



HAL
open science

Composés à base d'éléments du groupe p comme matériaux d'électrode négative pour accumulateurs K-ion

Vincent Gabaudan

► **To cite this version:**

Vincent Gabaudan. Composés à base d'éléments du groupe p comme matériaux d'électrode négative pour accumulateurs K-ion. Matériaux. Université Montpellier, 2019. Français. NNT : 2019MONTTS143 . tel-03119029

HAL Id: tel-03119029

<https://theses.hal.science/tel-03119029>

Submitted on 22 Jan 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En chimie des matériaux

École doctorale sciences chimiques Balard

Unité de recherche UMR 5253

Composés à base d'éléments du groupe p comme matériaux d'électrode négative pour accumulateurs K-ion

Présentée par Vincent GABAUDAN
Le 15 Novembre 2019

Sous la direction de Laure MONCONDUIT
et Lorenzo STIEVANO

Devant le jury composé de

Claire HEROLD, Dr., Institut Jean Lamour, Université de Lorraine

Fermin CUEVAS, Dr., Institut de Chimie et des matériaux Paris Est

Philippe-Franck GIRARD, Dr., Direction Recherche et Développement, Total, Saclay

Romain BERTHELOT, Dr., Institut Charles Gerhardt, Université de Montpellier

Lorenzo STIEVANO, Pr., Institut Charles Gerhardt, Université de Montpellier

Laure MONCONDUIT, Dr., Institut Charles Gerhardt, Université de Montpellier

Rapporteur / Présidente

Rapporteur

Examineur

Encadrant

Co-directeur de thèse

Directrice de thèse



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER

Remerciements

J'ai depuis longtemps eu hâte d'être à ce moment, tant j'avais envie de remercier les nombreuses personnes qui m'ont accompagné durant ces trois années de thèse. A défaut de donner un remerciement général à tous ces gens que j'ai côtoyés, je préfère laisser ici une anecdote, une phrase ou un souvenir que j'ai partagé avec eux.

Je voudrais tout d'abord remercier Claire Hérold et Fermin Cuevas pour avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèse, et pour avoir contribué à la finalisation de ce travail sur un sujet nouveau, pas forcément évident de se plonger dedans. Je tiens également à remercier Philippe-Franck Girard d'avoir participé à ce jury de thèse avec un regard extérieur d'industriel et des questions très pertinentes sur un sujet encore naissant. Merci également pour votre soutien et vos recommandations par la suite.

Il vient maintenant le temps de remercier la *team* batterie comme on l'appelle dans l'équipe AIME. Je vais commencer par les ingénieurs de l'équipe Julien et Bernard toujours disponibles pour nous aider dans nos expériences au laboratoire, pour résoudre nos problèmes informatiques, ou encore pour bricoler un montage « maison ». Vous êtes essentiels au bon fonctionnement de l'équipe et la bonne humeur générale. Avec toi Bernard je garde un excellent souvenir de nos *runs* PDF à l'ESRF, et leurs lots de difficultés, entre les soucis de cellule, de fenêtre de Béryllium, de stabilité du détecteur etc. Tu m'as de suite impressionné par ton professionnalisme et ton sérieux à toute épreuve. Merci pour ton aide à la compréhension du *staging* de potassium dans le graphite, on n'a pas encore tout élucidé mais on a quand même réussi à comprendre pas mal de choses. Merci également pour tous les cafés du matin préparés par tes soins au lever du jour afin que toute l'équipe puisse en profiter. Julien c'est le travail avec sérieux et bonne humeur. Tu es un peu le papa ours de l'équipe, proche de tout le monde, tu sais être juste quand il le faut. Toujours plein d'investissement pour lancer de nouvelles manip comme les soudures à l'arc en boîte à gants, les réacteurs pour les polymères et j'en passe. Même si tu as le défaut d'être parisien, j'ai beaucoup apprécié discuter football avec toi, les débriefs du lundi à la fluo, ou encore au CAS après les matchs de champions league. Quand tu veux pour un futsal sur Montpellier, avec ou contre toi, car tu ne me fais plus peur maintenant !

Moulay ou plutôt devrais-je dire Prince Moulay ou Michel Sougrati, le chef du Mössbauer. Tu m'as impressionné par ta gestion de la plateforme, les échantillons, les données, les fits. Je ne sais pas comment tu arrives à suivre tout ça en parallèle de tes autres activités. J'ai beaucoup apprécié ta joie de vivre, ta sympathie et ta disponibilité pour discuter science, fits ou autre. J'espère que tu te plairas dans ta nouvelle maison. Nico, l'enseignant et le chercheur 2.0, passionné par la culture japonaise et la chimie du fluor. On n'a pas beaucoup travaillé ensemble, mais j'ai pu apprécier ton investissement pour l'équipe et ton goût prononcé pour les blagues. Je voudrais également remercier Pierre-Emmanuel pour ton aide à la compréhension de la potassiation de l'étain. Ce n'était pas facile par manque de références mais on a su mener les choses correctement pour aboutir à cette étude couplant expériences et calculs.

Je voudrais saluer aussi Laurent, le made in Montpellier, toujours à fond pour sortir des enseignements ludiques et collaboratifs pour ces étudiants de l'IUT de Nîmes. Je pense que j'aurai adoré avoir des cours comme les tiens, continue de développer ces idées c'est super. Françoise, la colloc de la chef, toujours à fond dans l'enseignement, Domi, la travailleuse acharnée, reine des monocristaux même si il faut y passer l'après-midi et Léa pour les nombreuses mesures Raman matinales.

Bien sûr, un immense merci à mon trio d'encadrants, je crois qu'on ne peut pas rêver meilleure équipe !! Romain, tu as su parfaitement m'épauler tout au long de la thèse, très présent au début pour me former au laboratoire, j'ai pu rapidement avancer dans mes recherches grâce à nos nombreuses discussions du matin et tes conseils avisés. Tu as su être disponible lorsqu'il a fallu que je me lance dans la rédaction des papiers et je crois que si je finis ma thèse avec tous ces articles, c'est en grande partie grâce à toi, à ta motivation, et à ta réactivité. Puis après tu m'as fait entièrement confiance et tu as su me laisser libre dans mes recherches sur de nombreux projets, tout en restant disponible pour discuter des résultats lorsque j'avais besoin d'un avis. Continue de rester le chercheur passionné que tu es, de poser des questions aux réunions de groupes et de jouer aux Lego avec les oxydes lamellaires. Je te souhaite bonne chance pour la suite de ta carrière, avec beaucoup de magnésium, de calcium et de potassium je l'espère. J'ai beaucoup appris avec toi, un grand MERCI. PS, ne m'oublie pas pour ta soutenance d'HDR !! Lorenzo alias PUCGFDP, je connaissais le professeur, j'ai appris à découvrir le chercheur. Passionné par la recherche, les manip grands instruments bien évidemment et le traitement de données. J'ai énormément appris à tes côtés sur tous ces points mais également sur la rédaction et la soumission des articles. Je me souviens des premiers fits Mössbauer avec DOS, où je me suis dit mais qu'est ce que c'est que ce truc qui ne fonctionne qu'avec des raccourcis, et puis

j'ai appris à m'y faire et aujourd'hui je crois que j'ai compris en partie toute sa puissance. Et puis que dire de tous ces séjours aux synchrotrons, Paris, Barcelone, Grenoble, EXAFS, PDF, STXM, quelle chance d'avoir pu toucher à tout ça grâce à toi. D'ailleurs à ce propos, il faudrait faire quelque chose de ce second projet de thèse ! J'ai découvert que tu étais un chef cuisinier hors pair avec tes succulents plats italiens (Parmigiana, tiramisu <3), d'ailleurs c'est quand tu veux pour la prochaine promotion !! Je me souviendrai aussi des soirées à la plage à base de beach soccer, beach volley, bière et bella ciao. J'espère à l'avenir que tu pourras faire moins d'enseignement et plus de recherche car j'ai bien compris que c'était ton moteur. Qui sait peut être avec un EXAFS de paillasse, se serait vraiment super !! Et Laure, la chef, quelle idée tu as eu de me recruter ! Merci pour la confiance que tu as su m'accorder très rapidement, sur le sujet initial, puis sur le sujet final. La réussite de cette thèse je la dois aussi en grande partie à toi. Je me souviens de ce matin autour d'un café comme à nos habitudes où tu m'as dit : « Ca te dirait d'essayer les batteries K-ion ? » deux ans et demi plus tard, une thèse terminée, 5 articles publiés, une ANR, et deux autres thèses en cours, je crois qu'on peut dire que tu as eu du nez !! Dans ton emploi du temps surchargé, tu arrives toujours à trouver un moment pour tes étudiants. Sous ta direction j'ai trouvé une équipe formidable et aujourd'hui, je ne vois pas la recherche autrement que dans ces conditions. J'espère ne pas être trop frustré dans l'avenir, car je sais ce que je perds et je ne suis pas certain de pouvoir trouver aussi bien ailleurs. Et puis il faudra aussi qu'il y est des girolles pas loin, ça complexifie encore plus les choses !

Après les permanents il y a les étudiants : Gaël Coquinou, le trublion du laboratoire et mon collègue d'aventure, de conneries, de galères. Si j'en suis là aujourd'hui c'est aussi un peu grâce à toi qui sans me connaître avait décidé de miser une pièce sur moi. Je me souviendrai toujours l'époque du bureau du fond, où Louis prenait son bus comme tous les matins à fond aux platines pendant qu'on faisait des concours de tir au basket, « Si je le mets, je rentre chez moi » !! Trop sérieux, on ne l'a jamais fait. Puis le déménagement, une courte période de dépression avant l'arrivée de nombreux nouveaux camarades. Un grand regret, l'échec de nos nombreux projets collaboratifs, en même temps tu n'y as jamais mis du tiens... Fluoration de l'étain, électrolyte polymères pour le potassium, MSnSb vs. Na et K il n'y a rien eu à faire. On ne pourra pas dire qu'on n'a pas essayé. On a formé un vrai binôme et on a beaucoup appris l'un de l'autre tout au long de ces trois ans, de Montpellier à Nantes en passant par St Dié des Vosges et Le Touquet. Nos chemins se séparent aujourd'hui, je te souhaite plein de réussite et de bonheur pour le futur, éclates toi bien au Canada mon ami.

Puis il y a Aude, toujours à courir à droite à gauche entre ses 3 labos, les réunions SCF tes collaborations etc. Pas facile de publier sur le silicium tellement on a l'impression que tout a été fait mais tu n'as rien lâché jusqu'au bout, et ce sans même t'évanouir le jour J ! Je te souhaite le meilleur pour la suite au Canada, éclates toi bien. Parmi les camarades d'aventure il y a aussi Jeethu la petite indienne discrète et Youn l'aventurier breton en voyage entre Pau, Montpellier et Clermont Ferrand. Je ne vous ai pas beaucoup côtoyé mais vous avez fait un super boulot Mademoiselle et Monsieur les docteurs. Bonne continuation pour la suite de vos carrières.

Justine, ma petite stagiaire devenue grande. Ce fut un plaisir d'encadrer et de former une personne comme toi, tu as su être toujours attentive et à l'écoute de mes conseils/remarques tout au long de ton stage et ce sans rechigner même quand je te demandais de déconvoluer des DRX *operando* ou encore de calculer des ratios entre capacitance et diffusion. On a fait du bon boulot tous les deux, un premier papier de publié avant que le tiens n'arrive, et je mettrai un point d'honneur à ce qu'on finisse ce travail. Aujourd'hui tu n'es plus la stagiaire timide que tu étais au début mais une véritable amie pour preuve les nombreux points communs que nous avons tous les deux. Bonne chance pour la suite, mais je ne me fais pas de soucis pour toi, même avec un sujet difficile comme le tiens, fais toi un peu plus confiance et tu verras tout devient beaucoup plus agréable. Avec Justine il y a Bastien, l'ingénieur Normand passionné d'aéronautique. Tu t'es très rapidement intégré à l'équipe en cernant le caractère et les personnalités de chacun. Malgré quelques petits coups de mou au cours de ta première année tu as très vite grandi, j'espère que tes coatings d'électrolyte solide et tes core-shells vont fonctionner pour que tu puisses pleinement t'éclater sur la suite. Keep in touch sur fortnite de toute façon et en dehors aussi pour des soirées jeux de société, bières en ville ou simple repas à la maison. Et puis promis, on la fera cette fondu savoyarde ! Toi et Justine vous avez été d'un grand soutien dans une période très compliquée pour moi et je vous en suis énormément reconnaissant. Peu importe ma future destination, l'histoire continue, et ma porte vous sera toujours grande ouverte, sur Grenoble, Marseille, Bordeaux ou Viols le fort. Aliou le jeune sénégalais, you'll never walk alone, j'ai été un peu dur avec toi lors de nos nombreux futsal, mais je déteste perdre et tu voulais toujours m'affronter malheureusement... Monsieur Fer 4, roi du pastillage et des synthèses de matériaux, j'espère que tu trouveras un post doc aussi bien que celui-là pour continuer à t'éclater dans la recherche. Antonio, l'italien par excellence, j'espère que je ne t'ai pas trop écœuré avec tous ces buts marqués. Ce fut un plaisir de t'enseigner quelques notions de français, même si ce n'est pas toujours facile la langue française

« je vais vers le verre vert ». J'espère que tu vas nous publier un p... d'article sur le Ca-S, au boulot !! J'attends l'invitation pour un match de Salerno ragazzo !! Laure Caracciolo, ce fut un grand plaisir de collaborer avec toi pendant un peu plus d'un an, à Montpellier ou à distance, toujours motivée pour tenter de nouvelles manips. Quelle galère de reproduire des mesures d'un laboratoire à l'autre... Mais bon je crois que maintenant tu es lancée, avec tous ces résultats sur l'électrolyte, le K métal, les CFs, le KVPF il y a de quoi écrire une belle histoire. Nos nombreux échanges furent très enrichissants et j'ai beaucoup appris aussi grâce à toi et tes manips entre l'XPS et la GC-MS. Je te souhaite plein de bonheur et de réussite professionnelle pour le futur, je pense que t'es bien partie sur les deux tableaux :) !

Je souhaite bon courage à tous les nouveaux arrivants Lucie, Clément, Phuong Nam, Khaled, mais aussi Yawen et Chérazade pour la suite. Le chemin est long, semé d'embûches, mais vous évoluez dans un environnement scientifique unique avec des personnes formidables donc profitez. J'en profite pour laisser un message à Phuong Nam qui continue sur mon sujet de thèse, tu as la curiosité d'un bon chercheur mais prends le temps de faire les choses calmement. Bonne continuation, n'hésites pas si tu as des questions tu sais que je suis disponible si besoin et continue de porter tout haut les couleurs du potassium !!

Je me souviens avec nostalgie des premiers mois de thèse et de l'apprentissage avec Dr Murgia et Dr Antitomaso. Vous formiez un beau binôme tous les deux et je crois qu'avec Gaël on a un peu marché dans vos traces. Toujours là pour la déconne, comme cette fois où la mise à jour de l'ordinateur en était à 300%. J'ai vite compris que la bonne humeur était essentielle au bon déroulement de la thèse. Je salue aussi tous les étudiants des teams supercap et pile à combustible, Charlotte, Mathieu, Alia, Fatima, Léa, Pietro et notre Francesco national, bon courage pour la fin Monsieur le triathlète !

Je souhaite également dire merci à toutes les personnes avec qui j'ai pu collaborer au cours de cette thèse, l'équipe de Patrik Johansson à Goteborg qui a eu la gentillesse de m'accueillir deux semaines pour les mesures Raman *operando*. Ce fut une formidable expérience, j'en garderai un excellent souvenir, merci à Athmane Boulaoued et Joachim Wallenstein pour leur aide et leur sympathie. L'équipe de l'ICMCB, Laurence, Dany et Emmanuel mais aussi celle de l'IPREM avec Hervé et Lénaïc pour les discussions scientifiques. Ce fut un réel plaisir d'échanger avec vous sur ces nouveaux matériaux, leurs caractérisations et la compréhension des mesures électrochimiques. J'attendais chaque réunion avec impatience car c'était toujours un moment agréable et très enrichissant scientifiquement pour moi. Bonne continuation autour de ces sujets avec l'ANR TROPIC. Parmi les collaborateurs il y a aussi

Fabrice, jamais bien loin de notre équipe, les croissants de chez Scholler vont me manquer... Merci pour l'intérêt que tu as porté à mes travaux et ton implication à ce sujet. J'espère que tes calculs pourront nous aider à mieux comprendre ces mécanismes complexes autour de l'intercalation/co-intercalation de potassium dans le graphite. Merci à Emmanuel Flahaut du CIRIMAT pour les travaux autour des nanotubes de carbone. Ce fut difficile mais je crois qu'on a vraiment montré l'importance de la nature de l'additif carboné au travers de leur spécificité vis-à-vis du potassium. Bien évidemment il serait intéressant d'aller plus loin encore, de caractériser la surface des électrodes, d'essayer de fonctionnaliser les nanotubes ou encore d'élargir à de nouveaux matériaux. Merci également à Filippo pour la synthèse et la préparation des fibres de carbone. Toujours disponible pour me fournir des matériaux et échanger des résultats.

Un grand merci aux copains présents tout au long de ces trois années, Deplagne des soirées grenobloise aux soirées montpelliéraines, qui l'aurait cru quand on s'est rencontré à l'IUT ? Je te prenais pour un fou quand tu me racontais tes premiers mois, et puis j'ai découvert ce que c'était un an plus tard et j'ai compris. Je ne compte plus le nombre de souvenirs qu'on a tous les deux, section bling bling, Kipics et j'en passe. Gaël le copain du deuxième étage avec son amiante crisotile ou amphibole, nos débriefs football toute la semaine au CAS, nos enquêtes qui n'ont pas duré bien longtemps, tu m'as manqué quand ton contrat c'est terminé...

Je remercie tous mes amis de ma campagne montpelliéraine Riri, Boby, Antho, Caro, Flo, Ninie, le fil, Dudu, Kéké, Amélie, et ceux de Toulouse à Paris en passant par Avignon, Guibbert, Jéjé, Natacha, Clément, Emy, Lucas. Une dédicace à mon Benet, toujours dispo sur Montpellier pour un apéro bling bling, un match de badminton ou une soirée no brain. Mes collègues des Gars lactiques, toujours un plaisir de taper la balle avec eux, même avec deux ligaments croisés en moins je suis toujours là.

Et pour finir ma famille, j'ai eu la tristesse de voir partir ma tatie Chantal et Marcel au cours de ces trois dernières années mais je sais que de là-haut vous m'avez accompagné jusqu'au bout. Je remercie mon frère et ma belle-sœur qui m'ont donné la joie de devenir tonton pendant cette thèse avec la naissance de mon titou Théo, mes oncles, tantes et cousin de Saint André et de Saint Bauzille et bien sur mes parents qui m'ont toujours encouragé et soutenu dans mes études. Vous êtes un exemple de famille et de réussite et je vais tâcher de marcher dans vos traces pour la suite de ma vie.

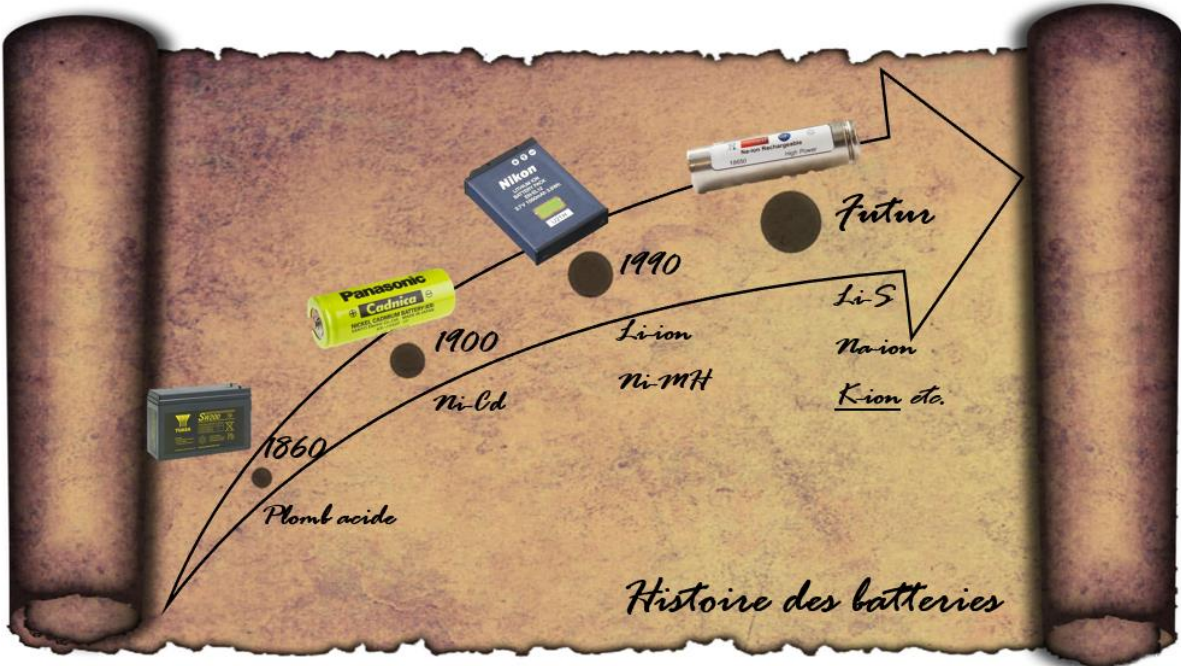
Table des matières

CHAPITRE I : Les batteries potassium-ion – Etat de l’art	1
1. Contexte général.....	2
1.1 Stockage électrochimique de l’énergie par les batteries	3
1.2 La batterie Li-ion, star du marché	5
1.3 Concepts fondamentaux	7
1.4 Les limites des batteries Li-ion	11
1.5 La batterie Sodium-ion, une alternative prometteuse.....	13
2. Les batteries Potassium-ion.....	14
2.1 Emergence des batteries potassium-ion	14
2.2 Electrolytes.....	18
3.2. Matériaux d’électrodes positives.....	21
3.3. Matériaux d’électrodes négatives.....	30
3. Autres technologies de batteries basées sur le potassium	44
Objectifs de la thèse	47
CHAPITRE II : Mécanisme d’intercalation du potassium dans le graphite	69
1. Mesures électrochimiques et influence de l’électrolyte et de la formulation sur les performances	70
1.1 Caractérisation du graphite.....	710
1.2 Influence de la formulation l’électrolyte.....	712
1.3 Influence de la formulation de l’électrode	74
2. Intercalation avec les électrolytes à base de carbonates.....	78
2.1 Suivi de l’évolution structurale par DRX <i>operando</i>	78
2.2 Etude du <i>staging</i> dans le graphite par spectroscopie Raman <i>operando</i>	88

3.	Co-intercalation avec les électrolytes à base d'éther	93
3.1	Performances électrochimiques et l'évolution structurale par DRX <i>operando</i>	94
3.2	Influence de la concentration en sel sur le mécanisme de stockage.....	98
4.	Conclusion	105
CHAPITRE III : Mécanisme d'alliage avec le potassium		115
1.	Mécanisme d'alliage à 3 électrons : cas de l'antimoine et du bismuth.....	118
2.	Mécanisme d'alliage à 1 électron : cas du plomb et de l'étain	132
CHAPITRE IV : Optimisation des performances des matériaux à base d'antimoine		165
1.	Influence de l'électrolyte et réactivité du K métal	168
2.	Optimisation de la formulation de l'antimoine	181
Conclusions et perspectives		195
Contributions scientifiques.....		201
Annexes.....		202

CHAPITRE I

Les batteries potassium-ion État de l’art



1. Contexte général

L’accord international sur le climat signé à Paris lors de la COP21 en décembre 2015 prévoit de limiter le réchauffement climatique à 2°C d’ici 2100. Ce chiffre semble un peu utopique sachant que le groupe d’experts intergouvernemental sur l’évolution du climat (GIEC) table sur une hausse de 1,5 °C entre 2030 et 2050 [1]. Les mesures écologiques qui seront entreprises dans un futur proche devront donc être d’autant plus restrictives vis-à-vis de la production de gaz à effet de serre. C’est ce que ne cesse de rappeler Greta Thunberg, une adolescente suédoise devenue récemment la militante pour le climat la plus célèbre de la planète suite à son discours lors de la conférence COP24 à Katowice. Parmi les objectifs envisagés, la réduction de la consommation d’énergies fossiles passe par la suppression des véhicules diesel d’ici 2040 et leur remplacement par des véhicules électriques. En parallèle, la production d’énergies renouvelables d’origine photovoltaïque ou éolienne par exemple devra être considérablement augmentée. Selon un rapport récent de la commission européenne, 29 % de l’électricité produite en Europe est issue de ressources renouvelables [2]. Pour aller plus loin et suivre les promesses ratifiées par les pays de l’Union Européenne lors de la COP21, l’Europe vise à augmenter ce chiffre jusqu’à 55 % d’ici à 2030 et 80 % en 2050. Le stockage de l’énergie est donc un enjeu central de la transition énergétique.

Parmi les différents systèmes de stockage de l’énergie, la batterie Li-ion est une des technologies les plus compétitives, puisqu’elle présente une densité d’énergie élevée, un très bon rendement et une longue durée de vie. Déjà leader sur le marché des applications portables, elle est programmée pour équiper les voitures électriques de demain. Elle possède aussi tous les prérequis pour le stockage stationnaire des énergies renouvelables et plusieurs unités de stockage à grande échelle existent déjà [3].

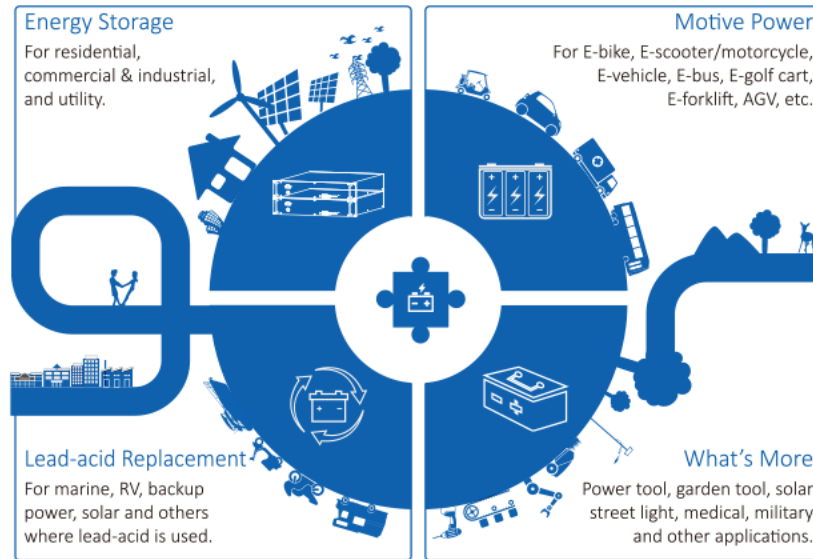


Figure 1 : Différentes utilisations des batteries Li-ion [4].

Les batteries Li-ion ont de nombreuses applications sur des marchés en constantes augmentations (Figure 1). Dans les années à venir, la technologie Li-ion pourrait se trouver dans l’incapacité de répondre à la demande colossale qui l’attend. L’intérêt pour d’autres systèmes basés sur des éléments abondants a donc progressivement commencé à émerger. Le sodium est rapidement apparu comme un élément intéressant pour remplacer le lithium puisqu’il possède des propriétés physiques et chimiques voisines à ce dernier. Il est très abondant dans la croûte terrestre ce qui permet de diminuer le coût global du système. L’engouement récent autour des batteries Na-ion a permis d’atteindre des densités d’énergie intéressantes et exploitables d’un point de vue commercial [5]. Plus récemment le potassium a aussi attiré l’attention des chercheurs pour des raisons similaires. La batterie K-ion est aujourd’hui à un stade primaire mais nul doute que l’intérêt porté par la communauté fera rapidement grandir cette technologie déjà prometteuse.

1.1 Stockage électrochimique de l’énergie par les batteries

La batterie ou plus précisément accumulateur électrochimique est un système permettant de fournir de l’énergie électrique à partir d’énergie stockée sous forme chimique. On distingue deux types de dispositifs en fonction de la réversibilité ou non des réactions : i) la batterie primaire ne peut être utilisée qu’une seule fois en une décharge unique et ii) la batterie secondaire qui est rechargeable par l’application d’un courant électrique dans la batterie permettant d’inverser la réaction électrochimique.

Il existe quatre grandes technologies de batteries commerciales que l’on peut classer en fonction des densités d’énergie massiques et volumiques (voir δ 1.3). Ces deux grandeurs ont guidé le développement des batteries depuis la découverte de la batterie plomb-acide jusqu’à l’avènement des batteries Li-ion. La figure 2 présente les densités d’énergie massiques et volumiques des différentes technologies de batteries.

