushchenkov, C. Léonard, E. Suard, R. Poulain, S. Bach, N. Emery, publication soumise 2026

Jeudi 19 mars – 11h40 :

Mécanismes structuraux et redox induits au cours des cycles d'intercalation et de désintercalation du lithium dans l'oxyde lamellaire $LiMn_{0.75}O_2$

Guanlan Zhao[a], Valentin Saïbi[a], Laurent Castro[b], Aurélie Guéguen[b], Stéphanie Belin[c], Mathieu Duttine[a], Dany Carlier[a], Pol Salles[d], Claude Delmas[a], Marie Guignard[a]
[a] ICMCB, UMR 5026, CNRS, Bordeaux INP, University of Bordeaux, Pessac 33600, France
[b] Material Engineering Division, Toyota Motor Europe NV/SA, Zaventem 1930, Belgium
[c] Synchrotron SOLEIL, L'orme des Merisiers, Départementale 128, Saint-Aubin 91190, France
[d] ESRF, 71 avenue des Martyrs, 38043 Grenoble Cedex 9, France

Les oxydes lamellaires riches en lithium (de formule générale $L_{1+x}M_{1-x}O_2$, où $0 < x < 1/3$ et M est un métal ou un mélange de métaux de transition) sont très étudiés depuis une quinzaine d'années comme matériaux d'électrode positive pour batteries lithium-ion. En effet, du fait de la présence de lithium dans les feuillets de métaux de transition, la capacité de ces composés est largement augmentée par rapport aux oxydes lamellaires stœchiométriques car elle est non seulement associée au redox cationique mais également au redox anionique. Ces composés sur-stœchiométriques présentent néanmoins certains défauts : une baisse continue du potentiel moyen de la cellule électrochimique est en effet observée au cours du cyclage, entraînant une baisse de la densité d'énergie.

Dans ce contexte, nous avons synthétisé un composé, $LiMn_{0.75}O_2$, dont la structure cristalline a été optimisée pour minimiser cette chute de potentiel. Plus précisément, ce composé présente un empilement des couches oxygénées différent de celui des oxydes lamellaires riches en lithium classiquement obtenus par synthèse par voie solide. Il a été obtenu par échange ionique à partir d'un oxyde lamellaire intermédiaire au sodium. Nous avons donc synthétisé le composé $LiMn_{0.75}O_2$ par réaction d'échange ionique en sels fondus (Mélange $LiNO_3$:LiCl 88 :12 molaire) à 260°C à partir du composé $Na_{0.75}Li_{0.25}Mn_{0.75}O_2$ de structure de type dite P2. Le composé $LiMn_{0.75}O_2$ est obtenu quasiment pur après élimination sels de lithium ou sodium introduits en excès ($LiNO_3$ et LiCl) ou issu de la synthèse (NaCl).

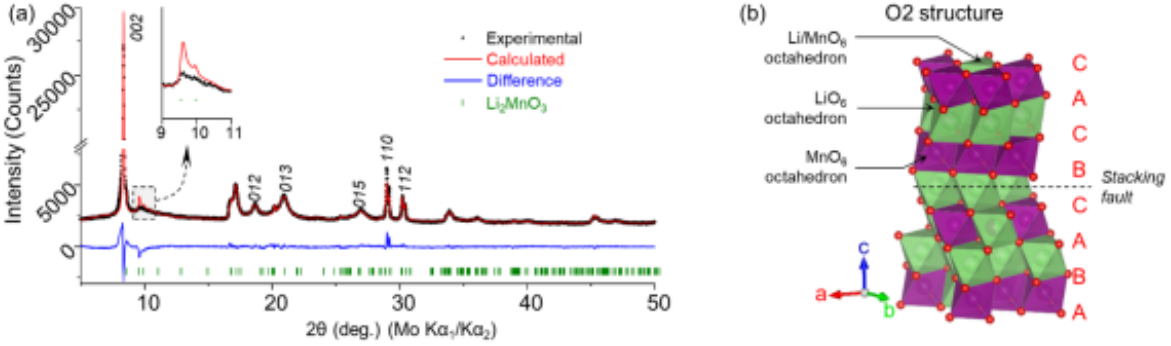


Figure 1 : (a) Diagrammes de diffraction des rayons X expérimental et calculé par la méthode de Rietveld pour le composé $LiMn_{0.75}O_2$. (b) Structure tridimensionnelle affinée pour le composé $LiMn_{0.75}O_2$ par la méthode de Rietveld.

L'affinement de Rietveld utilisant les données de diffraction des rayons X nous a permis de calculer des diagrammes de diffraction en bon accord avec les diagrammes expérimentaux (Figure 1(a)). Pour cela, il nous a fallu considérer la présence non-négligeable de fautes d'empilement (Figure 10(b)). Ces fautes d'empilement proviennent du glissement des feuillets $(Li,Mn)O_2$ qui se produisent lors de l'échange ionique. En effet, dans le

précurseur sodié, le sodium occupe des sites prismatiques trop grands pour le lithium. Lors du l'échange du sodium par le lithium, les feuillets $(Li,Mn)O_2$ glissent les uns par rapport aux autres afin de donner naissance à des sites octaédriques que le lithium peut alors occuper.

Nous avons ensuite réalisé une étude *operando* poussée par diffraction des rayons X, spectroscopie d'absorption des rayons et analyse de fonctions de distribution de paires (PDF) afin de mieux comprendre les mécanismes structuraux et redox se produisant au cours des cycles d'intercalation et de désintercalation du lithium. Ces études combinées nous ont montré qu'un phénomène complexe se produisait lors de la première désintercalation du lithium. En effet, très peu de changements, à la fois de la structure moyenne (par diffraction des rayons X) et de la structure locale (par analyse PDF, Figure 2), sont observés alors que plus de 0.2 mole de lithium par unité formulaire. A l'inverse, les cycles d'intercalation/désintercalation suivants du lithium sont beaucoup plus réversibles avec la participation du rédox de l'oxygène pour compenser le départ des ions Li^+.

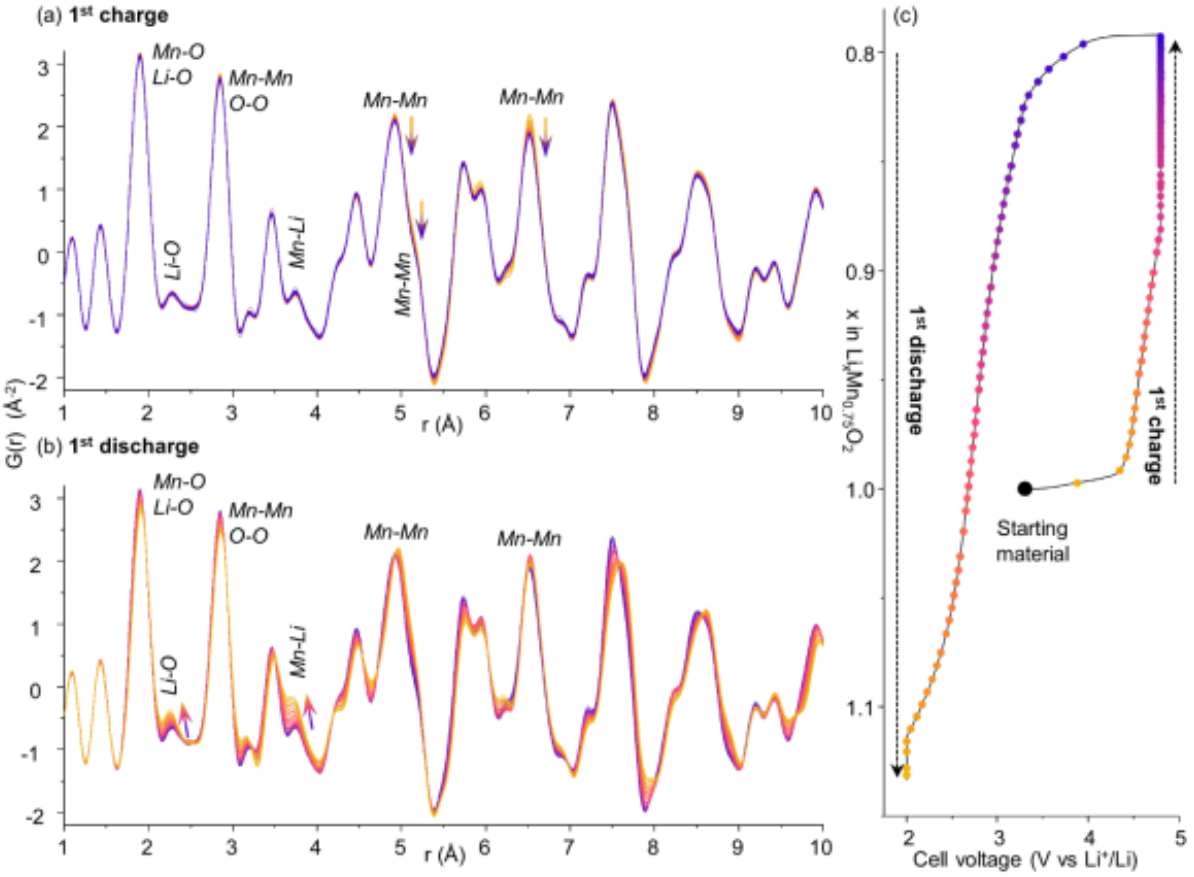


Figure 2 : Expérience d'analyse PDF operando lors du premier cycle de désintercalation (a) et d'intercalation (b) du lithium à partir du composé $LiMn_{0.75}O_2$. (c) Courbe de cycle galvanostatique enregistrée lors de l'expérience operando avec les points de couleur correspondant aux fonctions PDF G(r) montrées en (a) et (b).

