

Une seconde vie pour les fibres de carbone recyclées dans le domaine des supercondensateurs Sodium-ion?

Camille Douard,^{a,b} Hugo Mazoyer,^c Olivier Crosnier,^{a,b} Laurence Athouël,^{a,b} Julio-Cesar De Luca,^c Yannick Amosse,^c and Thierry Brousse,^{a,b}

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

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

^c IRT Jules Verne, 1 Mail des 20 000 Lieues, 44340 Bouguenais, France
Camille.douard@cncs-imn.fr

En raison de leurs bonnes propriétés mécaniques, les fibres de carbone sont utilisées dans une large gamme d'applications tels que l'aéronautique, les équipements sportifs, les industries marines, etc... Malheureusement, en raison de processus complexes et consommateurs d'énergie, les fibres recyclées sont sous-exploitées car principalement utilisées dans des domaines d'applications où leurs propriétés mécaniques dégradées sont peu valorisables. C'est pourquoi la plupart des déchets sont mis en décharge, alors qu'ils ne sont pas biodégradables.

Dans le cadre du projet MUSIC (Materials for sUstainable Sodium-Ion Capacitors), nous souhaitons valoriser ces fibres recyclées en les utilisant comme anodes dans des supercondensateurs sodium-ion avec une stratégie équivalente à celle des supercondensateurs lithium-ion (Fig. 1 a)¹. Deux types de fibres sont étudiés, dont les précurseurs sont respectivement le Pitch et le PAN (Fig. 1 b et c). Chaque catégorie de fibres a été recyclé par pyrolyse, vapo-thermolyse et solvololyse. Une caractérisation fine de ces fibres est d'abord nécessaire, afin de mettre en évidence les modifications de surface des matériaux (par MEB, BET, spectroscopie Raman). Ces changements sont ensuite corrélés aux mesures électrochimiques en demi-cellule à base de sodium, y compris par des techniques *operando*².

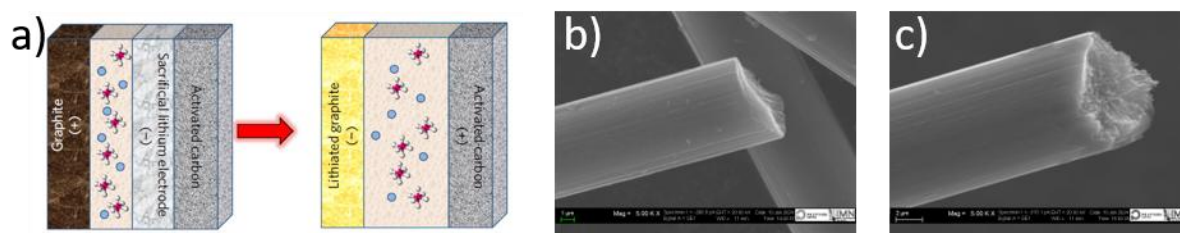


Figure 1: a) Conception d'un supercondensateur lithium-ion (LIC) utilisant un métal sacrificiel ; b et c) respectivement une fibre de carbone à base de pitch et une fibre de carbone à base de PAN recyclées à l'aide du processus de vapo-thermolyse.

References

- (1) P. Jezowski, O. Crosnier, E. Deunf, P. Poizot, F. Béguin and T. Brousse, *Nature Materials*, **2018**, *17*, 167–173
- (2) N. Goubard-Bretesché, O. Crosnier, C. Douard, A. Iadecola, R. Retoux, C. Payen, M-L. Doublet, K. Kisu, E. Iwama, K. Naoi, F. Favier, T. Brousse, *Small*, **2020**, *16*, 2022855

Synthèse de naphtoquinones solubles dans l'eau pour les batteries redox flow

Florence Geneste, Patricia Bassil, Didier Floner, Solène Guiheneuf, Ludovic Paquin

Univ Rennes, CNRS, ISCR, UMR 6226, F-35000 Rennes, France
florence.geneste@univ-rennes.fr

Le développement des énergies renouvelables telles que les énergies éolienne et solaire nécessite des systèmes de stockage d'énergie stationnaire efficaces, peu coûteux et évolutifs. La technologie des batteries redox flow (RFB) est prometteuse car elle est simple, flexible permettant le découplage de la puissance et de l'énergie. L'ingénierie moléculaire offre un énorme potentiel d'amélioration des performances des RFB en termes de sécurité, de coût, de solubilité, de potentiel d'oxydoréduction et de stabilité. Parmi les molécules organiques électroactives en milieu aqueux, les quinones ont été largement étudiées en raison de leur diversité moléculaire et de la possibilité de les utiliser dans des milieux des pH variés. Les solutions alcalines sont particulièrement intéressantes, car dans ces milieux, le couple redox ferri/ferrocyanure, non toxique et peu coûteux, peut être utilisé comme posolyte [1].

Si les anthraquinones ont été largement explorées comme négolyte, peu de travaux utilisent des naphtoquinones [2] malgré leur intérêt en termes d'économie d'atomes. La naphtoquinone la plus étudiée en RFB est la lawsone, un pigment rouge-orange naturellement abondant et de coût modéré. Elle a pu être cyclée en milieu alcalin à une concentration de 0,5 M couplée avec le 4-OH-TEMPO mais présente une instabilité chimique lors du cyclage, probablement due à une addition de Michael sur le carbone en α du groupe hydroxyle. Des dérivés de la lawsone étudiés en RFB ont également montré des problèmes d'instabilité.

La synthèse à faible coût d'une naphtoquinone stable et soluble dans l'eau pour une application en RFB représente donc un défi. Nous rapportons dans ce travail une méthode innovante de synthèse de naphtoquinones hydrosolubles substituées par un bras carboxylate [4]. Comme exemplifié avec l'alizarine, un pigment commercial bon marché, l'énergie de la réaction de synthèse de la naphtoquinone en mode pile à combustible peut être récupérée et la solution électrolytique utilisée directement en RFB, sans purification. Cette méthode de synthèse permet d'utiliser des naphtoquinones difficiles à isoler (peu stables en milieu acide) et peut être étendue à d'autres anthraquinones hydroxylées. Une solution de naphtoquinone à 0,3 M couplée à du ferrocyanure à 0,6 M a permis d'obtenir une bonne stabilité de 0,017%/cycle (0,84%/jour) sur 320 cycles, avec un rendement énergétique de 82% et une densité de puissance de 162 mW.cm^{-2} à 50% de charge. Ces premiers résultats qui soulignent l'intérêt de la méthode de synthèse sont prometteurs pour l'exploration future de nouvelles naphtoquinones hydrosolubles préparées à partir d'anthraquinones hydroxylées.