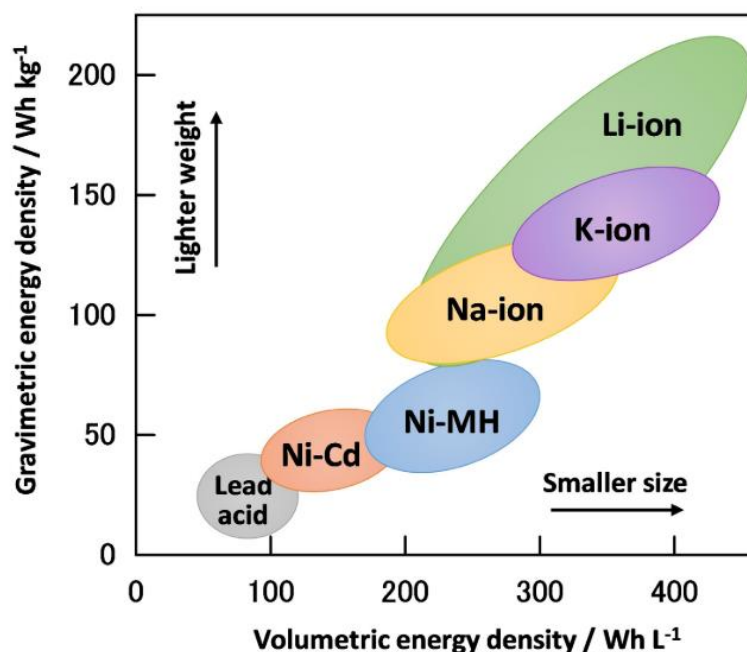


Figure 2: Densités d’énergie massiques et volumiques des principales technologies de batteries [6].

La batterie plomb-acide rechargeable a été inventée en 1859 par Gaston Planté. Elle présente la capacité massique et volumique la plus faible (~30 Wh/kg ou 80 Wh/L) des différentes technologies de batteries sur le marché. Elle est toutefois très largement utilisée notamment pour le démarrage des véhicules puisqu’elle peut fournir un courant de grande intensité. Le raccord en série de plusieurs batteries permet d’atteindre les tensions souhaitées, classiquement 12 V pour les voitures.

Les batteries Nickel-cadmium inventées par la suite en 1899 par Waldemar Jungner sont plus puissantes, plus robustes et plus légères que les batteries au plomb. La toxicité du cadmium a cependant conduit la communauté européenne à interdire leur commercialisation pour usage privé en 2006 [7]. Les batteries Ni-Cd sont toujours utilisées pour certaines applications professionnelles et leur recyclage est aujourd’hui très encadré.

Les batteries nickel métal hydrure ou Ni-MH commercialisées pour la première fois en 1990 offrent des densités d’énergies encore plus élevées que les batteries Ni-Cd. Elles ont été très

largement utilisées pour équiper les premiers appareils portables et remplacer les batteries Ni-Cd moins performantes. Mais seulement un an plus tard, la commercialisation de la première batterie Li-ion a complètement révolutionné le marché des batteries. En effet, avec des densités d’énergies plus de deux fois supérieures à celles des batteries Ni-MH, les batteries Li-ion ont rapidement dominé le marché atteignant aujourd’hui plus de 200 Wh/kg (Figure 2). L’évolution du marché des batteries rechargeables entre 1995 et 2016 est représentée en Figure 3.

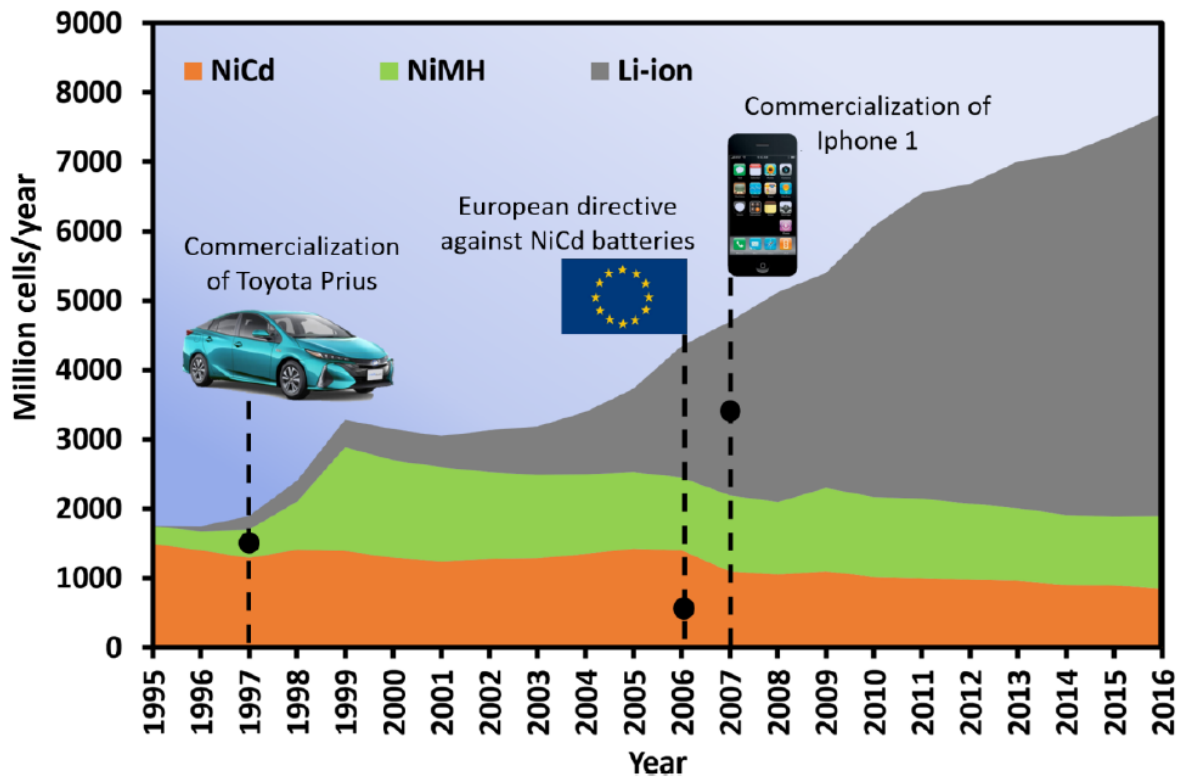


Figure 3: Evolution du marché des batteries rechargeables entre 1995 et 2016 [8].

1.2 La batterie Li-ion, star du marché

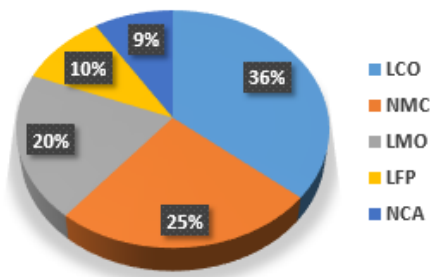
La batterie Li-ion commercialisée pour la première fois en 1991 par Sony tire ses remarquables performances des propriétés uniques du lithium. En effet, avec une masse molaire de 6,941 g/mol et rayon ionique de 0,76 Å, le lithium permet d’emmagasiner une grande quantité d’énergie dans un minimum de volume et de poids. Le faible rayon ionique induit aussi une diffusion rapide des ions Li^+ aux interfaces ce qui permet d’atteindre des puissances élevées. Du fait de son très faible potentiel de -3,04 V vis-à-vis de l’électrode standard à hydrogène (ESH), le lithium peu facilement céder 1 électron ce qui facilite grandement son échange lors des réactions d’oxydoréduction dans les batteries. Le lithium est très réactif vis-à-vis de l’eau,

cela implique l’utilisation d’électrolyte non aqueux : les électrolytes organiques principalement à base de carbonates ou d’éthers.

Au début des recherches sur les batteries fonctionnant à l’ion lithium, le concept de batterie Li-métal est proposé. Cette batterie fonctionne avec une électrode négative en lithium métal et une électrode positive composée d’un matériau d’intercalation comme le TiS_2 ou MoS_2 . Après sa commercialisation, les premiers incidents apparaissent, avec des batteries qui prennent feu voire explosent. Au cours de l’utilisation de la batterie, le lithium échangé de manière réversible ne se « dépose » pas uniformément à la surface de l’électrode négative. Il crée de cette façon des excroissances de lithium appelées dendrites qui continuent de s’accroître au cours des cycles de charge/décharge. Arrivé un certain temps, la dendrite perce le séparateur et entre en contact avec l’électrode positive. La batterie est court-circuitée et l’électrolyte liquide peut s’enflammer. Deux solutions sont alors envisagées pour remplacer les batteries Li-métal, la technologie Li-ion et/ou la technologie Li-polymère (Li-Po). Le concept d’électrolyte polymère a été proposé pour la première fois par M. Armand dans les années 80 [9]. L’utilisation d’un électrolyte polymère en lieu et place d’un électrolyte liquide permet de limiter la croissance des dendrites. L’absence de solvant organique inflammable améliore la sûreté de la batterie. La conductivité ionique est inférieure à celle d’un électrolyte liquide à 25°C ce qui nécessitait au départ une utilisation en température ($60\text{-}80^\circ\text{C}$). Aujourd’hui les batteries Li-Po ont été grandement améliorées au point d’être commercialisées pour équiper nos appareils électroniques portables en raison de leur faible poids et de leur sécurité.

Le concept de batterie Li-ion est née à la suite des recherches sur le graphite [10,11] et LiCoO_2 [12,13] entre 1980 et 1990. Après leur commercialisation, les recherches se sont principalement portées vers de nouveaux matériaux d’électrode positive afin d’en augmenter la capacité et le potentiel de travail pour atteindre des densités d’énergie toujours plus élevées. Avec la croissance du marché des accumulateurs, la notion de coût des matériaux et aussi devenue un prérequis important pour les constituants de la batterie, orientant également la recherche. Aujourd’hui, la technologie Li-ion repose sur plusieurs matériaux d’électrode positive (cathode) dont les plus connus LiCoO_2 (LCO), $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC), $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Al}_{1/3}\text{O}_2$ (NCA), LiMn_2O_4 (LMO) et LiFePO_4 (LFP). Du côté de l’électrode négative (anode), les remarquables performances du graphite font de lui le matériau le plus largement utilisé dans les batteries. La figure 4 présente la répartition des matériaux de cathode et d’anode sur le marché des batteries en 2014.

Matériaux de cathode



Matériaux d'anode

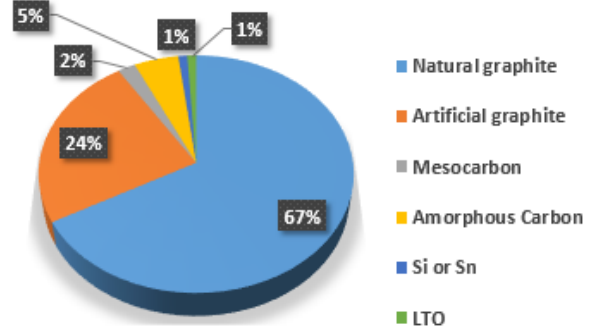


Figure 4: Répartition des matériaux de cathode et d'anode sur le marché des batteries Li-ion en 2014.

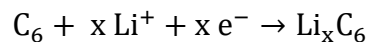
Adapté de [14]

1.3 Concepts fondamentaux

▪ Fonctionnement

La batterie Li-ion est constituée de 2 électrodes, une positive et une négative séparées par un film poreux imprégné d'électrolyte liquide. Cet électrolyte est composé d'un sel de lithium dissout dans un solvant organique. La description du fonctionnement d'une batterie Li-ion lors de sa charge et sa décharge est donnée ci-dessous avec le système LiCoO₂/Graphite couramment employé de nos jours.

Lors de la charge, les ions Li⁺ présents dans LiCoO₂ s'extraient de leurs sites cristallographiques, migrent à travers l'électrolyte et viennent s'intercaler entre les feuillets de graphite. Les électrons générés par l'oxydation de LiCoO₂ circulent dans le circuit extérieur de l'électrode positive (LiCoO₂) vers l'électrode négative (Graphite). Les réactions suivantes sont observées aux électrodes :



Lors de la décharge, les réactions inverses sont observées, les ions Li⁺ intercalés dans le graphite migrent à travers l'électrolyte pour venir s'intercaler dans Li_{1-x}CoO₂ tandis que les électrons circulent dans le circuit extérieur de l'électrode négative vers l'électrode positive. La figure 5 schématise le principe de fonctionnement décrit précédemment.

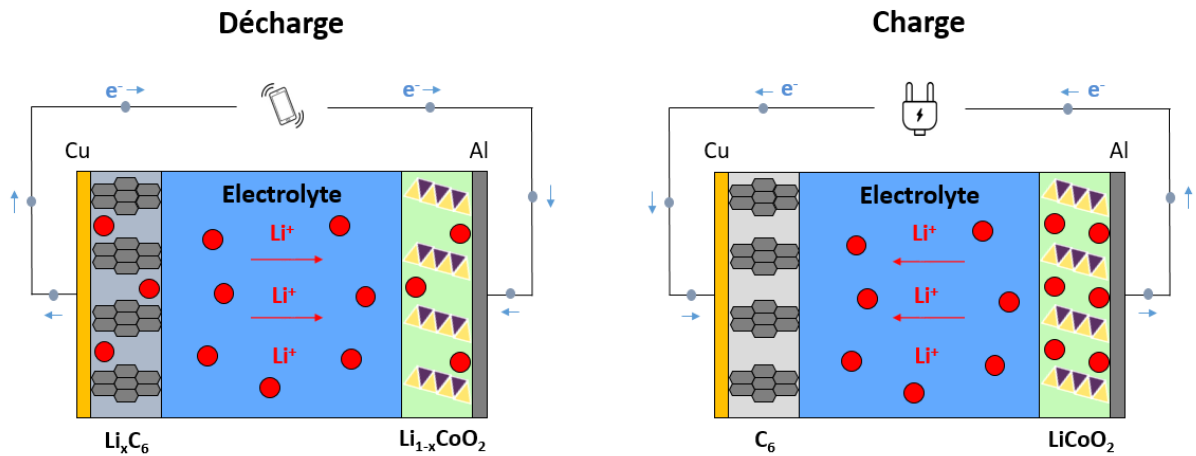


Figure 5: Fonctionnement d'une batterie Li-ion composée d'une électrode négative en graphite et d'une électrode positive de LiCoO₂.

Conventionnellement l’appellation cathode désigne les matériaux d’électrode positive et anode les matériaux d’électrode négative. Il est néanmoins nécessaire de rappeler que ceci est vrai seulement lors de la décharge. Le terme anode fait référence à l’électrode où a lieu l’oxydation (LiCoO₂ pour la charge et graphite pour la décharge) et le terme cathode à l’électrode où a lieu la réduction (LiCoO₂ pour la décharge et graphite pour la charge).

Les performances des batteries Li-ion ne dépendent pas exclusivement des matériaux qui composent les électrodes. L’électrolyte et les interfaces jouent aussi un rôle déterminant [15]. Les solvants utilisés dans les batteries sont stables dans un domaine de potentiel, qui est en général inférieure à celui de fonctionnement de la batterie. Autrement dit, le solvant se réduit aux potentiels proches de l’électrode négative et s’oxyde aux potentiels proches de l’électrode positive. Les produits de décompositions, solides organiques et inorganiques, se déposent à la surface des électrodes formant une couche appelée SEI (solid electrolyte interphase). Heureusement l’électrolyte ne se décompose pas en continu pendant le fonctionnement de la batterie. Lorsque la SEI formée est stable, elle passive la surface de l’électrode et empêche la dégradation continue de l’électrolyte à la surface de cette dernière. La SEI se forme donc principalement pendant le premier cycle de charge/décharge de la batterie quand la surface des électrodes est encore « fraîche ». La SEI idéale doit être conductrice ionique, isolante électrique, insoluble dans l’électrolyte et doit permettre de conserver les performances de la batterie [16]. Une SEI instable entraîne une dégradation continue de l’électrolyte à la surface de l’électrode. Le transfert des ions à l’interface électrode/électrolyte devient de plus en plus difficile du fait d’une SEI de plus en plus épaisse et résistive ce qui conduit à une diminution des performances.

La nature de la SEI dépend essentiellement de l’électrolyte (sel, solvant, concentration) et du matériau d’électrode (nature, morphologie, formulation).

- Grandeurs caractéristiques

Lorsque nous parlons de batteries, plusieurs grandeurs caractéristiques sont à prendre en compte [17]. Pour plus de clarté, seules les principales grandeurs seront développées dans le paragraphe suivant. D’autres caractéristiques et mesures électrochimiques sont présentées en Annexe 1.

Densité d’énergie

La densité d’énergie de la batterie (d) exprimée en Wh/kg ou Wh/L est définie comme le produit du potentiel (E) par la capacité (C) :

$$d = E \cdot C$$

Potentiel

Le potentiel de travail de la batterie est représenté par la différence de potentiel entre les 2 électrodes selon la formule suivante :

$$E = E_{cathode} - E_{anode}$$

De manière générale, le potentiel d’électrode, fonction du couple redox, peut être évalué à partir de l’équation de Nernst :

$$E = E^0 \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

Avec E potentiel de l’électrode, E^0 potentiel standard du couple redox, n nombre d’électrons échangés, R constante des gaz parfaits (8.314 J/mol/K), F constante de Faraday (~96500 C/mol), T température en Kelvin et a_{Ox} , a_{Red} activités des espèces redox.

Capacité

La capacité représente la quantité de charges stockées dans la batterie. Elle est définie par l’intégrale de l’intensité du courant en fonction du temps :

$$C = \int_0^t I(t) dt = nzF$$

z étant la valence de l’ion échangé et n le nombre d’ions échangés (mol).

La capacité totale de la batterie exprimée en masse (mAh/g) ou en volume (mAh/L) est obtenue à partir de la formule suivante :

$$C = \frac{C_{cathode} \cdot C_{anode}}{C_{cathode} + C_{anode}}$$

La capacité massique théorique d’une électrode peut être calculée comme suivant :

$$C_x = \frac{1000 \cdot F \cdot n}{M \cdot 3600}$$

Avec M la masse molaire du matériau d’électrode.

Afin de maximiser la densité d’énergie, les capacités des électrodes devront être les plus élevées possibles, le potentiel $E_{cathode}$ devra être grand au contraire de E_{anode} qui devra être faible. Il est important de noter que ces calculs ne prennent en compte que la masse et/ou le volume de matériau électrochimiquement actif dans la batterie. De cette façon il est assez facile de comparer les capacités théoriques des matériaux entre eux. D’un point de vue expérimental il en est tout autre puisque de nombreux paramètres tels que la densité de courant, la formulation de l’électrode et de l’électrolyte, ont un impact sur la capacité mesurée. D’un point de vue industriel, l’évaluation de la densité d’énergie de la cellule doit tenir compte du poids et du volume total de la batterie, tous les composants, électrolyte, collecteurs de courant, packaging etc. doivent être pris en compte. Dans la littérature scientifique, les densités d’énergie reportées ne tiennent en malheureusement pas compte du poids ou du volume total de la cellule. Elles sont évaluées seulement à partir de la capacité de l’électrode et du potentiel de travail.

Densité de courant ou régime :

Pour mesurer le comportement électrochimique d’un matériau il existe plusieurs types de tests. Le mode galvanostatique consiste à appliquer un courant constant d’intensité I et de suivre l’évolution du potentiel en fonction du temps. La réaction est « forcée » puisqu’on ne laisse pas le temps au matériau de revenir à son état d’équilibre. Le courant appliqué peut être évalué de deux façons différentes : on parle soit de densité de courant en mA/g soit de régime C/n correspondant (dans le cadre de ce travail) à la réaction d’une mole d’alcalin par mole de matériau en n heures. On applique un courant négatif pour décharger la batterie et un courant positif pour charger la batterie en fixant les bornes de potentiel entre deux valeurs limites.

Efficacité coulombique ou rendement faradique

L’efficacité coulombique (CE) pour une électrode négative est définie comme :

$$CE = \frac{C_{charge}}{C_{décharge}} \cdot 100$$

A noter que pour une électrode positive, le rapport de capacité est inversé.

La capacité irréversible d’une électrode négative correspond à la différence entre la capacité de décharge et la capacité de charge :

$$C_{irr} = C_{décharge} - C_{charge}$$

La rétention de capacité (ou tenue en cyclage) est utilisée pour définir la capacité réversible obtenue après plusieurs cycles de charge et décharge de la batterie.

La communauté des batteries ne possède pas de « normes » pour l’évaluation de la capacité. Celle-ci est généralement calculée par rapport à la masse de matière active dans l’électrode. Lorsque le carbone utilisé dans la fabrication de matériaux composites et/ou dans la formulation de l’électrode, est lui aussi électrochimiquement actif, il est plus correct de tenir de sa contribution à la capacité totale de l’électrode. C’est ce que nous avons décidé d’appliquer durant cette thèse. Nous verrons dans le chapitre 2 que ce n’est malheureusement pas une généralité et qu’il est donc très difficile de comparer les valeurs des capacités d’une étude à une autre. Un deuxième aspect qui rentre en compte est l’incertitude sur les valeurs expérimentales. Il est très rare dans la recherche académique sur les batteries de présenter les capacités en fonction du nombre de cycle avec des barres d’erreur. Or d’une batterie à une autre, les capacités expérimentales mesurées ne sont pas parfaitement reproductibles. Cet écart vient en partie des incertitudes de mesure sur la masse de l’électrode et sur le courant appliqué mais aussi de l’homogénéité de l’électrode. Il est donc difficile de comparer les valeurs de capacité à proprement parler. C’est pourquoi nous attacherons plutôt de l’importance à l’évolution des capacités en fonction du nombre de cycle.

1.4 Les limites des batteries Li-ion

Aujourd’hui près de 30 ans après sa commercialisation, la technologie Li-ion semble atteindre une valeur limite de densité d’énergie [18,19]. A en croire la communauté scientifique, les avancées futures sur la technologie Li-ion ne seront pas liées aux matériaux mais plutôt aux transferts aux interfaces. Le marché des batteries Li-ion est aujourd’hui en constante augmentation. Il a même complètement explosé au cours des 2 dernières décennies avec le développement des smartphones et des véhicules électriques [20,21].

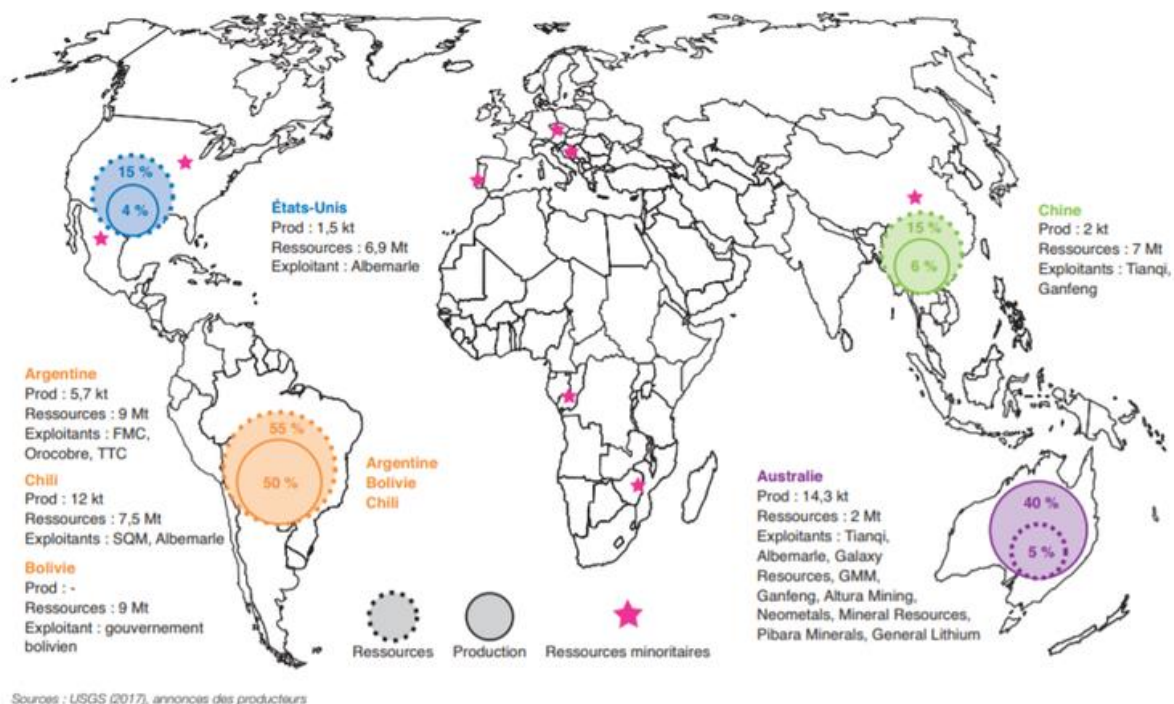


Figure 6: Répartition des ressources et de la production mondiale de lithium [22].

Outre les problèmes de prix liés aux métaux de transition composant les matériaux de cathode comme le cobalt [23], les prix des précurseurs de lithium comme Li_2CO_3 pourraient eux aussi devenir critiques. En effet; comme le montre la figure 6, le lithium est assez mal réparti à la surface de la planète avec environ 90 % de la production provenant de l’Australie et de l’Amérique du sud (Chili, Bolivie, Argentine). Il est extrait en majorité de deux types de gisements, les salars conventionnels principalement en Amérique latine et les minerais extraits essentiellement en Australie. Selon le type de gisement, l’extraction du lithium apparait plus ou moins couteuse. De fortes fluctuations sont observées sur le marché des ressources minières, c’est le traditionnel jeu de l’offre et de la demande. Le prix du Li_2CO_3 est par exemple passé de 6 000 \$ la tonne début 2015 à environ 25 000 \$ en Janvier 2018 [24]. Toutefois, l’augmentation de la demande couplée aux nombreuses prospections et exploitations de nouveaux gisements devraient entrainer une baisse des prix sur le marché.

L’intérêt pour de nouvelles technologies de batteries basées sur d’autres éléments a commencé à émerger du fait de la forte demande en lithium pour le marché des batteries et la peur d’atteindre un niveau de pénurie [25]. Aujourd’hui la crainte d’un tel évènement est passée puisque les réserves de lithium au rythme actuel de production sont estimées pour durer 400 ans, bien plus que pour de nombreux autres éléments [26]. Néanmoins, d’autres technologies de batteries développées au cours de la dernière décennie pourraient trouver leur place sur ce

marché en pleine expansion. Certaines sont encore à un stade fondamental comme les batteries Mg-ion, Li-S, métal-air, tandis que d’autres sont sur le point d’être commercialisés [27]. C’est le cas notamment des batteries Na-ion qui après être restées pendant plusieurs années dans l’ombre des batteries Li-ion sont aujourd’hui proches de pouvoir rivaliser avec ces dernières.

1.5 La batterie Sodium-ion, une alternative prometteuse

Au regard de la classification périodique, le sodium apparaît comme le candidat le plus proche pour remplacer le lithium. Bien que présentant de nombreuses similitudes, le sodium est 3 fois plus lourd que le lithium et possède aussi un rayon ionique plus important (voir tableau 2, § 2.1). Le potentiel du couple Na^+/Na vs. ESH est de -2,70 V soit 0,34 V plus élevé que celui de Li^+/Li . Par conséquent, les densités d’énergie des batteries Na-ion seront inférieures à celles des batteries Li-ion. Le principal intérêt des batteries Na-ion est économique. Le sodium est beaucoup plus abondant que le lithium dans la croûte terrestre et dans les océans. Les prix des carbonates et autres précurseur de Na sont donc bien plus faibles que leur équivalents lithium (voir tableau 1 § 2.1).

Les batteries Na-ion sont souvent évoquées pour le stockage stationnaire des énergies renouvelables produites par intermittence. Les exigences en termes de masse et de volume sont beaucoup moins importantes dans le cas du stockage stationnaire comparé aux systèmes nomades. L’utilisation de batteries Na-ion avec des densités d’énergie inférieures aux batteries Li-ion n’est donc pas un problème pour ce type d’application, d’autant plus si le prix final de la batterie est diminué. Avec le développement croissant des énergies renouvelables (éolien, photovoltaïque, etc.), plusieurs solutions de stockage coexistent déjà comme les batteries Li-ion, les piles à combustible ou encore les stations de pompage. L’importance du coût de revient des systèmes pourrait être un avantage pour l’utilisation de la technologie Na-ion dans le cadre du stockage stationnaire de l’énergie.

De nombreuses similitudes ont été observées entre les batteries Li-ion et Na-ion. A y regarder de plus près, il existe quand même des différences notables comme le fait que le graphite, électrode négative la plus couramment utilisée dans les batteries Li-ion présente une activité électrochimique réduite dans les batteries Na-ion [28]. Une des explications possibles est que le potentiel de formation des phases NaC_8 et NaC_6 est inférieur à celui du métal lui-même [29]. Le graphite peut cependant intercaler des ions Na^+ solvatés par des molécules d’éther (électrolyte de type glyme) [30]. Le mécanisme dit de co-intercalation se fait selon un modèle

de *staging* avec une capacité limitée (~ 100 mAh/g) mais une réversibilité remarquable même à des densités de courant élevées [31]. Le *hard carbon* est l’électrode négative la plus couramment employée dans les batteries Na-ion [32,33]. De nombreux travaux ont aussi été dédiés aux matériaux d’alliages [34,35]. Ces matériaux sont aussi électrochimiquement actifs vis-à-vis du potassium, ils seront donc abordés plus en détails dans la partie 3.3.

La technologie Na-ion a considérablement attirée l’attention de la communauté des batteries au cours de la dernière décennie [36,37]. Les nombreuses avancées scientifiques ont permis en une dizaine d’années de passer de concept fondamental à application commerciale. Aujourd’hui les sociétés comme Natron Energy, Faradion, Hina Battery ou encore la start-up française Tiamat commencent à commercialiser des batteries Na-ion. Plus récemment, l’intérêt pour un autre élément proche du lithium et du sodium est apparu dans la littérature : début 2016 c’est l’émergence des batteries à ion potassium.

