

Addition d'un sel organique ou organométallique pour neutraliser l'osmose présente dans les batteries redox organique à flux

Didier Floner, Jean-Marie Fontmorin, Solène Guihéneuf, Patricia Bassil, Florence Geneste

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

Les batteries redox à flux connaissent un essor prometteur depuis le début des années 2000 en raison de leur capacité à délivrer des puissances de quelques centaines de kW jusqu'à l'ordre du MW pendant plusieurs heures. Ces capacités en font des solutions pertinentes pour faciliter l'intégration des productions d'électricité issues des sources d'énergie renouvelable intermittentes sur les réseaux électriques. Afin de réduire l'impact sur les ressources minières, le développement des batteries à flux depuis cette dernière décennie s'est orienté activement vers l'utilisation de molécules organiques redox et de complexes organométalliques à base de fer. Nous nous sommes intéressés à l'utilisation en milieu basique de molécules organiques redox appartenant à la famille des quinones (bas potentiel) face au couple organométallique hexacyanoferrate (III) et (II) (haut potentiel) [1]. La forte charge en cation apportée par l'ion hexacyanoferrate provoque un transfert d'eau du négolyte vers le posolyte qui s'avère être irréversible lorsque les concentrations en molécules organiques sont supérieures à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ (échange de $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ d'électron)

Le travail présenté décrit une approche expérimentale permettant de neutraliser un transfert d'eau par l'ajout bien choisi d'un sel organique ou organométallique. Il est impératif que l'ajout de l'adjuvant ne provoque pas une baisse drastique de la solubilité de la molécule organique redox et surtout que l'anion du sel ne subisse pas de cross-over (passage vers le posolyte) [2]. Plusieurs cycles de charge et de décharge d'un couple anthraquinone / hexacyanoferrate seront présentés montrant une stabilité toujours présente au-delà de 1000 cycles et mettant en jeu des échanges électronique allant jusqu'à 1 mol.L^{-1} .

Références

- 1- Fontmorin, J.-M.; Guihéneuf, S.; Godet-Bar, T.; Floner, D.; Geneste, F. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2022**, 101624.
- 2-Fontmorin, J.-M. ; Guihéneuf, S. ; Bassil, P. ; Geneste, F. ; Floner, D. *Electrochem. Commun.*, **2021** 132, 107148.

A unified mechanism to rationalize the electrochemical charge storage of quinone-based organic electrodes in aqueous rechargeable batteries

Wenkang Wang,^a Véronique Balland,^a Mathieu Branca,^a and Benoît Limoges^a

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

E-mail: wenkang.wang@etu.u-paris.fr

Abstract

Because of their eco-sustainability and versatility, organic electrodes are promising candidates for the large-scale storage of energy in rechargeable aqueous batteries. This is notably the case of the aqueous hybrid batteries pairing the low voltage of a zinc anode with the high voltage of a quinone-based (or analogue of quinone-based) organic cathode.^{ref 1} However, the mechanisms underlying their charge-discharge cycle remain poorly understood and are even a matter of debate and controversy, with no consensus on the charge carrier in mild aqueous electrolytes, especially when they contain multivalent metal cations such as Zn^{2+} .^{ref 2} In the present work, we comparatively address the electrochemical reactivity of two model quinones, the chloranil and duroquinone, either when they are diluted in solution or incorporated into carbon-based composite electrodes. We demonstrate that a common nine-member proton-coupled square scheme mechanism can be used to fully describe and rationalize their electrochemical behavior as a function of pH and chemical composition of the aqueous electrolyte. We also highlight the crucial role played by the pK_a s associated with the different redox states of the reduced quinones in determining the charge carrier involved in the compensation of negative charges reversibly injected into the active material. Finally, in contrast to what has been widely reported for Zn/organic batteries, we establish unambiguously that the predominant solid-state charge carriers in Zn^{2+} -based mild aqueous electrolytes are not multivalent Zn^{2+} cations but protons supplied by the weakly acidic hexaaqua metal ions (*i.e.*, $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$).^{ref 3}

References

- (1) Li Z.; Tan J.; Wang Y.; Gao C.; Wang Y.; Ye M.; Shen J. *Energy Environ. Sci.*, **2023**, 16, 2398.
- (2) Grignon E.; Battaglia A.; Tyler B.; Schon T.; Seferos D. *iScience* **2022**, 25, 104204.
- (3) Wang W.; Balland V.; Branca M.; Limoges B. *ChemRxiv*, **2024**, DOI: 10.26434/chemrxiv-2024-336rz-v2.

Analysis of the Ionic Transport of Lithium Polysulfides in Series of Solid Polymer Electrolytes

Ahiavi Ernest,^a Phan Trang,^b Cousin Fabrice,^c Bouchet Renaud,^a and Devaux Didier^a

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

^b Aix Marseille Univ, CNRS, ICR, 13000 Marseille, France

^c Laboratoire Léon Brillouin, Univ. Paris-Saclay, CEA-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France
didier.devaux@cnrs.fr

Lithium sulfur (Li-S) batteries, make use of the readily available, non-toxic, high-capacity sulfur positive electrode and Li metal negative electrode to theoretically deliver energy densities up to ten times (2500 Wh/kg) higher than the current Li-ion battery. However, this technology faces many hurdles and the most important is that the redox shuttle where intermediate products (lithium polysulfides, Li_2S_x , $2 \leq x \leq 8$) produced at the positive electrode, dissolve and migrate through the electrolyte to the other electrode, back and forth. These Li_2S_x react with the Li metal forming an insulating layer which blocks part of the electrochemically active surface area, as well as increase the internal resistance of the cell thereby impacting tremendously its coulombic efficiency and capacity. The Li_2S_x shuttle may be mitigated using functionalized solid polymer electrolyte (SPE) by capitalizing on the mechanical properties of triblock copolymer polystyrene-poly(ethylene oxide)-polystyrene (*PS-PEO-PS*) or on other functionalities of single-ion conducting SPE (*PSTFSI-PEO-PSTFSI* and *PS-P(SPEG-STFSI)*).^{1,2} As the Li_2S_x are ionic in nature and their “shuttling” behaviour is dependent on the nature of the electrolyte, it is of interest to investigate the interactions between the Li_2S_x and these SPEs.

In this context, the ionic transport of Li_2S_x in several SPEs have been characterized by differential scanning calorimetry (DSC) to have access to the thermodynamical properties which are linked to three main transport properties with the i) ionic conductivity, ii) transference number, and iii) diffusion coefficient.³ These characterizations allow to gain insight into the redox reactions that take place in Li-S batteries in an effort to mimic its failure mechanism.⁴ In addition, small angle x-ray scattering (SAXS) characterization of SPE/ Li_2S_x mixtures have been carried out to investigate the effect of the Li_2S_x on the mesostructure of the SPEs.

References

(1) Bouchet, R *et al. Nat. Mater.* **2013**, *12*, 452.