INSTITUT DE CHIMIE
DE CLERMONT-FERRAND
Groupe Français d'Etude sur les Composés d'Insertion
16-19 mars à Clermont-Ferrand
GFECI
2026

RESUMES Posters

Mardi 17 mars – 16h00 :

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

Mahmoud Aboaouf [a,b,c,*], *Jean-Claude Badot* [a], *Olivier Dubrunfaut* [b], *Stéphane Bach* [c,d], *Nicolas Emery* [c]

[a] *Institut de Recherche Chimie Paris*
IRCP – UMR8247 11 rue Pierre et Marie Curie 75005 Paris
[b] *Laboratoire de Génie Electrique de Paris (GeePs)*
[b] *Sorbonne Université, CNRS, GeePs, 75252, Paris, France*
[c] *Institut de Chimie et Matériaux Paris-Est*
[c] *Univ Paris-Est Creteil, CNRS, ICMPE (UMR 7182), 2 rue Henri Dunant, 94320, Thiais*
[d] *Université Paris Saclay - Evry, Dept Chimie, Bd F. Mitterrand, 91000, Evry, France*

(*) Mahmoud.aboaouf@cnrs.fr

Despite $LiMn_{1.5+x}Ni_{0.5-x}O_4$ spinel positive electrodes high theoretical specific capacity (147 mAh g^{-1}), high operation voltage (~4.7 V), and absence of Co, a critical raw material, in their composition compared with conventional NMC positive electrodes, they were not commercialized as batteries in the electrical vehicles sector. It can be partly due to a partial understanding of the correlation between their structure and their electrochemical performance [1]. In this study, we investigate the electronic conductivity and its mechanism in a crystalline structurally ordered $LiMn_{1.5+x}Ni_{0.5-x}O_4$ series with Ni content deviation x of 0, 0.05, 0.10, and 0.15 using a combination of galvanostatic and broadband dielectric spectroscopy (i.e. BDS from 10 Hz to 10 GHz [2]) measurements.

From the 10th galvanostatic curve (Figure 1), two different populations were evidenced on the dQ/dV curves in the range of 3.8 – 4.4 V vs Li^+/Li for decreasing Ni content. From lower to higher voltage, these two oxidation/reduction processes are attributed to two different populations of Mn^{3+} ions. The first contribution around 4-4.1 V corresponds to the oxidation of the Mn^{3+} located in the substituted nickel site. The second population is attributed to unlocalized electrons in the surrounding manganese sites.

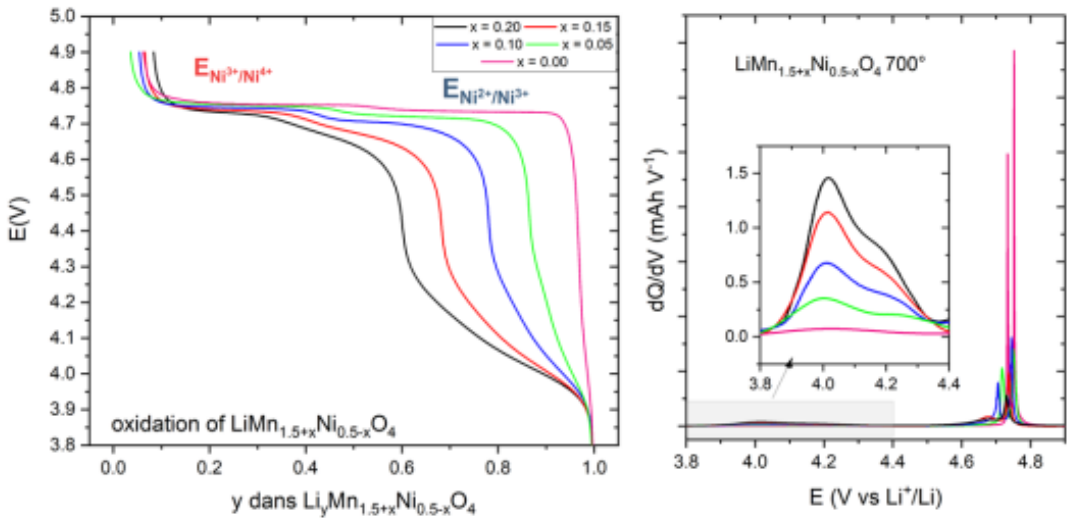


Figure 1: (left) electrochemical curves of $LiMn_{1.5+x}Ni_{0.5-x}O_4$ recorded at C/30 for various nickel content and (right) dQ/dV curves.

Such a delocalization is supported by the grain conductivity extracted from BDS measurement (Figure 2). The grain conductivity increases with increasing manganese content, with a direct correlation with the amount of unlocalized electrons. From the analysis of dielectric spectra (permittivity and relaxation frequencies), it is finally speculated that these clusters form a percolation network within the grain in between Ni content of 0.45 and 0.40.

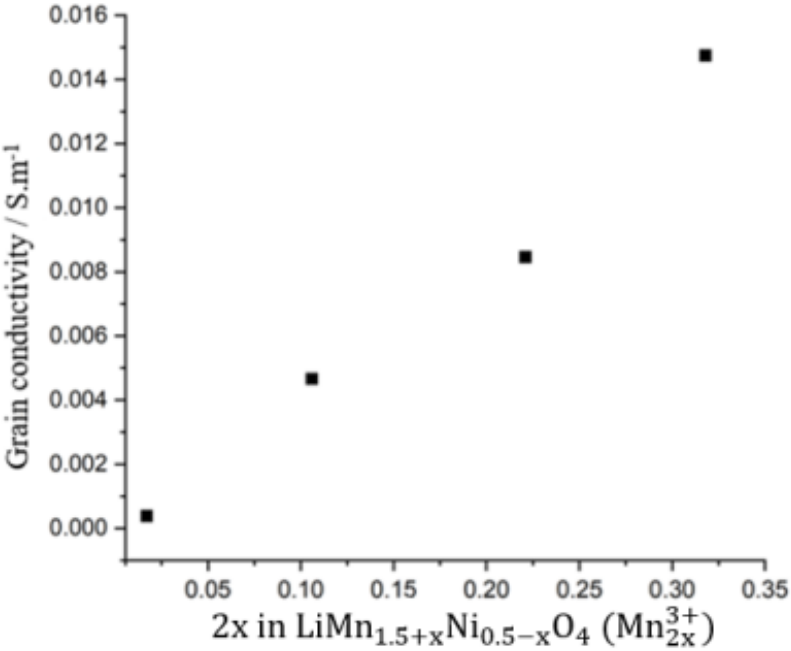


Figure 2: Grain conductivity of $LiMn_{1.5+x}Ni_{0.5-x}O_4$ extracted from Broadband Dielectric Spectroscopy measurements at room temperature.

Références :

(1) N. Emery, A. Bhatia, Y. Ghaleb, A. Mitrushchenkov, C. Léonard, J.-P. Pereira-Ramos, R. Baddour-Hadjean, R. Smith, *Chem. Mater.* 34 (2022) 3152

(2) J.-C. Badot, E. Ligneel, O. Dubrunfaut, D. Guyomard, B. Lestriez, *Adv. Func. Mat.* 19 (2009) 2749-2758

Mardi 17 mars – 16h05 :

Développement d'argyrodites à fort taux d'halogène pour accumulateur tout-solide tout-sulfures

Eva Azogui[a], Yohan Biecher[a], Frédéric Le Cras[a,b], Jean-François Colin[a]

[a] Univ. Grenoble Alpes, CEA, LITEN. DEHT/STB/LM, 38100 Grenoble. France
[b] Univ. Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, ICMCB, UMR 5026, 33600 Pessac, France

Dans un contexte de forte croissance de la demande en systèmes de stockage électrochimique pour des applications allant des dispositifs portables à l'électrification des moyens de transport, les accumulateurs tout-solide suscitent un intérêt croissant. L'utilisation d'un électrolyte solide pourrait en effet permettre une augmentation des densités d'énergie, notamment en ouvrant la voie à l'emploi du lithium métal, ou d'alliages à base de lithium, comme électrode négative.

Parmi les électrolytes solides étudiés, les argyrodites se distinguent par leur conductivité ionique comparable, voire supérieure, à celle des électrolytes liquides **(1)**. La substitution partielle de l'anion S^{2-} par un halogène X^- dans le composé stœchiométrique Li_7PS_6 permet d'introduire des modifications de la structure locale, avec création de lacunes cationiques et de différents environnements autour du phosphore. Le désordre cationique et anionique qui en découle dans $Li_{6-x}PS_{5-x}X_{1+x}$ (X = Cl ou Br), représenté en figure 1, s'avère alors bénéfique à la conductivité ionique, du moins jusqu'à une valeur optimale de x, voisine de 0.5 **(2,3)**.