Références

- 1- Fontmorin, J.-M.; Guiheneuf, S.; Godet-Bar, T.; Floner, D.; Geneste, F. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2022**, 101624.
- 2- a) Tong, L. Goulet, M.-A., Tabor, Daniel P, Kerr, Emily F, De Porcellinis, Diana, Fell, Eric M, Aspuru-Guzik, Alán, Gordon, Roy G, Aziz, Michael J, *ACS Energy Lett.* **4**, 1880-1887 (2019) c) Wang, C.; Yang, Z.; Wang, Y.; Zhao, P.; Yan, W.; Zhu, G.; Ma, L.; Yu, B.; Wang, L.; Li, G.; Liu, J.; Jin, Z. *ACS Energy Lett.* **3**, 2404-2409 (2018).
- 3- Bassil, P. ; Floner, D. ; Geneste, F. ; Paquin, L. ; Guiheneuf, S. Demande FR 2306378 (Univ. Rennes 1, CNRS) (20/03/2023)

Composites carbone-carbone pour électrodes de batteries Na-ion

Zoé Deckers,^a Berke Karaman,^a Hélène Tonnoir,^a et Nathalie Job^a

^a *Department of Chemical Engineering - NCE (Nanomaterials, Catalysis, Electrochemistry),
University of Liège, 4000 Liège, Belgium*
Z.Deckers@uliege.be

La situation environnementale et énergétique actuelle nécessite une utilisation accrue des énergies renouvelables pour diminuer notre dépendance aux énergies fossiles. Afin d'utiliser efficacement ces énergies, des systèmes de stockage tels que les batteries rechargeables sont indispensables. Le marché des batteries est à présent dominé par les batteries Li-ion, notamment grâce à leur haute densité énergétique et leur longue durée de vie.⁽¹⁾ Le lithium est cependant peu abondant et inégalement distribué dans la croûte terrestre. Le développement des batteries Li-ion risque donc d'être entravé par une indisponibilité des matières premières. Le passage à la technologie Na-ion permettrait de résoudre partiellement ce problème grâce à la grande abondance du sodium partout dans le monde.⁽²⁾

De nombreuses recherches concernant les électrodes positives et les électrolytes des batteries Na-ion ont été réalisées ces dernières années.⁽³⁾ L'électrode négative reste quant à elle un sujet délicat. L'utilisation du graphite, matériau classique d'électrode négative de batterie Li-ion, n'est pas possible car, au contraire du lithium, l'ion sodium s'y intercale très mal et conduit donc à de faibles capacités massiques.⁽³⁾ Il est donc nécessaire d'investiguer d'autres matériaux. Dans les matériaux carbonés, les carbones durs (*i.e.* non graphitisables) synthétisés par pyrolyse de précurseurs organiques sont prometteurs : des capacités d'environ 300 mAh/g ont été obtenues.⁽²⁾ Ces carbones présentent néanmoins des désavantages, notamment la formation d'une importante SEI au premier cycle, étant donné les surfaces spécifiques élevées généralement obtenues.⁽⁴⁾

Dans ce travail, qui fait suite à une première étude⁽⁵⁾, des xérogels de carbone (XC), carbones durs micro-mésoporeux dont la texture poreuse peut être contrôlée⁽⁶⁾, ont été synthétisés par pyrolyse de résines phénoliques. Une couche de carbone secondaire, permettant une diminution de la SEI par masquage des micropores⁽⁶⁾, a ensuite été déposée par procédé CVD (Chemical Vapor Deposition). En modifiant la durée de déposition, différentes épaisseurs de couche ont été obtenues. Afin de déterminer l'effet de la texture poreuse des XC et de l'épaisseur de la couche de carbone secondaire sur les processus électrochimiques des carbones durs, les matériaux synthétisés ont été caractérisés par des techniques physico-chimiques. Dans la même optique, des électrodes ont été produites en utilisant un procédé en milieu aqueux, suivant une méthode développée au laboratoire NCE⁽⁷⁾, et ont été soumises à des caractérisations électrochimiques. Par une étude approfondie des résultats, le mécanisme d'insertion du sodium dans la structure des XC, fortement débattu dans la littérature⁽³⁾, sera investigué par la suite.

Références

- (1) Dunn, B.; Kamath, H.; Tarascon, J-M. *Science* **2011**, 334, 928.
- (2) Kubota, K.; Komaba, S. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, 162, A2538.
- (3) Dou, X. *et al. Mater. Today* **2019**, 23, 87.
- (4) Irisarri, E.; Ponrouch, A.; Palacin, M.R. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, 162, A2476.
- (5) Karaman, B. *et al. Carbon* **2024**, submitted.
- (6) Piedboeuf, M.-L.C. *et al. Micropor. Mesopor. Mater.* **2019**, 275, 278.
- (7) Léonard, A.F.; Job, N. *Mater. Today Energy* **2019**, 12, 168.

Analyse électrochimique d'aérogels de carbone comme électrodes de supercondensateurs

Célia CLEMENTZ^a, Philippe HAPIOT^a, Sandrine BERTHON-FABRY^b, Yann LEROUX^a,
Corinne LAGROST^a

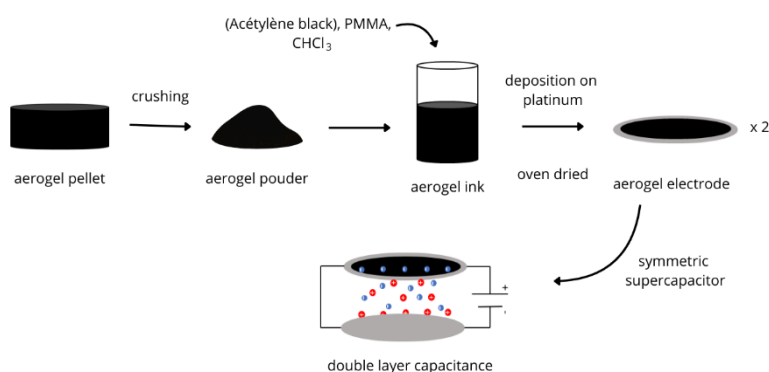
^a Univ Rennes, CNRS, Institut des Sciences Chimiques de Rennes-UMR 6226,
35000 Rennes, France

^b MINES ParisTech, PSL University, Centre for Processes, Renewable Energy and Energy
Systems (PERSEE), CS 10207, 06904, Sophia Antipolis Cedex, France

celia.clementz@univ-rennes.fr

La consommation d'énergie de nos sociétés augmente de plus en plus au fil du temps. C'est pourquoi de nouvelles manières de produire, stocker et délivrer l'énergie doivent être développées. Dans le cadre du stockage et de la délivrance de l'électricité, les supercondensateurs sont des dispositifs intéressants, et complémentaires des batteries, car malgré une faible densité d'énergie, ils ont une densité de puissance bien plus importante que ces dernières.¹ Parmi les différents matériaux de supercondensateurs, les carbones poreux sont très étudiés car le contrôle de leur porosité permet d'obtenir des surfaces développées très importantes. C'est une propriété clé pour les supercondensateurs puisque la quantité d'énergie stockée est directement proportionnelle à la surface de l'électrode.² Ces matériaux sont également intéressants pour leur abondance et leur faible coût qui permettent de les produire en grandes quantités.³

Dans cette étude, nous nous intéressons à l'utilisation d'aérogels de carbone comme matériaux d'électrodes de supercondensateurs. Des aérogels de porosités différentes ont été utilisés pour obtenir des électrodes de compositions variables et caractérisées par électrochimie (voltampérométrie cyclique, courbes de charge/décharge galvanostatique). La constitution de ces électrodes ainsi que les valeurs de capacitances obtenues seront discutées et comparées à celles obtenues avec des poudres de carbone commerciales.