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

- (2) Wang, D. *et al.* *Macromolecules* **2025**, 48, 4863.
- (3) Watanabe, M. *et al.* *Solid State Ion.* **1988**, 28-30, 911.
- (4) Ahiavi, E. *et al.* *Submitted to Electrochim. Acta* **2024**.

Atténuation du crossover *via* la fonctionnalisation de sonde redox TEMPO comme catholyte de pile à combustible à cathode à flux régénérable

*Rémi Bacabe, Nicolas Donzel, Marc Dupont, Frédéric Lecoer, Claude
Niebel, Deborah Jones, Jacques Rozière, Sara Cavaliere,
Pierre-Yves Blanchard*

*ICGM, Univ. Montpellier, CNRS, ENSCM, 34095 Montpellier France
pierre-yves.blanchard@umontpellier.fr*

Le vecteur hydrogène est une des solutions prometteuses afin de s'affranchir de l'utilisation des énergies fossiles et ainsi décarboner le secteur industriel et le transport. Les piles à combustibles à membrane échangeuse de protons (PEMFC) présentent une application spécifique notamment la mobilité lourde (train, camion, *etc.*).

Les deux verrous à lever pour ces dernières sont la stabilité au cours du temps et le coût notamment en raison de l'utilisation d'une forte quantité de métaux nobles à la cathode. En effet, l'électro-réduction du dioxygène est cinétiquement lente et nécessite une grande quantité de platine. Une technologie alternative nommée pile à combustible à flux régénérable chimiquement permet de s'affranchir de l'utilisation de catalyseur à la cathode.⁽¹⁾ Ce système consiste à utiliser un catholyte présentant une sonde électroactive en solution se réduisant électro-chimiquement à la cathode. Cette sonde redox est ensuite régénérée par oxydation chimique par le dioxygène dans un régénérateur déporté. Le défi principal de cette technologie est de déterminer la sonde redox répondant aux différents critères comme une forte solubilité afin d'obtenir de hautes densités de courant, stable en milieu acide pour assurer une haute durabilité du système, présentant un transfert électronique rapide et de taille suffisante pour ne pas migrer ni diffuser à travers la membrane.

Le travail ici consiste à modifier par synthèse organique une sonde redox de type aminoxyle (TEMPO) classiquement utilisée dans les batteries à flux redox organique (AORFB). La fonctionnalisation doit permettre de limiter le passage à travers la membrane. Différentes molécules ont été synthétisées et testées dans un dispositif de pile à combustible spécifiquement développé pour cette application comprenant du H₂ gazeux à l'anode et la sonde redox en solution à la cathode. Les tests ont permis d'accéder aux performances et d'obtenir des densités de puissance de l'ordre de 110 mW.cm⁻². Des tests électrochimiques *ex situ* ont également permis de montrer que la fonctionnalisation chimique permettait de limiter le crossover.

Ce travail a bénéficié d'une aide de l'Agence Nationale de la Recherche portant la référence ANR-20-CE05-0043 (projet ELMOROX).

References

(1) Gunn, N. L. O.; Ward, D. B.; Menelaou, C.; Herbert, M. A.; Davies, T. J. *Journal of Power Sources* **2017**, *348*, 107–117.

Dynamique des bulles dans les électrolyseurs : développement d'un outil numérique pour améliorer leurs performances

T. Mabit,^a H. Ben Ahmed,^b F. Scholkopf,^a L. Courbin,^a and M.-C. Jullien^a

^a Univ Rennes, CNRS, Institut IPR - UMR 6251, F-35000 Rennes, France

^b ENS Rennes, CNRS, SATIE, Campus de Ker Lann, 35170 Bruz, France
thomas.mabit@univ-rennes.fr

Cette étude présente une méthode numérique originale pour simuler la dynamique des bulles lors d'expériences d'électrolyse. Le processus de résolution comprend trois étapes couplées, qui sont résolues à chaque pas de temps : dans un premier temps, les cinétiques électrochimiques sont résolues localement pour accéder aux densités de courant générées pour la topologie d'électrode donnée. Cela permet ensuite de calculer les conditions de nucléation des bulles H₂/O₂ générées sur les électrodes (sites de nucléation et taux de croissance). Enfin, les bulles se détachent en fonction du critère du rayon de Fritz, et leur dynamique ascensionnelle dans l'électrolyte est simulée en utilisant une approche inspirée de la méthode de dynamique stokesienne (1), adaptée au problème des bulles générées par l'électrolyse.

Cette méthodologie fournit un cadre polyvalent pour étudier l'interaction des bulles dans les électrolyseurs, permettant ainsi d'optimiser les systèmes pour des performances améliorées. De plus, elle ouvre la voie au développement d'électrolyseurs non conventionnels, permettant par exemple un fonctionnement sans membrane de séparation en utilisant des électrodes aux topologies innovantes.

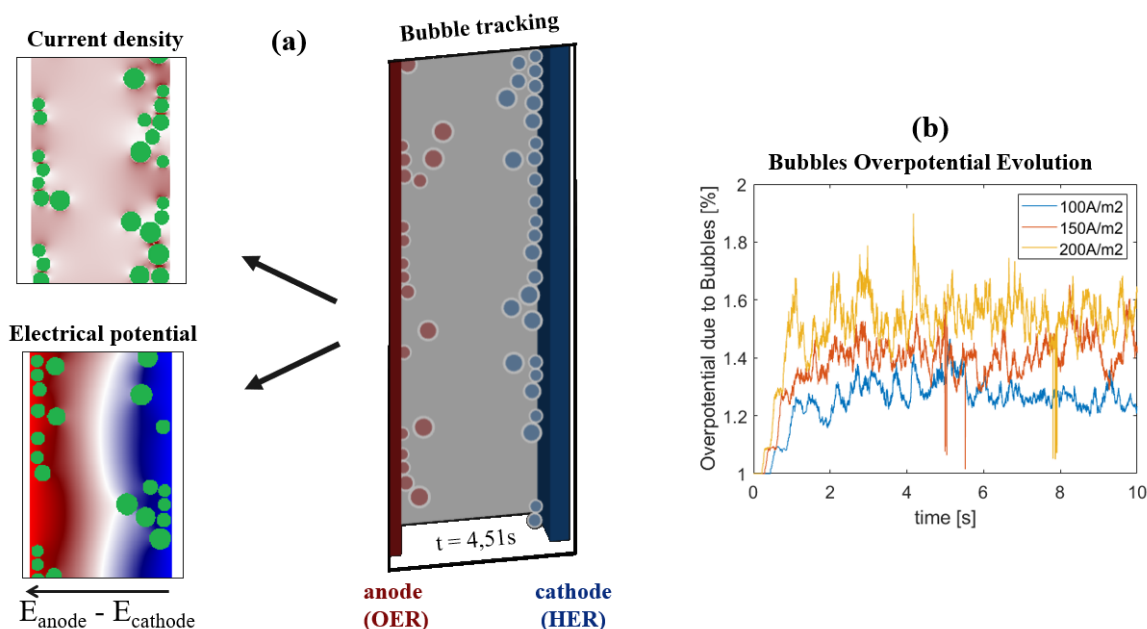


Figure : (a) Potentiel électrolytique (en haut) et densité de courant (en bas) pour un exemple d'électrodes parallèles à un instant donné de la simulation (à droite). (b) Évolution de la surtension électrolytique due à la présence de bulles pour trois densités de courant différentes.