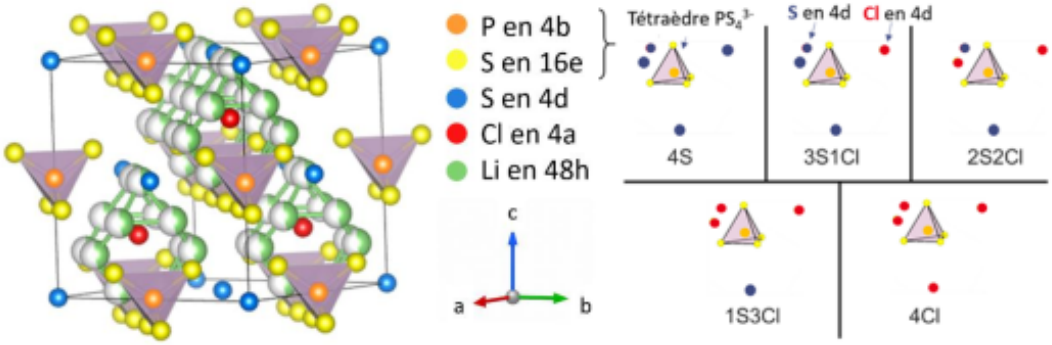


Figure 1 : Structure cubique faces centrées du LPSCl, dite ordonnée lorsque les ions S^- occupent les sites 4d et les ions Cl^- occupent les sites 4a, et représentation des différentes structures locales générées par la distribution des seconds voisins du phosphore autour des tétraèdres PS_4^{3-}

Par ailleurs, il semble exister un taux de substitution limite du soufre par l'halogène dans ces matériaux. Cette valeur limite varie dans la littérature selon les études, car elle dépend vraisemblablement du protocole de synthèse. Ceci rend difficile l'établissement de relations claires entre composition visée, structure locale et propriétés de transport ionique. Mes travaux ont donc pour objectif d'explorer les liens entre profil thermique de synthèse, structure locale et propriétés de transport ionique dans les argyrodites à fort taux d'halogène, selon une approche expérimentale reproductible, en vue de leur intégration dans des accumulateurs tout-solide.

Dans un premier temps, les efforts seront consacrés à la mise au point d'une synthèse reproductible permettant l'obtention des phases $Li_{6-x}PS_{5-x}X_{1+x}$ (X = Cl) pures. Cela permettra de déterminer le taux de substitution maximum accessible, et également l'analyse du désordre structural induit par l'enrichissement en chlore. L'influence de l'augmentation du taux de chlore sur la structure locale des composés LPSCl sera déterminée notamment par spectroscopie RMN du solide, tandis que l'impact de ces modifications structurales sur les propriétés de conduction ionique sera évalué par des mesures électrochimiques. Enfin, des traitements thermiques spécifiques, tels que des trempes à diverses températures, seront également envisagés afin de figer des états structuraux hors équilibre et d'approfondir la compréhension du rôle du désordre anionique dans les mécanismes de conduction ionique **(4)**.

Dans ce poster, nous exposerons la méthodologie adoptée pour établir un protocole de synthèse optimal et reproductible incluant une phase de mélange intime des précurseurs, l'objectif étant d'évacuer rapidement les limitations liées à la diffusion des espèces à l'état solide et d'étudier la formation de phases ou d'environnements potentiellement métastables. Afin d'établir ce protocole, des premières synthèses ont été réalisées sur un mélange Li_6PS_5Cl (figure 2). Les différents échantillons seront notamment caractérisés par diffraction des rayons X et par spectroscopie d'impédance, puis le cas échéant par RMN du solide.

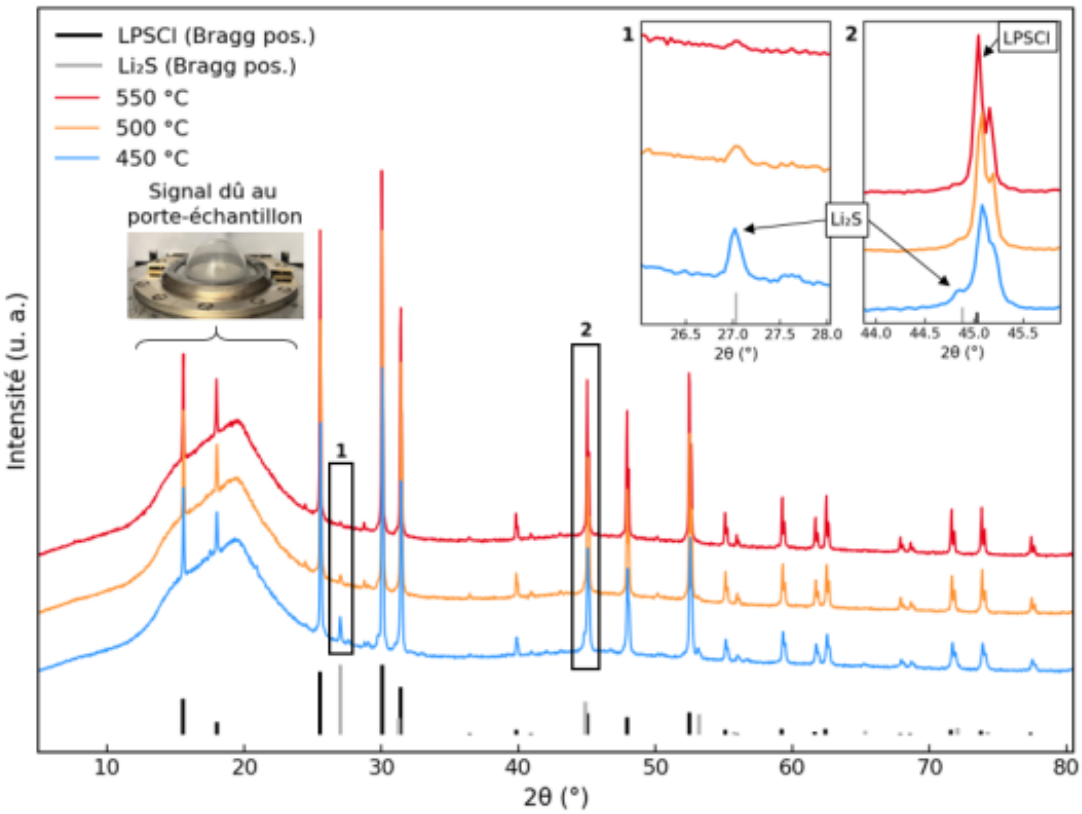


Figure 2 : Diffractogrammes des phases de Li_6PS_5Cl synthétisées par réaction à l'état solide à différentes températures, pendant 30 minutes (refroidissement inertiel), mettant en évidence une évolution de la teneur en Li_2S résiduel.

Références :
(1) J.C. Bachman *et al.*, *Chem. Rev.* 116 (2016) 140–162.
(2) P. Adeli *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 58 (2019) 8681–8686.
(3) N.J.J. de Klerk *et al.*, *Chem. Mater.* 28 (2016) 7955–7963.
(4) A. Gautam *et al.*, *Chem. Mater.* 31 (2019) 10178–10185.

Mardi 17 mars – 16h10 :

Nouveaux alliages et composites à base silicium pour batteries tout-solide

M. Bagot[1*], Y. Biecher[1], F. Le Cras[1,2], C. Haon[1]
[1] Univ. Grenoble Alpes, CEA, LITEN, DEHT, 38000 Grenoble, France
[2] Univ. Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, ICMCB, UMR 5026, 33600 Pessac, France

Les accumulateurs lithium-ion (LIBs) s'approchent de leur limite théorique en termes de densité d'énergie et restent sujets à des problèmes de sécurité liés à l'inflammabilité des électrolytes liquides utilisés. Face à ce problème persistant, les accumulateurs tout-solide (ASSBs) apparaissent comme une nouvelle technologie prometteuse. Ils pourraient offrir une sécurité intrinsèque accrue et un gain de densité d'énergie en utilisant du lithium métal à l'électrode négative. Toutefois, leur développement est freiné, entre autres, par la difficulté à maintenir un bon contact solide-solide et à gérer l'expansion volumique des électrodes[1] durant le cyclage. Le silicium (Si) est une alternative au lithium métal et au graphite en tant qu'électrode négative pour ASSBs. Abondant et peu cher, sa capacité spécifique théorique peut atteindre 3579 mAh/g (contre 372 mAh/g pour le graphite). Le principal défi réside dans la gestion de sa forte expansion volumique (jusqu'à 300%) au cours de la lithiation qui conduit à la pulvérisation des particules de matériau actif, à la décohésion de l'électrode composite et à la difficulté de générer une interphase électrode-électrolyte stable, réduisant ainsi drastiquement la durée de vie de l'accumulateur lithium-ion[2].

L'objectif principal de cette étude est d'intégrer durablement des alliages à base de Si comme matériau d'électrode négative en développant des matériaux limitant l'impact des contraintes mécaniques induites au cours du fonctionnement de la cellule, tout en favorisant une bonne conduction ionique et électronique. Face à ces défis, notre approche se concentre sur la synthèse d'alliages composés de Si et d'un ou plusieurs métaux non-alliables avec le lithium. Elle est pertinente dans le contexte des ASSBs puisque certains éléments d'alliage conduisent à la formation de phases inactives pouvant agir comme un tampon mécanique vis-à-vis des changements de volume. Des travaux récents[3] ont montré que des alliages binaires Si-Fe offrent cet effet tampon tout en améliorant la conductivité électronique de l'électrode. Des alliages $Si_{85}Fe_{15}$ ont été synthétisées par broyage haute énergie (BM) et fusion à l'arc (AM) suivie d'un broyage en voie liquide. Ainsi les phases et la morphologie des particules diffèrent comme illustré en figure 1. Les particules obtenues par BM sont plus grossières et la microstructure est moins homogène. Cette différence se traduit par des performances électrochimiques en puissance moindres (figure 2).