References

- (1) Akin, M.; Zhou, X. Recent Advances in Solid- state Supercapacitors: From Emerging Materials to Advanced Applications. *Int. J. Energy Res.* **2022**, *46* (8), 10389–10452.
- (2) Zhang, S.; Pan, N. Supercapacitors Performance Evaluation. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5* (6), 1401401.
- (3) González, A.; Goikolea, E.; Barrena, J. A.; Mysyk, R. Review on Supercapacitors: Technologies and Materials. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *58*, 1189–1206.

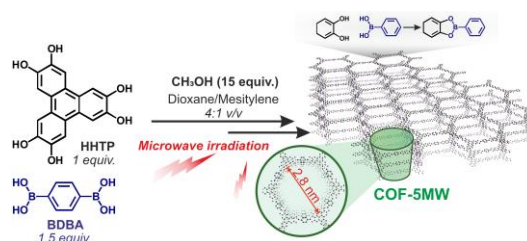
Microwave assisted synthesis of Covalent Organic Frameworks and their application to Supercapacitor.

Lavillunière, H.¹, Pham-Truong, T.N.¹, Vancaeyzeele, C.¹ Aubert, P-H.¹

¹ CY Cergy Paris Université, Laboratoire de Physicochimie des Polymères et des Interfaces, 5 mail Gay Lussac, F-95000 Cergy, France

pierre-henri.aubert@cyu.fr

Covalent organic frameworks (COFs) are crystalline porous materials formed by covalent bonds, having a large specific surface (i.e. 500 – 7000 m².g⁻¹), a low density and a structure forming variable and adjustable pore sizes (from 1.5 to 10 nm).¹ COFs are known today for their use in gas storage, in catalysis or optoelectronic,² but their characteristics also make them potentially interesting candidates as ultraporous electrode materials for the energy storage in EDLC type supercapacitors (electrochemical double layer capacitor). In this context, we worked on a COF belonging to the family of boronic ester, the COF-5,³ synthesized from hexahydroxytriphenylene (HHTP) and 1,4-(diboronic acid)benzene (BDDBA) (Figure 1 Left). The most common route for synthesizing this material is solvothermal method, which turned out to be long and has many limitations. Within this context, more efficient synthetic pathway is required for improving the quality of obtained COF-5. Among them, microwave assisted method, which is widely known to provide increased reaction kinetics, fast/homogeneous heating and clean products, could be considered as powerful alternative.⁴



Then, this study focuses on the optimization of the microwave assisted synthesis of the COF-5, resulting to an unprecedented specific surface area of 2600 m².g⁻¹ for the as-prepared COF-5 (vs. 1700 m².g⁻¹ for COF-5sv). The better organization of the 2D layers of COFs, and the increase in the homogeneity of the structure were evidenced by a wide range of characterization techniques, including SAXS, FTIR and EDX analysis. Accordingly to the increase of C/O ratio, the increase of the ratio of basal plane/edge plane combined with larger basal plane of hexagonal structure at q⁻¹ of 0.25 Å⁻¹ indicate crucial role of microwave irradiation in the formation of highly organized structure of covalent organic frameworks.

To go further, electrochemical performances of both COFs were studied by carrying out CVs in aqueous medium with LiClO₄ (1M). Two times higher performances have been measured for optimized material, but the conductivity had to be improved by combining the material to carbon nanotubes before to be dropcasted onto the electrode. Finally, specific capacitance of 148 F.g⁻¹ was recorded by adding an amount of 30% of MWCNTs.⁵

References:

- (1) Li, J.; Jing, X.; Li, Q.; Li, S.; Gao, X.; Feng, X.; Wang, B. Bulk COFs and COF Nanosheets for Electrochemical Energy Storage and Conversion. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49* (11), 3565–3604. <https://doi.org/10.1039/d0cs00017e>.
- (2) Geng, K.; Arumugam, V.; Xu, H.; Gao, Y.; Jiang, D. Covalent Organic Frameworks: Polymer Chemistry and Functional Design. *Prog. Polym. Sci.* **2020**, *108*, 101288. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2020.101288>.
- (3) Smith, B. J.; Dichtel, W. R. Mechanistic Studies of Two-Dimensional Covalent Organic Frameworks Rapidly Polymerized from Initially Homogenous Conditions. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (24), 8783–8789. <https://doi.org/10.1021/ja5037868>.
- (4) Campbell, N. L.; Clowes, R.; Ritchie, L. K.; Cooper, A. I. Rapid Microwave Synthesis and Purification of Porous Covalent Organic Frameworks. *Chem. Commun.* **2008**, No. 36, 4342–4344. <https://doi.org/10.1039/b805656k>.
- (5) Lavillunière, H.; Pham-Truong, T.-N.; Nguyen, T.-K.-L.; Vancaeyzeele, C.; Aubert, P.-H. Controlled Microwave-Assisted Synthesis of Covalent Organic Frameworks Opens the Way Toward More Suitable Porous Supercapacitor Electrodes. *ACS Appl. Energy Mater.* **2024**,

Covalent Organic Frameworks and Polyaniline Composite as Electrode Material for Supercapacitor.

H. Lavillunière, T.N. Pham-Truong, C. Vancaeyzeele, P.-H. Aubert

CY Cergy Paris Université, Laboratoire de Physicochimie des Polymères et des Interfaces, 5 mail Gay
Lussac, F-95000 Cergy, France

cedric.vancaeyzeele@cyu.fr

Covalent organic frameworks (COFs) are crystalline porous materials formed by covalent bonds, having a large specific surface (i.e. $500 - 7000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), a low density and a structure forming variable and adjustable pore sizes (from 1.5 to 10 nm).¹ Among multiple COF candidates, COF-5, a well-known COF in the literature, was selected thanks to its synthetic versatility.² This COF is usually described for gas storage or catalytic systems given its interesting BET surface, e.g. $500-1800 \text{ m}^2/\text{g}$. However, for energy storage, especially in (pseudo-)supercapacitor applications, this material presents some drawbacks: (i) low electronic conductivity of about 10^{-6} S/cm in the pristine form, and important electrochemically inaccessible surface area. With our previous works on performing the synthesis under microwave irradiation, the properties of the resulting COF-5, labelled COF-5 MW, were strongly exalted (BET surface of $2600 \text{ m}^2/\text{g}$ and the conductivity of 10^{-2} S/cm).³ However, in 1 M LiClO_4 aqueous electrolyte, only 40 F/g were obtained as gravimetric capacitance, which is still far from its full potential in term of storage performances ($1.5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ versus state of the art value of $\sim 20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$). To improve the specific capacitance, it was associated with electronically conductive polymer, polyaniline. The most efficient type of composite was produced by adsorption of the monomer followed by electropolymerization in the porosity of the COF. The specific capacitance doubled to reach $672 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ at $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ with very high stability without any sign of degradation after 10,000 CV cycles at $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. This work demonstrates the great potential of incorporating conductive polymer inside the pores of a covalent organic network to improve its electrochemical performance.