2. Les batteries Potassium-ion

2.1 Emergence des batteries potassium-ion

La première étude présentant un matériau d’électrode capable d’échanger de façon réversible un ion potassium a été réalisée par Eftekhari en 2004 [38]. Les résultats montraient que le bleu de Prusse $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN}_6)]$ présentait de meilleures performances électrochimiques *versus* K métal que *versus* Li avec un électrolyte de type ABF_4 (1M) dans EC/EMC 3/7 (m.) avec $\text{A} = \text{Li}$ ou K. Pendant longtemps, la recherche sur les batteries Li-ion était en plein essor et la densité d’énergie qu’elles offraient, bien supérieure à celles des systèmes non conventionnels comme le Na-ion ou le K-ion suffisait à focaliser toute l’attention de la communauté. Comme le montre la figure 7, ce n’est que quelques années plus tard, après le succès des batteries Na-ion que l’engouement pour les batteries K-ion est apparu.

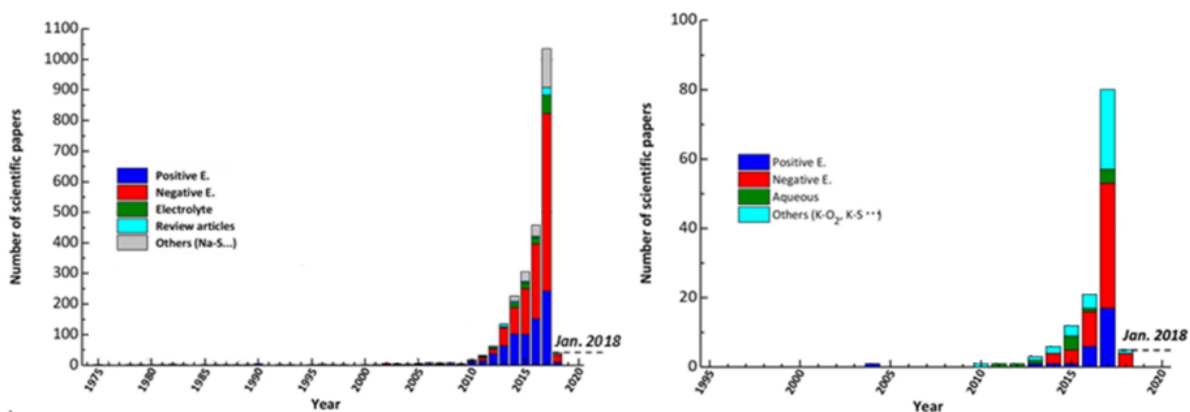
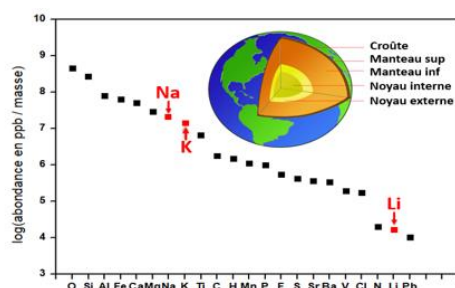


Figure 7: Nombre de publication par ans sur les batteries Na-ion et K-ion. Adapté de [6].

Au départ, le principal aspect mis en avant par la communauté scientifique fut l’abondance du potassium dans la croûte terrestre comparé au lithium (figure associée au tableau 1). Bien que ce dernier soit considéré comme peu abondant, il est peu probable que la planète vienne à manquer de lithium pour le développement des batteries dans les années futures. Toutefois cette faible abondance couplée à une répartition géographique très inégale qui plus est dans des pays géopolitiquement instables peut entraîner des variations de prix sur le marché. Ainsi, le coût des précurseurs de type carbonate est plus faible pour K_2CO_3 et Na_2CO_3 comparé à l’équivalent lithium Li_2CO_3 comme le montre le tableau 1. Il en est de même pour le prix des sels d’alcalins utilisés pour la préparation des électrolytes et de l’alcalin sous sa forme métallique. De manière générale, les prix suivent la tendance suivante $Li \gg K > Na$. Toujours concernant le prix, les batteries K-ion présentent l’avantage de pouvoir utiliser des collecteurs de courant en aluminium pour l’électrode négative là où les batteries Li-ion utilisent des collecteurs de courant en cuivre. Ceci s’explique simplement par le fait que le potassium au même titre que le sodium, ne forme pas d’alliage avec l’aluminium à la différence du lithium [39].

Tableau 1: Prix des précurseurs de type carbonates, métaux et collecteurs de courant pour les différents systèmes Li, Na et K-ion. Adapté de [40].



	Li	Na	K
Carbonate A_2CO_3	6500 \$/ton	200 \$/ton	1000 \$/ton
Métal	100 000 \$/ton	3 000 \$/ton	13 000 \$/ton
Collecteur de courant	Cu = 5000 \$/ton	Al = 1 500 \$/ton	Al = 1 500 \$/ton

Toutefois, selon une étude récente publiée par Vaalma *et al.* remplacer le lithium par le sodium ne présenterait pas d’avantage significatif sur le coût total de la batterie[5]. Il est néanmoins important de rappeler la difficulté d’évaluer avec certitude la compétitivité de ces systèmes en termes de prix et de performances. Il faut tenir compte du coût des matériaux sur marché qui est fortement dépendant des relations internationales et de la demande, mais aussi des progrès constant de la recherche sur les performances des matériaux.

Les systèmes Li, Na et K-ion présentent de nombreuses similitudes et la comparaison des caractéristiques physiques, matériaux, performances est courante dans la littérature. Le tableau 2 présente certaines propriétés physiques et chimiques des 3 éléments.

Tableau 2: Caractéristiques physico-chimiques des éléments Li, Na et K.

	Li	Na	K
Masse atomique (g.mol ⁻¹)	6,9	23	39,1
Rayon ionique (Å)	0,76	1,02	1,38
Point de fusion (°C)	180,5	97,7	63,5
$E^0 (A_{aq}^+/A) \text{ vs. ESH (V)}$	-3,04	-2,71	-2,94
$E^0 (A_{PC}^+/A) \text{ vs. } (Li_{PC}^+/Li) \text{ (V)}$	0	0,23	-0,09
$E^0 (A_{EC/DEC}^+/A) \text{ vs. } (Li_{EC/DEC}^+/A) \text{ (V)}$	0	0,3	-0,15

Une des premières caractéristiques à prendre en compte dans la comparaison des 3 systèmes est la taille et le poids de l’ion non solvaté puisque celui-ci va venir s’intercaler/désintercaler de façon réversible dans les deux électrodes au cours du fonctionnement de la batterie. L’ion K⁺ étant beaucoup plus volumineux mais aussi plus lourd que Li⁺ et Na⁺, les capacités massiques et volumiques attendues pour un même matériau devraient être plus faibles. Cet aspect-là sera développé plus en détail dans les parties 3.2 et 3.3. Il est important de tenir compte du faible point de fusion du potassium qui exclut l’utilisation d’électrodes métalliques à des températures supérieures à 60°C. De plus la forte réactivité du potassium vis-à-vis de l’eau et de l’air pourrait poser des soucis de sécurité et de sureté. Les aspects évoqués précédemment apparaissent comme limitant pour le développement des batteries K-ion. Toutefois, d’autres caractéristiques comme le potentiel standard du couple K⁺/K *versus* ESH pourraient s’avérer avantageuses. En effet, un faible potentiel standard permet d’atteindre de hauts potentiels pour les matériaux de cathode et donc de hautes densités d’énergie. Le potentiel du couple K⁺/K *versus* ESH (-2,9 V) est plus proche de celui de Li⁺/Li (-3,04 V) que de celui de Na⁺/Na (-2,71 V). Et plus intéressant

encore, dans le propylène carbonate (PC) ou dans un mélange éthylène carbonate/diéthyl carbonate (EC/DEC) le potentiel standard de K^+/K est même inférieur à celui de Li^+/Li [41,42].

Avec la publication croissante d’articles scientifiques sur les batteries K-ion, d’autres avantages sont apparus par la suite. Le groupe du professeur Komaba au Japon s’est particulièrement intéressé à l’électrolyte ainsi qu’à l’interaction K^+ /solvant, et les explications qui suivent découlent en majeure partie de ses travaux. L’ion K^+ a une acidité de Lewis plus faible que Li^+ et Na^+ ce qui induit un faible rayon de Stokes (sphère de solvation) dans les solvants organiques couramment utilisés pour la fabrication d’électrolyte dans les batteries [43,44]. Cette propriété est très intéressante puisqu’elle signifie que l’énergie de désolvatation de K^+ est plus faible que celle de Li^+ et Na^+ . Par conséquent, la conductivité ionique est augmentée tout comme la cinétique de transfert à l’interface électrode/électrolyte. La figure 8, schématise la taille de la sphère de solvation des 3 alcalins dans le PC et la conséquence sur la conductivité ionique.

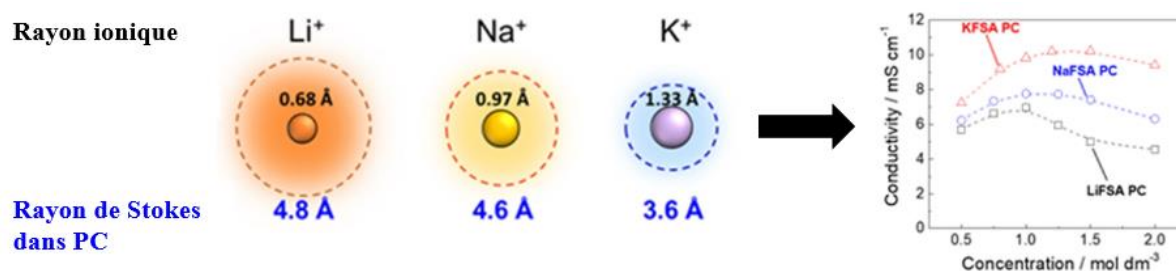


Figure 8: Rayons ioniques et rayons de Stokes (dans PC) des ions Li^+ , Na^+ et K^+ . Evolution de la conductivité ionique des sels $LiFSI$, $NaFSI$ et $KFSI$ dans le PC en fonction de la concentration à température ambiante [7].

Pour conclure sur cet aspect, les batteries K-ion devraient donc être capables de fonctionner à de fortes densités de courant et donc délivrer des puissances intéressantes.

Les premiers travaux ont permis de mettre en évidence que les grandes familles de matériaux d’électrodes utilisés dans les batteries Li-ion et Na-ion sont transposables aux batteries K-ion. Ceci représente un avantage conséquent en termes de développement et nous allons voir dans les paragraphes suivants que de nombreux travaux se sont inspirés des systèmes Li-ion et Na-ion. Parmi les matériaux d’électrode envisagés, il est important de noter que, comme pour le lithium et à la différence du sodium, il est possible d’intercaler de manière réversible par voie électrochimique du potassium dans le graphite. Les connaissances sur ce matériau, majoritairement employé à l’électrode négative dans les batteries Li-ion, seront donc

potentiellement transférables aux batteries K-ion ce qui présente un avantage indéniable pour le développement de ces dernières.

2.2 Electrolytes

L’électrolyte est un composant essentiel des batteries, assurant le transport des ions entre les 2 électrodes. Il peut être de plusieurs sortes : organique, inorganique (solide), gel/polymère, aqueux, super concentré ou encore liquide ionique. L’électrolyte organique, couramment employé dans les batteries Li-ion et Na-ion, est composé d’un sel d’alcalin dissout dans un solvant organique de type carbonate. Cet électrolyte doit présenter une bonne conductivité ionique, un nombre de transport proche de 1, une faible toxicité et être stable dans une grande fenêtre de potentiel et de température [15]. L’électrolyte joue un rôle essentiel dans les performances et la durée de vie des batteries. Dans la partie 1.3, nous avons vu que l’électrolyte se décomposait à la surface de l’électrode formant la SEI. Cette couche de passivation est primordiale pour la batterie, « c’est à la fois un don de la nature et un cauchemar » pour le Professeur Jean-Marie Tarascon [45]. Aujourd’hui, après d’intenses années de recherches sur l’optimisation des matériaux, la communauté des batteries se porte de plus en plus vers la compréhension des interfaces, de la de la composition et de l’évolution de la SEI. Les premiers travaux sur les batteries K-ion ont mis en évidence l’importance de cette SEI qui semble plus ou moins instable en fonction des électrolytes et des matériaux employés. La nature et la pureté des sels de potassium ainsi que des solvants utilisés apparaît être un prérequis très important. Comme le montre la figure 9, la majorité des études utilisent le sel KPF₆ avec un mélange de solvant EC/DEC (1/1 volume) [40].

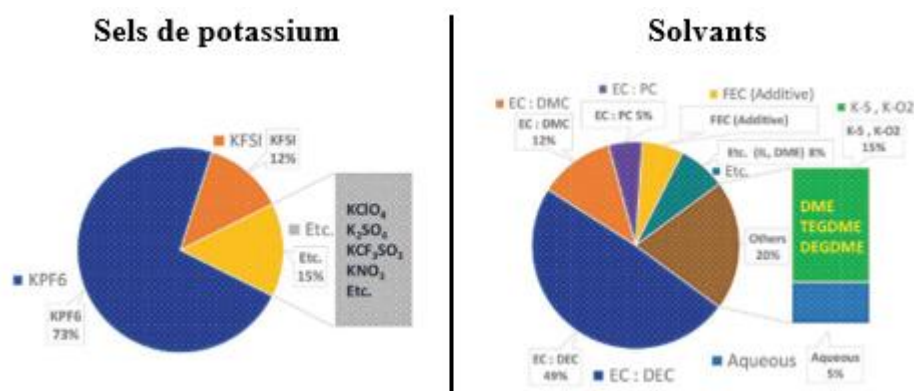


Figure 9: Nature des sels et solvants utilisés dans les batteries K-ion avant juillet 2018. Adapté de [40]

Parmi les sels de potassium répertoriés, le KClO_4 et le KBF_4 présentent des solubilités très faibles dans le mélange EC/DEC comparé au KFSI, KTFSI et KPF_6 [6]. La limite de solubilité de ce dernier est proche de 1 mol/L (M) dans EC/DEC, c’est pourquoi dans la majorité des articles les concentrations en KPF_6 sont de 0,75 ou 0,8 M. Pour le KFSI et le KTFSI, la solubilité dans les solvants organiques est bien meilleure, nous verrons par la suite le cas d’électrolytes concentrés sur la base de ces 2 sels. Ils présentent toutefois un inconvénient majeur puisque leur anion est connu pour corroder les collecteurs de courant en aluminium des cathodes [46,47]. Dans le cadre des batteries Li-ion, il a été démontré que l’anion PF_6^- se décompose à la surface de l’aluminium en créant une couche de AlF_3 et LiF insoluble qui passive la surface de l’aluminium. Le sel LiFSI, plus stable chimiquement et thermiquement que le LiPF_6 ne se décompose pas en AlF_3 et LiF et au contraire les molécules de solvant et/ou les anions FSI libres créent des complexes avec l’aluminium. Une des solutions proposées pour contourner cela est d’augmenter la concentration en sel afin de rendre indisponible les molécules de solvant et les empêcher de solvater les ions Al^{3+} [48]. La figure 10 illustre parfaitement la discussion précédente avec le comportement de 3 électrolytes (base LiPF_6 , base LiFSI et base LiFSI concentré) vis-à-vis d’un film d’aluminium sous polarisation électrochimique. Des résultats similaires ont été obtenus en 2018 par Hosaka *et al.* dans des batteries K-ion avec un électrolyte KFSI dans le monoglyme (DME) [49].

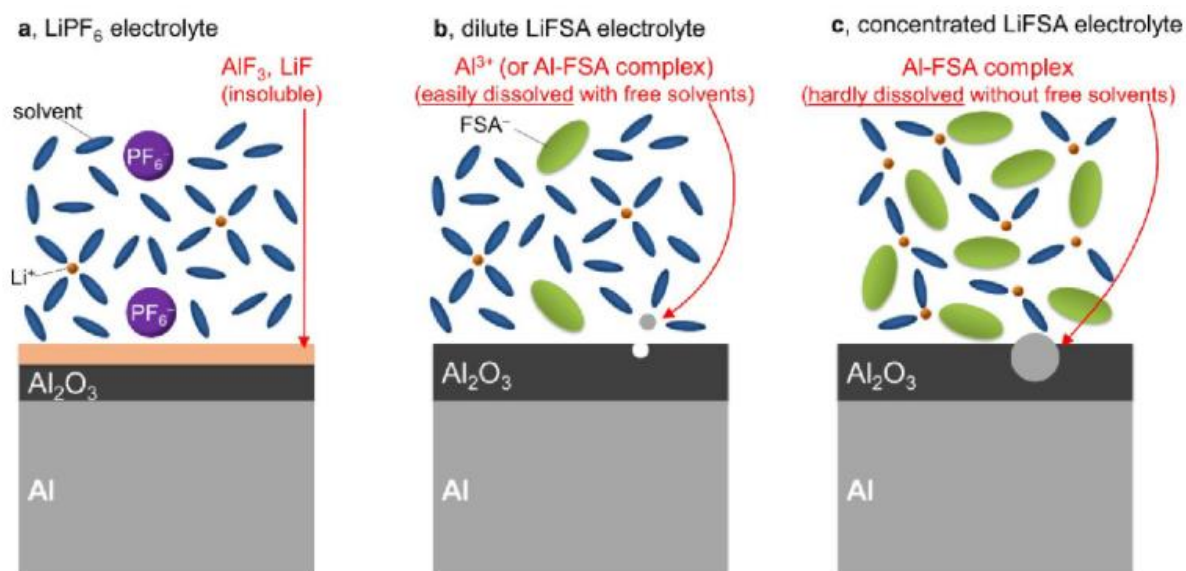


Figure 10: Passivation d’un film d’aluminium en fonction de 3 électrolytes [48].

En regardant de plus près la littérature au début de la thèse, quelques publications relevaient l’efficacité du sel KFSI comparé au KPF_6 . Après des tests préliminaires avec un électrolyte KPF_6 (0,8M) EC/DEC, le choix a été fait de remplacer le sel KPF_6 par le KFSI. Les premiers

comparatifs des performances des électrodes négatives furent sans équivoque et le choix a été fait de conserver cet électrolyte pour la majorité des travaux. Par la suite, plusieurs publications se sont focalisées sur la comparaison des deux sels KPF_6 vs. KFSI [50–52]. Ces études ont montré que l’utilisation du sel KFSI conduisait à la formation d’une SEI plus fine et plus stable que celle obtenue avec le KPF_6 . Les efficacités coulombiques et les tenues en cyclage sont augmentées notamment sur les matériaux d’alliage. Concernant le solvant, comme nous avons pu le constater la majorité des travaux utilisent un mélange EC/DEC. Cette combinaison allie la bonne constante diélectrique (pouvoir de dissociation du sel) de EC à la faible viscosité du DEC. Toutefois, au cours des 3 dernières années, les solvants de type éther comme le monoglyme et le diglyme ont aussi montré leur efficacité sur les anodes métalliques comme l’antimoine ou bismuth [53–57]. La mouillabilité déterminée par mesure d’angle de contact est meilleure pour un électrolyte de type glyme comparé à un électrolyte de type carbonate que ce soit sur une électrode organique ou sur une électrode de Bi [55,58]. Cela induit un meilleur transfert à l’interface électrode/électrolyte et donc de meilleures performances notamment à des densités de courant élevées. Ces résultats sont confirmés par spectroscopie d’impédance qui montre une forte augmentation de la résistance globale après cyclage avec des électrolytes de type carbonate. La caractérisation de la SEI par spectroscopie de photo-électrons X (XPS) a permis de mettre en évidence la formation d’oligomères de potassium de type $\text{K}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O})_n]$ dans le cas des électrolytes de type glyme tandis qu’avec les électrolyte à base de carbonate, la SEI serait majoritairement composée d’alkyl carbonates. Dans certains cas, l’utilisation des glymes associée à une formulation d’électrolyte concentré avec les sels KFSI ou KTFSI conduit à de bonnes performances que ce soit sur des matériaux d’anode ou de cathode [49,53].

Une manière d’améliorer les performances des matériaux en jouant sur la SEI est d’utiliser des additifs ayant pour but (1) de prévenir la dégradation de l’électrolyte à la surface des électrodes, (2) empêcher la dissolution de certains éléments constituant les électrodes, (3) augmenter les propriétés de l’électrolyte en terme de conductivité, viscosité, mouillabilité. Parmi les additifs les plus connus et les plus couramment employés dans les batteries Li-ion et Na-ion [59], le fluoroéthylène carbonate (FEC) et le vinylène carbonate (VC) s’avèrent être inadaptés dans le cas des batteries K-ion [50,52].

Nous venons de voir que l’électrolyte occupe un rôle prépondérant dans les performances des matériaux d’électrodes pour batteries K-ion. C’est pourquoi tout au long de cette thèse, les performances des matériaux seront associées à l’électrolyte utilisé. L’influence des sels et des

solvants sera abordée en détail sur un matériau d’intercalation comme le graphite dans la partie 1 du chapitre 2 et sur un matériau de type alliage comme l’antimoine dans la partie 1 du chapitre 4. Dans la partie qui suit nous allons nous intéresser aux matériaux utilisés pour les électrodes positives dans un premier temps et ensuite nous finirons cet état de l’art par les matériaux d’électrodes négatives, cœur de cette thèse.

3.2. Matériaux d’électrodes positives

Le développement des matériaux d’électrodes positives pour batteries K-ion est un challenge si on regarde la taille de l’ion K^+ comparé à celle de ces voisins Li^+ et Na^+ (cf. 2.1). La majorité des mécanismes réactionnels des électrodes positives étant l’intercalation des cations, les matériaux devront présenter des espaces vacants suffisamment grands pour recevoir ces cations. Ces matériaux peuvent être divisés en 4 grandes classes : les oxydes lamellaires, les composés poly-anioniques, les bleus de Prusse ou hexacyanometallates et les matériaux organiques.

3.2.1 Oxydes lamellaires

Les oxydes lamellaires ont été très largement étudiés dans les batteries Li-ion et Na-ion. Le plus connu d’entre eux, $LiCoO_2$, est majoritairement employé de nos jours dans les batteries Li-ion commerciales pour ses excellentes performances et sa facilité de synthèse et de manipulation [13]. Aujourd’hui de nombreux travaux sont menés sur la substitution du Cobalt par d’autres éléments afin d’augmenter la densité d’énergie et diminuer le coût de la batterie. La structure des phases A_xMO_2 (avec $A = Li, Na$ ou K , $M =$ métal de transition et $x \leq 1$) peut être décrite comme un empilement de feuillets d’octaèdre CoO_6 reliés entre eux par des arrêtes. Entre ces plans d’octaèdre, c’est l’espace interfeuillelet où les alcalins s’insèrent dans des sites de symétrie bien définis selon la nature de l’alcalin, la quantité, mais aussi la méthode de synthèse. Ainsi la notation P est donnée pour un matériau dans lequel l’alcalin est en site prismatique et la notation O pour un site octaédrique. Les numéros positionnés après la lettre définissent le nombre de feuillets par maille unitaire. La figure 11 présente la structure cristallographique de K_xCoO_2 selon les deux arrangements P2 et P3 avec les feuillets d’octaèdre CoO_6 et atomes de potassium en site prismatique dans l’espace interfeuillelet. Les lettres A, B, C sont utilisées pour identifier les différents feuillets de la structure.

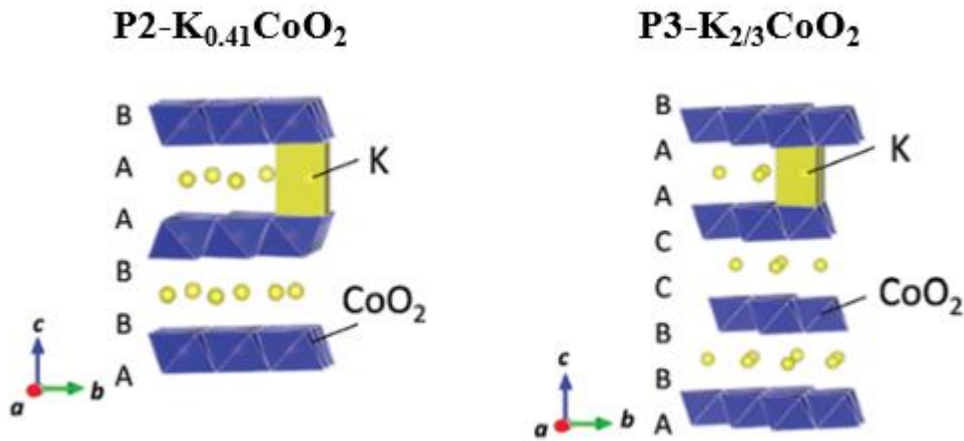


Figure 11: Structure cristallographique de P-2 $K_{0.41}CoO_2$ et P-3 $K_{2/3}CoO_2$ [60].

Au cours des 3 dernières années, plusieurs publications sur les oxydes lamellaires au potassium sont parues dans la littérature. Parmi les matériaux répertoriés, on trouve les P2 et P3- K_xCoO_2 [60–62], les P2 et P3 K_xMnO_2 [63,64], P3 et O3- K_xCrO_2 [65,66], ainsi que composés mixtes comme $K_{0.7}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ [67], $K_{2/3}Ni_{1/6}Co_{1/6}Mn_{2/3}O_2$ [68], P2- $K_{2/3}Ni_{2/3}Te_{1/3}O_2$ [69], ou encore P2- $K_{2/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}Te_{1/3}O_2$ [70]. Chacun de ces matériaux présente des spécificités particulières :

- $K_{0.7}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ sous forme de nanotubes possède une capacité élevée de 180 mAh/g et une bonne tenue en cyclage avec 70 % de la capacité maintenu après 45 cycles à 20 mA/g. De plus, ce matériau de cathode est composé de fer et de manganèse, éléments abondants dans la croûte terrestre et donc attractif pour le développement de batteries à faible coût [67].
- P2- $K_{2/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}Te_{1/3}O_2$ présente un potentiel de travail élevé de 4,2 V mais une capacité relativement faible de 30 mAh/g à C/20 avec un électrolyte liquide ionique [70].
- P3- K_xCrO_2 décrit par Hwang *et al.* a montré la plus grande durée de vie avec une capacité de 65 mAh/g mesuré après 1000 cycles à une densité de courant de 10C [65].

De nombreux travaux se sont intéressés au mécanisme d’intercalation du potassium dans ces oxydes lamellaires notamment en suivant l’évolution de la structure lors de la réaction électrochimique à l’aide de la DRX *operando*. La figure 12 présente l’évolution des diffractogrammes d’une électrode de K_xCrO_2 au cours de la dépotassiation (charge)/potassiation (décharge).

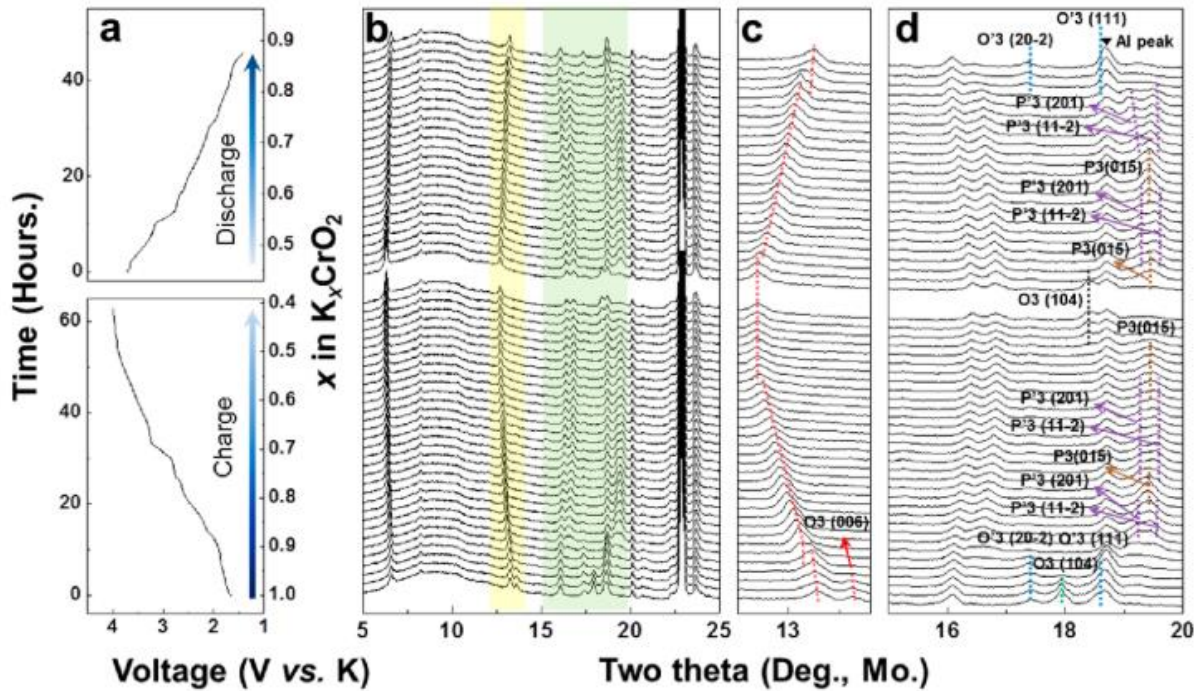


Figure 12: DRX *operando* de K_xCrO_2 au cours du premier cycle de charge/décharge enregistré à une densité de courant de 2 mA/g [65].