Un des premiers enjeux de cette étude est alors de démontrer que l'optimisation des paramètres de la mécanosynthèse permettrait d'améliorer le comportement électrochimique des alliages synthétisés uniquement par broyage haute énergie, afin de conserver un procédé simple, peu coûteux et industrialisable.
Dans ce cadre, les matériaux sont caractérisés par DRX, MEB, mesure de granulométrie et BET afin de corréler la morphologie et la dispersion des phases avec les mécanismes de broyage. Puis les matériaux sont ensuite assemblés en cellules tout-solide pour étudier leur comportement électrochimique et leur pertinence pour le développement des ASSBs.

Par la suite, notre recherche vise également à aller plus loin en développant des alliages ternaires pour exercer un meilleur contrôle sur la stabilité mécanique et électrochimique des composites.

Ce poster présentera un état de l'art des alliages de silicium pour accumulateurs tout-solide, ainsi qu'une description du protocole de mécanosynthèse utilisé pour l'élaboration de ces matériaux d'électrode négative. Ces travaux préliminaires permettront d'évaluer la pertinence de ces alliages et composites pour surmonter les limitations actuelles et favoriser le développement des ASSbs.

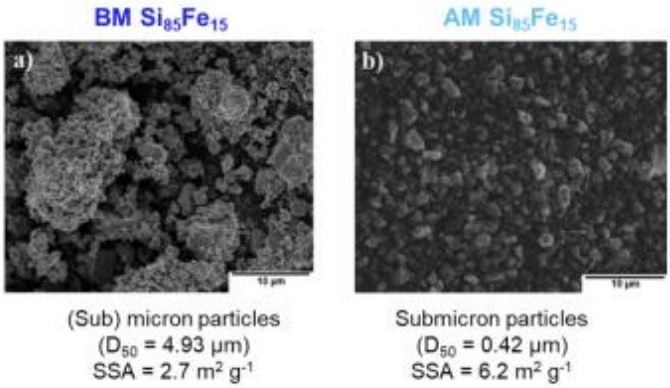


Figure 1 – Observations MEB des poudres de $Si_{85}Fe_{15}$ par BM (a) et AM (b).[3]

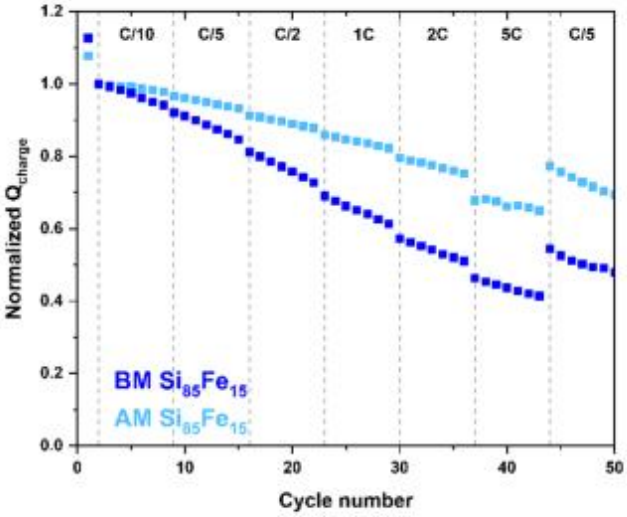


Figure 2 – Capacité de charge normalisée des électrodes $Si_{85}Fe_{15}$ préparées par BM et AM à différents régimes. Les demi-cellules sont cyclées entre 50 mV et 1,5 V par rapport à Li/Li+. La capacité de charge est normalisée par rapport à la capacité au deuxième cycle.[3]

Références

(1) H-D. Lim, J-H. Park, H-J. Shin, J. Jeong, J.T. Kim, K-W. Nam, H-G. Jung et K.Y. Chung, *Energy Storage Mater*. 25 (2020) 224-250

(2) X. Zhan, M. Li, S. Li, X. Pang, F. Mao, H. Wang, Z. Sun, X. Han, B. Jiang, Y-B. He, M. Li, Q. Zhang et L. Zhang, *J. Power Sources* 561 (2023)

(3) A. Avila Cardenas, M. Beaudhuin, L.H.B. Nguyen, N. Herlin-Boime, C. Haon, L. Monconduit, *Energy Storage Materials* 75 (2025) 104086

Mardi 17 mars – 16h15 :

Development of electrode materials for Li-ion batteries from recycled compounds from the photovoltaic and electronics sectors

Noé Bouilhaguet[a], Denis Machon[c], Moulay Sougrati[a,b], Laure Monconduit[a,b]
[a] ICGM, Univ. Montpellier, CNRS, ENSCM, 34293 Montpellier Cedex 5, France
[b] Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), FR CNRS 3459, France
[c] Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2)-IRL3463, CNRS, Université de Sherbrooke, INSA Lyon, Université Grenoble Alpes, École Centrale de Lyon, Sherbrooke, J1K 0A5 Québec, Canada

Increasing the range of electric vehicles and reducing the carbon footprint of the transportation sector are intrinsically linked to improving the mass and volume energy density of lithium-ion batteries (LIBs). Currently, commercial LIBs anodes are mostly based on graphite, whose theoretical capacity (LiC_6: 372 mAh/g) limits storage capacities. In this context, the introduction of silicon (Si) at the negative electrode represents a major technological breakthrough. With a theoretical capacity of 3579 mAh/g (forming the $Li_{15}Si_4$ alloy), silicon allows for a considerable increase in specific capacity. However, its integration faces major mechanical challenges: a volume expansion of nearly 300% during lithiation, leading to the pulverization of active particles and continuous degradation of the electrolyte through the solid electrolyte interphase (SEI) formation.[1]

To overcome the limitations of pure silicon, the ECO-LIB project is exploring the design of anodes based on silicon-germanium alloys (Si_xGe_{1-x}). The technical originality of this approach rests on two pillars:

- The Si/Ge electrochemical synergy: while silicon offers exceptional capacity, germanium (Ge) exhibits significantly higher electronic conductivity (approximately 100 times that of Si) and faster diffusion kinetics of Li^+ ions. The Si_xGe_{1-x} alloy thus allows for maintaining high current densities while limiting the loss of capacity.[2]
- The valorization of critical raw materials: unlike conventional approaches using high-purity virgin precursors ("battery grade"), the active materials come from production waste from photovoltaic panels or microelectronics.

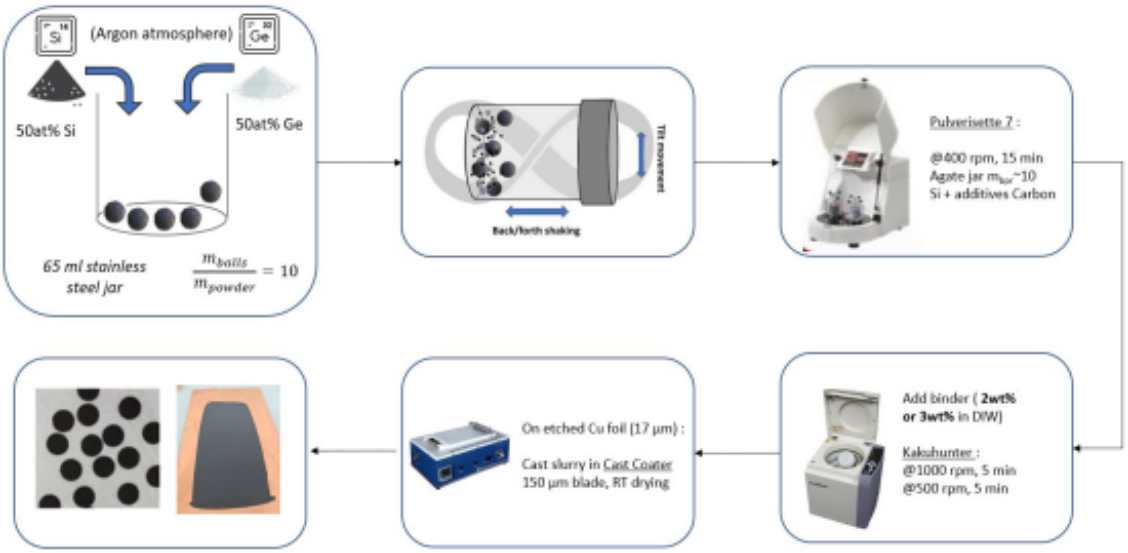


Figure 1: $Si_{0.5}Ge_{0.5}$ based electrode formulation steps

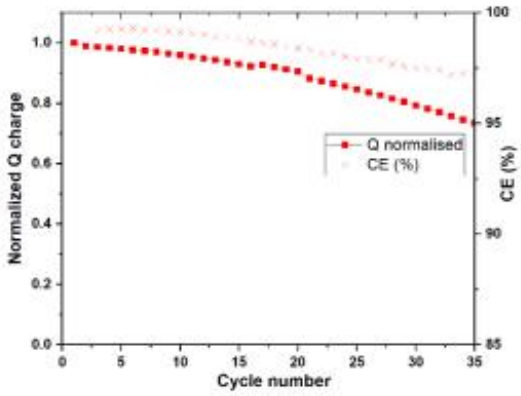


Figure 2 - Capacity retention and coulombic efficiency of the BM Si1-xGex electrodes, cycled at C/5 between 10 mV and 1 V against Li metal. Charge capacity normalized to the 1st cycle.