References

- (1) Brady, JF. Annual review of fluid mechanics, **1988**, 20, 111-157

Engineering of porous conductive polymers for electrochemical energy storage

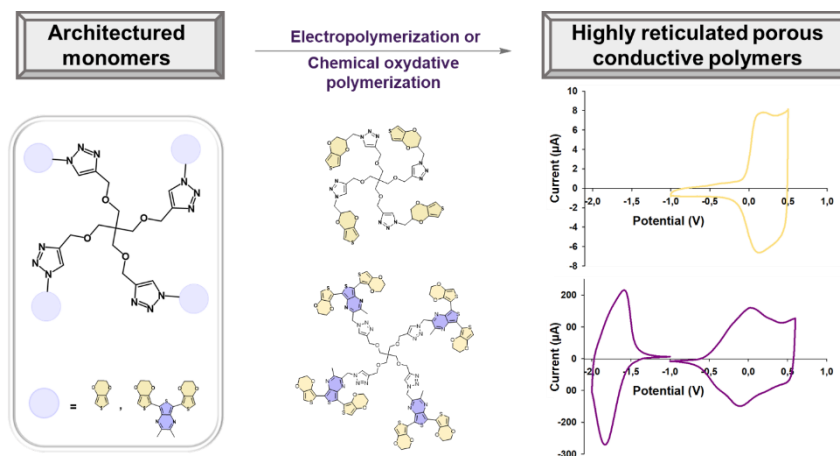
Abdel Samad Rana,^a Gohier Frédéric,^a and Cougnon Charles^a

^a Univ Angers, MOLTECH-Anjou, 2 bd Lavoisier 49045 Angers, France.

Email: rana.abdelsamad@univ-angers.fr

In the context of energy transition, we seek to reduce our dependence on fossil fuels. This orientation leads to the proliferation of renewable energies, such as solar or wind, but their intermittency poses problems in terms of the stability of electricity generation, management of electricity supply, and distribution of electricity. In this context, development of more efficient electrical storage devices is becoming strategic. Among these, electrochemical systems are experiencing exponential development through batteries and supercapacitors. But, to be a credible solution, storage must be robust, efficient, competitive and green enough from initial conception to end of life, to reduce both their environmental and economic costs. In such a perspective, there is a consensus around organic batteries to reconcile storage and circular economy.

To that end, fully organic storage systems, obtained by combining two porous-conducting-polymer-based electrodes, will be presented and discussed in detail. By chemical and electrochemical polymerization of four harmed thiophenes star-shaped monomers, rigid reticular opened organic polymer frameworks were obtained. Based on this new family of monomers obtained by click chemistry, we will show how it can be possible to control the morphology of films, and what are the effects on their textural and conducting properties. Polymers discussed include a dual-ion conducting (n and p dopable) film that allows to obtained a wide cell voltage exceeding 2 V. Importantly, a special attention will be paid to the stability, which is the real impediment to become a credible long-term storage solution.



Preparation of porous conductive polymers

References

- (1) J.B. Goodenough, *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 14.
- (2) Liu, X., *Adv. Mater. Technol.* **2020**, 5, 2000154.
- (3) X. Liu, C. Liu, W. Lai, W. Huang, *Adv. Mater. Technol.* **2020**, 5, 2000154.

Enhancing the performance of organic posolytes for aqueous redox flow batteries

Karim Boutamine^{a,b,c}, Frédéric Favier^{a,c}, Olivier Ouari^{b,c} and Steven Le Vot^{a,c*}

^a ICGM, Université de Montpellier, CNRS, ENSCM, 34293 Montpellier, France

^b ICR, Aix-Marseille Université, CNRS, UMR 7273, 13397 Marseille, France

^c Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), CNRS, 80039 Amiens, France
steven.le-vot@umontpellier.fr

Aqueous organic redox flow batteries (AORFBs) have emerged as promising candidates for large-scale energy storage systems, owing to their scalability and capability to decouple power and energy. Employing such batteries enables the optimized management of intermittent energies, offering a feasible, cost-effective, and sustainable solution for energy storage and utilization. Nevertheless, designing redox active molecules to attain the targeted performances (energy, power and lifetime) represents a significant challenge in the realm of AORFBs and especially for the posolyte (1).

This presentation focuses on our contribution, specifically the development of novel nitroxide derivatives with oxidation potentials of 1.16 V and 1.03 V (vs SHE), along with water solubility of approximately 3.5 M in 1 M NaCl. An exhaustive examination of these newly synthesized candidates includes an evaluation of the stability of their oxidized form in water, as well as their stability in a flow battery in comparison to the benchmark compound N,N,N-2,2,6,6-heptamethylpiperidinyloxy-4-ammonium chloride (TEMPTMA) (2). The presentation will provide a comprehensive overview of the electrochemical properties of nitroxides, their stability characteristics, and their performance in an aqueous redox flow battery.

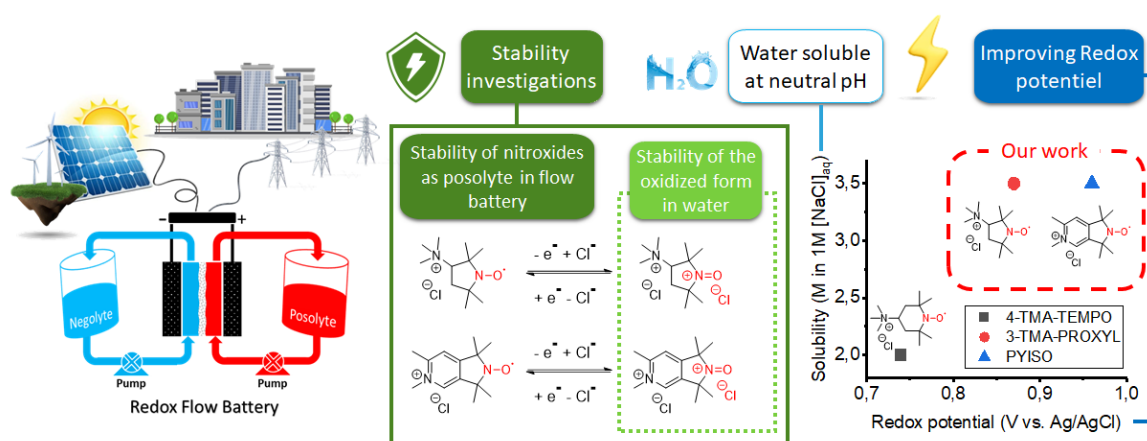


Figure 1: Novel nitroxide derivatives for Aqueous Organic Redox Flow Batteries. Performances and stability assessment.