References:

- (1) Li, et al. Bulk COFs and COF Nanosheets for Electrochemical Energy Storage and Conversion. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49* (11), 3565–3604.
- (2) Wang et al. Recent progress in covalent organic framework thin films: fabrications, applications and perspectives, *Chem. Soc. Rev.*, 2019, *48*, 488
- (3) Lavillunière et al. Controlled Microwave-Assisted Synthesis of Covalent Organic Frameworks Opens the Way Toward More Suitable Porous Supercapacitor Electrodes, <https://doi.org/10.1021/acsaem.3c02484>

Development of thin Li metal negative electrode for Li based battery application

Thomas Boulmier,^a Adeline Lafort,^b Benoît Denis Louis Campéon,^a Khawla Zrikem,^a Nour Daher,^c Cristina Iojoiu,^a and Didier Devaux^a

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

^b *Centre de Recherches Métallurgiques, CRM, 4000 Liège, Belgique*

^c *Blue Solutions, 29500 Ergué-Gabéric, France*

thomas.boulmier@grenoble-inp.fr

In the context of the energetic transition, lithium (Li) metal is considered as the most promising material for battery negative electrodes regarding its physico-chemical properties, high capacity leading to high energy density of the device. However, safety issues, such as the well-known dendrites causing short-circuits, limits its use. Recent progress on solid-state-electrolytes such as inorganic based electrolytes¹ showed a promising future for a widespread use of Li metal. For optimization purpose, the amount of Li used in a battery needs to be limited (the thickness of the electrode needs to be minimized) in order to increase the energy density of the system² and to avoid any over-use; indeed, Li metal is now considered as a critical raw material by the European Union.³ At the current stage of research, two obstacles need to be tackled i) the chemical instability between inorganics electrolytes and Li leading to a resistive and degraded interface⁴, and ii) the efficiency of the Li manufacturing process to produce thinner and reliable Li metal.⁵ In this study, we propose to present our recent results on thinning and tuning the Li metal electrode thanks to a physical vapor deposition process by reporting on the main process parameters that influence the Li metal deposition quality as well as on the resulting electrochemical properties in presence of a solid electrolyte. To do so, Li/electrolyte interlayers produced in a similar fashion are investigated to assess on the reliability and Coulombic efficiency of the resulting Li metal electrode in model Li symmetric cells.

References

- (1) X. Li et al., *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12*, 2665–2671.
- (2) W. Wu, W. Luo, and Y. Huang, *Chem. Soc. Rev.* **2023**, *52*, 2553–2572.
- (3) A. Alessia, B. Alessandro, V.-G. Maria, V.-A. Carlos, and B. Francesca, *J. Clean. Prod.* **2021**, *300*, 126954.
- (4) L. M. Riegger, R. Schlem, J. Sann, W. G. Zeier, and J. Janek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 6718–6723.
- (5) B. Acebedo et al., *Adv. Energy Mater.* **2023**, *13*, 2203744.

New electronic conducting polymer binders for Li-ion batteries

Charlotte Burmeister^a, Nicolas Berton^b, Mélanie Guyot,^a Said Sadki* and Manuel Maréchal*
(Centré, Times New Roman 12 pt, Nom de l'auteur présentateur souligné)

^{a,*} *Univ. Grenoble Alpes, CNRS, CEA, INP, IRIG-SyMMES, 38000 Grenoble, France.*

^b, *Univ. de Tours, Faculté des Sciences et Techniques, Laboratoire PCM2E Parc de Grandmont, 37200 Tours*

Email: charlotte.burmeister@cea.fr

The recent electrification of the world has conducted research to the quest for high-energy density batteries, aiming for electrodes with ultra-high capacity. Recent work has highlighted the importance of polymeric binders in lithium-ion batteries¹. Commercially available batteries are approaching their theoretical energy density limit, leading to an investigation of the limits of conventional auxiliary materials as binders² and conductive additives. To achieve this, traditional fluorinated inactive binders are being replaced by intrinsically conductive polymers that help to increase electrode capacity while maintaining mechanical integrity.

This project will develop and characterize novel binders and use them to make and test lithium ion batteries. We have focused on novel polymeric materials, comprising carbazol-based polymers, poly(3,4-propylenedioxythiophene) (poly(ProDOT)) derivatives and polymers containing thien [3,2] thiophene units, that have already found applications in solar cells and opto-electronic devices, while they have never been studied for battery applications. Their extended conjugated π -systems make them ideal candidates as binders, as they can be p-doped, eliminating the need for conductive additives, and store charges, increasing the capacity of an electrode compared to inert PVDF binder.

The molecules are polymerised by electropolymerisation and initially studied by cyclic voltammetry, life cycle analysis and impedance spectroscopy. Thermal stability and film morphology will be assessed by DSC and SEM, respectively. First electrochemical tests show promising results in terms of current and stability with LiTFSI salt as supporting electrolyte to reproduce battery conditions.

The promising results suggest that these materials may have applications as active cathode materials in all-organic batteries, enabling flexible, lightweight and easily processable electronics.

Acknowledgments: We are indebted to the French National Research Agency (ANR) for funding C. Burmeister through the collaborative research project CITADEL under Grant ID # [ANR-19-CE05-0028](https://doi.org/10.26907/2019-CE05-0028)

References

- (1) Das, P.; Thompson, B. C. *Polym. J.* **2023**, *55* (4), 317–341.
- (2) Mery, A.; Bernard, P.; Valero, A.; Alper, J. P.; Herlin-Boime, N.; Haon, C.; Duclairoir, F.; Sadki, S.. *J. Power Sources* **2019**, *420*, 9–14.

Organising cycling and diagnostic for NMC Li-Ions Batteries SOH empirical and Multiphysics modelling

Praveen Thappily^a, Sophie Molina^b, Damien-Pierre Sainflou^c, Philippe Beyet^c, Nicolas Donval^d, Franck Al Shakarchi^b and Philippe Mandin^{a*}

^a *Univ. Bretagne Sud, IRDL, UMR CNRS 6027, 56100 Lorient, France*

^b *ENTECH, 29000 Quimper, France*

^c *Stellantis, 35131 Chartres de Bretagne, France*

^d *Talendi, 35230 Noyal-Châtillon-sur-Seiche, France*

Email / Courriel de l'auteur présentant : philippe.mandin@univ-ubs.fr*

Abstract

Due to their reliable power density, extended lifespan, and increasing prevalence, lithium-ion (Li-ion) batteries have become a popular choice [1]. In this study, our focus is on diagnosing and cycling Li-ion electric vehicle batteries that have already undergone a first life. Accurately identifying the State of Health (SOH) of such batteries is essential for predicting its lifespan, and exploring possibilities for a second life application. By using empirical, Multiphysics and machine learning modelling, we aim to estimate it accurately. We will use Nickel Manganese Cobalt (NMC) Li-ion battery cells with a nominal voltage of 3.7V and a capacity of 62Ah for initial testing. The first objective of this multiphase research is to establish a dedicated experimental setup and security system. Our experimental setup includes an ITECH bidirectional power supply (ITM9036C) for capacity measurement, an 8-channel temperature logger, and Binder incubators for a controlled environment. A Metrohm potentiostat (PGSTAT302N) with a 20A booster will be used for impedance spectroscopy, which is a crucial diagnostic tool for assessing battery health [2]. To ensure the safety of our experiments, we have developed a custom security system using the ATmega328P microcontroller, thermocouple, visual and audible alarms, GSM technology, and an emergency stop button. This system can quickly alert relevant personnel and halt all instruments in case of an emergency. For the second phase, the EIS spectra will be collected in the frequency range from 100 mHz to 100 Hz in galvanostatic mode. The collected data will be analysed and an equivalent circuit model will be constructed to extract different parameters describing different processes within the Li-ion cell. This research not only advances the understanding of Li-ion battery behaviour but also provides valuable insights for the development of robust SOH assessment models.