The experimental approach relies on a rigorous comparative methodology aimed at validating the viability of secondary raw materials.

The first step therefore consists of establishing reference electrodes, using high-purity silicon, germanium, or Si_xGe_{1-x} alloys prepared by ball milling.

Reference electrodes were prepared and tested according to the protocol described in figure 1: electrodes were formulated with 70 wt% of active material, 18 wt% of a mixture of VGCF-H and C65 and 12 wt% CMC. First results of cycling are presented in figure 2, and are in good agreement with the state of the art. [3]

Then, the objective is to do the same procedure with industrial Si and Ge wastes from photovoltaic (Si) and microelectronic (Ge) industries in order to compare the difference of electrochemical performances. These industrial wastes will be first fully characterized by XRD, SEM, EDX in order to determine the amount of purity of these materials. In a second step, from industrial wastes Si_xGe_{1-x} alloys will be mechanically prepared.

Figure 3: Schematic diagram of the Si/C composites manufacturing process [4]

Depending on the electrochemical performance obtained with the recovered materials, the simplest possible purification techniques will be implemented as proposed in figure 3.

[1] : Roza Latifi, Samuel Quéméré, Lionel Roué, Abderraouf Boucherif, Denis Machon. Mesoporous Silicon with Capacity-Limited Lithiation: A Strategy for Stable High-Capacity Lithium-Ion Anodes. Energy Technology, (2025)

[2]: D. Duveau, Synergistic Effects of Ge and Si on the Performances and Mechanism of the GexSi1−x Electrodes for Li Ion Batteries, (2015)

[3]: A.Avila Cardenas, N. Herlin-Boime, C. Haon, Laure Monconduit, $Si_{1-x}Ge_x$ alloys as negative electrode for Li-ion batteries: Impact of morphology in the Li+ diffusion, performance and mechanism, Electrochimica Acta , 475, 20 , 2024, 143691

[4]: Nicolas Eshraghi, Hamid Oubaha, Audrey Schrijnemakers, Lahcen Fkhar, Jérôme Bodart, Vincent Delaval, Rudi Cloots, Frédéric Boschini, Abdelfattah Mahmoud, High–performance recycled silicon–based Li–ion battery anodes enabled by Si/C composites engineering and graphene oxide protective layer, Journal of Power Sources, Volume 661, (2025)

Mardi 17 mars – 16h20 :

Étude de la dégradation de l'électrolyte vis à vis d'une électrode négative à base de graphite pour les batteries potassium-ion

Apolline Choppe[a], Long Hoang Bao Nguyen[a,b], Laure Monconduit[a,b]

[a] ICGM, Univ. Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France
[b] RS2E, Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie, CNRS, FR3459, Amiens France

apolline.choppe@umontpellier.fr

L'augmentation rapide de la demande en batteries lithium-ion soulève des questions sur la viabilité à long terme de cette technologie. En effet, les électrodes positives type NMC reposent sur des matériaux critiques dont l'extraction et l'approvisionnement posent des enjeux géopolitiques, éthiques et environnementaux. Face à ces limitations, un intérêt croissant se porte vers des chimies de batteries alternatives telles que les batteries sodium-ion et potassium-ion (KIBs), reposant sur des éléments plus abondants et mieux répartis géographiquement. Les KIBs présentent plusieurs avantages supplémentaires, notamment un faible potentiel rédox ($E°(K^+/K) = -2{,}95$ V vs. ENH), un coût réduit des précurseurs (K_2CO_3), et un développement industriel facilité en raison de leur proximité avec la technologie lithium-ion. Néanmoins, le rayon ionique et la masse plus élevés des ions K^+ imposent des limitations intrinsèques aux mécanismes d'insertion, affectant la stabilité des électrodes, la densité énergétique et les performances en cyclage. [1]

Dans le cadre du programme PEPR UPBEAT, dont le consortium rassemble l'ICGM, l'ICMCB et l'IS2M et le CEA, l'objectif est d'amener la technologie KIB à maturité, en visant une densité d'énergie de 230 Wh/kg, comparable à celle des systèmes $LiFePO_4$/Graphite. Les travaux antérieurs menés dans le cadre du projet ANR TROPIC se sont penchés sur l'optimisation des électrodes négatives à base de graphite pour les KIBs, à travers des analyses comparatives de différents graphites et d'études en cellules complètes [2]. La formulation retenue est composée de 85 %wt de graphite SLP30 (D90 = 31 µm, particules discoïdales et irrégulières), 5 % de C65, 8 % de CMC et 2 % de SBR avec un cyclage limité à C/5 en potassiation. À partir de ces résultats, le présent travail se concentre sur l'électrode négative, dont la formulation initiale à 85 % de matière active est adaptée au graphite GHDR 15-4 (D_{90} = 23 µm, de forme patatoïde).

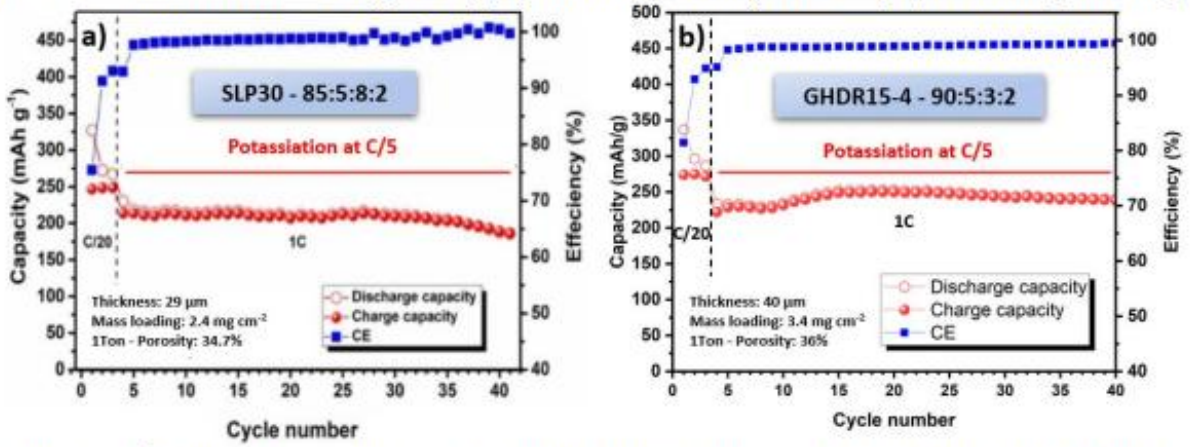


Figure 1 : Évolution de la capacité avec le nombre de cycles : (a) SLP30 [3] et (b) GHDR15-4 (étude actuelle)

La formulation est réoptimisée afin de développer des électrodes davantage grammées, en accord avec les objectifs de performance du PEPR. Les performances de cette nouvelle formulation montrent en comparaison une meilleure capacité réversible (274 mAh/g vs 250 mAh/g @C/20), proche de la capacité théorique (KC_8, 279mAh/g), ainsi qu'une meilleure rétention de capacité. (*Figure 1*)

Bien que les précédentes études (TROPIC) aient mis en évidence l'influence majeure de la formulation des électrodes sur les performances, les travaux du groupe de Komaba ont également souligné que la stabilité globale de la cellule dépend fortement du choix de l'électrolyte. [4] Partant d'une étude récente réalisée à l'ICGM qui a fourni des connaissances approfondies sur la dégradation des électrolytes pour systèmes Li-ion grâce à la spectroscopie infrarouge opérando (FTIR) (*Figure 2*). Cette technologie permet d'accéder aux variations de concentrations d'espèces de l'électrolyte au voisinage de l'électrode et informe sur la solvatation des cations Li^+, PF_6^-. [5] Elle permet aussi l'identification d'espèces issues de la dégradation de l'électrolyte. S'appuyant sur ces bases, en adaptant les techniques de FTIR, nous étudierons les processus de dégradation de l'électrolyte vis-à-vis de l'électrode négative pour les KIBs, qui sont à l'origine de leurs limites en performances.

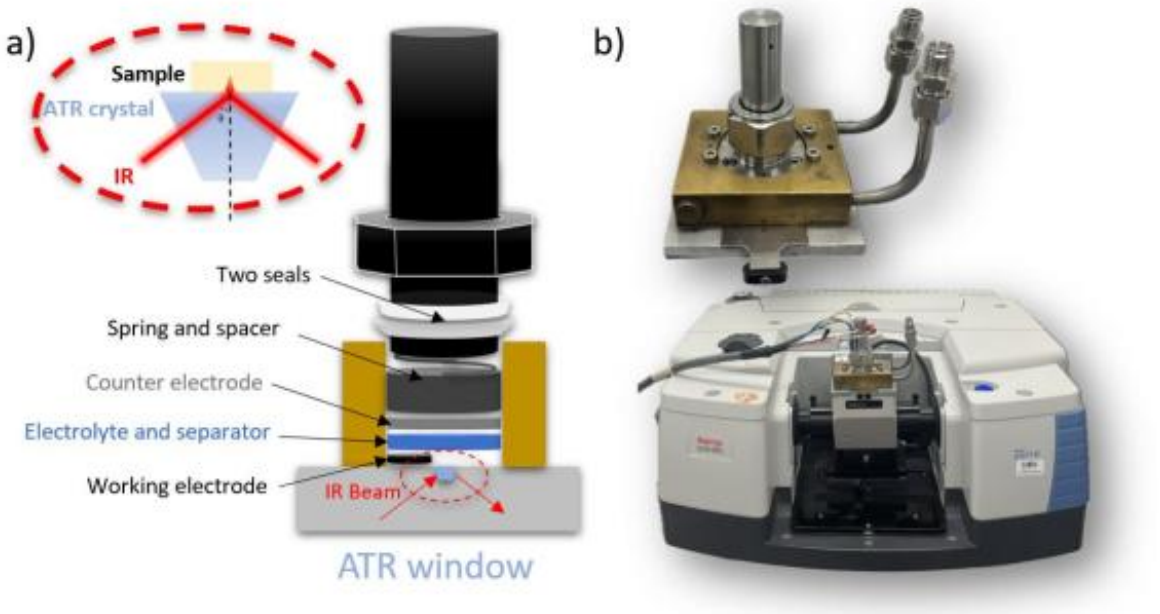


Figure 2 : (a) Schéma et (b) photo, de la cellule électrochimique et IR-ATR

Références

[1] Y. Xu *et al.* J. *Phys. Energy*. **5** (2023) 021502.