Les sauts successifs de potentiel observés au cours de la charge et de la décharge (a) traduisent une série de transition de phase au sein du matériau d’électrode. L’analyse détaillée de l’évolution des diffractogrammes permet de décrire les changements de structures successifs du matériau (b, c, d). Ainsi, au cours de la charge (extraction de K), K_xCrO_2 subit dans un premier temps une distorsion monoclinique de O3 à O’3, puis on observe successivement les transitions O3-O’3-P’3-P3-P’3-P3-O3 jusqu’à la stœchiométrie $K_{0.43}CrO_2$ atteinte à 4 V. Durant la décharge, les transitions inverses sont observées jusqu’à O’3. Toutefois, O’3 n’est pas converti en O3 ce qui signifie que la réaction n’est pas totalement réversible et que K_xCrO_2 ne peut pas ré-intercaler tous les ions K^+ initialement présents dans la structure.

3.2.2 Composés polyanioniques

Les composés polyanioniques composent une famille de matériaux regroupant les NASICONs de formule $A_xM_2(XO_4)_3$, les olivines $AMPO_4$ et les tavorites $AM(XO_4)Y$ [71]. Les structures cristallographiques de ces matériaux et les spécifications des lettres sont données en figure 13.

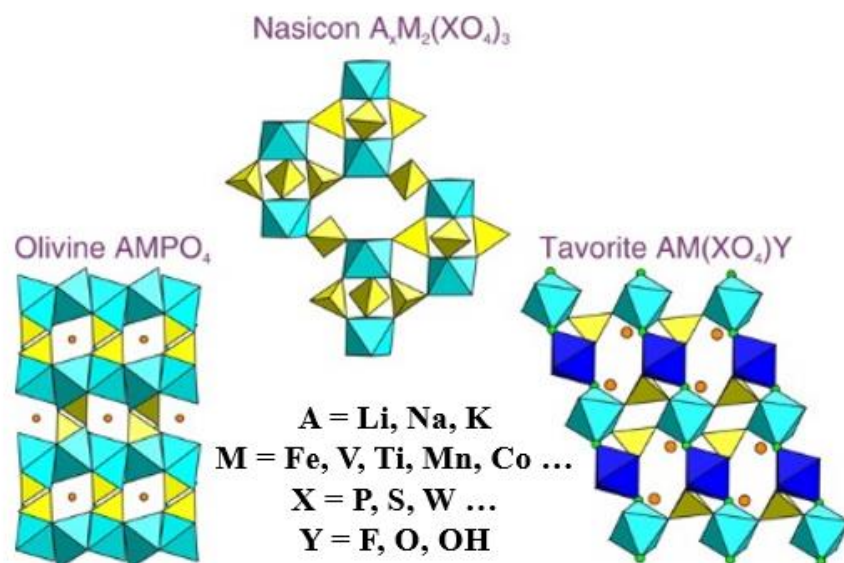


Figure 13 : Structures cristallographiques des composés de type nasicon, olivine et tavorite [71].

Dans le domaine des batteries, le composé polyanionique le plus connu est le LFP avec sa structure de type olivine. Ce matériau, dont la découverte de l’activité électrochimique remonte à 1997 et aux travaux de Padhi *et al.* [72], est aujourd’hui largement utilisé dans les batteries Li-ion commerciales. Bien que le potentiel de travail ($\sim 3,3$ V) et la capacité théorique (170 mAh/g) soient inférieurs à LCO, LFP présente l’avantage d’un coût moins élevé, puisqu’il est composé d’éléments abondants. De plus, LFP a une grande sécurité intrinsèque, une bonne durée de vie et il présente de bonnes performances en puissance. Le premier composé polyanionique reporté dans la littérature comme possible matériau de cathode pour les batteries K-ion est le fluorophosphate KFeSO_4F . En 2012, Recham *et al.* ont étudié l’insertion de Li^+ , Na^+ et K^+ dans un nouveau polymorphe de FeSO_4F obtenu par oxydation électrochimique de KFeSO_4F [73]. Puis en 2014, Mathew *et al.* ont mené une étude similaire sur l’insertion réversible des alcalins dans un FePO_4 amorphe [74]. Ces études pionnières étaient plus portées sur la cristalochimie et l’insertion de différents cations dans des matériaux modèles que sur le développement à proprement parler de matériaux de cathode pour batterie K-ion. Quelques années plus tard, avec l’émergence des batteries K-ion, d’autres travaux axés sur la recherche de nouveaux matériaux de cathodes comme KVOPO_4 , KVPO_4F , KVP_2O_7 ou encore $\text{K}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ont vu le jour [75–77].

- Park *et al.* ont réalisé une étude complète sur les composés KMP_2O_7 (avec $M = Ti, V, Cr, Fe, Mo$). Parmi ces composés, le pyrophosphate de vanadium présente l’activité électrochimique la plus importante avec 0,6 K échangés de façon réversible entre KVP_2O_7 et $K_{0.4}VP_2O_7$ correspondant à une capacité de 60 mAh/g.
- Le $K_3V_2(PO_4)_3/C$ de structure NASICON peut être utilisé comme matériau d’anode entre 1 et 2,5 V mais aussi comme matériau de cathode entre 2,5 et 4,0 V correspondant aux couples redox V^{3+}/V^{2+} et V^{4+}/V^{3+} respectivement. Zhang *et al.* ont utilisé cette double fonctionnalité pour fabriquer une cellule symétrique avec un potentiel de travail de 2,3 V et une capacité d’environ 70 mAh/g sur 500 cycles à une densité de courant de 25 mA/g [78].

Le fluorophosphate de potassium reporté dans un en premier temps par Chihara *et al.* a montré un intérêt tout particulier en raison de son potentiel de travail élevé de 4,2 V [75]. Ce matériau a ensuite fait l’objet de deux études détaillées par le groupe de G. Ceder. La première étude est une caractérisation avancée de la phase K_xVPO_4F ($x \approx 1$) couplant plusieurs techniques : suivi de l’évolution structurale par DRX *operando*, calculs des énergies de formation et potentiels de réaction par DFT, étude de l’environnement du vanadium et du phosphore par spectroscopie d’absorption X au seuil K du vanadium et résonance magnétique nucléaire (RMN) du phosphore ^{31}P [79]. Le ratio oxygène/fluor impacte directement le potentiel de travail ainsi que la capacité réversible des matériaux polyanioniques [80]. Comme le montre la figure 14, le composé stœchiométrique $KVPO_4F$ présente un potentiel moyen supérieur à celui du composé substitué en oxygène $KVPO_{4,36}F_{0,64}$ [79]. De plus la capacité du $KVPO_4F$ est aussi légèrement plus grande ce qui permettra d’atteindre des densités d’énergie plus élevées.

La deuxième étude compare les propriétés d’intercalation des alcalins Li, Na et K dans le K_xVPO_4F ($x = 0$) [81]. Il est intéressant de noter que la phase au potassium présente le potentiel moyen le plus élevé avec $\approx 4,33$ V contre 3,98 et 3,96 V respectivement pour le sodium et le lithium. Ces travaux montrent que les matériaux de cathodes doivent présenter une taille de site d’insertion adaptée au cation utilisé. En effet, la logique voudrait que l’insertion/désinsertion d’alcalin soit facilitée dans le cas du lithium comparée au sodium et potassium de taille supérieure. Or les résultats montrent une tendance inverse à savoir que le potassium et le sodium présentent une capacité supérieure à celle du composé au lithium, à des densités de courant élevées. Ceci pourrait s’expliquer par une meilleure stabilisation de la structure du K_xVPO_4F ($x = 0$) lors de l’insertion de potassium comparé à l’insertion de lithium plus déstabilisante.

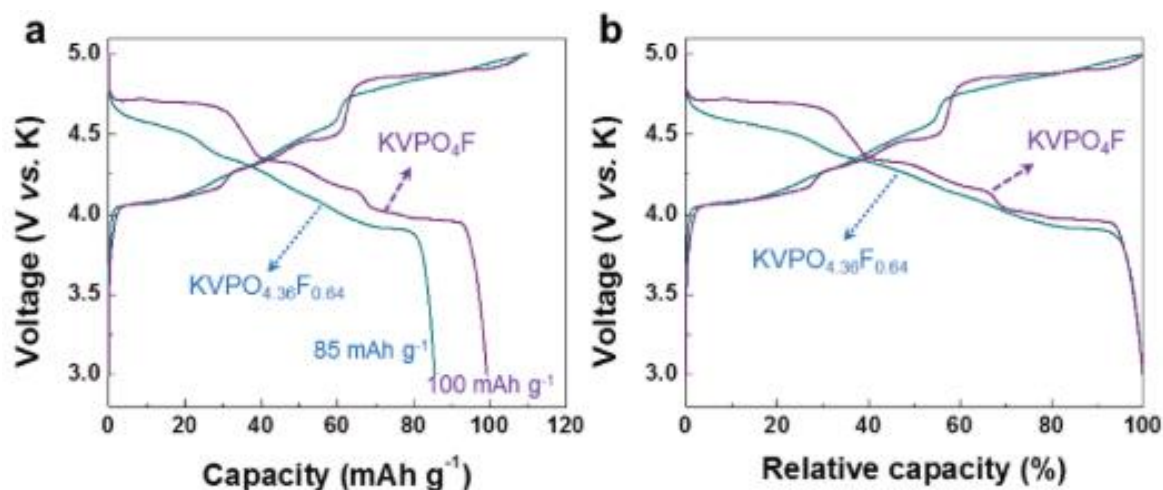


Figure 14 : Courbes galvanostatiques de KVPO₄F et KVPO_{4.36}F_{0.64} a) Potentiel en fonction de la capacité, b) potentiel en fonction de la capacité relative [43]

Les composés polyanioniques sont donc des matériaux de choix pour une utilisation en tant qu'électrode positive dans les batteries K-ion en raison de leur potentiel de travail élevé. Toutefois, peu de matériaux sont pour le moment répertoriés dans la littérature. Les méthodes de synthèse, la nature des précurseurs, l'organisation structurale, la morphologie, la composition chimique influencent directement les propriétés électrochimiques de ces matériaux. Ces premiers travaux prometteurs ouvrent la voie à d'autres recherches sur les matériaux polyanioniques et leur optimisation en vue du développement de batteries K-ion à haute densité d'énergie.

3.2.2 Bleus de Prusse et analogues

Le bleu de Prusse (PB) et ses analogues (PBA) sont des hexacyanometallates de formule chimique $A_xM_A[M_B(CN)_6]_y \cdot nH_2O$ avec $A = Li, Na, K$, et M_A et $M_B = Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Cr$ etc. et $0 < x < 2$. Les octaèdres alternés de $M_A N_6$ et $M_B C_6$ reliés entre eux par des ligands cyanures forment une structure tridimensionnelle ouverte pour l'insertion rapide de cations ou de molécules dans les 8 sites interstitiels formant des canaux selon la direction (100) comme le montre la figure 15.

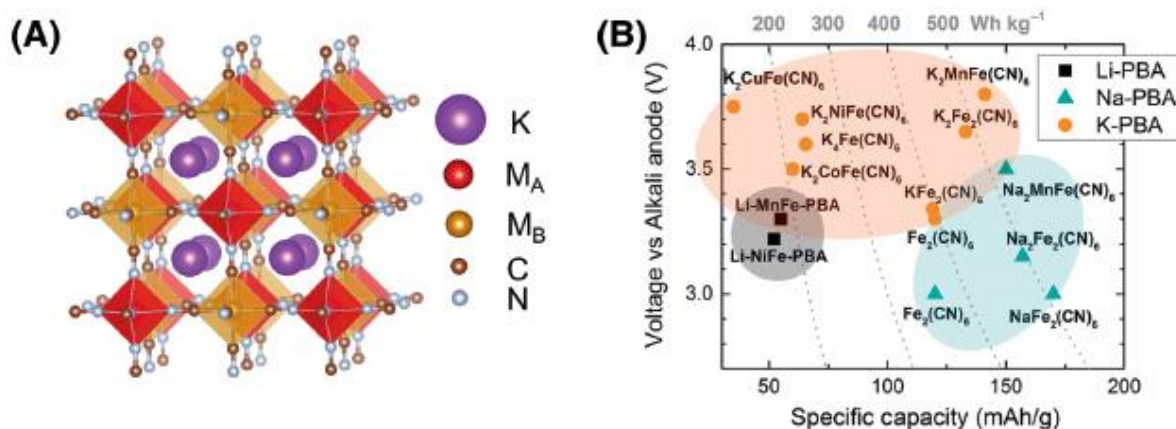


Figure 15 : A) Structure cristallographique du Bleu de Prusse B) Potentiel moyen des Bleus de Prusse en fonction de la capacité gravimétrique pour les batteries Li-ion, Na-ion et K-ion. Adapté de [82].

Ces matériaux ont été peu étudiés dans les batteries Li-ion en raison de leur faible capacité comparé aux oxydes lamellaires ou aux matériaux polyanioniques. A la différence du lithium, les PBA ont montré des propriétés intéressantes pour le stockage des ions sodium. Plus récemment, ils ont aussi été envisagés comme possibles matériaux de cathode pour les batteries à ion multivalent Mg-ion et Ca-ion mais aussi pour les batteries K-ion où ils ont montré des potentiels de travail élevés (Figure 15) [83–85]. Les PBA présentent une bonne stabilité et un coefficient de diffusion élevé qui leur permet de supporter de fortes densités de courant en cyclage. Ils sont en général composés d’éléments abondants donc peu coûteux et leurs synthèses sont facilement transposables à l’échelle industrielle. Comme pour les composés polyanioniques, la composition chimique, la morphologie, la taille des particules mais aussi le taux de défaut et la quantité d’eau interstitielle sont des paramètres clés dans l’évaluation des performances électrochimiques.

- Le PB est un composé historique dans la recherche des batteries K-ion puisque c’est le premier matériau reporté dans la littérature capable d’échanger de façon réversible un ion K^+ dans un montage en demi-pile avec un électrolyte KBF_4 (1M) dans EC/EMC (3:7) [38].
- Parmi les PBA, l’hexacyanoferrate $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3$ présente deux types de réactions possibles, soit l’oxydation en « vert de Prusse » $Fe^{III}[Fe^{III}(CN)_6]_3$ ou la réduction en « Blanc de Prusse » $K_2Fe^{II}[Fe^{II}(CN)_6]_3$ [86]. Le vert de Prusse délivre une capacité de 120 mAh/g sur 100 cycles à une densité de courant de C/2 et 93 mAh/g sur plus de 500 cycles à un régime de 5C. Toutefois sans potassium dans sa structure, ce matériau ne présente pas de grand intérêt en tant que matériau de cathode sauf vis-à-vis d’une anode potassifiée.

- L’influence de la taille des particules sur les performances du blanc de Prusse a été démontrée par He *et al.* Des particules d’environ 200 nm permettent d’obtenir une capacité proche de 120 mAh/g tandis que des particules de l’ordre du micromètre ne délivrent que 10 mAh/g [87]. Ce paramètre est donc extrêmement important pour cette famille de matériaux.
- Le PBA manganèse/fer de formule chimique $K_xMn[Fe(CN)_6]$ révèle 2 plateaux de potentiels très proches correspondant aux couples redox $Fe^{2+/3+}$ et $Mn^{2+/3+}$ [88]. Ce matériau peut échanger de manière réversible environ 2 ions K^+ conduisant à une capacité théorique relativement élevée de 156 mAh/g.

L’étude du mécanisme réactionnel par DRX *ex situ* réalisée par Bie *et al.* a permis de mettre en évidence une réaction en 2 étapes : Durant le premier plateau de potentiel, $K_2Mn[Fe(CN)_6]$ monoclinique est converti en $KMn^{II}[Fe^{II}(CN)_6]$ cubique puis en $Mn^{III}[Fe^{III}(CN)_6]$ tétragonal au cours du second plateau de potentiel [89]. Comme le montre la figure 16, le phénomène opposé est observé au cours de l’insertion de K^+ témoignant d’une bonne réversibilité. Ce matériau a montré de bonnes performances en pile complète vis-à-vis du carbone graphite avec une capacité d’environ 80 mAh/g après 60 cycles avec une densité de courant de 30 mA/g.

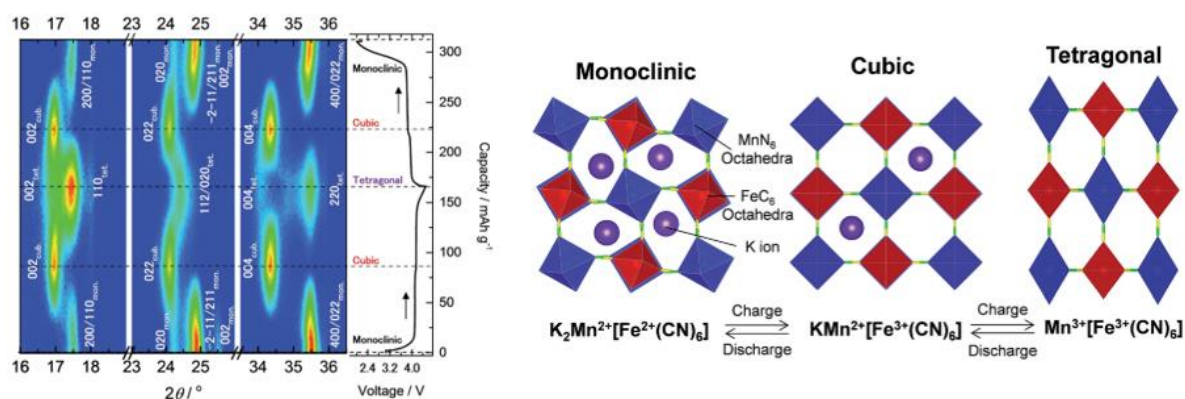


Figure 16 : DRX *operando* de $K_2Mn[Fe(CN)_6]$ enregistré au cours du premier cycle de charge/décharge avec l’évolution de la structure cristalline de monoclinique à tétragonale [89].

Les PBA ont montré à travers ces études pionnières qu’ils pouvaient être de possibles matériaux de cathodes pour les batteries K-ion. Une grande diversité de matériaux reste encore à explorer dans cette famille en jouant sur la nature des éléments et leur stœchiométrie.

3.2.3 Matériaux organiques

Les matériaux organiques solides sont une alternative possible aux matériaux de cathode conventionnels composés généralement d’éléments relativement coûteux. C’est une des motivations qui ont conduit les recherches dans cette voie dans le cadre des batteries Li-ion, permettant de découvrir les bonnes performances de stockage des ions du dianhydride pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique (acronyme anglais PTCDA) ou encore du poly(anthraquinonyl sulfide) (acronyme anglais PAQS) [90,91].

Le premier matériau de cathode organique pour les batteries K-ion a été publié en 2015 par Chen *et al.* qui ont reporté l’activité électrochimique du PTCDA vis-à-vis du potassium [92]. La figure 17 montre la structure du PTCDA et du K_2 PTCDA obtenu après décharge impliquant un mécanisme à 2 électrons et une capacité de 130 mA/g avec l’électrolyte KPF_6 (0.5M) EC/DEC. Curieusement, la courbe galvanostatique présente 2 plateaux de potentiel durant la décharge et 3 plateaux pendant la charge impliquant un mécanisme réactionnel distinct non élucidé lors de la publication de cette étude.

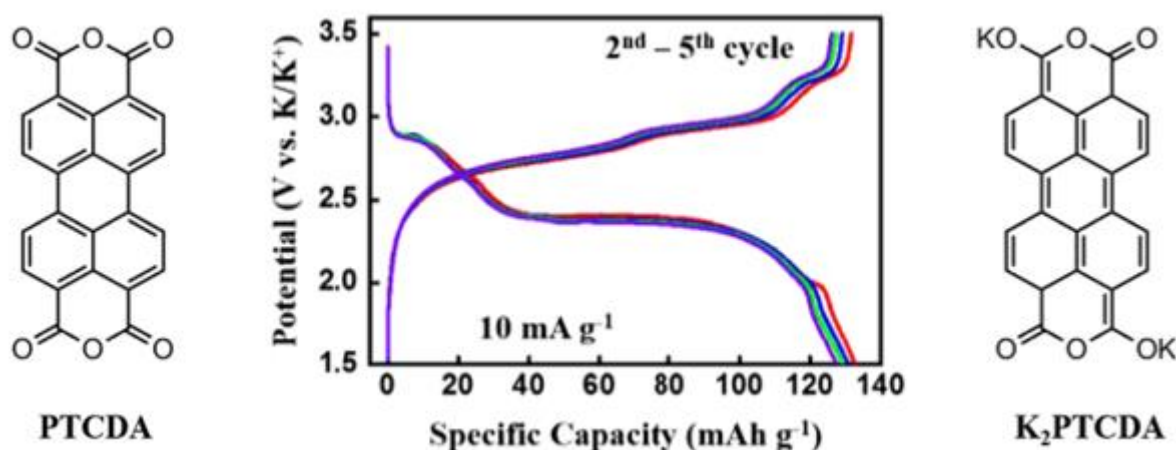


Figure 17: Structures et courbe galvanostatique du PTCDA. Adapté de [92]

Le PAQS présente une capacité élevée de 200 mAh/g avec lui aussi un mécanisme à 2 électrons et un potentiel moyen plus faible que le PTCDA (figure 18) [93]. Il est important de noter qu’une bonne performance électrochimique est obtenue avec l’électrolyte KTFSI (0,5M) dans DOL/DME tandis que l’utilisation d’un électrolyte plus conventionnel comme KPF_6 (0,8M) dans EC/DMC conduit à des performances très réduites.

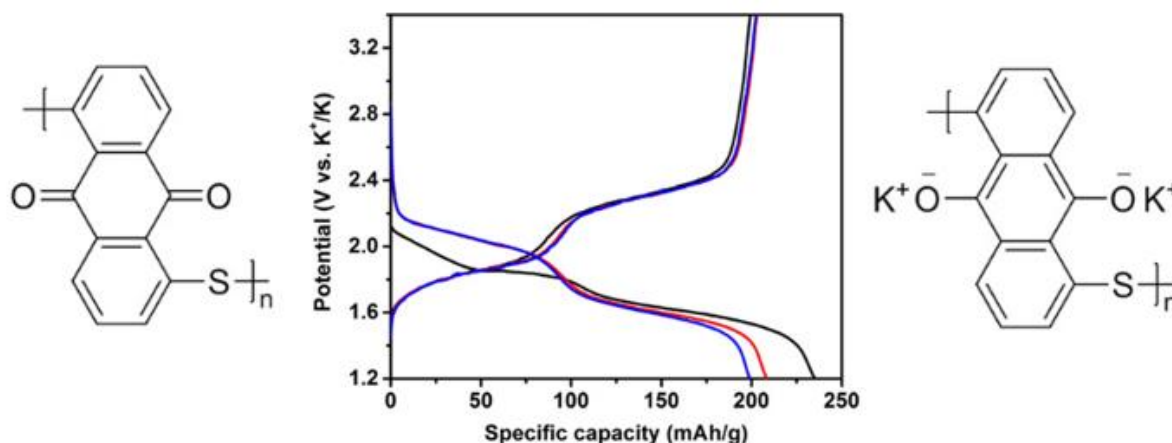


Figure 18: Structures et courbe galvanostatique du PAQS. Adapté de [93]

Les matériaux organiques sont moins onéreux que les oxydes de métaux ou les matériaux polyanioniques. Ils possèdent cependant un potentiel relativement faible et ils ont besoin d’une étape de prépotassiation puisqu’ils ne contiennent pas de potassium initialement dans leurs structures (si l’électrode négative ne peut pas fournir de potassium).

Conclusion

La recherche sur les matériaux de cathode pour batteries K-ion s’est fortement inspirée de la littérature des systèmes parents Li-ion et Na-ion. La comparaison des structures et des performances est d’ailleurs souvent faite entre les 3 alcalins. Le faible potentiel standard de K^+/K vs ESH conduit à des potentiels relativement élevés pour les matériaux de cathodes, plus élevés que pour les équivalents au sodium et parfois même ceux au lithium ce qui est bénéfique pour le développement de batteries à hautes densités d’énergie. A travers les différentes classes de matériaux, nous avons vu que l’électrolyte joue un rôle primordial sur les performances électrochimiques. La stabilité vis-à-vis des hauts potentiels devra être améliorée pour envisager des systèmes viables. Maintenant nous allons migrer de l’autre côté de batterie et nous allons nous intéresser aux différentes familles de matériaux d’électrode négative.

3.3. Matériaux d’électrodes négatives

Cette partie a fait l’objet d’un article de revue intitulé « Snapshot on negative electrode materials for potassium ion batteries » paru dans le journal *Frontiers in Energy Research*. La discussion qui suit est en partie inspirée de cet article. Elle a été limitée aux publications parues avant 2018. Les résultats publiés plus récemment et qui concernent les travaux réalisés au cours de la thèse seront discutés dans les chapitres suivants au moment opportun.

L’utilisation d’une anode de potassium métal dans les batteries K-ion est inconcevable au vu de la faible température de fusion du K métal (63°C), de son extrême réactivité vis-à-vis de l’oxydation de l’eau et de l’air et du risque lié à la formation de dendrites. Les recherches de matériaux d’électrodes négatives sont donc nécessaires dans le but de trouver des candidats capables de réagir électrochimiquement avec le potassium à bas potentiel. Plusieurs types de matériaux ont été proposés comme les carbones incluant le graphite, le *hard carbon* et le *soft carbon*, mais aussi d’autres classes de matériaux comme les titanates ou encore les matériaux de conversion et d’alliage.

3.3.1 Matériaux carbonés

Les matériaux carbonés peuvent être classés en plusieurs catégories en fonction de leur nature et degrés de graphitisation [94]. Le graphite possède une structure ordonnée constituée d’un empilement de couches de graphène arrangées selon l’axe *c*. Le terme *soft carbon* définit un carbone désordonné avec une répartition irrégulière des couches de graphène, mais graphitisable en le traitant thermiquement à une température élevée. Le terme *hard carbon* désigne un matériau carboné fortement désordonné qui ne peut être graphitisé même à une température supérieure à 3000°C. La figure 19 schématise les structures des différents types de carbones avec leurs signatures DRX et Raman. Le mécanisme de stockage des ions diffère selon la nature du carbone. Dans les batteries Li-ion, le graphite peut intercaler de façon réversible le lithium jusqu’à la composition de LiC_6 correspondant à une capacité théorique de 372 mAh/g. Le *hard carbon* et le *soft carbon* présentent eux un mécanisme particulier avec à la fois l’insertion dans les zones graphitisées et l’adsorption dans la microporosité [95]. Selon la nature, la morphologie, la taille des cristallites de ces carbones, les capacités obtenues seront plus ou moins élevées [96]. Au regard des premières études, ces carbones présentent des comportements similaires dans les batteries K-ion. Les profils de potentiel obtenus en batterie K-ion sont donnés à titre de comparaison dans la figure 19.

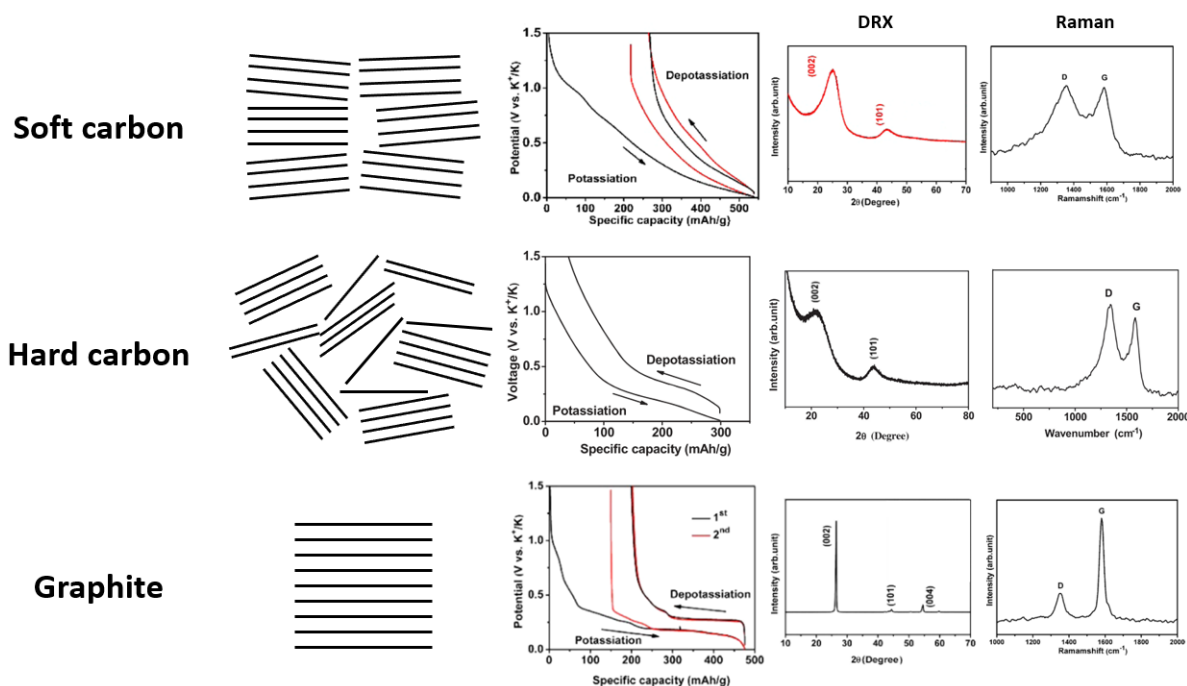


Figure 19 : Schéma des structures et signature DRX/Raman du graphite, *hard carbon*, *soft carbon* ainsi que leurs profils galvanostatiques correspondant dans les batteries K-ion. Adapté de [97,98].