(1) Kwabi, D. G.; Ji, Y.; Aziz, M. J. Electrolyte Lifetime in Aqueous Organic Redox Flow Batteries: A Critical Review. *Chemical Reviews* **2020**, *120* (14), 6467–6489. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00599>.

(2) Nolte, O.; Rohland, P.; Ueberschaar, N.; Hager, M. D.; Schubert, U. S. Stability of TMA-TEMPO-Based Aqueous Electrolytes for Redox-Flow Batteries. *Journal of Power Sources* **2022**, *525*, 230996. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.230996>.

Etude de nouvelles cellules thermogalvaniques : comportement électrochimique des lanthanides en milieu liquide ionique

Veronika Zinovyeva,^a Selma Bouguila,^(a,b) Thomas Salez,^(b) Michel Beaughon,^(b) Vladimir Sladkov,^(a) Jérôme Roques,^(a) Marco Bonetti,^(b) and Sawako Nakamae^(b)

^a *IJCLab, CNRS-IN2P3, Université Paris-Saclay, 91406 Orsay Cedex, France*

^b *SPEC, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay 91191 Gif-sur-Yvette, France*
veronika.zinovyeva@universite-paris-saclay.fr

Les cellules thermogalvaniques (TGC) représentent une voie intéressante pour convertir la chaleur résiduelle en électricité. Les liquides ioniques (LIs), ayant une pression de vapeur négligeable, une bonne stabilité thermique et une bonne conductivité ionique, constituent une alternative aux électrolytes conventionnels couramment utilisés dans les TGC (1, 2). L'objectif principal de notre étude est donc la recherche d'un système prometteur (couple redox – LI) pour ces dispositifs.

Notre choix s'est porté sur des solutions de sels de lanthanides (europium et cérium) dans le 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (EMIM.TFSI). Nous avons réalisé une étude fondamentale sur les propriétés électrochimiques et spectrales de ces solutions, en fonction de leur composition et de leur température. En particulier, nous nous sommes intéressés à l'influence de la complexation des lanthanides en milieu liquide ionique sur l'effet thermogalvanique.

Dans ce contexte, nous avons étudié la solubilité et la stabilité chimique des espèces Ce(III), Ce(IV), Eu(II) et Eu(III) dans l'EMIM.TFSI avec et sans ajout d'agent complexant (eau, ions chlorure, bromure, acétate ou trifluoroacétate). Toutes ces solutions ont également été caractérisées par voltammétrie cyclique sur des électrodes de carbone vitreux et de platine, et la cinétique des processus redox Ce(IV)/Ce(III) et Eu(III)/Eu(II) a été examinée. Par conséquent, plusieurs systèmes ont été sélectionnés pour être testés dans les TGC. Nous avons constaté que les TGC contenant des solutions Ce(IV)/Ce(III) se comportaient comme un condensateur chargé thermiquement après l'ajout d'ions acétate. Au contraire, la présence d'ions trifluoroacétate dans le milieu conduit à un coefficient Seebeck d'environ 0,7 mV.K⁻¹. Les effets thermogalvaniques les plus importants (avec des valeurs records d'environ -5,5 mV.K⁻¹) ont été observés dans le cas de l'utilisation du couple redox Eu(III)/Eu(II), du fait de la complexation compétitive des ions europium en milieu liquide ionique. Les nouveaux dispositifs ont été testés dans des conditions de circuit ouvert et fermé, et les données obtenues étaient en parfait accord avec les résultats de voltammétrie cyclique. Les mesures de puissance électrique ont été réalisées et les travaux d'optimisation sont en cours.

Remerciements : ce travail a été soutenu financièrement par la Cellule Énergie du CNRS, l'Institut de l'Énergie Soutenable (IES, Université Paris-Saclay) et l'ANR (projet WH-RECOLTE ANR-22-CE50-0030).

Références

- (1) Zinovyeva, V.; Nakamae, S.; Bonetti, M.; Roger, M. *ChemElectroChem* **2014**, 1, 426.
- (2) Gonçalves, W. D. G.; Caspers C.; Dupont, J.; Migowski, P. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* **2020**, 26:100404.

Extending the Electrochemical Stability Window of Carbon Electrodes by Surface Functionalization

Charlotte Bodin,^a Olivier Crosnier,^a and Thierry Brousse^a

^a rue Christian Pauc, Nantes, France
charlotte.bodin@cncrs-immn.fr

Power devices that enable rapid energy restitution/absorption are being considered for many applications in electrochemical energy storage. However, an energy density of less than 8 Wh/kg is restrictive for wider use. New materials and electrolytes are being developed to increase the energy density of high-power systems such as hybrid batteries. In both devices (supercapacitors and hybrid batteries), carbon electrodes are used as positive or negative electrodes. Another way of increasing energy density is to work on existing carbon-based electrodes to increase their potential window. The approach presented here involves the surface functionalization of carbon electrodes with a hydrophobic diazonium salt.¹ This grafting allows the electrochemical stability window to be extended with an aqueous electrolyte (LiTFSI 7m in this case) as presented in Figure 1. Various parameters are explored, such as the grafting time, which is particularly important to avoid clogging the carbon porosity or increasing the electrode's electronic resistivity. The electrochemical results will be presented, discussed, and compared with the requirements of new high-power, high-energy devices.

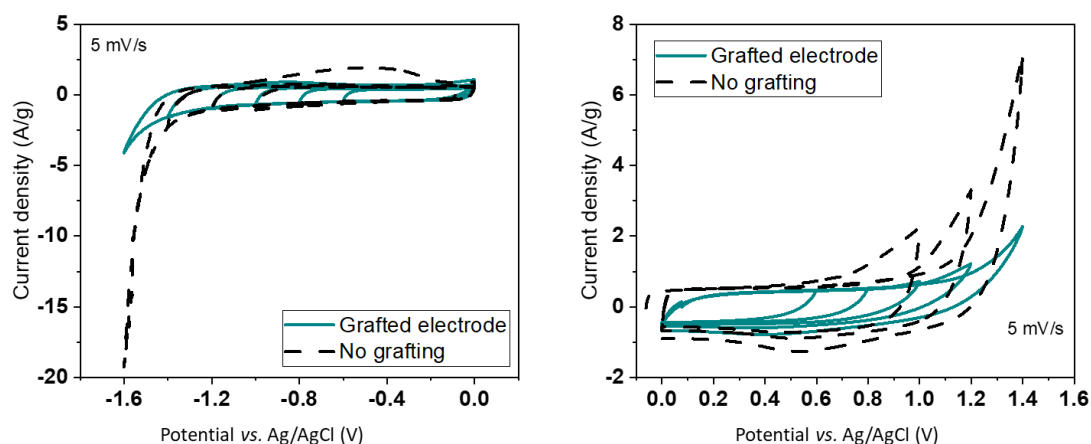


Figure 1. Cyclic voltammetry of grafted (solid green) and not grafted (dotted black) porous carbon electrodes in LiTFSI 7m electrolyte.