[2] L. Larbi, B. Larhrib, J.-M. Le Meins, L. Madec, B. Fraisse, J. Fullenwarth, S. Gree, L. Monconduit, C. Matei Ghimbeu, *ACS Appl. Energy Mater*. **8** (2025) 15706-15721.

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

[4] T. Hosaka, S. Komaba, *Bull. Chem. Soc. Jpn*. **95** (2022) 569-581.

[5] D. Josepetti, I. Hanzu, N. Louvain, L. Stievano, L. Nguyen. *Chemistry–Methods*, **6 (2)** (2026).

Mardi 17 mars – 16h25 :

Fluoration par réaction solide/gaz des solides inorganiques pour les batteries rechargeables

Saida Moumen,[a,b] Kevin Lemoine,[a] Elodie Petit, [a] Marc Dubois, [a] Enora Lavanant, [b] Laurent Jouffret [a]

[a] CNRS, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF), UMR 6296, 24 Avenue Blaise Pascal, 63178 Aubière, France.
[b] Umicore, 54 Avenue Rhin et Danube, 38100 Grenoble, France

Les batteries lithium-ion (LiB) sont essentielles aux systèmes modernes de stockage d'énergie, alimentant les véhicules électriques ainsi que de nombreux appareils électroniques du quotidien. Le marché des batteries rechargeables au lithium est en plein essor, porté par de nouvelles applications technologiques exigeant des densités d'énergie plus élevées ainsi que des progrès en matière de stockage et de sécurité.
Du point de vue de la sécurité, la nucléation et la croissance de dendrites de lithium peuvent provoquer un court-circuit de la batterie lorsque les deux électrodes entrent en contact. Par ailleurs, la surchauffe des batteries peut entraîner des incendies ou des explosions du système, car les électrolytes liquides contiennent des solvants inflammables.
Le développement d'électrolytes solides ininflammables apparaît comme une solution à ce problème de sécurité, en formant une barrière qui inhibe la croissance des dendrites de lithium et empêche ainsi le contact entre les deux électrodes [1,2.] Les électrolytes solides suscitent un intérêt croissant dans la recherche en raison de l'attention récente portée au domaine de l'énergie.

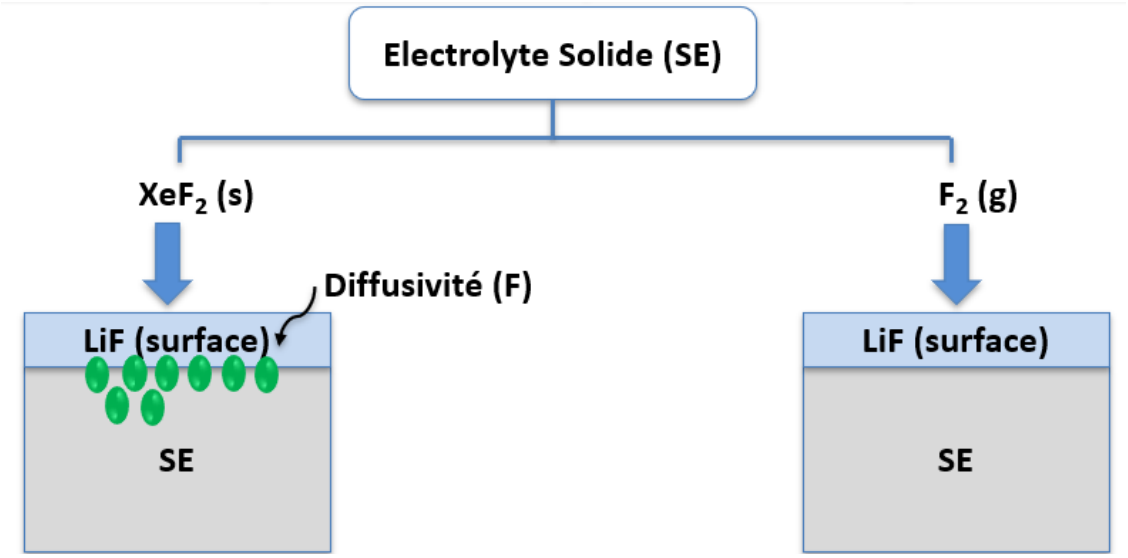


Figure 2. Schéma de réaction entre l'électrolyte solide et différentes sources de fluor.

Les électrolytes solides inorganiques représentent une classe de matériaux performants pour les batteries tout-solide, notamment reconnus pour leur haute conductivité ionique et leur capacité à atteindre une densité d'énergie élevée. Le dopage de ce type d'électrolyte a démontré des avantages clés pour les batteries tout-solide, notamment en termes de stabilité chimique, électrochimique et mécanique. La fluoration est apparue comme une stratégie prometteuse pour optimiser les propriétés des électrolytes solides, en particulier la conductivité ionique et la stabilité électrochimique.[3,4] Dans ce poster, nous présentons le contexte général de la fluoration gaz–solide d'un solide inorganique candidat. Pour ce faire, deux voies de fluoration sont explorées : la fluoration radicalaire, utilisant un précurseur solide comme source de fluor (XeF_2), et la fluoration moléculaire, reposant sur un flux direct de gaz F_2. Les différentes techniques de caractérisation employées (DRX, Raman, RMN) ont permis de démontrer la réussite de la fluoration de ce matériau et les différences en termes de nature de fluor dans la structure
(Figure 1).

Références

[1] Zheng, F.; Kotobuki, M.; Song, S.; Lai, M. O.; Lu, L. *J. Power Sources* **2018**, *389*, 198–213.
[2] Chen, R.; Li, Q.; Yu, X.; Chen, L.; Li, H. *Chem. Rev.* **2020**, *120* (14), 6820–6877.
[3] Lu, Y.; Meng, X.; Alonso, J. A.; Fernández-Díaz, M. T.; Sun, C. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (2), 2042–2049.
[4] Moumen, S.; Lemoine, K.; Lavanant, E.; Dubois, M.; Jouffret, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2025**, *28* (35), e202500398.

Mercredi 18 mars – 10h40 :

Excited states management for persistent luminescence in layered hybrid materials

Claire Adamski[1], Amandine Coron[2], Cédric Leuvrey[1], Marc Lenertz[1], Loïc Mager[2], Anthony D'Aléo[2], Guillaume Rogez[1*]

[1] *Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg. Département de Chimie des Matériaux Inorganiques. 23 rue du Loess, 67034 Strasbourg. France ;*
[2] *Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg. Département des Matériaux Organiques. 23 rue du Loess, 67034 Strasbourg. France*
(*) guillaume.rogez@ipcms.unistra.com

Des approches de synthèse basées sur la « chimie douce » ou l'auto-assemblage permettent d'élaborer des systèmes hybrides inorganique–organique, inorganique–inorganique ou organique–organique, présentant des propriétés variées pour des applications allant du stockage d'énergie à la catalyse ou au biomédical.[1] Nos recherches s'intéressent à un type spécifique de matériaux hybrides obtenus par intercalation de composés organiques luminescents au sein de matrices inorganiques lamellaires. L'insertion de composés organiques permet d'induire des propriétés que ni la phase organique ni la phase inorganique ne présentent seules, telles que la luminescence persistante.[2] La phase inorganique choisie est la phase Aurivillius $Bi_2\ SrTa_2\ O_9$, constituée de feuillets $[SrTa_2\ O_7\ ]^{2-}$ séparés par des charges $[Bi_2\ O_2\ ]^{2+}$, qui présente une structure lamellaire offrant des espaces interlamellaires fonctionnalisables par réaction topochimique. L'insertion de chromophores dans cet espace interfeuillet peut générer un effet de confinement susceptible de limiter les désexcitations non-radiatives. Les chromophores organiques choisis ici sont des dérivés naphthalimides qui présentent des propriétés luminescentes remarquables, telles que l'émission induite par agrégation (AIE) et, lorsqu'ils sont substitués par des atomes lourds, la phosphorescence à température ambiante (RTP).[3] Ces molécules, petites, rigides et facilement fonctionnalisables par des groupes d'ancrage (amines, alcools), constituent ainsi d'excellents candidats pour l'intercalation dans des matrices inorganiques lamellaires. Dans ce contexte, l'objectif de nos recherches est de comprendre comment la nature de la matrice, le taux d'insertion des chromophores ainsi que la présence et la position d'un atome de brome sur la partie aromatique et l'arrangement structural des dérivés naphthalimides dans la matrice influencent ces propriétés photophysiques.