Le graphite cristallise sous 2 formes, hexagonale avec un empilement ABAB ou rhomboédrique avec un empilement ABCABC. Dans les deux cas, la distance C-C est de 1,41 Å dans les plans de graphène et 3,35 Å entre les plans. Les liaisons entre les atomes de carbone dans le plan sont covalentes et les liaisons entre les plans sont de type Van der Waals. Dans la structure hexagonale, thermodynamiquement la plus stable, les paramètres de maille sont $a = 2,46 \text{ \AA}$ et $c = 6,71 \text{ \AA}$.

Comme nous l’avons évoqué rapidement dans la partie 2.1, le carbone graphite est électrochimiquement actif vis-à-vis du potassium. Les composés d’intercalation du graphite (CIG) sont étudiés depuis de nombreuses années et plusieurs composés K-C_{gr} étaient déjà répertoriés dans la littérature avant le développement des batteries K-ion [99–102]. Ces composés sont caractérisés par un arrangement périodique entre les couches d’intercalant et les couches de graphène appelé *stages*. Les CIG sont classés en *stage n* représentant le nombre de couches de graphite entre 2 couches adjacentes d’intercalant. Les premières études sur l’utilisation du carbone graphite en tant que matériau d’électrode pour batterie potassium ion ont été publiées en 2015. Komaba *et al*, se sont intéressés aux performances électrochimiques du graphite formulé avec 3 liants conventionnels, PVdF, PANa et CMCNa [42]. Le liant impacte considérablement les performances du graphite, les meilleures efficacités coulombiques étant obtenues avec les formulations CMCNa et PANa avec respectivement 89%,

79% au premier cycle avec KFSI (1M) EC/DEC contre 59 % pour la formulation PVdF. La formation de KC_8 en fin de décharge est confirmée par DRX *ex situ* mais le mécanisme complet n’est pas décrit. Une description du mécanisme d’intercalation du potassium dans le graphite est proposée par Jian *et al.* sur la base de DRX enregistrés *ex situ* à différents stades de la réaction durant le premier cycle [97]. Durant la première partie de la réaction l’intensité du pic (002) du graphite diminue puis tour à tour plusieurs pics de diffraction sont observés entre 0,25V et 0V. Trois ensembles de pics sont répertoriés et attribués à la formation successive de KC_{36} , KC_{24} et KC_8 en fin de décharge. La distance entre deux plans de graphite de 3,35 Å augmente à 5,35 Å après insertion de potassium (KC_8) conduisant à une expansion de volume de 62 %. Au cours de la charge, les phénomènes inverses sont observés témoignant de la réversibilité de la réaction. Toutefois, en fin de charge, le pic du graphite apparaît plus large et moins intense qu’au début de la réaction attestant d’un changement structural causé par l’insertion du potassium. La même année, une étude par la théorie de la fonctionnelle densité (DFT) propose un mécanisme de *staging* différent avec la formation de KC_{24} , KC_{16} et KC_8 respectivement pour les stages III, II et I [103]. La figure 20 présente les 2 mécanismes réactionnels proposés pour l’intercalation de potassium dans le graphite par voie électrochimique.

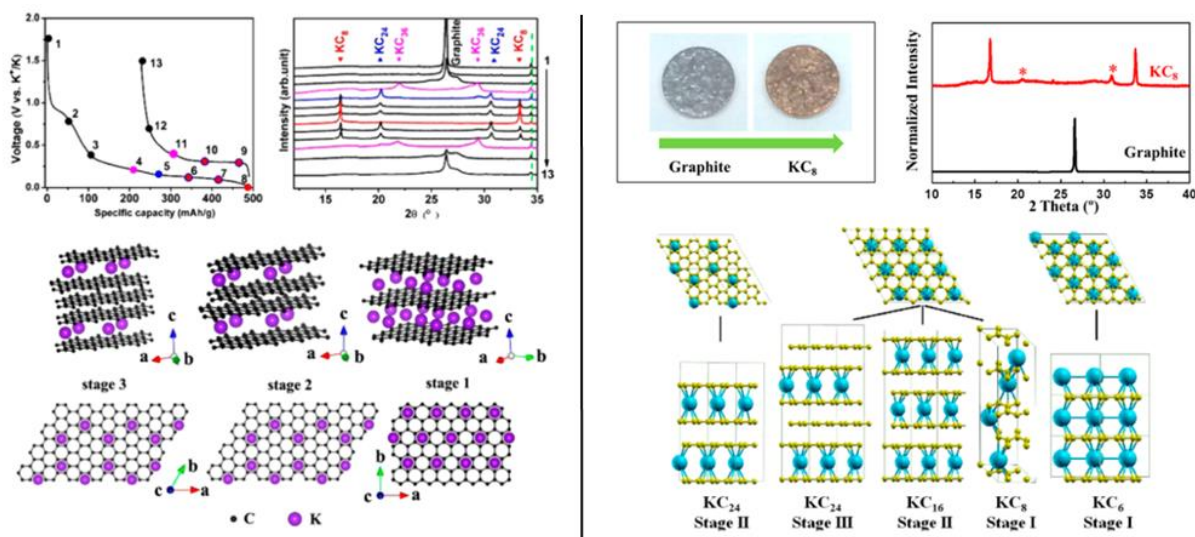


Figure 20: Etude par DRX *ex situ* de l’intercalation de potassium dans le graphite et structures proposées pour les stages 3 à 1. Mécanisme d’intercalation proposé par Luo *et al.* sur la base de calculs DFT avec la formation de KC_8 confirmé par DRX. Adapté de [97,103]

Des résultats similaires à ceux de Jian *et al.* ont été reportés dans le cas d’une étude sur les batteries dual-ion potassium fonctionnant avec deux électrodes de graphite et un électrolyte de

type liquide ionique [104]. L’utilisation de techniques de caractérisations *ex situ* ne permet pas de décrire précisément la totalité d’une réaction en cas de changements structuraux rapides. De plus, elle laisse toujours le doute quant à la possible relaxation de l’échantillon entre l’arrêt de la mesure électrochimique et la caractérisation du matériau. La formation de KC_8 en fin de décharge est observée par DRX dans tous les cas, en cohérence avec la stœchiométrie donnée par les mesures électrochimiques. Toutefois des discordances existent sur une partie du mécanisme réactionnel comme la formation de KC_{24} ou KC_{16} lors du *stage II*, l’identification des *stages* supérieurs et la reformation d’un graphite cristallisé ou non en fin de charge.

La spectroscopie Raman est une autre technique de choix pour la caractérisation des matériaux carbonés [105]. En 1995 déjà, son utilisation *in situ* à l’aide d’une cellule hermétique en verre avait permis de décrire précisément le mécanisme de *staging* dans le cas des batteries Li-ion [106]. Plus récemment des résultats similaires ont confirmé que l’insertion du lithium dans le graphite se faisait selon le modèle de *staging* proposé par Daumas-Hérolde [107]. L’étude du mécanisme d’intercalation du potassium dans le graphite à l’aide de la spectroscopie Raman a été réalisée par le groupe de C. L. Pint au travers de deux articles dans lesquels ils ont montré la différence de mécanisme en fonction de l’électrolyte utilisé (figure 21) [108,109].

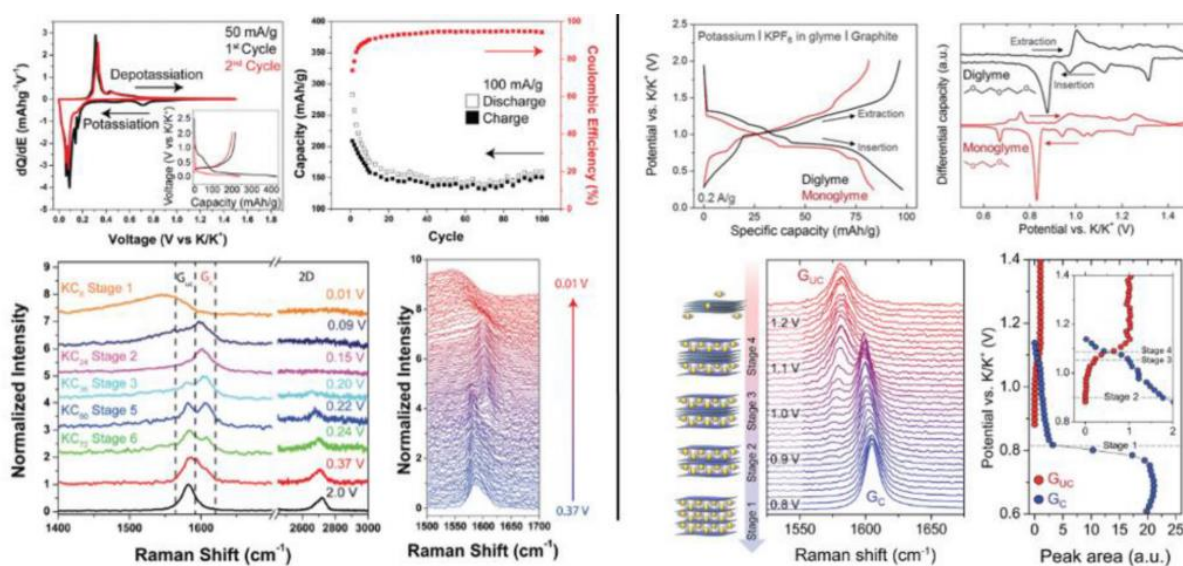


Figure 21: Etude par spectroscopie Raman *in situ* sur la potassiation du graphite avec un électrolyte de type carbonate (gauche) et un électrolyte de type glyme (droite) Adapté de [108,109].

Avec un électrolyte conventionnel et des solvants de type carbonate, l’intercalation de potassium dans le graphite se fait selon un mécanisme de *staging* similaire à celui du lithium suivant le modèle Daumas-Hérolde [108]. Les spectres Raman enregistrés *in situ* montrent la disparition progressive de la bande G_{UC} au profit de la bande G_C entre 2 et 0,15 V correspondant

aux transitions du stage VI au stage II identifié comme étant KC_{24} . De 0.15 à 0.01 V, le spectre Raman se modifie fortement et une large résonance asymétrique apparaît entre 1400 et 1600 cm^{-1} caractéristique des stages I des CIG. La capacité initiale est proche de la capacité théorique attendue avec la formation de KC_8 , mais elle diminue rapidement au cours du cyclage même avec une densité de courant relativement faible (100 mA/g). Avec un électrolyte composé de solvant de type glyme, un mécanisme de co-intercalation est observé [109]. Ce mécanisme est très réversible puisqu’après 1000 cycles le graphite présente la même signature DRX et Raman qu’au départ. Les spectres Raman enregistrés *in situ* montrent que là aussi, l’intensité de la bande G_{uc} diminue rapidement entre 1.2 et 1.0 V correspondant aux stages IV et III puis le stage II est observé à 0,9 V avant la formation du stage I à 0,8 V. Le potentiel de travail est beaucoup plus haut ($\sim 1,1$ V contre 0,25 V dans le cas des électrolytes carbonates) et la capacité est réduite (~ 100 mAh/g) mais l’électrode supporte une densité de courant élevée avec une capacité de 95 mAh/g obtenue après 1000 cycles à 2 A/g.

Le graphite présente une capacité d’environ 250 mAh/g avec les électrolytes carbonates, qui diminue progressivement au cours des cycles de charge/décharge. A régime rapide, la capacité chute fortement sans pour autant endommager le matériau qui délivre 250 mAh/g à un régime de C/10 après plusieurs cycles à des régimes de 2C et 5C. L’utilisation d’un carbone moins cristallin et moins dense que le graphite comme le *soft carbon* préparé par pyrolyse à 900 °C d’un composé aromatique conduit à de meilleures performances électrochimiques [97]. En parallèle, ce même groupe s’est aussi intéressé aux performances du *hard carbon* dans une étude comparative entre les systèmes Na-ion et K-ion [98]. La potassiation du *hard carbon* se fait à un potentiel supérieur à la sodiation dont le potentiel proche de 0 V entraîne un risque de déposition de Na métal conduisant à la formation de dendrites. Le potassium présente un coefficient de diffusion dans le *hard carbon* plus élevé que celui du sodium. Ceci pourrait expliquer les meilleures performances aux fortes densités de courant du *hard carbon* dans les batteries K-ion comparé aux batteries Na-ion. Un composite *hard carbon/soft carbon* (80/20) intimement mélangé par broyage mécanique permet de combiner les avantages des deux matériaux en terme de tenue en cyclage et haute densité de courant respectivement [110]. Le *hard carbon* peut être préparé par combustion de nombreux composés organiques (glucose, sucre, polymères etc.) et/ou sous-produits de l’industrie (hydrocarbures, caoutchouc etc.) [111]. La température de carbonisation influence les propriétés physico-chimiques du matériau et les performances électrochimiques. D’après les travaux de Li *et al.* le *hard carbon* issu de déchets de pneus usés préparé à 1100°C présente des performances légèrement supérieures à celui

préparé à 1600°C avec une capacité de 155 mAh/g obtenue après 200 cycles à 140 mA/g avec un électrolyte KPF₆ (0,8M) EC/DEC [112].

Les nanofibres de carbone (CNF) représentent une autre famille de matériaux carbonés envisagés comme possible électrode négative dans les batteries K-ion. Les CNF sont classiquement préparés par électrofilage d’une solution de polymère généralement du polyacrylonitrile. Ils subissent ensuite 2 traitements thermiques, un premier de stabilisation sous air et un second de carbonisation à plus haute température sous atmosphère contrôlée. Le mat de carbone obtenu peut être utilisé directement en tant qu’électrode sans collecteur de courant et sans formulation avec du liant ou des additifs carbonés. Le volume mort de la batterie est ainsi réduit ce qui permet d’augmenter la densité d’énergie totale et de diminuer le prix. Les CNF ont une capacité réversible proche de celle du graphite ~ 270 mAh/g et supportent de fortes densités de courant [113]. Cependant, ces matériaux possèdent une grande surface spécifique entraînant une forte décomposition de l’électrolyte à la surface de l’électrode et donc une efficacité coulombique généralement très faible au premier cycle (< 50 %). Le dopage des CNF avec des hétéroatomes comme l’azote ou le soufre permet de créer des défauts qui augmentent le nombre de sites actifs pour l’adsorption/désorption de potassium. Ceci permet d’augmenter dans certains cas la capacité et la stabilité des électrodes [114].

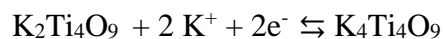
L’électrolyte joue aussi un rôle primordial dans les performances des batteries au potassium. Les mélanges EC/PC et EC/DEC sont plus efficaces que EC/DMC [115], tandis que l’influence du sel sur les performances des électrodes carbonées n’a pas encore été reportée. Dans la grande majorité des cas, l’électrolyte KPF₆ (0,8M) EC/DEC est utilisé pour les électrodes carbonées. Toujours concernant l’électrolyte, nous venons de voir que l’utilisation de solvants de type éther comme le monoglyme ou le diglyme avec une électrode de graphite conduisait à un comportement électrochimique totalement différent de celui observé avec les électrolytes conventionnels à base de carbonates.

De nombreux carbones ont été envisagés comme possible matériaux d’électrode négative pour les batteries K-ion. Les connaissances acquises et les bonnes performances du graphite et du *hard carbon* comme électrodes négatives des batteries Li-ion et Na-ion sont un avantage indéniable pour leur développement des batteries K-ion. La formulation d’électrodes et l’électrolyte semblent jouer un rôle essentiel dans les performances des batteries à base de matériaux carbonés. Ces paramètres seront donc à prendre en compte avec attention pour la suite des travaux.

3.3.2 Autres matériaux d’insertion

Outre les composés graphitiques, il existe de nombreux matériaux d’insertion capables d’intercaler de façon réversible les alcalins comme les oxydes de titanes, les composés bidimensionnels comme les MXene ou les sulfides MoS₂, SnS₂, les composés organiques etc. L’utilisation de ces matériaux en tant qu’électrode négative dans les batteries K-ion est décrite dans la partie qui suit.

Les oxydes de titanes forment une famille de matériaux capables d’insérer de manière réversible les alcalins (Li, Na, K). Certaines phases comme la spinelle Li₄Ti₅O₁₂ [116], la ramsdellite Li₂Ti₃O₇ ou les composés équivalents à base de sodium Na₄Ti₅O₁₂ [117] et Na₂Ti₃O₇ [118] ont été très largement étudiées du fait de leur nombreux avantages comme leur faible coût et toxicité, leur très faible polarisation et leur grande réversibilité. Toutefois, comparé aux électrodes carbonées, la capacité est diminuée et le potentiel de travail relativement élevé (~ 1 V) ce qui conduit à des densités d’énergie plus faibles pour la batterie. Récemment, avec l’émergence des batteries K-ion, les phases analogues K₂Ti₄O₉ et K₂Ti₈O₁₇ ont été proposées comme possibles électrodes négatives [119,120]. L’insertion de potassium dans la phase monoclinique K₂Ti₄O₉ est accompagnée d’une réduction de Ti⁴⁺ en Ti³⁺ selon la réaction suivante :



La capacité spécifique obtenue est relativement faible (< 100 mAh/g pour une capacité théorique de 129 mAh/g) comparée à celle obtenue par Han *et al.* avec la phase K₂Ti₈O₁₇ délivrant une capacité de 120 mA/g sur 50 cycles à une densité de courant de 20 mA/g [120].

Parmi les matériaux d’intercalation, les composés MXene de formule M_{n+1}X_nT_x avec M métal de transition, X = C ou N, T une fonction terminale (OH, O, F, etc.) et n = 1-3 possèdent une structure 2D avec un espace inter-feuillet adapté à l’insertion des alcalins [121]. Ces matériaux sont préparés par *etching* des phases céramiques M_{n+1}AX_nT_x où A = Al, Si, Sn, et Ga dans une solution d’acide fluorhydrique [122]. Les MXene Ti₃C₂ et Ti₃CN ont été testés en tant que matériaux d’électrode négative pour batteries K-ion [123,124]. Des capacités élevées sont obtenues au cours des premiers cycles mais celles-ci diminuent rapidement par la suite comme nous pouvons le voir sur la figure 22. La formation continue de la SEI et le piégeage irréversible des ions K⁺ démontrés respectivement par analyses XPS et DRX ont été avancés pour expliquer la chute rapide de la capacité.

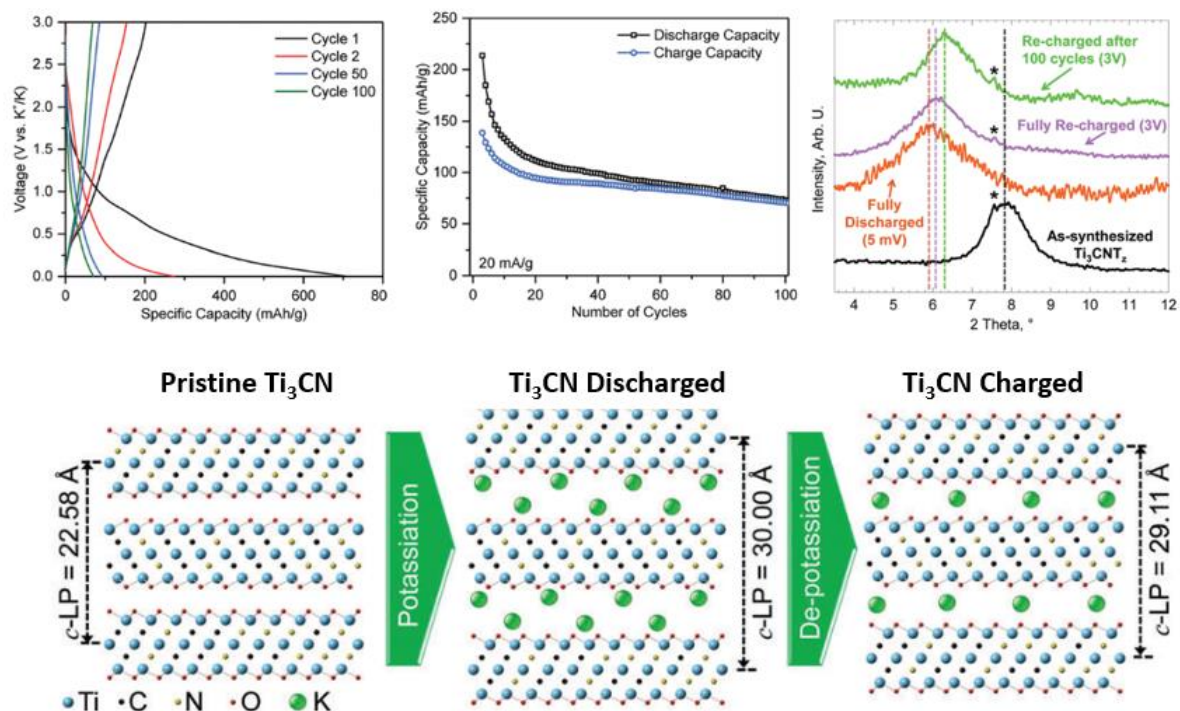


Figure 22: Performances électrochimiques de Ti_3CN . Evolution de la structure au cours du cyclage sur la base de mesures DRX ex situ. Adapté de [124].

Dong *et al.* ont proposé une approche intéressante en combinant la structure des composés MXene avec celle des titanates de potassium [125]. Le M-KTO ($\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$) est préparé par voie hydrothermale et oxydation du Ti_3C_2 à l’aide d’une solution de KOH en présence de H_2O_2 . Le design et la nanostructuration de $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ permet d’améliorer les performances sans toutefois palier à la forte perte de capacité au cours des premiers cycles.

Les dichalcogénures de métaux de transition de formule chimique MX_2 avec M = métal de transition et X = chalcogénure possèdent eux aussi une structure bidimensionnelle adaptée pour l’insertion de cations [126]. Ren *et al.* ont montré que le MoS_2 commercial pouvait intercaler de manière réversible 0.4 K délivrant une capacité stable de 65 mAh/g sur plus de 200 cycles à une densité de courant de 20 mA/g [127].

Ces matériaux présentent certaines limites pour une utilisation dans les batteries K-ion, avec des capacités inférieures à celle du graphite et un potentiel de travail.

3.3.3 Matériaux organiques

Les matériaux organiques et/ou polymères attirent l’attention de la communauté des batteries de par leur faible coût et toxicité [128]. Certains sels d’oxyde de carbone de formule chimique

($A_2(CO)_n$) avec $A = Li, Na, K$ et $n = 4,5,6$ présentent des activités électrochimiques intéressantes pour l’échange réversible des alcalins [129]. Ainsi le $K_2C_6O_6$ délivre une capacité de 212 mAh/g correspondant à l’insertion de 2 K entre 1 et 3 V. Le principe de batterie symétrique fonctionnant avec le composé intermédiaire $K_3C_2O_6$ converti d’un côté en $K_4C_6O_6$ à l’anode à 1,3 V et de l’autre coté en $K_2C_6O_6$ à la cathode à 2,4 V est proposé par les auteurs.

Les composés organiques de type téréphtalates proposés pour la première fois en 2009 par Michel Armand [130] ont aussi été étudié en tant que matériau d’électrode négative pour les batteries K-ion. Le dipotassium téréphtalate ($K_2C_8H_4O_4$, K_2TP) préparé par précipitation à partir d’acide téréphtalique et de KOH a montré une activité électrochimique intéressante [58]. Comme le montre la figure 23, le K_2TP peut échanger de façon réversible 2 K^+ correspondant à une capacité théorique de 221 mAh/g. Le matériau composite préparé par mécanosynthèse avec du carbone délivre une capacité de 250 mAh/g après 100 cycles à 200 mA/g et 195 mAh/g après 1000 cycles à 1 A/g avec l’électrolyte KPF_6 (1M) dans DME. Des capacités inférieures sont toutefois obtenues avec des électrolytes de type carbonate. L’utilisation de K_2TP dans une batterie complète toute organique avec une cathode de $K_2C_6O_6$ a permis d’obtenir une capacité de 145 mAh/g sur 50 cycles avec un potentiel moyen de 1,8 V [131].

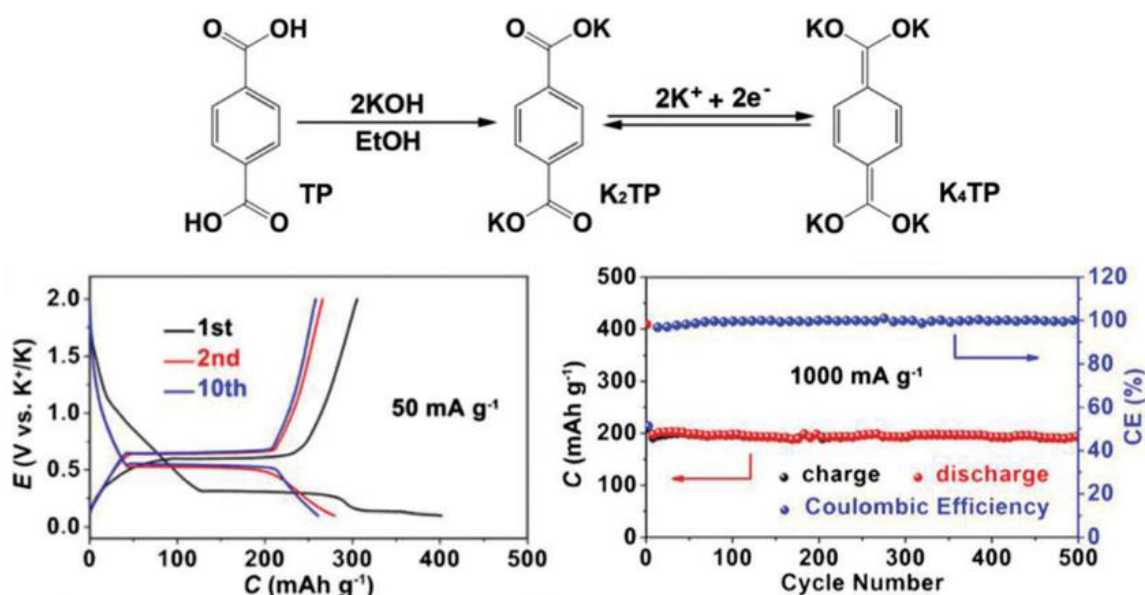


Figure 23 : Illustration de la synthèse et du mécanisme de potassiation/dépotassiation du di-potassium téréphtalate (K_2TP) et performances électrochimiques associées. Adapté de [58]

Sur la base de ces premiers travaux, des matériaux similaires au K_2TP ont aussi été proposé par la suite dans la littérature [132,133]. L’investigation des matériaux organiques en tant que

possibles électrodes négatives pour les batteries K-ion n’en est encore qu’à un stade primaire mais ces premiers résultats sont prometteurs. Curieusement, dans certains cas, les propriétés électrochimiques sont supérieures pour les phases au potassium comparé aux équivalents lithium et sodium [129]. Une des raisons avancées pourrait être les meilleures conductivités ioniques pour les électrolytes au potassium.

3.3.4 Matériaux d’alliage et de conversion

Les éléments de la colonne 14 et 15 du tableau périodique comme les métaux Sn, Pb, Bi, les métalloïdes Sb, Si, Ge ou les non métaux comme le phosphore forment des composés binaires avec les alcalins. La réaction est accompagnée par un changement structural brutal et une expansion volumique importante à la différence des matériaux d’intercalation. La formation d’alliages riches en alcalins conduit à des capacités massiques et volumiques importantes [134]. Le matériau d’alliage le plus étudié dans les batteries Li-ion est le silicium puisqu’il présente une capacité massique environ dix fois supérieure à celle du graphite (3572 mAh/g pour la formation de $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ contre 372 mAh/g pour la formation de LiC_6). Cependant, la réaction d’alliage du lithium avec le silicium conduit à une expansion volumique de 280 % contre 10 % seulement lors de l’insertion du lithium dans le graphite. Une telle expansion volumique conduit à une pulvérisation rapide de l’électrode si elle n’est pas « contrôlée ». De nombreux travaux ont été réalisés sur la formulation à l’aide de liants polymères et/ou de matrices carbonées afin de limiter l’expansion volumique pour augmenter la durée de vie de ces matériaux d’électrode. Au commencement de cette thèse, peu de publications s’étaient intéressées aux matériaux d’alliage dans les batteries K-ion. Les seules études disponibles sont présentées ci-après.

- Antimoine

L’antimoine fut le premier élément reporté dans la littérature comme possible matériau d’alliage pour les batteries K-ion. En 2015, McCulloch *et al.* ont montré que la potassiation de l’antimoine par voie électrochimique conduisait à la formation de $\text{K}_3\text{Sb}(c)$ avec une capacité théorique de 660 mAh/g [135]. L’utilisation d’un composite Sb/C nanométrique plutôt que de l’antimoine micrométrique, sur une fenêtre de potentiel limitée permet d’obtenir une capacité stable de 250 mAh/g sur une quarantaine de cycle. La voltamétrie cyclique révèle 2 pics de réduction et 2 pics d’oxydation laissant supposer la formation d’un intermédiaire réactionnel. La formation de K_3Sb en fin de décharge est confirmée par DRX *ex situ* (figure 24) tandis que l’intermédiaire KSb est proposé sur la base des mesures galvanostatiques.