References

- (1) Baranton, S.; Bélanger, D. In Situ Generation of Diazonium Cations in Organic Electrolyte for Electrochemical Modification of Electrode Surface. *Electrochimica Acta* **2008**, 53 (23), 6961–6967.

Imagerie optique et nanométrique du stockage de l'hydrogène sous forme d'hydrures métalliques

Zhu Zhang,^{a,b} Louis Godeffroy,^a Marine Cheng,^a Sanli Faez,^b Frédéric Kanoufi^a et Jean-François Lemineur^a

^a *Université Paris Cité, ITODYS, CNRS, F-75006, Paris, France.*

^b *Nanophotonics, Utrecht University, The Netherlands.*

jean-francois.lemineur@u-paris.fr

L'une des solutions pour décarboner le secteur de l'énergie consiste à stocker électrochimiquement et de manière réversible de l'hydrogène dans des matériaux solides.¹ Afin d'améliorer l'efficacité du stockage, les nanomatériaux sont maintenant envisagés. Cette approche soulève toutefois d'importantes questions : Comment accélérer la cinétique d'absorption et de relargage de l'hydrogène à l'échelle nanométrique ? Comment réduire la dégradation des nanoparticules (NPs) soumises à d'importantes contraintes mécaniques suite à des cycles répétés de charge/décharge ? Pour tenter de répondre à ces questions, nous développons une technique analytique originale capable de sonder en temps réel l'insertion et la libération électrochimique de l'hydrogène dans des NPs solides. L'hydrogène étant l'élément chimique le plus léger, nous nous appuyons sur une technique d'imagerie optique particulièrement sensible (iSCAT) couplée à une actuation électrochimique pour imaginer et quantifier le stockage de l'hydrogène à l'échelle d'une NP unique.

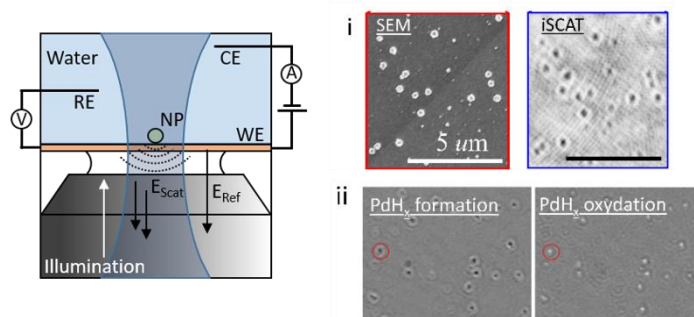


Figure 1. Représentation schématique de la stratégie d'imagerie optique. (i) présente deux images corrélées (microscopie optique et électronique) de NPs de Pd et (ii) illustre les changements de contraste observés lors de la formation et de l'oxydation de l'hydrure métallique.

La méthodologie est illustrée sur la Figure 1 à l'aide d'un système modèle constitué de NPs de Pd électrodéposées sur une électrode transparente. Pendant le processus d'insertion de l'hydrogène, l'indice de réfraction des NPs est modifié et induit des changements de contraste optique. Ces changements locaux d'intensité sont enregistrés et utilisés comme descripteurs pour accéder instantanément à la variation de la stœchiométrie des NPs et à la cinétique de charge/décharge. Cette méthodologie analytique pourrait permettre à terme de découvrir de nouveaux matériaux pour le stockage de l'hydrogène sous forme solide.²

References

- (1) Boateng, E.; Chen, A. *Materials Today Advances* **2020**, *6*, 100022.
- (2) Lemineur, J.-F.; Wang, H.; Wang, W.; Kanoufi, K. *Annual Review of Analytical Chemistry* **2022**, *15*, 57-82.

Metal oxide decorated CarboHIPE as electrode of supercapacitor

Jouanne C.¹, Pham-Truong, T.N.¹, Vancaeyzeele, C.¹, Baker, P.², 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

² *University of the Western Cape, SensorLab, Chemistry Department, Bellville, 7535, Cape Town, South Africa*

cecile.jouanne@cyu.fr

PolyHIPEs are highly porous polymers synthesized from High Internal Phase Emulsion (HIPE) that can be used in various applications: biomedical, tissue engineering, sensing or energy storage.^{1,2} Indeed, they are porous materials possessing interesting surface area (200 - 900 m².g⁻¹), a low density and a hierarchical and open-porosity but they are also limited by their conductivity and relatively low specific capacitance for potential use in electrochemical storage systems.^{4,5,6} To overcome these drawbacks, pristine PolyHIPE could serve as precursors and template for generating conductive carbon foams⁷, so-called CarboHIPEs, which are good materials to promote hierarchical porous structuration of electrode material with high electrical conductivity. Consequently, the resulting pyrolyzed materials provide highly accessible ion channels to electrolyte for EDLC-type supercapacitors.³

In this context, our objective was first to control and optimize the synthesis of the CarboHIPE for achieving optimal electrical conductivity and specific surface area. We have therefore optimized the synthesis a styrene (St)/divinylbenzene (DVB)-based PolyHIPE that we later functionalized by sulfonation in concentrated sulfuric acid. This specific step allows the formation of a hyper-crosslinked sulfonated PolyHIPE that further serve as raw material for preparing the graphitized carbon foam by pyrolysis at 800 °C. Such a procedure produces a free-standing electrode with designable geometry and enhances the specific surface area of the resulting CarboHIPE up to 370 m².g⁻¹ and, therefore the specific capacitance up to 80 F.g⁻¹ measured by cyclic voltammetry at 5 mV.s⁻¹ in aqueous medium. In a second step, we successfully functionalized and improved their storage performance by means of electrodeposition by chronopotentiometry of manganese dioxide (MnO₂). The deposited layer of conductive metal oxides decorates the surface of the CarboHIPE and, interestingly, it increases its specific capacitance by 40% thanks to the additional contribution of pseudocapacitance from electroactivity of MnO₂.

References

- [1] N. Cameron, *Polymer*, 2005, 1439-1449, 46, 5
- [2] M. Silverstein, *Polymer*, 2014, 304-320, 55, 1
- [3] M. Silverstein, *Progress in Polymer Science*, 2014, 199-234, 39, 1
- [4] R. Woodward, F. Markoulidis, F. De Luca et al., *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 1840-1849, 6, 4
- [5] W. Hu, F. Xie et al., *Langmuir*, 2017, 13364-13375, 33, 46
- [6] A. Deshmukh, A. Nalawade, I. Karbhal et al., *Carbon*, 2018, 287-295, 128
- [7] C. Jouanne et al., *ChemElectroChem*, 2024, e202300689

Nanocomposites structurés à base de PEDOT et nanotubes de carbone pour des applications dans le domaine du stockage électrochimique.