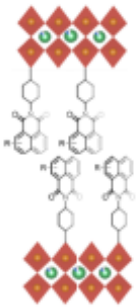


Figure 1 : Représentation d'un hybride HBST-NBO

Afin de synthétiser les hybrides luminescents, la phase Aurivillius $Bi_2SrTa_2O_9$ est d'abord protonée par traitement micro-ondes, permettant l'échange des oxydes de Bismuth par des protons et l'accès à des réactions topochimiques. Des espaceurs organiques, successivement la butylamine puis le dodécanol sont ensuite insérés pour élargir l'espace interlamellaire.[4] À partir de ce dernier précurseur, un chromophore dérivé de naphthalimide bromé en position ortho (NBO*o*) est intercalé. Le taux d'insertion est modulé en faisant varier le nombre d'équivalents introduits afin d'étudier son influence sur les propriétés photophysiques. La formation des différents hybrides est confirmée par PXRD (*Figure 2, gauche*). La distance interlamellaire passe de 42 Å pour HBST-$C_{12}O$ à 27.2, 26.4, 32.9 et 31.9 Å pour HBST-(NBO*o*)$_{0.06,\ 0.25,\ 0.57}$ et $_{0.75}$ respectivement. L'analyse EDS ainsi que la spectroscopie infrarouge confirme également l'insertion du chromophore dans la phase HBST. La structure proposée pour les hybrides correspond à un arrangement des chromophores organiques en bicouche, sans interdigitation pour HBST-(NBO*o*)$_{0.57}$ et HBST-(NBO*o*)$_{0.75}$ et avec une interdigitation importante liée à des interactions π–π entre les cycles aromatiques pour HBST-(NBO*o*)$_{0.06}$ et HBST-(NBO*o*)$_{0.25}$. Il est ainsi possible de moduler l'arrangement de ces molécules par simple contrôle du taux d'insertion. Nous avons ensuite étudié les propriétés de luminescence de ces composés hybrides (*Figure 2, droite*). Une première émission, autour de 440 nm et caractéristique de dimères NBO*o* est présente pour tous les composés hybrides. Une autre émission, autour de 540 nm, présente pour les taux d'insertion les plus élevés, semble liée à l'insertion des chromophores dans la matrice. Finalement, avec l'hybride le plus dilué, la phosphorescence de l'état local à température ambiante, observée autour de 570 nm, démontre l'efficacité de l'effet de confinement de la matrice.

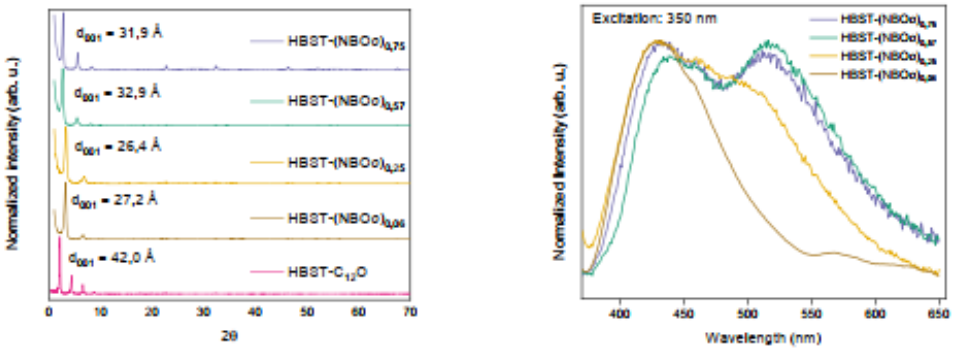


*Figure 1 : Diffractogrammes du précurseur HBST-$C_{12}O$ et des hybrides HBST-(NBO*o*)$_{0.06,\ 0.25,\ 0.57}$ et $_{0.75}$ (à gauche) et spectre d'émissions (λ_{ex} = 350 nm) des hybrides HBST-(NBO*o*)$_{0.06,\ 0.25,\ 0.57}$ et $_{0.75}$ (à droite) à température ambiante*

Cette étude montre qu'il est possible de moduler les propriétés photophysiques de différents chromophores en modifiant le taux d'insertion de ceux-ci. Ces recherches vont être poursuivies en changeant d'autres paramètres tel que la phase inorganique et les chromophores utilisés. D'autres méthodes de caractérisation seront également mises en œuvre pour mieux comprendre les relations structure - propriétés de ces hybrides.

Remerciements : CNRS, Université de Strasbourg, Institut Thematique Interdisciplinaire QMat (ANR-10-IDEX-0002 et QMat-ANR-18-EUR-0016) (Projet PERSLUMMAT) et Agence Nationale de la Recherche (ANR-25-CE09-5052) (Projet TRIPLAY).

Références :

1. Gomez-Romero. *et al. Chem. Mater.* **36**, 8–27 (2024).
2. Yang, X.*et al. Chem. Soc. Rev.* **52**, 8005–8058 (2023).
3. Chatterjee, O. *et al. Adv. Opt. Mater.* **12**, 2303069 (2024).
4. Wang, Y. *et al. Chem. Sci.* **9**, 7104–7114 (2018).

Mercredi 18 mars – 10h45 :

Développement d'un filtre monolithique composite géopolymère/hydroxydes doubles lamellaires pour l'immobilisation d'espèces ioniques

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 monolithique composite à base de mousse de géopolymère a été élaboré pour la co-adsorption d'espèces cationiques et anioniques. L'association d'un géopolymère et d'hydroxydes doubles lamellaires (HDL) constitue une voie prometteuse pour l'élimination simultanée de cations et d'anions. Le géopolymère est reconnu pour sa capacité à fixer les cations, tandis que les HDL présentent d'excellentes propriétés d'échange anionique. Nous décrivons ici un procédé de synthèse permettant la mise en forme de filtres monolithiques adaptés à l'immobilisation de polluants dans des conditions réalistes.

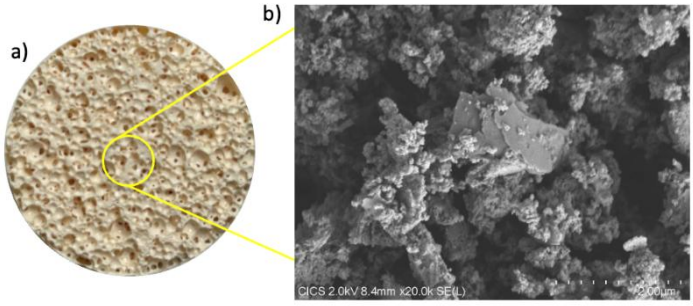


Figure 1. Composite monolithique géopolymère/HDL activé par une solution de silicate de sodium(40CFN_Na) : a) photographie et b) image MEB.

Ce travail se focalise sur la formulation d'une mousse composite géopolymère/HDL (Figure 1) visant à optimiser la microstructure et les performances d'échange ionique. Des phases AFm synthétiques de type hydrocalumite (HDL à base de calcium présentant une stabilité renforcée en milieu alcalin), préparées par coprécipitation, sont introduites lors de l'activation alcaline d'un géopolymère à base de métakaolin. La porosité nécessaire à la percolation du fluide à travers le filtre est obtenue par ajout de peroxyde d'hydrogène en présence d'un tensioactif. Afin d'évaluer l'incorporation de la phase AFm-NO_3^-, les composites ont été caractérisés par DRX, spectroscopie Raman et RMN du solide de ^{27}Al (Figure 2). Les résultats révèlent une réorganisation structurale de la phase AFm-NO_3^- dans le cas d'une activation alcaline au sodium, ainsi qu'une dégradation de cette dernière lors d'une activation au potassium. Les paramètres de synthèse ont été optimisés pour stabiliser le composite recherché.

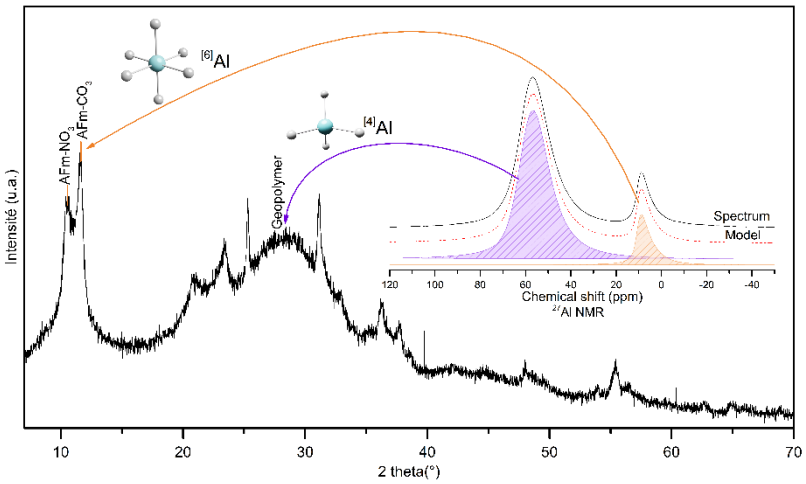


Figure 2. Diffractogramme et spectre de RMN ^{27}Al d'un composite 40CAN_Na activé par une solution de silicate de sodium avec illustration de l'aluminium en coordination tétraédrique (dans la structure du géopolymère) et octaédrique (dans la structure HDL).