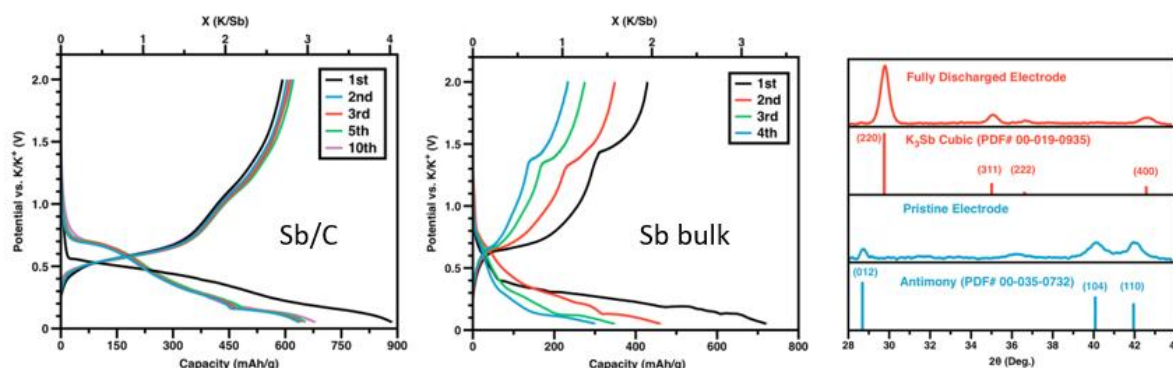


Figure 24: Courbes galvanostatiques du nano composite Sb/C et de Sb micrométrique. DRX ex situ en fin de décharge montrant la formation de K_3Sb cubique. Adapté de [135].

▪ Etain

L'étain a fait l'objet de nombreux travaux dans le cadre des batteries Li-ion et Na-ion avec des capacités massiques élevées de 991 et 845 mAh/g respectivement pour la formation de $Li_{22}Sn_5$ et $Na_{15}Sn_4$. Au regard du diagramme binaire K-Sn, la phase reportée la plus riche en potassium est K_2Sn correspondant à une capacité de 452 mAh/g [136]. La première étude sur l'étain en tant que matériau d'électrode négative a été réalisée par Sultana *et al.* sur un composite Sn/C préparé par mécanosynthèse [137]. La courbe galvanostatique obtenue avec cette électrode révèle plusieurs phénomènes attribuables à la formation d'alliage K-Sn. La capacité réversible est relativement faible, 140 mAh/g contre 288 mAh/g pour la première décharge. Le DRX réalisé sur l'électrode en fin de décharge présente plusieurs pics de diffraction de très faible intensité difficilement assignables à une phase précise. Les pics de diffraction de Sn ne sont pas observés, signifiant que l'étain a bien été « consommé ». La réaction semble réversible puisqu'en fin de charge les pics de diffraction de Sn sont à nouveau observés. Wang *et al.* ont étudié les performances électrochimiques de nanoparticules d'étain commerciales [138]. Un seul plateau de potentiel est observé au cours de la décharge (0,2 V) contre deux pseudos plateaux lors de la charge (0,75 et 1,1 V) en accord avec la courbe de voltamétrie cyclique. L'efficacité coulombique très faible (33 %) témoigne de la forte réduction de l'électrolyte à la surface des nanoparticules d'étain. Les mesures de TEM *in situ* présentées en figure 25 permettent de suivre l'expansion volumique d'une nanoparticule d'étain au cours de la potassiation/dépotassiation. La diffraction électronique réalisée en fin de décharge/charge révèle un mécanisme réversible entre β -Sn et KSn. La formation de K_4Sn_9 amorphe au cours de la décharge est proposée sur la base des estimations de l'expansion volumique.

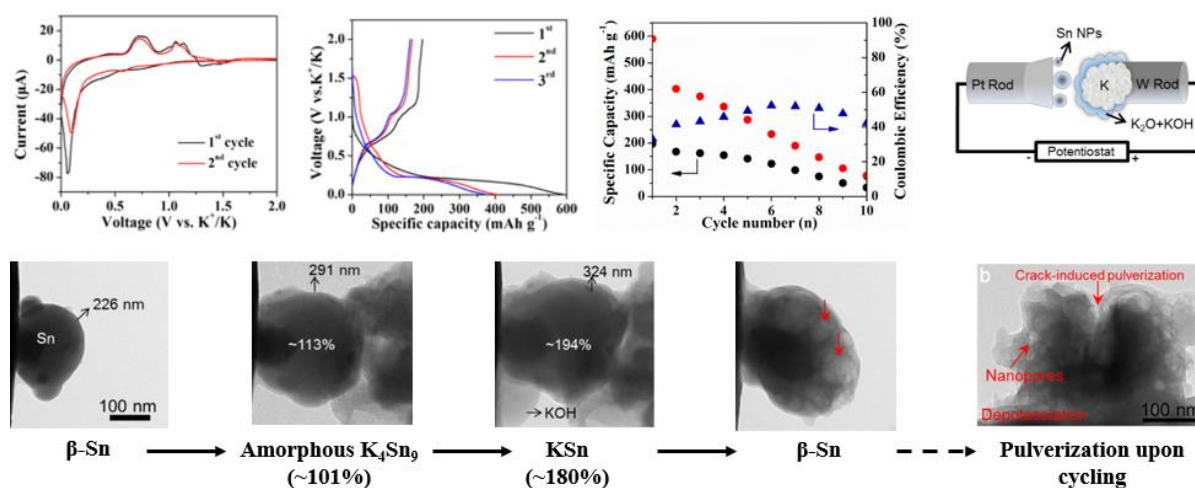


Figure 25: Performances électrochimiques de nanoparticules d’étain et suivi par TEM in situ de la potassiation dépotassiation d’une nanoparticule. Adapté de [138]

Les clichés TEM réalisés sur une électrode après cyclage montrent une pulvérisation des nanoparticules d’étain pouvant expliquer la chute rapide de capacité.

L’utilisation de films minces préparés par dépôt physique ou chimique en phase vapeur (PVD ou CVD) a souvent été employée pour étudier les mécanismes réactionnels sur les matériaux d’alliage dans les batteries Li-ion et Na-ion. Une étude par DRX au synchrotron a été réalisée sur une électrode d’étain préparée par PVD [139]. Le courbe galvanostatique de décharge/charge obtenue pour le premier cycle présente une allure similaire à celles des travaux mentionnés précédemment. Lors de la seconde décharge, un plateau de potentiel élevé (1,45 V) est observé. Ce phénomène apparaît complètement irréversible avec une capacité de décharge/charge pour le second cycle de 155/25 mAh/g. Les auteurs attribuent ce phénomène à la formation de la SEI sans donner plus d’explication. Les résultats obtenus par DRX *in situ* au cours du premier cycle de voltamétrie cyclique révèlent que la phase KSn (identifiée comme K_4Sn_4) se forme en présence de Sn durant la réduction. Au cours de l’oxydation, aucun intermédiaire n’est observé ce qui est en désaccord avec les mesures électrochimiques et les variations de potentiel observées.

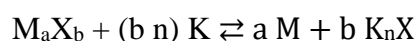
- Phosphore

Le phosphore présente plusieurs allotropes dont les principaux sont le phosphore rouge et le phosphore noir, stables à température et pression ambiante. C’est un élément très attractif puisqu’il est très abondant dans la croûte terrestre et il présente une capacité théorique élevée d’environ 2600 mAh/g dans les batteries Li-ion et Na-ion avec la formation de Li_3P et Na_3P . Cependant ces phases sont très réactives et leur réaction au contact de l’air peut s’accompagner

d’un dégagement de phosphine (PH₃) très toxique et inflammable. Curieusement, l’expansion volumique dans le cas du phosphore est moindre comparée aux autres éléments du bloc *p* [140]. Sultana *et al.* se sont intéressés à la réaction du phosphore noir (*Black Phosphorus*, BP) vis-à-vis du potassium [141]. Au travers de différents composites BP/C, ils ont montré que l’augmentation de la quantité de carbone dans le composite entraînait une diminution de la capacité totale mais que la tenue en cyclage était considérablement améliorée. Par DRX *ex situ*, ils proposèrent ensuite la formation électrochimique de la phase KP en fin de décharge plutôt que la phase K₃P décrite comme étant la phase la plus riche en potassium dans le diagramme de phase [142]. Ceci semble plutôt en accord avec les mesures électrochimiques puisque la capacité théorique de KP est de 866mAh/g et que la capacité mesurée pour le composé riche en phosphore est de 617 mAh/g. A la différence, Zhang *et al.* proposent la formation de K_{3-x}P avec K₄Sn₂₃ et KSn au cours de la potassiation de Sn₄P₃/C [143]. Une fois de plus, la faible cristallinité des phases formées par voie électrochimique ne permet pas une identification certaine de ces dernières par DRX *ex situ*. Ce matériau délivre une capacité élevée de 400 mAh/g sur une trentaine de cycles.

- Matériaux de conversion

Les matériaux de conversion au même titre que les alliages développés précédemment sont étudiés pour leurs capacités théoriques élevées [144]. La réaction de conversion d’un composé MX avec M métal de transition et X un élément du bloc *p* peut être décrite de la façon suivante :



Au cours de la première décharge, le métal M est réduit au degré d’oxydation 0 sous la forme de nanoparticules intégrées au sein d’une matrice K_nX. Ces matériaux sont souvent préparés sous forme de nanoparticules dispersées au sein d’une matrice carbonée de graphène ou d’oxyde de graphène réduit rGO afin d’absorber l’expansion volumique importante. Au début de la thèse, seuls quelques matériaux de conversion étaient proposés : des nanoparticules de Sb₂S₃, SnS₂ ou encore un composé mixte Fe₂O₃/Co₃O₄ [145–147]. Parmi ces composés, Sb₂S₃ dispersé sous forme de nanoparticules dans du graphène dopé S et N délivre une capacité relativement élevée d’environ 500 mAh/g sur 100 cycles. Le graphène joue le rôle de matrice pour absorber l’expansion volumique du Sb₂S₃ et le dopage permet d’augmenter la conductivité électrique pour une meilleure diffusion des ions.

Seulement quelques matériaux d’alliage et de conversion ont été reportés en tant que possibles matériaux d’électrode négative pour les batteries K-ion. Comparé à la richesse de la littérature

sur ces matériaux dans les batteries Li-ion et Na-ion, nous constatons bien ici l’état d’émergence des batteries K-ion.

3. Autres technologies de batteries basées sur le potassium

Il existe plusieurs types de batteries basées sur l’échange d’alcalins entre 2 électrodes. Dans le cas des batteries Li-ion, les matériaux d’électrodes donnent en règle générale le nom de la batterie. Il existe aussi des technologies de batteries prometteuses d’un point de vue de densité d’énergie théorique ou du très faible coût des matériaux d’électrodes. Certaines d’entre elles, aussi basées sur l’échange d’ion potassium sont discutées ci-après.

- Le potassium-soufre (K-S)

Le soufre est un élément très abondant dans la croûte terrestre et possède une capacité théorique élevée de 1672 mAh/g vis-à-vis du lithium correspondant à la formation de Li_2S . Cependant plusieurs caractéristiques freinent le développement des batteries métal-soufre [148]. Le soufre est un isolant, il faut donc ajouter une grande quantité de carbone pour augmenter la conductivité électrique. La réaction de conversion entre le soufre et Li_2S entraîne une expansion volumique de 80%. De plus, elle est accompagnée par la formation d’intermédiaires de type polysulfures solubles dans l’électrolyte. Ces limitations sont inhérentes à toutes les technologies métal-soufre et par conséquent, on les retrouve aussi dans le cas des batteries K-S. En 2014, Zhao *et al.* proposent un exemple de batterie K-S fonctionnant avec un composite de carbone mésoporeux/soufre protégé par un coating de polyaniline améliorant la conductivité et limitant la dissolution des polysulfures [149]. Le mécanisme de potassiation/dépotassiation du soufre proposé est illustré dans la figure 26.

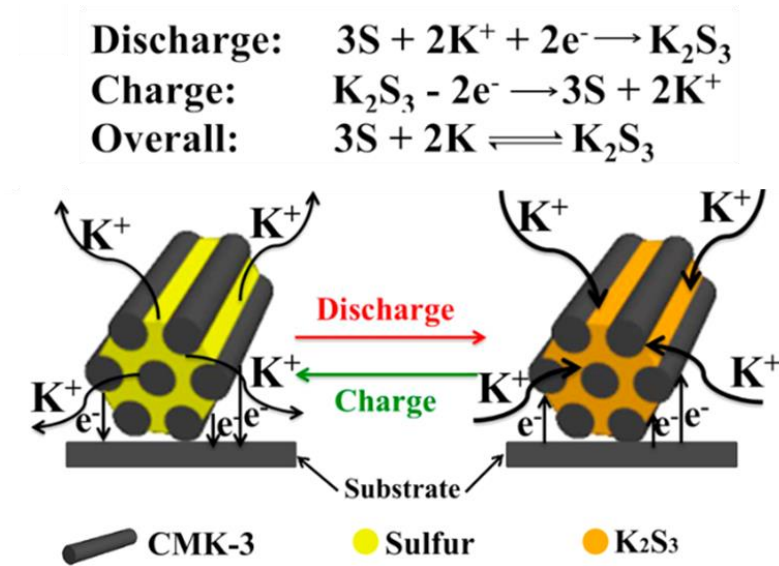
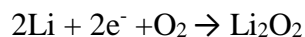


Figure 26 : Illustration du mécanisme de décharge/charge d'une batterie K-S [149].

Le mécanisme de conversion entre S et K₂S₃ est proposé sur la base de mesures DRX, Raman et TEM *ex situ*. Le soufre délivre une capacité pratique de 512 mAh/g à une densité de courant de 50 mA/g correspondant à 92 % de la capacité théorique de 558 mAh/g. La capacité chute à 200 mAh/g après 50 cycles. Dans le but de limiter la dissolution des polysulfures, Wang *et al.* proposent d'utiliser un électrolyte concentré de KTFSI (5M) dans le diglyme (DEGDME) avec 1% en masse de KNO₃ [150]. Le suivi du premier cycle par DRX *ex situ* permet d'identifier plusieurs intermédiaires K₂S₆, K₂S₅, K₂S₄ et K₂S₃ en fin de décharge. La formulation de la cathode de soufre avec des liants spécifiques comme le PAA permet aussi d'augmenter la capacité et d'améliorer la durée de vie de la batterie (1050 mAh/g après 100 cycles à un régime de 0,5 C) [151]. Dans ce cas, la formation de K₂S comme produit de décharge est proposé sur la base de mesures XPS, en désaccord avec le mécanisme proposé précédemment. L'utilisation d'une anode d'alliage liquide Na-K imprégné dans du feutre de carbone permet de s'affranchir de la formation de dendrites et d'améliorer les cinétiques de transfert aux interfaces [152]. La faisabilité de batteries K-S délivrant une haute densité d'énergie a été démontrée. Toutefois, de nombreux verrous seront à lever dans le futur pour que ces systèmes puissent un jour être compétitifs et commercialisables.

- Le potassium-air (K-O₂)

Comme les batteries métal-soufre, les batteries métal-air sont connues pour fournir en théorie de fortes capacités, avec comme dans le cas du lithium (1200 mAh/g) selon la réaction suivante [153,154]:



Le principal frein au développement des batteries métal-air est la formation de l’intermédiaire Li_2O au cours de la décharge qui se dismute en O_2 et Li_2O_2 . Au cours de la charge Li_2O_2 est directement converti en O_2 ce qui induit un surpotentiel important au sein de la batterie (~ 1.3 V pour la charge contre 0.3 V pour la décharge) conduisant à un très faible rendement énergétique. La batterie potassium-air a été proposée pour la première fois par le groupe du professeur Y. Wu en 2013 [155]. A la différence des batteries Li- O_2 et Na- O_2 , l’intermédiaire KO_2 est cinétiquement et thermodynamiquement stable. Ainsi la batterie K- O_2 présente un surpotentiel bien plus faible que les batteries Li- O_2 et Na- O_2 et une meilleure efficacité. Le principal verrou identifié au développement des batteries K- O_2 est la réactivité du métal K et de KO_2 vis-à-vis de l’électrolyte [156] sans oublier bien sûr les problèmes liés à la formation de dendrites avec une électrode métallique [157]. Le sel KTFSI est stable vis-à-vis de KO_2 et KOH alors que KFSI ne l’est pas. Toutefois la SEI formée sur l’anode de K métal avec KTFSI est très néfaste pour la batterie (couche très peu conductrice) tandis qu’avec KFSI la SEI est beaucoup plus stable. Les auteurs proposent donc de former une pré SEI sur le K métal avec le KFSI avant d’utiliser le KTFSI pour le cyclage de la batterie. Une autre approche est de remplacer l’anode en K métal par un alliage qui se pourrait être plus stable vis-à-vis de l’électrolyte [135]. Certains verrous des batteries K-air sont similaires à ceux mentionnés dans les batteries K-ion notamment sur les études classiques en demi pile vis-à-vis d’une contre électrode en potassium métal. Le développement des batteries K-air semble prometteur et complémentaire à celui des batteries K-ion.

- Les batteries *dual*-ions

Les batteries *dual*-ions sont composées d’électrodes pouvant stocker de manière réversible les anions et les cations contenus dans l’électrolyte. La figure 27 présente le principe de fonctionnement d’une batterie dual ion avec 2 électrodes de graphite. Lors de la charge les ions K^+ de l’électrolyte viennent s’intercaler dans l’anode de graphite tandis que les anions PF_6^- vont s’insérer à la cathode elle aussi en graphite [158]. Au cours de la décharge les ions sont libérés dans l’électrolyte et les électrons circulent dans le circuit extérieur.

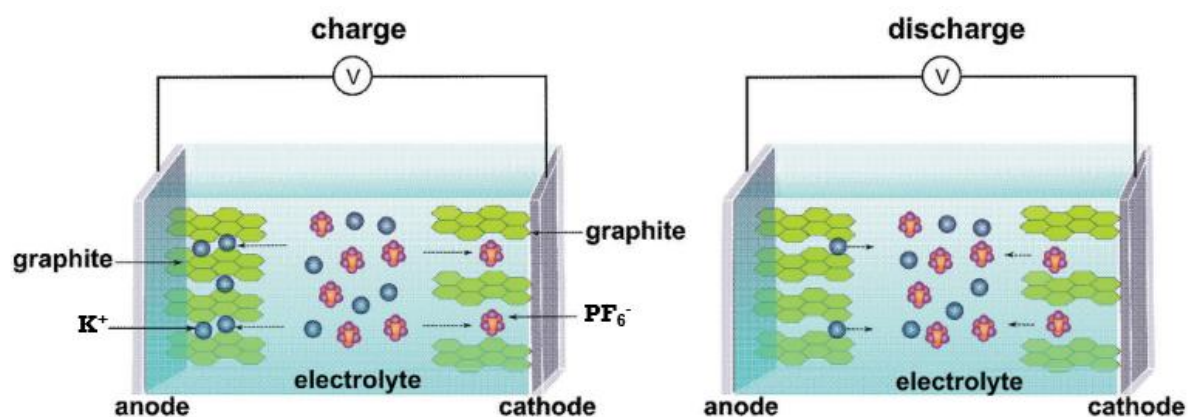


Figure 27 : Principe de fonctionnement d'une batterie *dual-ion* avec 2 électrodes de graphite et un électrolyte à base de KPF₆. Adapté de [159]

L’anode de graphite peut aussi être remplacée par un carbone mésoporeux ou un matériau d’alliage Na, Sn, Pb, K [160,161]. Parmi les matériaux d’alliage, l’étain présente les meilleures performances avec une capacité de 65 mAh/g sur 300 cycles. De tels systèmes fonctionnent à des potentiels relativement élevés et nécessitent donc l’utilisation d’électrolyte stable à haut potentiels (>4 V). L’utilisation d’éléments abondants comme le potassium pour la préparation de l’électrolyte est intéressant pour le développement de ces systèmes peu coûteux dans l’ensemble.

Objectifs de la thèse

Comme nous venons de le voir précédemment, la recherche sur les batteries potassium ion a connu un réel engouement au cours de l’année 2016-2017 c’est-à-dire en même temps que le début de cette thèse. Au départ, les premiers travaux de recherche se sont portés principalement sur les électrodes positives. Concernant les électrodes négatives, l’intercalation possible par voie électrochimique de potassium dans le carbone graphite a conduit à de nombreux travaux. Toutefois des discordances ont été observées sur la détermination du mécanisme d’insertion/désinsertion du potassium. Nous avons vu que peu de publications traitaient des matériaux d’alliages et/ou de conversion à la fin de l’année 2017. Seul l’antimoine, l’étain et le phosphore ont été étudiés et les premiers résultats restent très portés sur l’activité électrochimique de ces éléments vis-à-vis du potassium. Les caractérisations souvent *ex situ* ne permettent pas d’expliquer la totalité des mécanismes réactionnels d’alliage avec le potassium. La chimie du solide qui régit les réactions électrochimiques aux électrodes offre de nouveaux axes de recherche sur les matériaux d’électrodes pour la communauté des batteries. Les

réactions d’insertion ou d’alliage des matériaux d’électrode avec le potassium sont différentes dans la majorité des cas de celles observées avec le lithium ou le sodium.

Par conséquent au cours de ces premières années de recherche il nous est apparu important de s’intéresser aux mécanismes réactionnels de ces matériaux dans le but de pouvoir par la suite en optimiser les performances. C’est pourquoi dans le **deuxième chapitre** de la thèse nous nous sommes intéressés à l’intercalation du potassium par voie électrochimique dans le graphite. L’évaluation du comportement électrochimique du graphite vis-à-vis du potassium est discutée en fonction de différents liants et électrolytes. Dans un second temps, au travers de l’utilisation de techniques de caractérisations telles que la DRX et la spectroscopie Raman en mode *operando* nous avons pu observer les changements structuraux se produisant au sein de l’électrode de graphite durant sa potassiation/dépotassiation. Les renseignements apportés par ces 2 techniques permettront d’apporter des informations complémentaires à celles déjà proposées dans la littérature et qui à ce jour posent toujours question.

Dans un **troisième chapitre**, plusieurs matériaux d’alliage ont été envisagés comme matériaux d’électrodes négatives pour les batteries K-ion. L’antimoine et le bismuth, mais aussi le plomb et l’étain jusque-là très peu étudiés dans la littérature, ont fait l’objet d’études approfondies par mesures électrochimiques et caractérisations *ex situ* et/ou *operando* afin de déterminer les mécanismes réactionnels et la formation d’alliages K_xM_y . La première étude s’intéresse en parallèle à la potassiation de l’antimoine et du bismuth. Ces deux éléments présentent quelques similarités dans leurs diagrammes de phase respectifs, néanmoins leurs comportements électrochimiques vis-à-vis du potassium sont bien distincts. Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à la potassiation d’une électrode de plomb. La fin de ce chapitre, est dédiée à la potassiation de l’étain : la spectroscopie Mössbauer ^{119}Sn couplée à des calculs DFT a permis de mieux comprendre le mécanisme réactionnel de l’étain. L’utilisation d’un composé intermétallique (SnSb) mêlant deux matériaux d’alliage a permis d’obtenir de meilleures performances qu’avec les éléments Sn ou Sb seuls.

Nous avons vu qu’il existait de nombreuses similarités en terme de dispositif global, matériaux d’électrodes et électrolyte, entre les batteries K-ion et les batteries Li-ion et Na-ion. Toutefois après cette revue de la littérature il apparaît clair que dans les systèmes au potassium, certains paramètres impactent fortement les performances électrochimiques des matériaux comme la formulation de l’électrode et de l’électrolyte. Cet aspect est développé dans le **quatrième chapitre** au travers de travaux réalisés sur l’antimoine. À la suite d’une étude XPS, nous avons

mis en évidence que le potassium métal utilisé comme contre électrode dans les mesures en demi-pile, réagit plus ou moins fortement au contact de l’électrolyte. L’influence de la formulation et l’impact des additifs carbonés sur les performances de l’antimoine y est également développée.

.

Références

- [1] Giec, Réchauffement climatique de 1.5°C, 2019. https://fr.wikisource.org/wiki/Rapport_du_GIEC:_Réchauffement_climatique_de_1,5°C.
- [2] European comission, Implementation of the Strategic Action Plan on Batteries: Building a Strategic Battery Value Chain in Europe, 2019.
- [3] Thierry Legrand, France : stockage stationnaire de l’électricité, un marché enfin mature? 1/2, (2019). <https://les-smartgrids.fr/stockage-stationnaire-marche-france-1-2/> (accessed July 25, 2019).
- [4] Poweroad, specialist fo Lithium ion based renewable energy, (n.d.). <http://www.poweroad.com>.
- [5] C. Vaalma, D. Buchholz, M. Weil, S. Passerini, A cost and resource analysis of sodium-ion batteries, *Nat. Rev. Mater.* 3 (2018) 18013. doi:10.1038/natrevmats.2018.13.
- [6] K. Kubota, M. Dahbi, T. Hosaka, S. Kumakura, S. Komaba, Towards K-Ion and Na-Ion Batteries as “Beyond Li-Ion,” *Chem. Rec.* 18 (2018) 459–479. doi:10.1002/tcr.201700057.
- [7] Directive 2006/66/CE du Parlement Européen et du Conseil du 6 septembre 2006 relative aux piles et accumulateurs ainsi qu’aux déchets de piles et d’accumulateurs et abrogeant la directive 91/157/CEE, *J. Off. l’Union Eur.* 266 (2006) 1–14.
- [8] Avicenne energy, (n.d.). <http://www.avicenne.com>.
- [9] Michel Armand, Michel Duclot, Générateurs électrochimiques de production de courant et matériaux pour leur fabrication, 1979. <https://patents.google.com/patent/EP0013199B1/fr?q=michel+armand+polymer+electrolyte+1980> (accessed July 24, 2019).
- [10] R. Yazami, P. Touzain, A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators, *J. Power Sources.* 9 (1983) 365–371. doi:10.1016/0378-7753(83)87040-2.
- [11] D. Guerard, A. Herold, Intercalation of lithium into graphite and other carbons, *Carbon N. Y.* 13 (1975) 337–345. doi:10.1016/0008-6223(75)90040-8.

- [12] John B. Goodenough, Koichi Mizushima, Electrochemical cell with new fast ion conductors, 1980. <https://patents.google.com/patent/US4302518A/en> (accessed July 24, 2019).
- [13] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density, *Mater. Res. Bull.* 15 (1980) 783–789. doi:10.1016/0025-5408(80)90012-4.
- [14] C. Pillot, *Battery Market Development for Consumer Electronics, Automotive, and Industrial: Materials Requirements & Trends*, 2014.
- [15] K. Xu, Electrolytes and Interphases in Li-Ion Batteries and Beyond, *Chem. Rev.* 114 (2014) 11503–11618. doi:10.1021/cr500003w.
- [16] P. Verma, P. Maire, P. Novák, A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 6332–6341. doi:10.1016/j.electacta.2010.05.072.
- [17] J.B. Goodenough, K.-S. Park, The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 1167–1176. doi:10.1021/ja3091438.
- [18] R. Van Noorden, The rechargeable revolution: A better battery, *Nature.* 507 (2014) 26–28. doi:10.1038/507026a.
- [19] E.J. Berg, C. Villevieille, D. Streich, S. Trabesinger, P. Novák, Rechargeable Batteries: Grasping for the Limits of Chemistry, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A2468–A2475. doi:10.1149/2.0081514jes.
- [20] J.-M. Tarascon, Is lithium the new gold?, *Nat. Chem.* 2 (2010) 510–510. doi:10.1038/nchem.680.
- [21] A. Eftekhari, Lithium Batteries for Electric Vehicles: From Economy to Research Strategy, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 7 (2019) 5602–5613. doi:10.1021/acssuschemeng.8b01494.
- [22] H. Emmanuel, S. Marine, S.G. Sokhna, Electrification Du Parc Automobile Mondial Et Criticite Du Lithium a L ’ Horizon 2050, (2018) 71.
- [23] G. Pitron, *La guerre des métaux rares, la face cachée de la transition énergétique et numérique*, Les liens, 2018.