Juan Su^a, Catherine Debiemme-Chouvy^a, Laure Fillaud^a, Alain Pailleret^a, Hubert Perrot^a

^a*Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques, LISE,
UMR 8235, 75005 Paris, France*

Email : hubert.perrot@sorbonne-universite.fr

Les supercondensateurs sont des dispositifs de stockage d'énergie dont l'amélioration des performances fait l'objet de nombreuses recherches. En fonction des différents mécanismes de stockage de la charge, on peut distinguer les condensateurs à double couche électrique (EDLC) et les pseudocondensateurs. Dans les condensateurs à double couche électrique, les nanotubes de carbone multiparois (MWCNT) peuvent être utilisés comme matériau actif et le poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène) (PVDF-HFP) comme liant. Afin d'améliorer leurs performances, les matériaux d'électrode sans liant font l'objet d'une grande attention, celui-ci étant inerte d'un point de vue électrochimique. Dans ce travail, le poly(3,4-éthylène-dioxythiophène) (PEDOT), un polymère conducteur électronique, est utilisé pour remplacer le liant "commercial" et apporter une contribution pseudo-capacitive bénéfique. Il s'agit donc d'une stratégie prometteuse pour fabriquer des films composites et structurés à base de MWCNT afin d'obtenir des supercondensateurs plus performants. Ces films ont été examinés selon différentes approches, certaines très classiques comme la voltammétrie cyclique et d'autres, moins conventionnelles, à base de microbalance à quartz électrochimique comme la QCM-D ou l'*ac*-EQCM. Cette dernière approche permet d'aller en profondeur dans la compréhension des mécanismes d'échanges des ions et du solvant à l'interface électrode modifiée/électrolyte lors des différents processus électrochimiques associés au stockage de charges. Les potentialités de ces approches ont déjà été démontrées lors de l'étude d'autres films électroactifs ayant des applications dans le domaine du stockage de l'énergie^{1,2}.

References

- (1) Escobar-Teran, F.; Perrot, H.; Sel, O. "Ion Dynamics at the Carbon Electrode/Electrolyte Interface: Influence of Carbon Nanotubes Types", *Materials*, **2022**, *15*, 1867.
- (2) Bendadesse, E.; Morozov, A. V.; Abakumov, A. M.; Perrot, H.; Tarascon, J.M.; Sel, O. "Deciphering the double layer structure and dynamics on a model Li_xMoO_3 interface by advanced electrogravimetric analysis", *ACS Nano*, **2022**, *16-9*, 14907.

New Organic Mixed Ionic and Electronic Polymer Binder Materials for Lithium-Ion Battery Electrodes

Mélanie Guyot,^a Charlotte Burmeister,^a Lucas Assumma,^a Céline Naddour,^a Yann Kervella,^a Manuel Maréchal,^a and Saïd Sadki.^a

^a Univ. Grenoble Alpes, CNRS, CEA, INP, IRIG-SyMMES, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble, France
melanie.guyot2@cea.fr

Lithium-ion batteries (LIBs) have become indispensable energy-storage devices for various applications, ranging from portable electronics to electric vehicles and renewable energy systems. The performance and reliability of LIBs depend on several key components, including the electrodes, separators, binders and electrolytes. Among these, the choice of binder materials for the electrodes plays a key role in determining the overall performance and durability of LIBs. To overcome this limitation and progress towards the development of solid-state batteries, conductive oligo/polymers are recently proposed.^[1,2] In this work, new Organic Mixed Ionic/Electronic Conductors (OMIECs) has been studied as new LIBs functional binder solid polymer electrolyte (BSPE). The suitability of two prototypal OMIECs was thoroughly studied: poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-b-poly(ethylene glycol) (P2) and poly(3,4-ethylenedioxythiophene), bis-poly(ethyleneglycol), lauryl terminated (P3), shown respectively in the Figure 1.a and 1.b. P2 and P3 were found to be thermally stable up to 150°C and 220°C, respectively by TGA analysis. The oxidation (p-doping) of these OMIECS is electrochemically reversible and stable from extended cycling when using LiPF₆ and LiTFSi as a supporting electrolyte. A second generation of OMIECs, specifically the 2,7-bisthiophenecarbazole featuring an electroactive TEMPO radical (pBTC-TEMPO) which is represented in the Figure 1.c has been successfully polymerized. This redox and electroactive polymer demonstrates stable galvanic cycling behaviour and maintains high electrochemical performance at high C rates, despite its moderate specific capacity. Additionally, the carbon content can be significantly reduced and the polymer pBTC-TEMPO shows a capacity loss of only 20 % between 10 C and C and 40 % between 20 C and C, which is a noteworthy experimental result.^[3]

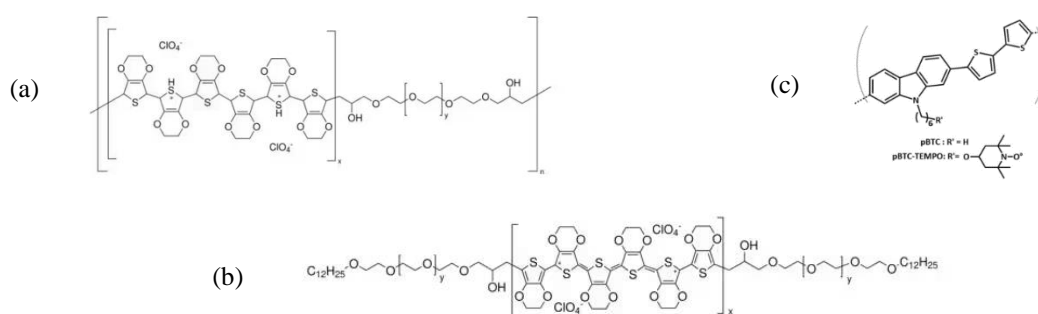


Figure 1: Chemical structures of OMIECs (a) P2, (b) P3 and (c) pBTC-TEMPO

This work was supported by the European Projects SOLiD (HORIZON-CL5-2021-D2-01-05)

References

- (1) Das, P. and Thompson, BC. *Polym J.*, **2023**, 55, 4, 317-341
- (2) Nguyen, V.A. and Kuss, C. *J.Electrochem.Soc.*, **2020**, 167, 065501
- (3) Assumma, L.; Kervella, Y.; Mouesca, J.-M.; Mendez, M.; Maurel, V.; Dubois, L.; Gutel, T. and Sadki, S. *ChemSusChem.*, **2020**, 13, 2419-2427.

Production, storage and conversion of hydrogen into electricity: remaining challenges involving materials... and electrochemistry: example of $\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ protonic conductor.