Des essais d'adsorption anionique ont été menés sur le composite optimisé afin d'évaluer son efficacité vis-à-vis des ions iodate. Les résultats révèlent une capacité d'adsorption maximale q_{max} de 130 mg/g. L'isotherme d'adsorption, présentée Figure 3, est en excellent accord avec le modèle de Langmuir, ce qui suggère une adsorption homogène et une bonne affinité du matériau pour les anions.

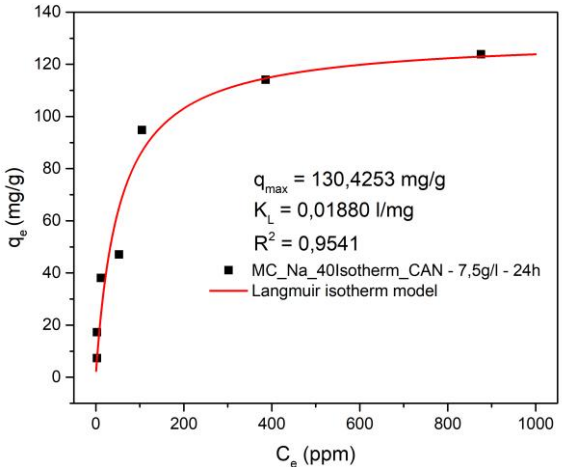


Figure 3. Isotherme d'adsorption des ions iodate sur le composite 40CAN_Na et simulation selon le modèle de Langmuir

Mercredi 18 mars – 10h50 :

High-efficiency arsenate removal from contaminated water using Hydrotalcite and silica-supported Hydrotalcite composites

Stefano Marchesi,[a] Simone Spalla,[a] Morena Nocchetti,[b] Anna Donnadio,[b] Luca Rivoira,[c] Chiara Bisio,[a,d]

[a] *Department of Sciences and Technological Innovation, University of Eastern Piedmont "A. Avogadro"*
[a] *Viale T. Michel 11, 15121 Alessandria, Italy*
[b] *Department of Pharmaceutical Sciences, University of Perugia*
[b] *Via del Liceo 1, 06123 Perugia, Italy*
[c] *Department of Chemistry, University of Turin*
[c] *Via Pietro Giuria 5, 10125 Torino, Italy*
[d] *CNR–SCITEC, Institute of Chemical Sciences and Technologies "G. Natta"*
[d] *Via C. Golgi 19, 20133 Milan, Italy*

Hydrotalcite-type layered compounds (HTs) intercalated with chloride or carbonate anions were evaluated as highly efficient anion-exchange sorbents for the removal of arsenate species from contaminated water under mild, environmentally-compatible conditions. (1) Two Mg–Al hydrotalcites with compositions corresponding to x = 0.38 and 0.39, and different morphology, named HT-Cl 038 and HT-Cl 039 respectively, were tested in this study, where x represents the molar fraction of Al^{3+} relative to total cations in the brucite-like layers. These values correspond to Mg/Al ratios of approximately 1.6–1.5, higher in Al content than classical hydrotalcites (Mg/Al = 2), resulting in a greater positive layer charge and therefore an enhanced anion-exchange capacity. # Extensive structural and morphological characterization confirmed the presence of well-defined hydrotalcite phases in the HT solids. X-ray powder diffraction patterns of HT-Cl 038 and HT-Cl 039 displayed the characteristic reflections of a trigonal $R\bar{3}m$ structure, with intense and symmetric signals indicative of high crystallinity. The interlayer spacing associated with the (003) reflection was consistent with chloride-intercalated hydrotalcites, although slightly reduced values suggested the possible presence of minor carbonate co-intercalation. FE-SEM imaging revealed a platelet morphology for HT-Cl 038 and a sand-rose morphology for HT-Cl 039, with both samples exhibiting uniform particle sizes and no evidence of phase segregation. EDX and ED-XRF analyses confirmed homogeneous Mg–Al–Cl compositions in both samples, with elemental ratios closely matching the targeted HT stoichiometries.

Additional composite materials were obtained by growing HT phases directly on amorphous silica particles, producing SiO_2 /HT-Cl and SiO_2 /HT-CO_3 solids with enhanced mechanical stability and potential suitability for packed-bed column applications. The silica-supported HT materials exhibited a distinct morphology, with hydrotalcite platelets coating the amorphous silica surface, with orthogonal growth with respect to the silica, as shown by FE-SEM micrographs.

The adsorption performance of these materials toward arsenate was evaluated through batch decontamination tests conducted with a dose of 2 g of sorbent per litre of solution at neutral pH (≈7.6), room temperature, and under mild stirring, using both simulated arsenic-contaminated water (30 ppb of As(V)) and real groundwater samples supplied by a local water authority in Italy, containing approx. 15 ppb of As(V), values two to three times higher than the Italian legal limit of 10 ppb. The global context of arsenic contamination underscores the relevance of this work: more than 140 million people worldwide are exposed to unsafe arsenic levels, with hotspots in South and Southeast Asia, and even in Europe and

the United States. The simulated solutions were prepared using sodium arsenate dibasic salt, with careful pH control to mimic natural water conditions. Adsorption experiments were performed under nitrogen to minimize carbonate uptake and maintain the chemical integrity of the hydrotalcite interlayer. ICP-MS analyses revealed a remarkably fast and efficient arsenate uptake by both HT-Cl 038 and HT-Cl 039. In simulated water, arsenic concentrations decreased by >89-93% within the first 30 minutes of contact, and by >95-99% after 24 hours, effectively reducing the contaminant to well below recommended safety thresholds. Similar efficiencies were observed for real groundwater samples, where arsenic levels dropped by 87-88% after 30 minutes and by 86-91% after 24 hours, demonstrating the robustness of the materials in complex natural matrices.

The silica-supported hydrotalcites also performed well, showing rapid arsenate removal and offering the additional advantage of improved handling and potential use in continuous-flow systems. Preliminary column tests using SiO_2 /HT-CO_3 packed beds showed promising results, including the ability to treat high-concentration stress solutions up to 1000 ppb, although these studies are still ongoing.

The strong performance of these HTs materials can be attributed to the high anion-exchange capacity associated with the elevated Al content in the hydrotalcite layers, the accessibility of interlayer sites, and the structural stability of the solids under neutral pH conditions. The rapid kinetics observed even at low sorbent doses (2 g/L) and under mild and cheap conditions highlight the potential for practical deployment of these quite effective, low-energy sorbents in decentralized water-treatment systems, especially in regions lacking advanced purification infrastructure. The silica-supported variants further expand the applicability of these materials by enabling their use in packed-bed reactors, which are essential for continuous water-treatment operations.

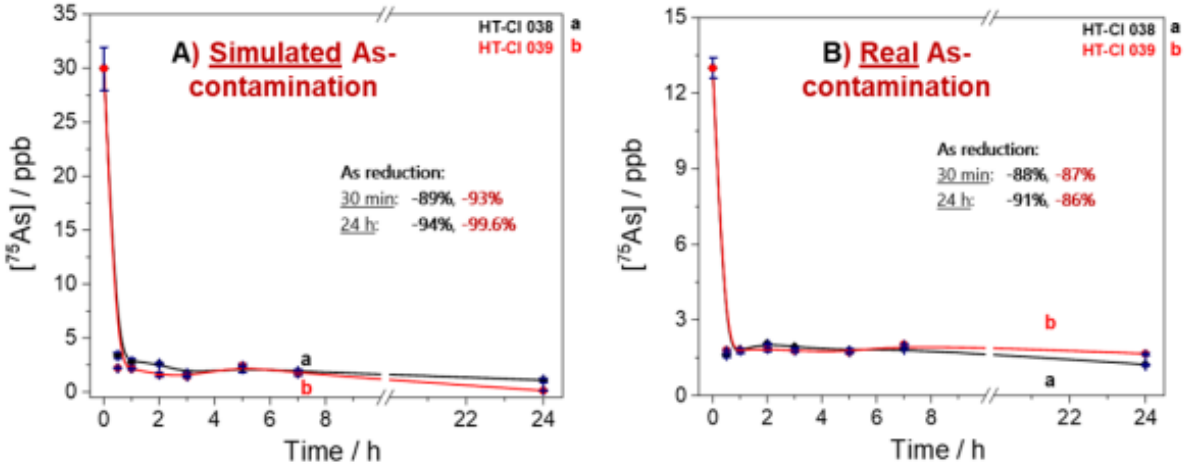


Figure 1. Concentration profile over time of As in the simulated (A, 30 ppb As(V)) and real (B, approx. 15 ppb As(V)) contaminated water after uptake with HT-Cl 038 (a, black) and HT-Cl 039 (b, red). Tests were performed in mild conditions: dose 2 g/L, pH 7.6, 298 K, 1 atm and under stirring.

References

(1) Nocchetti, M.; Costantino, U. Progress in Layered Double Hydroxides from Synthesis to New Applications. In Series on Chemistry, Energy and the Environment; Kadish, K.M., Guilard, R., Eds.; World Scientific Publishing: Singapore, 2022; Volume 8.

INSTITUT DE CHIMIE
DE CLERMONT-FERRAND
Groupe Français d'Etude sur les Composés d'Insertion
16-19 mars à Clermont-Ferrand
GFECI
2026