- [24] D. Julienne, Une crise du lithium se profile-t-elle ? | Les Echos, (n.d). <https://www.lesechos.fr/idees-debats/cercle/une-crise-du-lithium-se-profile-t-elle-130332> (accessed January 30, 2018).
- [25] D. Larcher, J.-M. Tarascon, Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage, *Nat. Chem.* 7 (2015) 19–29. doi:10.1038/nchem.2085.
- [26] Myrtille Delamarche, De surprenantes matières critiques - Mines - métaux, (2017). <https://www.usinenouvelle.com/article/infographie-de-surprenantes-matieres-critiques.N563822> (accessed July 25, 2019).
- [27] J.W. Choi, D. Aurbach, Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities, *Nat. Rev. Mater.* 1 (2016) 16013. doi:10.1038/natrevmats.2016.13.
- [28] D.A. Stevens, J.R. Dahn, The Mechanisms of Lithium and Sodium Insertion in Carbon Materials, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A803. doi:10.1149/1.1379565.
- [29] Y. Okamoto, Density Functional Theory Calculations of Alkali Metal (Li, Na, and K) Graphite Intercalation Compounds, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 16–19. doi:10.1021/jp4063753.
- [30] G. Yoon, H. Kim, I. Park, K. Kang, Conditions for Reversible Na Intercalation in Graphite: Theoretical Studies on the Interplay Among Guest Ions, Solvent, and Graphite Host, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017). doi:10.1002/aenm.201601519.
- [31] H. Kim, J. Hong, G. Yoon, H. Kim, K.-Y. Park, M.-S. Park, W.-S. Yoon, K. Kang, Sodium intercalation chemistry in graphite, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 2963–2969. doi:10.1039/C5EE02051D.
- [32] D.A. Stevens, J.R. Dahn, High Capacity Anode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 1271. doi:10.1149/1.1393348.
- [33] P. Thomas, D. Billaud, Electrochemical insertion of sodium into hard carbons, *Electrochim. Acta.* 47 (2002) 3303–3307. doi:10.1016/S0013-4686(02)00250-5.
- [34] V.L. Chevrier, G. Ceder, Challenges for Na-ion Negative Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2011) A1011–A1014. doi:10.1149/1.3607983.
- [35] Y. Kim, K.-H. Ha, S.M. Oh, K.T. Lee, High-Capacity Anode Materials for Sodium-Ion Batteries, *Chem. - A Eur. J.* 20 (2014) 11980–11992. doi:10.1002/chem.201402511.

- [36] S.W. Kim, D.H. Seo, X. Ma, G. Ceder, K. Kang, Electrode materials for rechargeable sodium-ion batteries: Potential alternatives to current lithium-ion batteries, *Adv. Energy Mater.* 2 (2012) 710–721. doi:10.1002/aenm.201200026.
- [37] N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, S. Komaba, Research Development on Sodium-Ion Batteries, *Chem. Rev.* 114 (2014) 11636–11682. doi:10.1021/cr500192f.
- [38] A. Eftekhari, Potassium secondary cell based on Prussian blue cathode, *J. Power Sources.* 126 (2004) 221–228. doi:10.1016/j.jpowsour.2003.08.007.
- [39] A.J. McAlister, The Al–Li (Aluminum–Lithium) system, *Bull. Alloy Phase Diagrams.* 3 (1982) 177–183. doi:10.1007/BF02892377.
- [40] J.-Y. Hwang, S.-T. Myung, Y.-K. Sun, Recent Progress in Rechargeable Potassium Batteries, *Adv. Funct. Mater.* 28 (2018) 1802938. doi:10.1002/adfm.201802938.
- [41] Y. Marcus, Thermodynamic functions of transfer of single ions from water to nonaqueous and mixed solvents: Part 3—Standard potentials of selected electrodes, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 1129–1132. doi:10.1351/pac198355060977.
- [42] S. Komaba, T. Hasegawa, M. Dahbi, K. Kubota, Potassium intercalation into graphite to realize high-voltage/high-power potassium-ion batteries and potassium-ion capacitors, *Electrochem. Commun.* 60 (2015) 172–175. doi:10.1016/j.elecom.2015.09.002.
- [43] Y. Matsuda, H. Nakashima, M. Morita, Y. Takasu, Behavior of Some Ions in Mixed Organic Electrolytes of High Energy Density Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 2552. doi:10.1149/1.2127289.
- [44] T.A. Pham, K.E. Kweon, A. Samanta, V. Lordi, J.E. Pask, Solvation and Dynamics of Sodium and Potassium in Ethylene Carbonate from ab Initio Molecular Dynamics Simulations, *J. Phys. Chem. C.* 121 (2017) 21913–21920. doi:10.1021/acs.jpcc.7b06457.
- [45] J.-M. Tarascon, La SEI c’est à la fois un don de la nature et un cauchemar, *SPECTRA Anal.* 322. (2018) 32–33.
- [46] A. Abouimrane, J. Ding, I.J. Davidson, Liquid electrolyte based on lithium bis-fluorosulfonyl imide salt: Aluminum corrosion studies and lithium ion battery investigations, *J. Power Sources.* 189 (2009) 693–696. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.08.077.

- [47] H. Han, S. Zhou, D. Zhang, S. Feng, L. Li, K. Liu, Lithium bis (fluorosulfonyl) imide (LiFSI) as conducting salt for nonaqueous liquid electrolytes for lithium-ion batteries : Physicochemical and electrochemical properties, *J. Power Sources*. 196 (2011) 3623–3632. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.12.040.
- [48] Y. Yamada, C.H. Chiang, K. Sodeyama, J. Wang, Y. Tateyama, A. Yamada, Corrosion Prevention Mechanism of Aluminum Metal in Superconcentrated Electrolytes, *ChemElectroChem*. 2 (2015) 1687–1694. doi:10.1002/celec.201500235.
- [49] T. Hosaka, K. Kubota, H. Kojima, S. Komaba, Highly concentrated electrolyte solutions for 4 V class potassium-ion batteries, *Chem. Commun*. 54 (2018) 8387–8390. doi:10.1039/C8CC04433C.
- [50] W. Zhang, Z. Wu, J. Zhang, G. Liu, N.-H. Yang, R.-S. Liu, W.K. Pang, W. Li, Z. Guo, Unraveling the effect of salt chemistry on long-durability high-phosphorus-concentration anode for potassium ion batteries, *Nano Energy*. 53 (2018) 967–974. doi:10.1016/j.nanoen.2018.09.058.
- [51] Q. Zhang, J. Mao, W.K. Pang, T. Zheng, V. Sencadas, Y. Chen, Y. Liu, Z. Guo, Boosting the Potassium Storage Performance of Alloy-Based Anode Materials via Electrolyte Salt Chemistry, *Adv. Energy Mater.* 1703288 (2018) 1703288. doi:10.1002/aenm.201703288.
- [52] W. Zhang, W.K. Pang, V. Sencadas, Z. Guo, Understanding High-Energy-Density Sn4P3 Anodes for Potassium-Ion Batteries, *Joule*. 2 (2018) 1534–1547. doi:10.1016/j.joule.2018.04.022.
- [53] R. Zhang, J. Bao, Y. Wang, C.-F. Sun, Concentrated electrolytes stabilize bismuth–potassium batteries, *Chem. Sci*. 9 (2018) 6193–6198. doi:10.1039/C8SC01848K.
- [54] Q. Liu, L. Fan, R. Ma, S. Chen, X. Yu, H. Yang, Y. Xie, X. Han, B. Lu, Super long-life potassium-ion batteries based on an antimony@carbon composite anode, *Chem. Commun*. 54 (2018) 11773–11776. doi:10.1039/C8CC05257C.
- [55] K. Lei, C. Wang, L. Liu, Y. Luo, C. Mu, F. Li, J. Chen, A Porous Network of Bismuth Used as the Anode Material for High-Energy-Density Potassium-Ion Batteries, *Angew. Chemie Int. Ed.* 57 (2018) 4687–4691. doi:10.1002/anie.201801389.

- [56] J. Huang, X. Lin, H. Tan, B. Zhang, Bismuth Microparticles as Advanced Anodes for Potassium-Ion Battery, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1703496. doi:10.1002/aenm.201703496.
- [57] X.-D. He, Z. Liu, J. Liao, X. Ding, Q. Hu, L. Xiao, S. Wang, C. Chen, A three-dimensional macroporous antimony@carbon composite as a high-performance anode material for potassium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A.* 7 (2019) 9629–9637. doi:10.1039/C9TA01968E.
- [58] K. Lei, F. Li, C. Mu, J. Wang, Q. Zhao, C. Chen, J. Chen, High K-storage performance based on the synergy of dipotassium terephthalate and ether-based electrolytes, *Energy Environ. Sci.* 10 (2017) 552–557. doi:10.1039/C6EE03185D.
- [59] H. Zhao, X. Yu, J. Li, B. Li, H. Shao, L. Li, Y. Deng, Film-forming electrolyte additives for rechargeable lithium-ion batteries: progress and outlook, *J. Mater. Chem. A.* 7 (2019) 8700–8722. doi:10.1039/C9TA00126C.
- [60] Y. Hironaka, K. Kubota, S. Komaba, P2- and P3-K_xCoO₂ as an electrochemical potassium intercalation host, *Chem. Commun.* 53 (2017) 3693–3696. doi:10.1039/C7CC00806F.
- [61] H. Kim, J.C. Kim, S.-H. Bo, T. Shi, D.-H. Kwon, G. Ceder, K-Ion Batteries Based on a P2-Type K_{0.6}CoO₂ Cathode, *Adv. Energy Mater.* 1700098 (2017) 1700098. doi:10.1002/aenm.201700098.
- [62] T. Deng, X. Fan, C. Luo, J. Chen, L. Chen, S. Hou, N. Eidson, X. Zhou, C. Wang, Self-Templated Formation of P2-type K_{0.6}CoO₂ Microspheres for High Reversible Potassium-Ion Batteries, *Nano Lett.* 18 (2018) 1522–1529. doi:10.1021/acs.nanolett.7b05324.
- [63] C. Liu, S. Luo, H. Huang, Y. Zhai, Z. Wang, Layered potassium-deficient P2- and P3-type cathode materials K_xMnO₂ for K-ion batteries, *Chem. Eng. J.* 356 (2019) 53–59. doi:10.1016/j.cej.2018.09.012.
- [64] C. Vaalma, G.A. Giffin, D. Buchholz, S. Passerini, Non-Aqueous K-Ion Battery Based on Layered K_{0.3}MnO₂ and Hard Carbon/Carbon Black, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) A1295–A1299. doi:10.1149/2.0921607jes.

- [65] J.-Y. Hwang, J. Kim, T.-Y. Yu, S.-T. Myung, Y.-K. Sun, Development of P3-K 0.69 CrO₂ as an ultra-high-performance cathode material for K-ion batteries, *Energy Environ. Sci.* 1 (2018). doi:10.1039/C8EE01365A.
- [66] H. Kim, D.-H. Seo, A. Urban, J. Lee, D.-H. Kwon, S.-H. Bo, T. Shi, J.K. Papp, B.D. McCloskey, G. Ceder, Stoichiometric Layered Potassium Transition Metal Oxide for Rechargeable Potassium Batteries, *Chem. Mater.* 30 (2018) 6532–6539. doi:10.1021/acs.chemmater.8b03228.
- [67] X. Wang, X. Xu, C. Niu, J. Meng, M. Huang, X. Liu, Z. Liu, L. Mai, Earth Abundant Fe/Mn-Based Layered Oxide Interconnected Nanowires for Advanced K-Ion Full Batteries, *Nano Lett.* 17 (2017) 544–550. doi:10.1021/acs.nanolett.6b04611.
- [68] C. Liu, S. Luo, H. Huang, Z. Wang, A. Hao, Y. Zhai, Z. Wang, K_{0.67}Ni_{0.17}Co_{0.17}Mn_{0.66}O₂: A cathode material for potassium-ion battery, *Electrochem. Commun.* 82 (2017) 150–154. doi:10.1016/j.elecom.2017.08.008.
- [69] T. Masese, K. Yoshii, Y. Yamaguchi, T. Okumura, Z.-D. Huang, M. Kato, K. Kubota, J. Furutani, Y. Orikasa, H. Senoh, H. Sakaebe, M. Shikano, Rechargeable potassium-ion batteries with honeycomb-layered tellurates as high voltage cathodes and fast potassium-ion conductors, *Nat. Commun.* 9 (2018) 3823. doi:10.1038/s41467-018-06343-6.
- [70] T. Masese, K. Yoshii, M. Kato, K. Kubota, Z.-D. Huang, H. Senoh, M. Shikano, A high voltage honeycomb layered cathode framework for rechargeable potassium-ion battery: P2-type K_{2/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}Te_{1/3}O₂, *Chem. Commun.* 55 (2019) 985–988. doi:10.1039/C8CC07239F.
- [71] C. Masquelier, L. Croguennec, Polyanionic (Phosphates, Silicates, Sulfates) Frameworks as Electrode Materials for Rechargeable Li (or Na) Batteries, *Chem. Rev.* 113 (2013) 6552–6591. doi:10.1021/cr3001862.
- [72] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1188. doi:10.1149/1.1837571.
- [73] N. Recham, G. Rousse, M.T. Sougrati, J.-N. Chotard, C. Frayret, S. Mariyappan, B.C. Melot, J.-C. Jumas, J.-M. Tarascon, Preparation and Characterization of a Stable FeSO₄F-Based Framework for Alkali Ion Insertion Electrodes, *Chem. Mater.* 24 (2012) 4363–4370. doi:10.1021/cm302428w.

- [74] V. Mathew, S. Kim, J. Kang, J. Gim, J. Song, J.P. Baboo, W. Park, D. Ahn, J. Han, L. Gu, Y. Wang, Y.S. Hu, Y.K. Sun, J. Kim, Amorphous iron phosphate: Potential host for various charge carrier ions, *NPG Asia Mater.* 6 (2014) e138-10. doi:10.1038/am.2014.98.
- [75] K. Chihara, A. Katogi, K. Kubota, S. Komaba, KVPO 4 F and KVOPO 4 toward 4 volt-class potassium-ion batteries, *Chem. Commun.* 53 (2017) 5208–5211. doi:10.1039/C6CC10280H.
- [76] W.B. Park, S.C. Han, C. Park, S.U. Hong, U. Han, S.P. Singh, Y.H. Jung, D. Ahn, K.-S. Sohn, M. Pyo, KVP 2 O 7 as a Robust High-Energy Cathode for Potassium-Ion Batteries: Pinpointed by a Full Screening of the Inorganic Registry under Specific Search Conditions, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1703099. doi:10.1002/aenm.201703099.
- [77] J. Han, G.-N. Li, F. Liu, M. Wang, Y. Zhang, L. Hu, C. Dai, M. Xu, Investigation of $K_3V_2(PO_4)_3/C$ nanocomposites as high-potential cathode materials for potassium-ion batteries, *Chem. Commun.* 53 (2017) 1805–1808. doi:10.1039/C6CC10065A.
- [78] L. Zhang, B. Zhang, C. Wang, Y. Dou, Q. Zhang, Y. Liu, H. Gao, M. Al-Mamun, W.K. Pang, Z. Guo, S.X. Dou, H.K. Liu, Constructing the best symmetric full K-ion battery with the NASICON-type $K_3V_2(PO_4)_3$, *Nano Energy.* 60 (2019) 432–439. doi:10.1016/j.nanoen.2019.03.085.
- [79] H. Kim, D.H. Seo, M. Bianchini, R.J. Clément, H. Kim, J.C. Kim, Y. Tian, T. Shi, W.S. Yoon, G. Ceder, A New Strategy for High-Voltage Cathodes for K-Ion Batteries: Stoichiometric KVPO4F, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1–12. doi:10.1002/aenm.201801591.
- [80] E. Boivin, J.-N. Chotard, M. Ménétrier, L. Bourgeois, T. Bamine, D. Carlier, F. Fauth, C. Masquelier, L. Croguennec, Oxidation under Air of Tavorite LiVPO 4 F: Influence of Vanadyl-Type Defects on Its Electrochemical Properties, *J. Phys. Chem. C.* 120 (2016) 26187–26198. doi:10.1021/acs.jpcc.6b07342.
- [81] H. Kim, Y. Ishado, Y. Tian, G. Ceder, Investigation of Alkali-Ion (Li, Na, and K) Intercalation in K_xVPO_4F ($x \sim 0$) Cathode, *Adv. Funct. Mater.* 1902392 (2019) 1902392. doi:10.1002/adfm.201902392.
- [82] H. Kim, H. Ji, J. Wang, G. Ceder, Next-Generation Cathode Materials for Non-aqueous Potassium-Ion Batteries, *Trends Chem.* (2019) 1–11. doi:10.1016/j.trechm.2019.04.007.

- [83] Z. Li, L. Han, Y. Wang, X. Li, J. Lu, X. Hu, Microstructure Characteristics of Cathode Materials for Rechargeable Magnesium Batteries, *Small*. 1900105 (2019) 1900105. doi:10.1002/sml.201900105.
- [84] R.J. Gummow, G. Vamvounis, M.B. Kannan, Y. He, Calcium-Ion Batteries: Current State-of-the-Art and Future Perspectives, *Adv. Mater.* 30 (2018) 1–14. doi:10.1002/adma.201801702.
- [85] Y.-H. Zhu, X. Yang, T. Sun, S. Wang, Y.-L. Zhao, J.-M. Yan, X.-B. Zhang, Recent Progresses and Prospects of Cathode Materials for Non-aqueous Potassium-Ion Batteries, *Electrochem. Energy Rev.* 1 (2018) 548–566. doi:10.1007/s41918-018-0019-7.
- [86] Z. Shadik, D.-R. Shi, T.-W. Tian-Wang, M.-H. Cao, S.-F. Yang, J. Chen, Z.-W. Fu, Long life and high-rate Berlin green FeFe(CN)₆ cathode material for a non-aqueous potassium-ion battery, *J. Mater. Chem. A*. 5 (2017) 6393–6398. doi:10.1039/C7TA00484B.
- [87] G. He, L.F. Nazar, Crystallite Size Control of Prussian White Analogues for Nonaqueous Potassium-Ion Batteries, *ACS Energy Lett.* (2017) 1122–1127. doi:10.1021/acseenergylett.7b00179.
- [88] L. Xue, Y. Li, H. Gao, W. Zhou, X. Lü, W. Kaveevivitchai, A. Manthiram, J.B. Goodenough, Low-Cost High-Energy Potassium Cathode, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 2164–2167. doi:10.1021/jacs.6b12598.
- [89] X. Bie, K. Kubota, T. Hosaka, K. Chihara, S. Komaba, A novel K-ion battery: hexacyanoferrate(II)/graphite cell, *J. Mater. Chem. A*. 5 (2017) 4325–4330. doi:10.1039/C7TA00220C.
- [90] X. Han, C. Chang, L. Yuan, T. Sun, J. Sun, Aromatic Carbonyl Derivative Polymers as High-Performance Li-Ion Storage Materials, *Adv. Mater.* 19 (2007) 1616–1621. doi:10.1002/adma.200602584.
- [91] Z. Song, Y. Qian, M.L. Gordin, D. Tang, T. Xu, M. Otani, H. Zhan, H. Zhou, D. Wang, Polyanthraquinone as a Reliable Organic Electrode for Stable and Fast Lithium Storage, *Angew. Chemie Int. Ed.* 54 (2015) 13947–13951. doi:10.1002/anie.201506673.

- [92] Y. Chen, W. Luo, M. Carter, L. Zhou, J. Dai, K. Fu, S. Lacey, T. Li, J. Wan, X. Han, Y. Bao, L. Hu, Organic electrode for non-aqueous potassium-ion batteries, *Nano Energy*. 18 (2015) 205–211. doi:10.1016/j.nanoen.2015.10.015.
- [93] Z. Jian, Y. Liang, I.A. Rodríguez-Pérez, Y. Yao, X. Ji, Poly(anthraquinonyl sulfide) cathode for potassium-ion batteries, *Electrochem. Commun.* 71 (2016) 5–8. doi:10.1016/j.elecom.2016.07.011.
- [94] I.A.S. Edwards, R. Menéndez, Harry Marsh, *Introduction to Carbon Science*, 1989.
- [95] J.R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu, J.S. Xue, Mechanisms for Lithium Insertion in Carbonaceous Materials, *Science* (80-.). 270 (1995) 590–593. doi:10.1126/science.270.5236.590.
- [96] M. Endo, C. Kim, K. Nishimura, T. Fujino, K. Miyashita, Recent development of carbon materials for Li ion batteries, *Carbon N. Y.* 38 (2000) 183–197. doi:10.1016/S0008-6223(99)00141-4.
- [97] Z. Jian, W. Luo, X. Ji, Carbon Electrodes for K-Ion Batteries, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 11566–11569. doi:10.1021/jacs.5b06809.
- [98] Z. Jian, Z. Xing, C. Bommier, Z. Li, X. Ji, Hard Carbon Microspheres: Potassium-Ion Anode Versus Sodium-Ion Anode, *Adv. Energy Mater.* 6 (2016) 1501874. doi:10.1002/aenm.201501874.
- [99] H. Zabel, Y.M. Jan, S.C. Moss, 2-D potassium structures in the disordered phases of $C_{12n}K$ ($n = 2, 3, 4$), *Phys. B+C*. 99 (1980) 453–456. doi:10.1016/0378-4363(80)90276-4.
- [100] S.A. Solin, N. Caswell, Raman scattering from alkali graphite intercalation compounds, *J. Raman Spectrosc.* 10 (1981) 129–135. doi:10.1002/jrs.1250100124.
- [101] W. Rüdorff, E. Schulze, Über Alkaligraphitverbindungen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 277 (1954) 156–171. doi:10.1002/zaac.19542770307.
- [102] R. Nishitani, Y. Uno, H. Suematsu, In situ observation of staging in potassium-graphite intercalation compounds, *Phys. Rev. B.* 27 (1983) 6572–6575. doi:10.1103/PhysRevB.27.6572.

- [103] W. Luo, J. Wan, B. Ozdemir, W. Bao, Y. Chen, J. Dai, H. Lin, Y. Xu, F. Gu, V. Barone, L. Hu, Potassium Ion Batteries with Graphitic Materials, *Nano Lett.* 15 (2015) 7671–7677. doi:10.1021/acs.nanolett.5b03667.
- [104] K. Beltrop, S. Beuker, A. Heckmann, M. Winter, T. Placke, Alternative electrochemical energy storage: potassium-based dual-graphite batteries, *Energy Environ. Sci.* 10 (2017) 2090–2094. doi:10.1039/C7EE01535F.
- [105] R. Baddour-Hadjean, J.P. Pereira-Ramos, Raman microspectrometry applied to the study of electrode materials for lithium batteries, *Chem. Rev.* 110 (2010) 1278–1319. doi:10.1021/Cr800344k.
- [106] M. Inaba, Y. Hiroyuki, O. Zempachi, A. Takeshi, M. Yasuo, A. Misturu, In Situ Raman Study on Electrochemical Li Intercalation into Graphite, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 20–26. doi:10.1149/1.2043869.
- [107] C. Sole, N.E. Drewett, L.J. Hardwick, In situ Raman study of lithium-ion intercalation into microcrystalline graphite, *Faraday Discuss.* 172 (2014) 223–237. doi:10.1039/C4FD00079J.
- [108] K. Share, A.P. Cohn, R.E. Carter, C.L. Pint, Mechanism of potassium ion intercalation staging in few layered graphene from in situ Raman spectroscopy, *Nanoscale.* 8 (2016) 16435–16439. doi:10.1039/C6NR04084E.
- [109] A.P. Cohn, N. Muralidharan, R. Carter, K. Share, L. Oakes, C.L. Pint, Durable potassium ion battery electrodes from high-rate cointercalation into graphitic carbons, *J. Mater. Chem. A.* 4 (2016) 14954–14959. doi:10.1039/C6TA06797B.
- [110] Z. Jian, S. Hwang, Z. Li, A.S. Hernandez, X. Wang, Z. Xing, D. Su, X. Ji, Hard-Soft Composite Carbon as a Long-Cycling and High-Rate Anode for Potassium-Ion Batteries, *Adv. Funct. Mater.* 27 (2017) 1700324. doi:10.1002/adfm.201700324.
- [111] E. Irisarri, A. Ponrouch, M.R. Palacin, Review—Hard Carbon Negative Electrode Materials for Sodium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A2476–A2482. doi:10.1149/2.0091514jes.
- [112] Y. Li, R.A. Adams, A. Arora, V.G. Pol, A.M. Levine, R.J. Lee, K. Akato, A.K. Naskar, M.P. Paranthaman, Sustainable Potassium-Ion Battery Anodes Derived from Waste-Tire Rubber, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) A1234–A1238. doi:10.1149/2.1391706jes.

- [113] X. Zhao, P. Xiong, J. Meng, Y. Liang, J. Wang, Y. Xu, High rate and long cycle life porous carbon nanofiber paper anodes for potassium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*. 5 (2017) 19237–19244. doi:10.1039/C7TA04264G.
- [114] R.A. Adams, J.M. Syu, Y. Zhao, C.T. Lo, A. Varma, V.G. Pol, Binder-Free N- and O-Rich Carbon Nanofiber Anodes for Long Cycle Life K-Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 9 (2017) 17872–17881. doi:10.1021/acsami.7b02476.
- [115] J. Zhao, X. Zou, Y. Zhu, Y. Xu, C. Wang, Electrochemical Intercalation of Potassium into Graphite, *Adv. Funct. Mater.* 26 (2016) 8103–8110. doi:10.1002/adfm.201602248.
- [116] B. Zhao, R. Ran, M. Liu, Z. Shao, A comprehensive review of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based electrodes for lithium-ion batteries: The latest advancements and future perspectives, *Mater. Sci. Eng. R Reports*. 98 (2015) 1–71. doi:10.1016/j.mser.2015.10.001.
- [117] P.J.P. Naeyaert, M. Avdeev, N. Sharma, H. Ben Yahia, C.D. Ling, Synthetic, Structural, and Electrochemical Study of Monoclinic $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as a Sodium-Ion Battery Anode Material, *Chem. Mater.* 26 (2014) 7067–7072. doi:10.1021/cm5035358.
- [118] P. Senguttuvan, G. Rouse, V. Seznec, J.-M. Tarascon, M.R. Palacín, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$: Lowest Voltage Ever Reported Oxide Insertion Electrode for Sodium Ion Batteries, *Chem. Mater.* 23 (2011) 4109–4111. doi:10.1021/cm202076g.
- [119] B. Kishore, V. G, N. Munichandraiah, $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$: A Promising Anode Material for Potassium Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) A2551–A2554. doi:10.1149/2.0421613jes.
- [120] J. Han, M. Xu, Y. Niu, G.-N. Li, M. Wang, Y. Zhang, M. Jia, C.M. Li, Exploration of $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ as an anode material for potassium-ion batteries, *Chem. Commun.* 52 (2016) 11274–11276. doi:10.1039/C6CC05102B.
- [121] Y. Xie, Y. Dall’Agnese, M. Naguib, Y. Gogotsi, M.W. Barsoum, H.L. Zhuang, P.R.C. Kent, Prediction and Characterization of MXene Nanosheet Anodes for Non-Lithium-Ion Batteries., *ACS Nano*. 8 (2014) 9606–9615. doi:10.1021/nn503921j.
- [122] M. Naguib, V.N. Mochalin, M.W. Barsoum, Y. Gogotsi, 25th Anniversary Article: MXenes: A New Family of Two-Dimensional Materials, *Adv. Mater.* 26 (2014) 992–1005. doi:10.1002/adma.201304138.

- [123] P. Lian, Y. Dong, Z.-S. Wu, S. Zheng, X. Wang, Sen Wang, C. Sun, J. Qin, X. Shi, X. Bao, Alkalized Ti₃C₂ MXene nanoribbons with expanded interlayer spacing for high-capacity sodium and potassium ion batteries, *Nano Energy*. 40 (2017) 1–8. doi:10.1016/j.nanoen.2017.08.002.
- [124] M. Naguib, R.A. Adams, Y. Zhao, D. Zemlyanov, A. Varma, J. Nanda, V.G. Pol, Electrochemical performance of MXenes as K-ion battery anodes, *Chem. Commun.* 53 (2017) 6883–6886. doi:10.1039/C7CC02026K.
- [125] Y. Dong, Z. Wu, S. Zheng, X. Wang, J. Qin, S. Wang, X. Shi, X. Bao, Ti₃C₂ MXene-Derived Sodium/Potassium Titanate Nanoribbons for High-Performance Sodium/Potassium Ion Batteries with Enhanced Capacities, (2017). doi:10.1021/acsnano.7b01165.
- [126] M. Chhowalla, H.S. Shin, G. Eda, L.-J. Li, K.P. Loh, H. Zhang, The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets., *Nat. Chem.* 5 (2013) 263–75. doi:10.1038/nchem.1589.
- [127] X. Ren, Q. Zhao, W.D. McCulloch, Y. Wu, MoS₂ as a long-life host material for potassium ion intercalation, *Nano Res.* 10 (2017) 1313–1321. doi:10.1007/s12274-016-1419-9.
- [128] H. Chen, M. Armand, G. Demailly, F. Dolhem, P. Poizot, J.-M. Tarascon, From biomass to a renewable Li_xC₆O₆ organic electrode for sustainable Li-ion batteries., *ChemSusChem*. 1 (2008) 348–55. doi:10.1002/cssc.200700161.
- [129] Q. Zhao, J. Wang, Y. Lu, Y. Li, G. Liang, J. Chen, Oxocarbon Salts for Fast Rechargeable Batteries, *Angew. Chemie Int. Ed.* 55 (2016) 12528–12532. doi:10.1002/anie.201607194.
- [130] M. Armand, S. Grugeon, H. Vezin, S. Laruelle, P. Ribière, P. Poizot, J.-M. Tarascon, Conjugated dicarboxylate anodes for Li-ion batteries, *Nat. Mater.* 8 (2009) 120–125. doi:10.1038/nmat2372.
- [131] J. Liao, Q. Hu, Y. Yu, H. Wang, Z. Tang, Z. Wen, C. Chen, A potassium-rich iron hexacyanoferrate/dipotassium terephthalate@carbon nanotube composite used for K-ion full-cells with an optimized electrolyte, *J. Mater. Chem. A*. 5 (2017) 19017–19024. doi:10.1039/C7TA05460B.