Annie Le Gal La Salle, Pablo Castellani, and Olivier Joubert

Nantes Université, CNRS, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, IMN, F-44000
Nantes, France
annie.legal@cnrs-immn.fr

Using renewable energies is mandatory to solve the question of global warming and recent acceleration of global CO_2 emissions. Nevertheless, renewable energy is inherently intermittent, costly, and location-dependent, and hydrogen may be used as a decarbonized carrier. Indeed, Hydrogen can be produced by water electrolysis when renewable electricity is available, stored, and converted later into electricity via fuel cells. Development of the hydrogen sector has begun, and numerous applications exist today around the world. Nevertheless, some important challenges remain in the fields of production of hydrogen by electrolysis, its storage, and the conversion of hydrogen into electricity. They will be discussed in the introduction of the presentation. The development of protonic conducting cells, which is one of these challenges, requires the preparation of high-performance electrolytes. Among state-of-art materials $\text{BaZr}_x\text{Ce}_{0.9-x}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ is largely used, but its densification requires energy-consuming high temperatures treatments. This study focuses on using different sintering strategies, i.e. conventional heating (noted Conv), sintering aids (noted AF), and cold sintering process (noted CSP) to decrease the sintering temperature. Using electrochemical impedance spectroscopy, the electrical conductivity of bulk, grain boundary and total conductivity of the zirconate $\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ electrolytes obtained with the different sintering methods are compared. By allowing the determination of geometrical factors, microscopy studies allow the determination of the specific grain boundary conductivity of each sample, and its correlation with its chemical composition, as shown in Figure 1. Finally, the sintering temperature of the electrolyte can be decreased by a few hundred degrees.

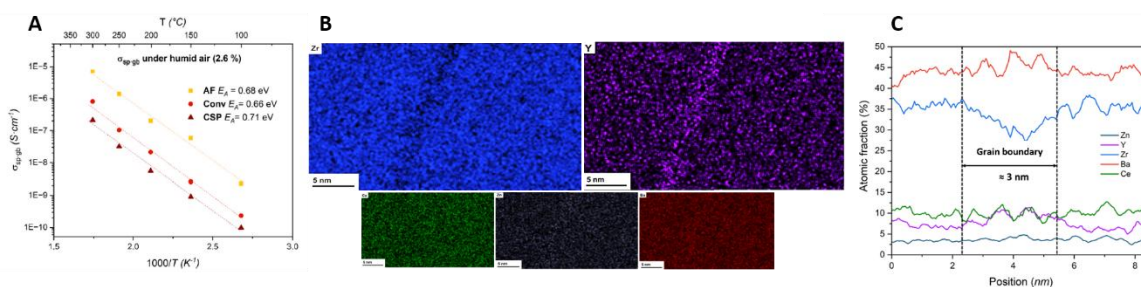


Figure 1: (A) Specific grain boundary conductivities of $\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ samples densified by the three different methods. (B) Spatial distribution of the chemical composition of bulk and grain boundary obtained by AF method.

Reference

(1) Castellani, P.; Quarez, E.; Nicollet, C.; Joubert, O.; Pers, P.; Taillades, G., Le Gal La Salle, A. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2024**, *54*, 1343-1356.

Real-time monitoring of transition metal dissolution and cross-contamination in operating Lithium-ion batteries

Antonin Gajan,^{a,c} Kethsovann Var,^a Jean-François Lemineur,^b Olivier Guiader,^c Benoit Mortemard de Boisse^c, Bernard Simon,^c Julien Demeaux,^c and Ivan T. Lucas.^{a,d}

^a Sorbonne Université, CNRS, LISE, F-75000 Paris, France

^b Paris Cité Université, CNRS, Itodys, 75013 Paris, France

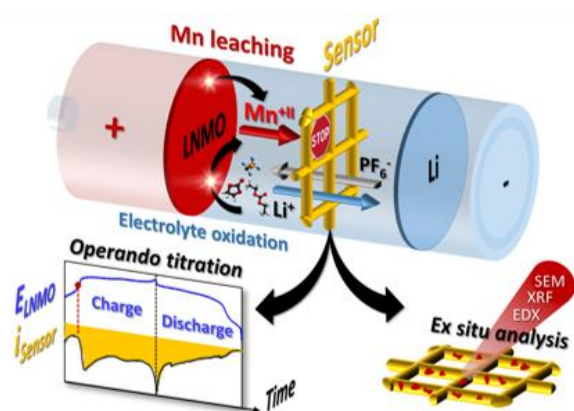
^c Saft, Corporate Research, F-33074, Bordeaux, France

^d Nantes Université, CNRS, IMN, F-44000 Nantes, France

Email: ivan.lucas@cnrs-imn.fr

Chemical cross-talk in functioning batteries, which describes the shuttling of electrolyte soluble reactive species through the separator and the disruption of the electrode operation, is a major concern which impacts the development of new electrode generation for lithium or sodium ion/metal batteries and therefore needs to be addressed urgently. The accurate depiction of the origin, the dynamics and deleterious effects of cross-talk process upon cycling of the battery, precondition to possible remediation, requires new operando diagnostic solutions. The development of such diagnostic techniques that operate under conditions as close as possible to those of functional battery cells and that offer a trade-off between cumbersome/ costly implementation and powerful analytical resolution is the subject of intense research efforts. (operando RRDE¹, SECM², fluorescence microscopy³, XAS^{4,5}, OEMS⁶, NMR/EPR⁷).

In this work, a powerful and rather simple cross-talk sensing technique based on the electrochemical trapping of redox shuttles is introduced and applied to the high-voltage LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ (LNMO) cathode material. Leaching and transport of transition metal species from the LNMO composite electrode and of electrolyte oxidation products could be evidenced, quantified and tracked upon cycling of the LNMO//Li system, unraveling the critical impact of the electrolyte composition and its resistance to oxidation.



References

- (1) Wang, L.-F.; Ou, C.-C.; Striebel, K. A.; Chen, J.-S. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150 (7), A905.
- (2) Snook, G. A.; Huynh, T. D.; Hollenkamp, A. F.; Best, A. S. *J. Electroanal. Chem.* **2012**, 687, 30-34.
- (3) Norberg, N. S.; Lux, S. F.; Kostecki, R. *Electrochem. Commun.* **2013**, 34, 29-32.
- (4) Wandt J., Freiberg A., Thomas R., Gorlin Y., Siebel A., Jung R., Gasteiger H. A., and Tromp M., *J. Mater. Chem.* **2016**, A 4(47), 18300
- (5) Jung R., Linsenmann F., Thomas R., Wandt J., Solchenbach S., Maglia F., Stinner C., Tromp M., and Gasteiger H. A., *J. Electrochem. Soc.* **2019**, 166(2), A378.
- (6) Solchenbach, S.; Hong, G.; Freiberg, A. T. S.; Jung, R.; Gasteiger, H. A. *J. Electrochem. Soc.* **2018**, 165 (14), A3304-A3312.
- (7) Hestenes, J. C.; Sadowski, J. T.; May, R.; Marbella, L. E. *Mater. Au* **2022**, 3 (2), 88-101.