Acknowledgement

This work was carried out as part of the ABR project (UBS, ENTECH, STELLANTIS, EXCELCAR, and TALENDI), with co-funding received from the Brittany Regional Council, Quimper, Bretagne Occidentale, and Rennes agglomeration

References

- [1] E. Braco et al, Experimental assessment of cycling ageing of lithium-ion second-life batteries from electric vehicles, *J. Energy Storage*. 32 (2020) 101695.
- [2] N. Meddings, et.al, Application of electrochemical impedance spectroscopy to

Journée d'Electrochimie 2024
1^{er} – 5 Juillet 2024
Saint-Malo, France

commercial Li-ion cells: A review, J. Power Sources. 480 (2020).

Performance measurements and modelling of a 1 kW alkaline electrolyzer prototype

Lilian Rabillard^a, Praveen Thappily^a, Yann Le Haret^b, Laurent Gahagnon^b, Olivier Giraud^b
and Philippe Mandin^a

^a Univ. Bretagne Sud, IRDL, UMR CNRS 6027, 56100 Lorient, France

^b KOHLER, 29490 Guipavas, France

Email corresponding author : philippe.mandin@univ-ubs.fr

Abstract :

This work will demonstrate the performances of an alkaline electrolyzer prototype realized and assembled to match the characteristics of an industrial electrolyser (5 kW of electrical power) with low-cost materials and reduced maintenance. This project was made possible by the Région Bretagne, in collaboration with the KOHLER SDMO team in Brest.

The necessity to use affordable materials led us to choose Stainless Steel 316L plates as electrodes for the prototype and Zirfon as membrane. This work will explain the different steps to realize a stack with a power of 1 kW with those materials, and then the usage of 5 stacks to reach the 5 kW objective fixed. To this intend, this work will put the light on the exploration of mechanical parameters such as the surface of the electrodes, electrical parameters like cell tension steps, and chemical parameters (composition of electrolytes, dissolved species and percentage of weight of each to match the correct properties). [1]

To determine the performances of the electrolyser, this work will focus on the measurement of parameters. Regarding the objective of 1 kW per stack, the main parameters that are needed to be observed are the electrical ones. Therefore, current density and intensity spikes will be the fundamental parameters to measure. After reaching our objectives, it is also needed to measure other parameters regarding the hydrogen produced and its purity. The remaining measured parameters are related to the evaluation of the prototype during the experiment, such as temperature of plates and gas produced, and pressure in the electrolytes and gas pipes. [2 – 3]

To validate these experimental measurements, a theoretical modeling of the electrolyzer is proposed. Because this is a multiphysical system, this work mainly focus on electrical and thermal modeling. [3]

Acknowledgement

These works were carried out within the Brittany Regional Council funding and the KOHLER valuable collaboration.

References

- (1) Damien Le Bideau, Philippe Mandin, Mohamed Benbouzid, Myeongsub Kim, Mathieu Sellier, *International Journal of Hydrogen*, **2019** Volume 44, pp4553-4569
- (2) Zhibo Ren, Jinyi Wang, Zhiyong Yu, Chang Zhang, Shiwang Gao, Pengjie Wang, *Journal of Power Sources*, **2022** Volume 544
- (3) Damien Le Bideau. « Étude de l'amélioration de la production d'hydrogène par le procédé d'électrolyse de l'eau alcaline : simulation avec mécanique des fluides

Journée d'Electrochimie 2024
1^{er} – 5 Juillet 2024
Saint-Malo, France

numérique et optimisation génétique. » **2021.**

Seawater and Osmosis Brines Electrolysis: Electrodeposited Nickel based Electrocatalyst for Electrolyzer Prototype

Priyadharshini Matheswaran^a, Tanguy Cadin^b, Benjamin Gury^c, Loïc Perrin^d, Franck Al Shakarchi^b and Philippe Mandin^{a*}

^a *Univ. Bretagne Sud, IRDL, UMR CNRS 6027, 56100 Lorient, France*

^b *ENTECH, 29000 Quimper, France*

^c *SLCE, 56850 Caudan, France*

^d *H2X ECOSYSTEMS, 35170 Bruz, France*

Email / Courriel de l'auteur présentant : philippe.mandin@univ-ubs.fr*

Abstract

The integrated seawater hub (ISH) utilizes seawater as a common input, provides multipurpose facilities that can cater to freshwater and agricultural requirements, brine processing for salts and minerals extraction, promotes energy recovery, and mitigates greenhouse gas emissions by employing renewable and alternative energy technologies¹. Capitalizing on seawater, the chlor alkali plants can contribute significantly to the sustainability sector. To such plants there's a need for stable, affordable electrocatalysts to enhance water electrolysis efficiency, minimizing energy consumption^{2,3}.

In this work, hydrogen evolution electrodes are prepared by electrodeposition method on SS316L plates. To improve their conductivity and electrochemical performance, transition metal-based binary coating is deposited on stainless steel plates using a solution bath. Electrodes have been prepared with different ratio of metal precursors and the prototype was modelled. Surface morphologies of the samples are measured using FE-SEM, EDX and XRD techniques. The working mechanism and performance test criteria of HER electrocatalysts are provided by electrochemical characterizations like LSV, CV and EIS. According to the results, we expect the current density of modified electrodes to be higher than the uncoated electrode due to synergistic effect and better performance as a result of decreased resistance values of the bimetallic electrodes.

Acknowledgement

The endeavors undertaken in this project were conducted within the framework of the C-3POe initiative, with co-funding provided by the FEDER, European Regional Development Fund, the Brittany Regional Council, Lorient Agglomération, and Rennes Métropole, for which we are deeply grateful for their financial support. Additionally, we extend our heartfelt appreciation to our esteemed collaborative partners - ENTECH, H2X ECOSYSTEMS and SLCE - for their invaluable collaboration.

References

1. Dincer, I. & Acar, C. Review and Evaluation of Hydrogen Production Methods for Better Sustainability. *Alternative Energy and Ecology (ISJAE)* 14–36 (2016) doi:10.15518/isjaee.2016.11-12.014-036.
2. Popczun, E. J., Read, C. G., Roske, C. W., Lewis, N. S. & Schaak, R. E. Highly Active Electrocatalysis of the Hydrogen Evolution Reaction by Cobalt Phosphide Nanoparticles. *Angewandte Chemie* 126, 5531–5534 (2014).
3. Elbert, K. et al. Elucidating Hydrogen Oxidation/Evolution Kinetics in Base and Acid by Enhanced Activities at the Optimized Pt Shell Thickness on the Ru Core. *ACS Catal* 5, 6764–6772 (2015).