Solid-state Li metal battery with hybrid electrolyte: An overview of the Horizon Europe SEATBELT project

Benoît Denis Louis Campéon¹, Thomas Boulmier¹, Adeline Lafort², Sascha Nowak³, Ivan Trentin⁴, Nour Daher⁵, Rémi Vincent⁶, Alessandro Tengattini⁷, Claire Testori¹, Xavier Randrama⁸, Massimo De Pieri⁹, Jan Hilhorst¹⁰, Ainara Aguadero¹¹, Irune Villaluenga¹², Andere Basterretxea¹³, Pedro Lopez¹⁴, Sam Cooper¹⁵, Peter Siffalovic¹⁶, Erik Simon¹⁶, Didier Devaux¹

¹*Cnrs-Lepmi Lab. - Grenoble (France)*

²*Crm - Liège (Belgium)*

³*Meet – Münster (Germany)*

⁴*Zsw - Ulm (Germany)*

⁵*Blue Solutions - Quimper (France)*

⁶*Cea - Grenoble (France)*

⁷*Ill - Grenoble (France)*

⁸*Renault - Guyancourt (France)*

⁹*Lc Engineering - Torino (Italy)*

¹⁰*Eurosupport - Amersfoort (Netherlands)*

¹¹*Csic - Madrid (Spain)*

¹²*Upv/ehu (polymat) - Donostia-San Sebastián (Spain),*

¹³*Polykey - Donostia-San Sebastián (Spain)*

¹⁴*Cic Energigune - Vitoria-Gasteiz (Spain)*

¹⁵*Icl - London (United kingdom)*

¹⁶*CEMEA – Bratislava (Slovakia)*

Email / Courriel de l'auteur présentant: benoit.campeon@grenoble-inp.fr

In the next decade, lithium battery technology will undergo a major transformation. New iterations with silicon/carbon and Li metal anodes, alongside the shift to nonflammable solid electrolytes, are expected to dominate. All-solid-state batteries (ASSBs), particularly those with Li metal negative electrodes, promise significant performance enhancements for electromobility and stationary applications. The Horizon Europe SEATBELT project, funded by the EU, aims to facilitate the transition to cost-effective, robust ASSBs using sustainable materials by 2026. SEATBELT's initial objective is to develop ASSBs tailored for Electric Vehicles (EVs) and stationary industries. Emphasizing safety and sustainability, the project targets high energy densities (>380 Wh/kg) and long cyclability (>500 cycles) by 2026, aligning with the 2030 European objectives. The consortium comprises 16 beneficiary partners and one associated partner from nine European countries. Cell production employs a low-cost solvent-free extrusion process, integrating innovative materials such as thin Li metal, solid hybrid electrolytes, safe cathode materials, and thin Al current collectors. The design undergoes optimization through operando and atomistic modeling, supplemented by machine learning techniques. Safety assessments include in situ imaging to evaluate properties and mechanical deformation under real conditions, while an innovative recycling cycle addresses materials and cell-level reusability. This presentation highlights progress in negative electrode interlayer with solid electrolyte within the project, showcasing SEATBELT's commitment to advancing ASSBs technology.

Xérogels de carbones revêtus par CVD pour batteries Na-ion

Berke Karaman¹, Hélène Tonnoir², Da Huo², Bryan Carré¹, Alexandre F. Léonard³, Jimena Castro Gutiérrez⁴, Marie-Laure Piedboeuf¹, Alain Celzard^{4,5}, Vanessa Fierro⁴, Carine Davoisne², Raphaël Janot², Nathalie Job¹

¹ *University of Liège, Department of Chemical Engineering – NCE, 4000 Liège, Belgium*

² *Université de Picardie Jules Verne, LRCS, UMR7314 CNRS, Amiens, France*

³ *University of Liège, Department of Chemical Engineering - CARPOR, 4000 Liège, Belgium*

⁴ *Université de Lorraine, CNRS, Institut Jean Lamour - IJL, 88000 Épinal, France*

⁵ *Institut Universitaire de France - IUF, 75231 Paris, France*

Nathalie.Job@uliege.be

Les carbones durs sont étudiés depuis de nombreuses années comme matériau d'électrode négative de batterie Na-ion. Cependant, leur efficacité coulombique au premier cycle (Initial Coulombic Efficiency – ICE) est généralement faible à cause de la décomposition de l'électrolyte sur la surface, souvent très élevée, de ce type de matériau. L'ICE est en effet souvent directement liée à la surface spécifique dans la littérature⁽¹⁾. De plus, les carbones durs souffrent de cinétiques d'insertion lentes : les capacités élevées sont obtenues seulement à très faible vitesse de cyclage (*e.g.* 300 mAh/g à C/80 pour du glucose pyrolysé⁽²⁾).

Afin de pallier les limitations d'ICE, une voie consiste à masquer la surface microporeuse des carbones durs par dépôt d'une couche carbonée secondaire par procédé CVD (Chemical Vapor Deposition). Par ailleurs, les difficultés liées aux faibles cinétiques d'insertion-désinsertion pourraient être réduites par nanostructuration du carbone. Dans cette étude⁽³⁾, des xérogels de carbone (XC) de structure variable ont été synthétisés : ils sont composés de nodules microporeux dont la taille peut être ajustée entre quelques dizaines de nm et plusieurs μm . Ces matériaux ont ensuite été revêtus d'une couche de carbone par craquage d'éthylène. Les analyses physico-chimiques ont montré que la microporosité interne des matériaux était masquée, mais non totalement remplie, par la couche de carbone secondaire. La surface spécifique mesurée correspond dès lors à la surface externe des nodules.

Ces XC, revêtus ou non, ont été caractérisés en demi-pile comme matériau d'électrode négative pour batteries Na-ion. Les électrodes ont été préparées en utilisant un procédé en phase aqueuse. D'une part, il est clairement montré que la surface spécifique mesurée par adsorption d'azote n'est pas corrélée à l'ICE : il est très probable que l'électrolyte ne pénètre pas jusqu'au cœur des nodules de carbone, surtout lorsque ceux-ci sont de grande taille (~ 1 à $2 \mu\text{m}$). D'autre part, la couche de carbone secondaire permet d'augmenter significativement l'ICE, tout en obtenant une capacité réversible élevée : une capacité de 298 mAh/g à C/20, avec une ICE de 85%, a été obtenue pour des nodules de $2 \mu\text{m}$ revêtus, ce qui peut être attribué à leur très faible surface ($2 \text{ m}^2/\text{g}$). Pour tous les matériaux revêtus, un allongement significatif du plateau à bas potentiel ($< 0.1 \text{ V vs. Na}^+/\text{Na}$) est observé. Enfin, les cinétiques d'insertion-désinsertion sont considérablement améliorées pour des nodules de petite taille (50 nm), qui atteignent $\sim 80 \text{ mAh/g}$ à 5C, bien que leur ICE soit nettement moindre ($\sim 40\%$) du fait de leur surface externe relativement élevée ($\sim 118 \text{ m}^2/\text{g}$).

Références

- (1) Bommier, C. *et al. Carbon* **2014**, 76, 165.
- (2) Stevens, D.A., Dahn, J.R. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, 148, A803.
- (3) Karaman, B. *et al. Carbon*, submitted.