Journée d'Electrochimie 2024
1^{er} – 5 Juillet 2024
Saint-Malo, France

Composite oxyde de graphène réduit-polyoxométallate pour le stockage électrochimique de l'énergie

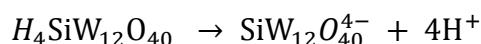
Nada Marzouq, Françoise Piller, Hubert Perrot, Catherine Debiemme-Chouvy

Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques, LISE, Sorbonne Université, CNRS,
 4 Place Jussieu 75005 Paris, France
nada.marzouq@sorbonne-universite.fr

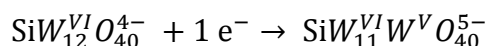
L'oxyde de graphène réduit (rGO) présente une structure en feuillets qui confère des propriétés particulièrement attractives pour diverses applications, notamment dans le domaine du stockage électrochimique de l'énergie. En raison de sa morphologie en feuillets, le rGO peut électro-absorber les ions en surface ce qui fait de lui un très bon matériau d'électrode pour les supercondensateurs. Un aspect crucial de ces propriétés réside dans la méthode de synthèse du rGO. Dans le cadre de cette étude, nous avons exploré une nouvelle approche de synthèse, respectueuse de l'environnement, visant à convertir l'oxyde de graphène (GO) en rGO. Cette méthode repose sur l'utilisation de polyoxométallates (POMs) comme agent réducteur.

Le GO est réduit en rGO selon la méthode suivante :

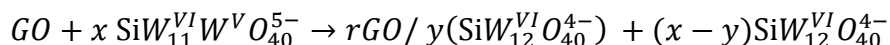
1. Les POMs sont dissous dans l'eau



2. Les POMs en solution sont réduits suite à l'application d'un potentiel cathodique



3. Le GO est réduit par la forme réduite des POMs



Nous avons déterminé les conditions optimales de synthèse impliquant une analyse morphologique (SEM) ainsi que de composition (EDX, ATG). Les propriétés électrochimiques (CV, EIS, EQCM) ont révélé un réel potentiel de ce composite rGO@POM qui présente une réponse pseudocapacitive (Figure 1 et 2) avec une fenêtre de potentiel en milieu aqueux importante (1,6 V), une immobilisation des POMs sur le rGO ainsi que la résolution du problème de π -stacking.

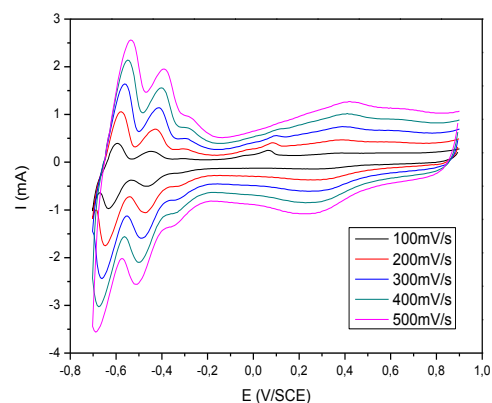


Figure 1 : Courbe de voltampérométrie cyclique du composite rGO@POM dans 0,5 M H₂SO₄.

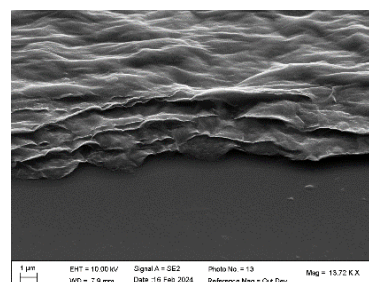


Figure 2 : Micrographie MEB du composite rGO@POM déposé par 'drop casting' sur une électrode de carbone vitreux.

Nanomatériaux composites à base de nanofils de silicium et nanotubes de carbone pour anode de batterie Li-ion à haute densité énergétique.

Ouassim Boujibar^a, Theodore Barret^b, Mathieu Pinault^c, Ugo Forestier-Colleone^c, Thomas Goislard^d, Pascale Chenevier^b et Francois Tran-Van^a

^a*Laboratoire PCM2E, EA6299, Université de Tours, France*

^b*Université Grenoble Alpes, CEA, CNRS, IRIG, SYMMES, STEP, 38000 Grenoble, France*

^c*Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, NIMBE, 91191, Gif-sur-Yvette, France*

^d*Nawatechnologies, 39 Avenue Gaston Imbert 13790 Rousset France*

E-mail : ouassim.boujibar@univ-tours.fr

Les nanofils de silicium ont démontré leurs excellentes performances en tant que matériaux d'électrode pour les batteries lithium-ion. La capacité de stockage des ions Lithium (Li⁺) dans le silicium est 10 fois plus importante que dans du graphite, matériau d'anode actuellement majoritaire dans les batteries (3576 mAh/g contre 372 mAh/g). La nanostructuration de silicium sous forme de fils résout une partie des problèmes qui lui sont associés ; lors de sa lithiation, le silicium gonfle jusqu'à environ quatre fois son volume, ce qui conduit à des pertes irréversibles dans l'accumulateur électrochimique. La nanostructuration limite les phénomènes de craquèlement des particules, et la forme unidimensionnelle permet de maintenir une bonne cohésion et connexion électrique du matériau (1).

Dans ce travail, nous avons développé un nouveau matériau à base des nanofils de silicium (SiNWs) issus de deux voies de synthèse utilisant deux catalyseurs différents Or ou étain et produit un composite en les associant à des nanotubes de carbone verticalement alignés (VACNT) pour la réalisation d'électrode négative de batteries Li-ion (2-3). Des caractérisations par spectroscopie Raman, mesures de porosité et MEB ont été réalisées avec comme objectif d'étudier les relations structure/morphologies/propriétés électrochimiques des composites. Les électrodes obtenues présentent des capacités prometteuses avec 1185 mAh/g à un régime de C/10 dans EC/DEC LiPF₆ 1M avec 10%FEC/2%VC et une rétention de 76 % après 320 cycles. L'ensemble des résultats obtenus démontre le potentiel intéressant de ces matériaux en tant qu'électrodes alternatives au graphite dans les technologies de batterie au lithium-ion à haute densité énergétique.

References

- (1) Yi cui et al. Nature Nanotechnology, 2008, 3,31–35
- (2) Mathieu Pinault et al., Nanomaterials, 2019, 9 (11), 1590
- (3) Pascale Chenevier et al., ACSNano, 2020, 14, 12006–12015

Médiateurs redox pour une application en pile à combustible à cathode à flux régénérable

Wissam El Harrati,^(a) Rémi Bacabe,^(a) Deborah Jones,^(a) Jacques Rozière
^(a) Sara Cavaliere,^(a) Julien Thuilliez,^(b) Pierre-Yves Blanchard^(a)

(a) ICGM, Univ. Montpellier, CNRS, ENSCM, 34095 Montpellier France

(b) Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, 23 Place des Carmes
Déchaux, 63000 Clermont-Ferrand, France
wissam.el-harrati@umontpellier.fr

La pile à combustible à membrane d'échange de protons (PEMFC) est l'un des candidats pour produire de l'énergie propre et durable. Le principal problème pour la commercialisation des piles à combustible reste le coût des composants, notamment dû à la forte quantité de platine à la cathode. Le domaine des piles à combustible tend à se diversifier, notamment avec le développement d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) non conventionnelle comportant un flux redox à la cathode (Chemically Regenerative Redox Fuel Cell CRRFC).¹ Cela inclut la combinaison d'une anode d'une PEMFC et d'une cathode modifiée d'une batterie à flux redox.

À la cathode, un flux aqueux contenant une espèce redox passe à travers une électrode poreuse où la réduction électrochimique non catalytique des espèces redox se produit. Ensuite, la forme réduite du catholyte est distribuée vers un régénérateur où elle est chimiquement réoxydée par l'oxygène de l'air. La régénération par le dioxygène d'un médiateur redox a lieu dans un réservoir supplémentaire extérieur à la pile (régénérateur) ce qui complexifie le système. Néanmoins, la cathode ne contient plus de platine permettant de diminuer les coûts. De plus la stabilité physique et chimique de la membrane est grandement améliorée grâce à un maintien de l'hydratation de la membrane et l'absence d'espèces radicalaires réactives à proximité de cette dernière.

Le défi consiste donc à déterminer le médiateur redox approprié avec un potentiel redox élevé et une cinétique de transfert d'électrons rapide. Il nécessite un processus de régénération rapide, ainsi qu'une bonne stabilité et solubilité en milieu acide et à différentes températures (20-80°C).

Pour cela, le travail porte sur l'étude de différent complexe notamment des complexes de fer présentant plusieurs possibilités de chélation, permettant ainsi de modifier les propriétés physico-chimiques du médiateur afin de répondre aux critères spécifiques de ce dispositif. Les médiateurs redox ont ensuite été testés dans un banc de pile à combustible spécifique et ont permis d'accéder aux performances.

References

(1) Tolmachev, Y. V.; Vorotyntsev, M. A. *Russ. J. Electrochem.* **2014**, *50*, 403

Journée d'Electrochimie 2024
1^{er} – 5 Juillet 2024
Saint-Malo, France

Nouveaux matériaux d'anode à base de nickel pour piles hautes températures multi-combustibles

Thi Thuy Duyen Nguyen,^a Olivier Joubert,^a Mona Bahout^b et Annie Le Gal La Salle^a

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

^b *Univ. Rennes, CNRS, ISCR – UMR 6226, F-35000 Rennes, France
duyen.nguyen@cnrs-imn.fr*

Le vecteur hydrogène présente de vastes opportunités pour le développement des énergies renouvelables intermittentes, qui sont actuellement en pleine expansion. En effet, il est possible de produire celui-ci à partir d'électrolyseurs alimentés par de l'électricité issue des énergies renouvelables, puis de le réutiliser, après stockage et/ou transport, quand les énergies renouvelables ne produisent plus et/ou loin des lieux de production, à l'aide de piles à combustible. Actuellement, la conversion de l'hydrogène en électricité dans des systèmes piles à combustible à membrane polymère se positionne à un haut niveau de maturité technologique, mais nécessite de l'hydrogène de très haute pureté. Les piles à combustible haute température à membrane céramique (SOC : Solid Oxide Cell) à conduction anionique ou protonique, bien que moins matures, permettent l'utilisation de combustibles variés, comme le syngas issu de la gazéification de la biomasse, et peuvent fonctionner en mode réversible alternant les fonctions d'électrolyseur et de générateur. Dans le cadre du plan de relance "France 2030" et du programme d'équipement prioritaire et de recherche (PEPR) H₂, le projet FLEXISOC vise à développer une cellule complète SOC à la fois robuste et flexible vis-à-vis du combustible et fonctionnant à une température relativement basse (600°C) et présentant également une bonne tolérance aux impuretés, comme H₂S, classiquement présents dans certains de ces combustibles. L'étude présentée se focalise sur le matériau d'électrode à combustible. Il s'agit de développer des matériaux stables dans les conditions de fonctionnement et catalysant les réactions électrochimiques. Des oxydes dérivés de la structure pérovskite seront présentés. La réduction sous hydrogène de ces composés de formule $Ln_{0.5}Sr_{1.5}Mn_{1-x}Ni_xO_4$, avec $Ln = La, Pr$, et $0 \leq x \leq 0.3$, conduit à l'exsolution de particules de nickel harmonieusement réparties à la surface des matériaux et favorisant l'activité catalytique. Les performances de ces composés, et l'optimisation de leur mise en forme sur l'électrolyte, réalisée à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique, seront présentées dans cette communication.

Ce travail a bénéficié d'une aide de l'État gérée par l'Agence Nationale de la Recherche au titre de France 2030 portant la référence ANR- 22-PEHY-0003

References

- (1) Managutti, P. B.; Yu, H.; Hernandez, O.; Prestipino, C.; Dorcet, V.; Wang, H.; Hansen, T. C.; Bahout, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2023**, *19*, 23040-23050.

Study of Lithium transport mechanisms at interphases in hybrid solid electrolytes

Mohamed Amine Choukatli,^{a,b} Didier Devaux,^b Cyril Garnero,^a Niki Halttunen,^a and Fannie Alloin^b

^a IFP Energies nouvelles, Rond-point de l'échangeur de Solaize, Solaize, France

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

mohamed-amine.choukatli@ifpen.fr

The demand for efficient and safe energy storage solutions has surged alongside the increasing need for electric mobility¹. All-solid-state batteries using lithium metal present a promising alternative to the currently used lithium-ion batteries due to their potentially superior energy and safety. Within the different types of solid electrolyte materials, hybrid solid electrolytes emerge as a compelling solution, aiming to combine the high conductivity of inorganic phases with the chemical stability of polymer electrolytes against lithium metal, while also offering enhanced processability². However, reactions occurring at the interface between organic and inorganic materials lead to the formation of an interphase, which affects the transport of lithium ions across the solid electrolyte. Various studies investigated this interphase using a range of electrochemical and chemical techniques³.

The present work endeavors to develop a methodology for elucidating the organic/inorganic interphase. A multilayer system comprising β -Li₃PS₄ (LPS) as the inorganic material and poly(ethylene oxide)/LiTFSI type

polymer (P) is under investigation using Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS).

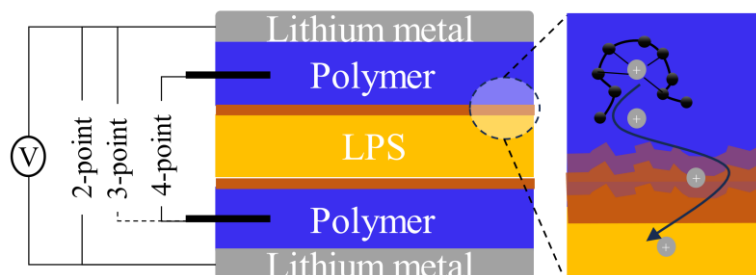


Figure 1: Schematic representation of the organic/inorganic interphase and the developed experimental setup.

As presented in the **Figure 1** an experimental setup allowing multi-point impedance measurements is being developed to facilitate the identification of interphase contributions via two distinct methodologies. The first one involves an algebraic approach applied to 2-point EIS data, allowing the extraction of interphase contributions from the overall polarization resistance of the multilayer cell (R_{LPS} , R_P , $R_{interphase}$, and R_{SEI})⁴. The second method entails leveraging 3-point and 4-point results, enabling a more direct measurement of the organic/inorganic interphase. Furthermore, the chemical composition of the studied interphase is being probed using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), providing crucial insights into its structural and compositional characteristics.

References

- (1) Varzi, A.; et al. J. Mater. Chem. A, 2016, 4, 17251-17259
- (2) Simon, F.; et al. ACS Appl. Mater. Interfaces 2019, 11, 42186-42196
- (3) Chometon, R.; et. ACS Appl. Mater. Interfaces 2023, 15, 58794-58805
- (4) Isaac, J.; et al. ACS Appl. Mater. Interfaces 2022, 14, 13158-13168

Impedance spectroscopy analysis of molten salts/solid oxide composite electrolyte for direct ammonia fuel cell

Lamis Atwi,^a Virginie Lair,^a and Armelle Ringuedé^a

^a *Université PSL, Chimie ParisTech, CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris, Paris, France*

lamis.atwi@chimieparistech.psl.eu

The development of innovative technologies to produce electrical energy is required in the current energy situation. Fuel cells can supply this requirement, and the primary fuel being investigated now is hydrogen (H₂). However, it is still difficult to store and transport it from the production facility to the consumption site. Other vectors, such as ammonia (NH₃), must be deployed.

Previous research has focused on two main methods for ammonia-fed fuel cells: alkaline fuel cells (AFC) and solid oxide fuel cells. Ammonia AFCs operate at low temperatures (50-400°C) with a hydroxide salt-type electrolyte and have a power density of 450 mW.cm⁻² at 100°C [1].

Ammonia SOFCs, on the other hand, operate at high temperatures around 700°C and have reported a power density of 1190 mW.cm⁻² at 650°C [2]. Although high-temperature fuel cells have great performance, extreme operating conditions can cause material aging and damage. To achieve a balance between performance and material degradation, an intermediate-temperature operation (450-600°C) is recommended. This can be accomplished using an NH₃ hybrid cell, which combines the benefits of both AFC and SOFC. While the concept of hybrid cells is relatively new for ammonia fuel cells, it has already been examined in the literature for hydrogen fuel cells that use oxide/carbonate composite materials [3]. Hydrogen hybrid fuel cells (HFC) have demonstrated power densities more than 1000 mW.cm⁻² at temperatures as high as 450°C [4].

This work aims to investigate a new hybrid electrolyte of oxide-alkaline hydroxide salt in view of using ammonia directly in fuel cells. The project focused on the hybrid system composed of Samarium-doped ceria (SDC) with different types of molten salts. The first part of the research was devoted to the chemical synthesis, the electrochemical characterization, and physical properties of the electrolytic phase. A 0.02 S/cm conductivity was achieved with SDC-NaOH; 70-30 wt% under single atmosphere at 400 °C. In the next step, the focus will be on assessing the stability of the various electrolyte and electrode materials in an ammonia-rich atmosphere. At the same time, electrochemical tests will be carried out in gaseous NH₃ using the most promising materials. Based on the results obtained, a complete high-temperature cell will be built and tested. There are, of course, several challenges ahead, notably the selection of new materials and their long-term stability.

References

- (1) Siddiqui, O.; Dincer, I. *Thermal Science and Engineering Progress* **2018**, *5*, 568.
- (2) Jeerh, G.; Zhang, M.; Tao, S. *Journal of Materials Chemistry A* **2021**, *9*, 727.
- (3) Grishin, A.; Ben Osman, M.; Meskine, H.; Albin, V.; Lair, V.; Cassir, M.; Ringuedé, A. *Energies* **2022**, *15*, 2688
- (4) Zhang, Y.; Liu, J.; Singh, M.; Hu, E.; Jiang, Z.; Raza, R.; Wang, F.; Wang, J.; Yang, F.; Zhu, B. *Nano-Micro Letters* **2020**, *12*, 178.

Research and Comparative Analysis of Ni-ZnO Material Electrodeposited on ITO, Nickel, and Graphite Substrates

Sara Taghzouti^a, Hamza HAILOU^a, Mohamed EBN TOUHAMI^a, El Hassan EL KAFSSAOUI^a

^a *Advanced Materials and Process Engineering Laboratory, Ibn Tofail University, Kénitra, Morocco*

Email: sara.taghzouti@uit.ac.ma

Abstract

To assess the performance of the ZnONi material electrodeposited on various substrates, including indium-doped tin oxide, nickel, and graphite, cyclic voltammetry and chronoamperometry were employed to investigate the kinetics, nucleation, and behavior of the materials.[1, 2]

The voltammetry results revealed that the required deposition potentials for the ZnONi material in two steps on ITO, Nickel, and graphite substrates were -1.21, -1.21, and -1.45V, respectively, at which nucleation initiates. Analysis through chronoamperometry indicated that all current transients exhibited a characteristic pattern of a diffusion-limited nucleation process with three-dimensional growth of nuclei.[2, 3]

Electrochemical impedance spectroscopy characterization of the electrodeposited thin films demonstrated that the material deposited on ITO, Nickel, and graphite exhibited low, medium, and high charge transfer resistance, respectively. This indicates that the ZnONi material on ITO substrate possesses superior electrochemical activity compared to the other substrates. Cyclic voltammograms supported the electrochemical impedance spectroscopy results, affirming that the ZnONi material on ITO substrate has a higher specific capacitance, whereas the ZnONi material on Nickel substrate has a lower specific capacitance than ITO but higher than Graphite.

References

- (1) Moghaddam, A.B., Nazari, T., Badraghi, J., Kazemzad, M.: Synthesis of ZnO Nanoparticles and Electrodeposition of Polypyrrole/ZnO Nanocomposite Film. *Int J Electrochem Sci.* 4, 247–257 (2009). [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)15125-X](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)15125-X)
- (2) Guermat, N., Daranféd, W., Bouchama, I., Bouarissa, N.: Investigation of structural, morphological, optical and electrical properties of Co/Ni co-doped ZnO thin films. *J Mol Struct.* 1225, 129134 (2021). <https://doi.org/10.1016/J.MOLSTRUC.2020.129134>
- (3) Anandhi, P., Jawahar Senthil Kumar, V., Hari Krishnan, S.: Preparation and enhanced capacitive behavior of Ni-ZnO nanocomposite as electrode for supercapacitor. *Mater Today Proc.* 9, 361–370 (2019). <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2019.02.165>

Synthesis and characterization of graphene/polyaniline nanocomposites oxidized by potassium hexacyanoferrate(III) for energy storage.

Zohra GHEBACHE,^{a,b} Naima Boudieb,^c Boukerroua Ayoub,^b Kanane Achref Zine Labidine,^b

^a *Macromolecular Chemistry Department, Faculty of Chemistry, University of Science and Technology Houari Boumediene (USTHB), Algiers 16111,*

^b *Research Unit (UR-MPE), Faculty of Engineering Sciences; Cité Frantz Fanon, M'Hamed Bougara University, Boumerdès.*

^c *Laboratory of Polymers Treatment and Forming (LTMFP), M'Hamed Bougara University, Boumerdes 35000, Algeria;
zaghebachemail.com*

Abstract

The aim of this study is the synthesis and characterization of PANI/graphene conducting polymers for energy storage applications. Graphene oxide was synthesized by chemical exfoliation of graphite and reduced to produce graphene, while PANI was synthesized by oxidative polymerization. Using in situ polymerization, PANI/GR nanocomposites were prepared with different percentages of graphene (1, 3 and 5%). Various characterization methods were used, including FTIR, UV, SEM, TGA and cyclic voltammetry. The results obtained enabled us to observe the interactions between GR and polyaniline thanks to SEM analysis, to confirm the main bonds in infrared spectra and the optical transitions of PANI in UV spectra. Thanks to TGA analysis, the thermal stability of PANI was enhanced by the addition of GR, while electrochemical properties such as specific capacitance, specific power and energy were also improved.

Keywords: PANI, graphene, nanocomposites, conducting polymers, energy storage, PANI/GR.