- [132] C. Li, Q. Deng, H. Tan, C. Wang, C. Fan, J. Pei, B. Cao, Z. Wang, J. Li, Para -Conjugated Dicarboxylates with Extended Aromatic Skeletons as the Highly Advanced Organic Anodes for K-Ion Battery, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 9 (2017) 27414–27420. doi:10.1021/acsami.7b08974.
- [133] C. Fan, M. Zhao, C. Li, C. Wang, B. Cao, X. Chen, Y. Li, J. Li, Investigating the Electrochemical Behavior of Cobalt(II) Terephthalate (CoC₈H₄O₄) as the Organic Anode in K-ion Battery, *Electrochim. Acta*. 253 (2017) 333–338. doi:10.1016/j.electacta.2017.09.078.
- [134] M.N. Obrovac, V.L. Chevrier, Alloy Negative Electrodes for Li-Ion Batteries, *Chem. Rev.* 114 (2014) 11444–11502. doi:10.1021/cr500207g.
- [135] W.D. McCulloch, X. Ren, M. Yu, Z. Huang, Y. Wu, Potassium-Ion Oxygen Battery Based on a High Capacity Antimony Anode, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 7 (2015) 26158–26166. doi:10.1021/acsami.5b08037.
- [136] J. Sangster, C.W. Bale, The K-Sn (Potassium-Tin) system, *J. Phase Equilibria*. 19 (1998) 67–69. doi:10.1361/105497198770342779.
- [137] I. Sultana, T. Ramireddy, M.M. Rahman, Y. Chen, A.M. Glushenkov, Tin-based composite anodes for potassium-ion batteries, *Chem. Commun.* 52 (2016) 9279–9282. doi:10.1039/C6CC03649J.
- [138] Q. Wang, X. Zhao, C. Ni, H. Tian, J. Li, Z. Zhang, S.X. Mao, J. Wang, Y. Xu, Reaction and Capacity-Fading Mechanisms of Tin Nanoparticles in Potassium-Ion Batteries, *J. Phys. Chem. C*. 121 (2017) 12652–12657. doi:10.1021/acs.jpcc.7b03837.
- [139] T. Ramireddy, R. Kali, M.K. Jangid, V. Srihari, H.K. Poswal, A. Mukhopadhyay, Insights into Electrochemical Behavior, Phase Evolution and Stability of Sn upon K-alloying/de-alloying via In Situ Studies, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) A2360–A2367. doi:10.1149/2.0481712jes.
- [140] N. Yabuuchi, Y. Matsuura, T. Ishikawa, S. Kuze, J.-Y. Son, Y.-T. Cui, H. Oji, S. Komaba, Phosphorus Electrodes in Sodium Cells: Small Volume Expansion by Sodiation and the Surface-Stabilization Mechanism in Aprotic Solvent, *ChemElectroChem*. 1 (2014) 580–589. doi:10.1002/celec.201300149.

- [141] I. Sultana, M.M. Rahman, T. Ramireddy, Y. Chen, A.M. Glushenkov, High capacity potassium-ion battery anodes based on black phosphorus, *J. Mater. Chem. A*. 5 (2017) 23506–23512. doi:10.1039/C7TA02483E.
- [142] J.M. Sangster, K-P (Potassium-Phosphorus) System, *J. Phase Equilibria Diffus.* 31 (2010) 68–72. doi:10.1007/s11669-009-9614-y.
- [143] W. Zhang, J. Mao, S. Li, Z. Chen, Z. Guo, Phosphorus-Based Alloy Materials for Advanced Potassium-Ion Battery Anode, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 3316–3319. doi:10.1021/jacs.6b12185.
- [144] J. Cabana, L. Monconduit, D. Larcher, M.R. Palacín, Beyond Intercalation-Based Li-Ion Batteries: The State of the Art and Challenges of Electrode Materials Reacting Through Conversion Reactions, *Adv. Mater.* 22 (2010) E170–E192. doi:10.1002/adma.201000717.
- [145] Y. Lu, J. Chen, Robust self-supported anode by integrating Sb₂S₃nanoparticles with S,N-codoped graphene to enhance K-storage performance, *Sci. China Chem.* 60 (2017) 1533–1539. doi:10.1007/s11426-017-9166-0.
- [146] V. Lakshmi, Y. Chen, A.A. Mikhaylov, A.G. Medvedev, I. Sultana, M.M. Rahman, O. Lev, P. V. Prikhodchenko, A.M. Glushenkov, Nanocrystalline SnS₂ coated onto reduced graphene oxide: demonstrating the feasibility of a non-graphitic anode with sulfide chemistry for potassium-ion batteries, *Chem. Commun.* (2017). doi:10.1039/C7CC03998K.
- [147] I. Sultana, M.M. Rahman, S. Mateti, V.G. Ahmadabadi, A.M. Glushenkov, Y. Chen, K-ion and Na-ion storage performances of Co₃O₄-Fe₂O₃nanoparticle-decorated super P carbon black prepared by a ball milling process, *Nanoscale*. 9 (2017) 3646–3654. doi:10.1039/c6nr09613a.
- [148] A. Manthiram, Y. Fu, S.-H. Chung, C. Zu, Y.-S. Su, Rechargeable Lithium–Sulfur Batteries, *Chem. Rev.* 114 (2014) 11751–11787. doi:10.1021/cr500062v.
- [149] Q. Zhao, Y. Hu, K. Zhang, J. Chen, Potassium–Sulfur Batteries: A New Member of Room-Temperature Rechargeable Metal–Sulfur Batteries, *Inorg. Chem.* 53 (2014) 9000–9005. doi:10.1021/ic500919e.

- [150] L. Wang, J. Bao, Q. Liu, C.F. Sun, Concentrated electrolytes unlock the full energy potential of potassium-sulfur battery chemistry, *Energy Storage Mater.* (2018) 1–6. doi:10.1016/j.ensm.2018.10.004.
- [151] J.-Y. Hwang, H.M. Kim, Y.-K. Sun, High performance potassium–sulfur batteries based on a sulfurized polyacrylonitrile cathode and polyacrylic acid binder, *J. Mater. Chem. A.* 6 (2018) 14587–14593. doi:10.1039/C8TA03135E.
- [152] J. Zhou, H. Zhao, Q. Zhang, T. Li, Y. Li, N. Lin, Y. Qian, Carbon nanotube-stabilized Co₉S₈ dual-shell hollow spheres for high-performance K-ion storage, *Chem. Commun.* 55 (2019) 1406–1409. doi:10.1039/C8CC09205B.
- [153] K.M. Abraham, Z. Jiang, A Polymer Electrolyte-Based Rechargeable Lithium / Oxygen Battery, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1–5.
- [154] T. Ogasawara, A. Débart, M. Holzapfel, P. Novák, P.G. Bruce, Rechargeable Li₂O₂ Electrode for Lithium Batteries, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 1390–1393. doi:10.1021/ja056811q.
- [155] X. Ren, Y. Wu, A low-overpotential potassium-oxygen battery based on potassium superoxide, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 2923–2926. doi:10.1021/ja312059q.
- [156] N. Xiao, G. Gourdin, Y. Wu, Simultaneous Stabilization of Potassium Metal and Superoxide in K-O₂ Batteries on the Basis of Electrolyte Reactivity, *Angew. Chemie Int. Ed.* 57 (2018) 10864–10867. doi:10.1002/anie.201804115.
- [157] N. Xiao, X. Ren, W.D. McCulloch, G. Gourdin, Y. Wu, Potassium Superoxide: A Unique Alternative for Metal–Air Batteries, *Acc. Chem. Res.* 51 (2018) 2335–2343. doi:10.1021/acs.accounts.8b00332.
- [158] L. Fan, Q. Liu, S. Chen, K. Lin, Z. Xu, B. Lu, Potassium-Based Dual Ion Battery with Dual-Graphite Electrode, *Small.* 13 (2017) 1701011. doi:10.1002/smll.201701011.
- [159] M. Wang, Y. Tang, A Review on the Features and Progress of Dual-Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1703320. doi:10.1002/aenm.201703320.
- [160] B. Ji, F. Zhang, N. Wu, Y. Tang, A Dual-Carbon Battery Based on Potassium-Ion Electrolyte, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1700920. doi:10.1002/aenm.201700920.

- [161] B. Ji, F. Zhang, X. Song, Y. Tang, A Novel Potassium-Ion-Based Dual-Ion Battery, *Adv. Mater.* 1700519 (2017). doi:10.1002/adma.201700519.

CHAPITRE II

Mécanisme d'intercalation du potassium dans le graphite

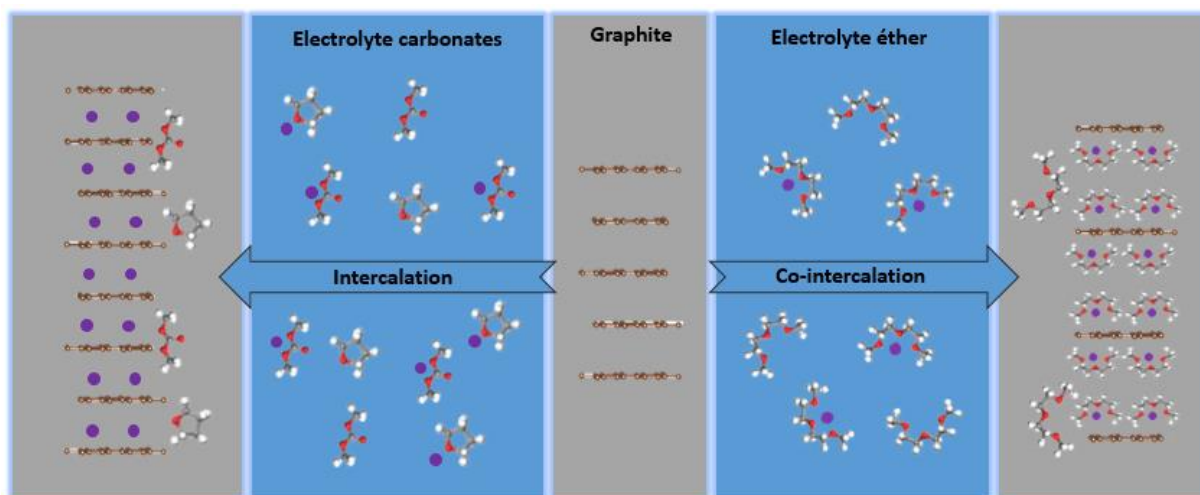


Schéma des mécanismes électrochimiques observés sur des cellules graphite | K en fonction de la nature de l'électrolyte.

Ce chapitre est dédié à l'étude du comportement électrochimique du carbone graphite (C_{gr}) vis-à-vis du potassium. Les propriétés du système C_{gr}/K seront présentées et discutées au regard de la littérature sur le sujet.

Dans une première partie, nous nous sommes intéressés au rôle de la formulation de l'électrode et de l'électrolyte sur les performances électrochimiques du graphite. Nous verrons que ces deux aspects jouent un rôle significatif sur la formation de la SEI et la durée de vie des électrodes de C_{gr} . Dans une seconde partie, nous avons étudié en détail le mécanisme réactionnel d'insertion par voie électrochimique du potassium dans le graphite à l'aide de la DRX et de la spectroscopie Raman en conditions *operando*. Nous verrons que les résultats obtenus sont plus ou moins en accord avec les autres travaux de la littérature. Enfin dans une dernière partie, nous verrons que l'utilisation d'un électrolyte de type éther conduit à un mécanisme différent avec co-intercalation de potassium coordonné à des molécules de solvant. Nous discuterons de l'influence de la concentration en sel dans ces électrolytes à base d'éther et des répercussions sur le mécanisme réactionnel avec la compétition intercalation/co-intercalation.

1. Mesures électrochimiques et influence de l'électrolyte et de la formulation sur les performances

1.1. Caractérisation du graphite

Pour l'étude électrochimique du graphite en batterie K-ion, nous avons utilisé le carbone graphite commercial le SLP-6 (Imerys Graphite & Carbon, anciennement TIMCAL). Il existe une grande diversité de carbones graphite (naturel ou synthétique) utilisés comme matériau d'électrode négative dans les batteries Li-ion. La morphologie et la taille des particules sont deux paramètres qui influencent considérablement les propriétés du graphite (conductivité, surface spécifique, densité etc.). La notation proposée par la compagnie Imerys Graphite & Carbon tient justement compte de ces 2 aspects : SLP, SFG et KS désignent des particules de forme patatoïde, flocon et sphérique respectivement tandis que le nombre renseigne sur la distribution de taille des particules d_{90} (signifie que 90 % des particules ont une taille inférieure à cette valeur) [1]. Il est important de noter que la performance et la formation de la SEI

dépendent fortement de la nature du graphite utilisé [2]. La figure 1 présente les caractéristiques structurales du graphite SLP-6.

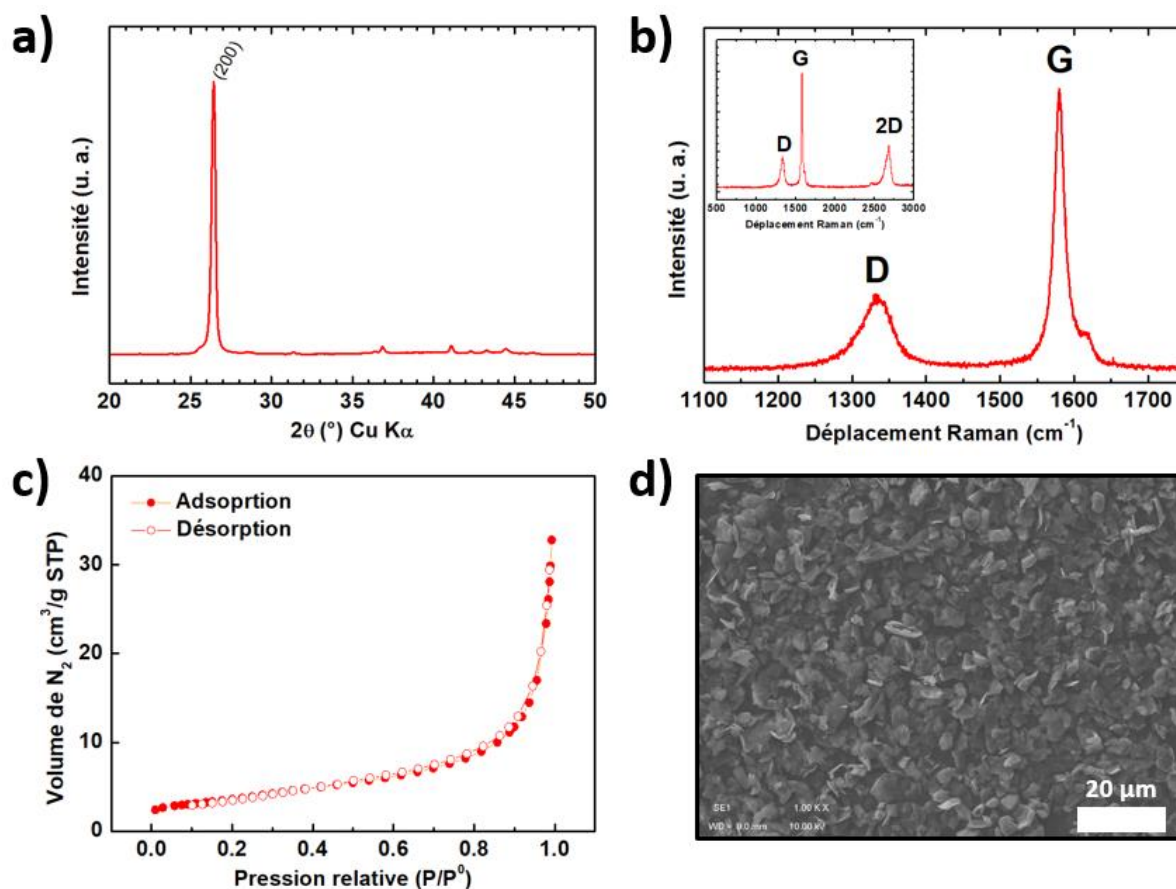


Figure 1 : Caractérisations du graphite SLP-6, a) DRX, b) Spectroscopie Raman (laser 633 nm), c) Adsorption/désorption de N₂ et d) MEB.

Le graphite SLP-6 présente un pic de diffraction très intense à $26,5^\circ$ (2θ) caractéristique du plan (002) correspondant à une distance interfeuille de $3,35 \text{ \AA}$ (figure 1a). Le spectre Raman (figure 1b) est caractérisé par la présence de deux bandes, une relative au mode d'élongation des liaisons C-C, E_{2g2} appelée bande G (G pour graphitique) et une autre relative au désordre A_{1g} appelée bande D (D pour désordre) [3]. Le ratio d'intensité I_D/I_G utilisé pour estimer le taux de graphitisation des matériaux carbonés est de 0,3. Le graphite SLP-6 commercial présente une isotherme d'adsorption/désorption de N₂ de type IV correspondant à une condensation capillaire dans les mésopores (figure 1c). La surface spécifique déterminée par mesure BET est de $16 \text{ m}^2/\text{g}$. La morphologie et la taille des particules sont en accord avec la nomenclature du fournisseur, le SLP-6 présentant des particules de quelques micromètres de forme patatoïde (figure 1d).

1.2. Influence de la formulation de l’électrolyte

Pour éviter de confondre la signature de C_{gr} avec celle d’un éventuel additif carboné, la formulation d’électrode choisie est la suivante : graphite/PVDF (90/10). L’influence du liant sera étudiée par la suite avec l’électrolyte le plus performant (voir 1.3). Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l’influence des deux sels les plus utilisés dans la littérature : KFSI et KPF_6 [4]. Les sels ont été dissous dans un mélange EC/DEC (1/1 volume) à une concentration de 0,8M, proche de la solubilité maximale de KPF_6 dans ce mélange de solvant [5]. A noter que les sels ne viennent pas tous du même fournisseur et que les qualités sont donc légèrement différentes. Les préparations des électrolytes, des électrodes et les spécificités des produits sont disponibles en annexe 3-5. Comme expliqué dans l’introduction, les valeurs de capacité ne seront pas comparées entre elles, considérant que des écarts d’environ 25 mAh/g pourraient être dus en partie à l’incertitude de la mesure combinée à une inhomogénéité possible des électrodes. Nous attacherons par contre de l’importance à l’évolution de la capacité et de l’efficacité coulombique au cours du cyclage. La figure 2 présente le comportement électrochimique du graphite SLP-6 en fonction du sel de potassium à une densité de courant de 25 mA/g.

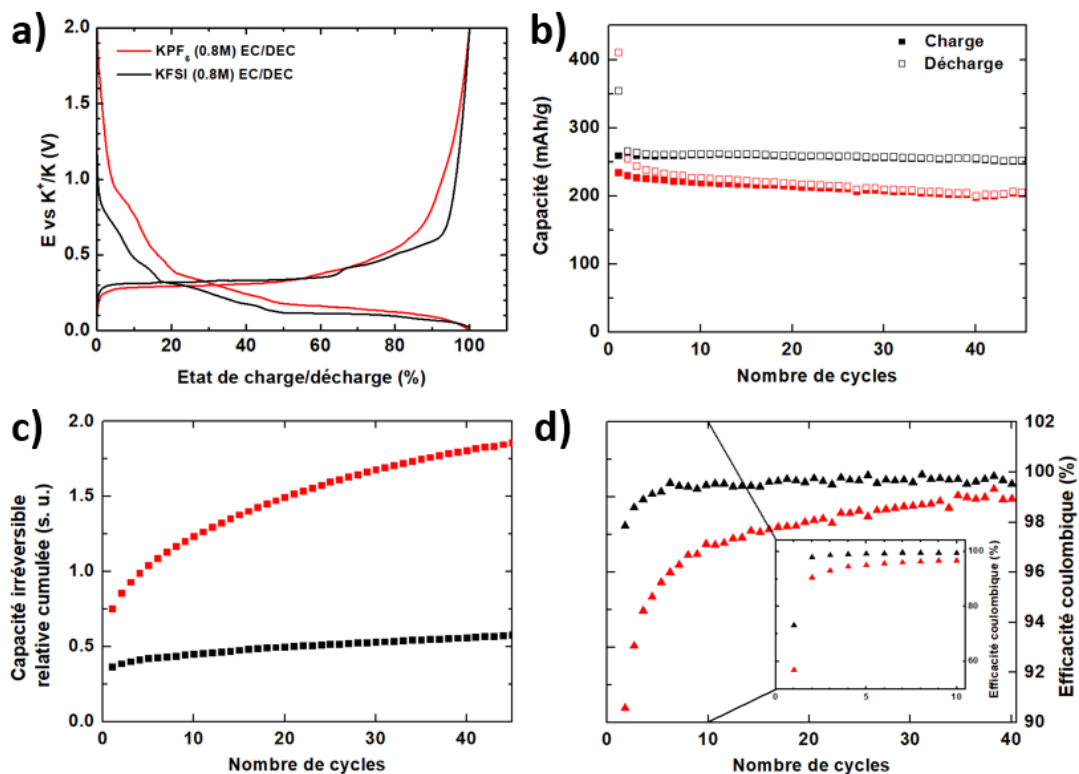


Figure 2 : Influence du sel de potassium sur les propriétés électrochimiques du graphite : a) 1^{er} cycle galvanostatique normalisé b) tenue en cyclage c) perte de capacité relative cumulée d) efficacité coulombique.

Les courbes galvanostatiques obtenues pour le premier cycle ont été normalisées afin de pouvoir les comparer entre elles (figure 2a). Globalement, les deux profils sont similaires, à la seule différence du potentiel moyen de réaction, plus faible au cours de la première décharge avec KFSI. La perte de capacité est beaucoup plus importante avec l’électrolyte à base de KPF₆ (figure 2c). L’efficacité coulombique atteint 99 % après 40 cycles avec ce même électrolyte tandis qu’avec l’électrolyte à base de KFSI, cette valeur est atteinte après seulement 5 cycles. L’utilisation du KPF₆ conduit à une dégradation continue de l’électrolyte à la surface de l’électrode de C_{gr} pour former la SEI. L’anion a donc une réelle influence sur les performances électrochimiques du graphite. Une étude similaire à celle réalisée récemment sur le graphite dans les batteries Na-ion avec un électrolyte à base d’éther pourrait être envisagée afin de développer ultérieurement ces résultats [6].

Concernant les solvants, les mélanges de carbonates les plus utilisés dans la littérature ont été utilisés en proportion volumique 1/1 : EC/DEC, EC/PC et PC/DMC avec le sel KFSI. La figure 3 présente l’évolution de la capacité et de l’efficacité coulombique en fonction du nombre de cycle à une densité de courant de 25 mA/g pour les trois mélanges de solvants carbonates.

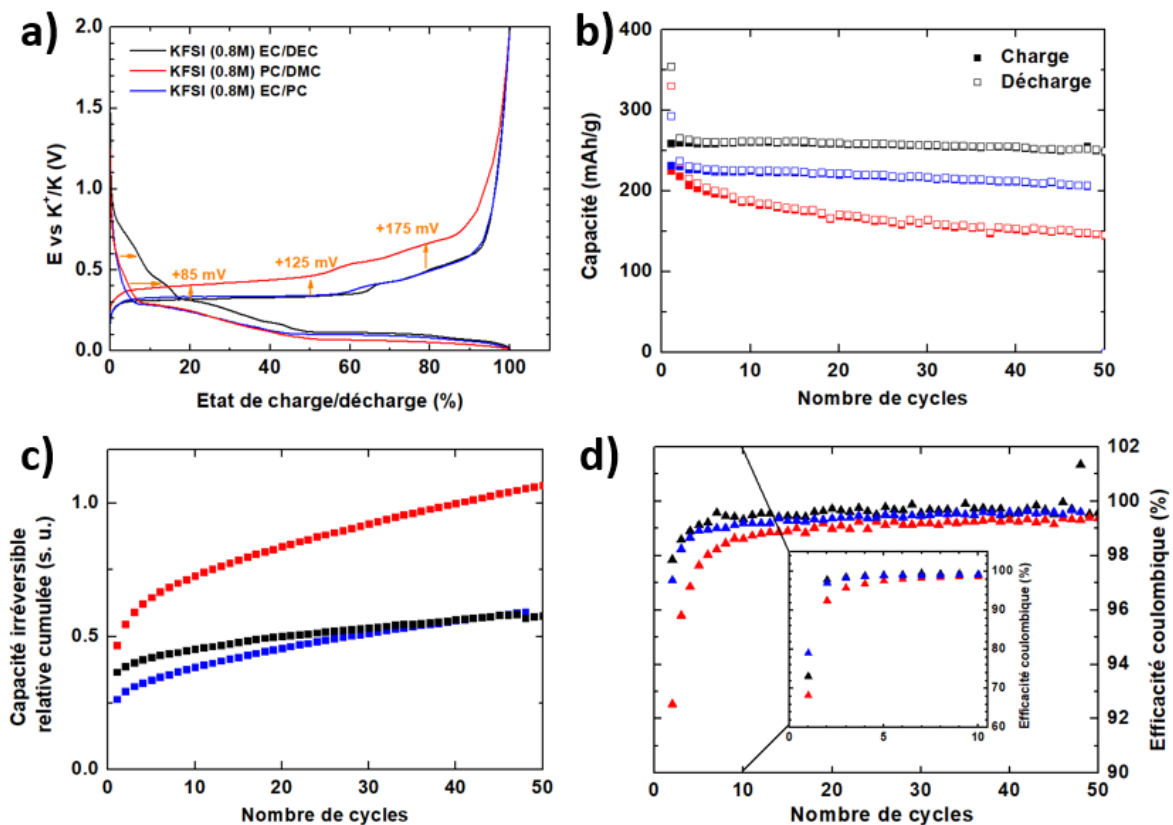


Figure 3 : a) 1^{er} cycle galvanostatique normalisé, b) tenue en cyclage c) évolution de la capacité irréversible relative cumulée, d) efficacité coulombique, pour les mélanges EC/DEC (noir), PC/DMC (rouge) et EC/PC (bleu) avec KFSI.

Au cours de la décharge, un premier phénomène est observé entre 0,9 et 0,3 V. Ce phénomène est bien plus marqué avec le mélange EC/DEC qu'avec EC/PC ou PC/DMC. Nous verrons par la suite que ce phénomène n'est observé que sur la première décharge de la batterie et qu'il est attribué à la dégradation de l'électrolyte donnant lieu à la formation de la SEI. Les décharges obtenues pour EC/PC et PC/DMC sont relativement identiques. Au cours de la charge, c'est le profil obtenu pour le mélange PC/DMC qui se détache des deux autres avec une forte polarisation d'une centaine de millivolts. Il est intéressant de noter que nous n'observons pas de décomposition continue du PC entraînant une exfoliation du graphite comme c'est le cas dans les batteries Li-ion [7]. Les mélanges EC/DEC et EC/PC présentent la même évolution avec une diminution lente de la capacité au cours du cyclage tandis qu'avec le mélange PC/DMC la capacité diminue deux fois plus rapidement (figure 3b). Ceci est encore plus visible sur le tracé de la capacité irréversible relative cumulée (figure 3c), avec une très forte croissance durant les 5 premiers cycles, puis une croissance un peu moins forte mais qui reste supérieure à celle des mélanges EC/DEC et EC/PC. L'efficacité coulombique de 99 % est rapidement atteinte après 3 cycles avec le mélange EC/DEC et EC/PC alors qu'avec PC/DMC une vingtaine de cycles sont nécessaires pour atteindre cette valeur (figure 3d). L'emploi de EC dans la formulation de l'électrolyte semble conduire à la formation d'une SEI efficace sur le graphite [8]. La formation d'une SEI en plusieurs étapes par réduction successive des solvants à des potentiels précis pourrait expliquer cette différence de stabilité [9]. Des mesures complémentaires avec un mélange EC/DMC et PC/DEC apparaissent nécessaires pour approfondir ces résultats.

Ces travaux ont permis de montrer l'influence de la formulation de l'électrolyte sur les performances du graphite. L'électrolyte KFSI (0,8M) dans EC/DEC, apparu comme étant le plus efficace parmi les électrolytes testés, sera donc utilisé dans la suite des travaux sur l'influence du liant et l'étude du mécanisme réactionnel d'intercalation.

1.3. Influence de la formulation d'électrode

La formulation d'électrode fait intervenir la matière active, un additif conducteur électronique et un liant pour assurer la tenue mécanique entre les différents constituants et le collecteur de courant. Dans cette étude, la conductivité électronique du graphite étant suffisamment élevée, nous avons choisi de ne pas ajouter d'additif conducteur afin de mesurer exclusivement la contribution du carbone graphite.

Il existe classiquement deux liants pour la formulation des électrodes :

- Le PVdF est utilisé en milieu organique avec la N-méthyl pyrrolidone (NMP) comme solvant. Ce liant est très répandu pour la formulation des électrodes négatives en graphite et pour les électrodes positives incompatibles avec les formulations aqueuses. Il présente toutefois l’inconvénient d’être employé avec la NMP, solvant classé CMR nécessitant donc des précautions spécifiques d’usage.
- La CMC est utilisée en milieu aqueux pour la formulation de matériaux stables en présence d’eau. Cette formulation est attractive car elle est peu coûteuse et plus respectueuse de l’environnement que la formulation PVdF/NMP.

Nous avons donc décidé de regarder l’influence de ces deux liants sur les performances électrochimiques du graphite en batterie K-ion. Pour cela, nous avons utilisé la même formulation que précédemment : Graphite/Liant, 90/10 en proportion massique. La figure 4 présente les cycles galvanostatiques du graphite SLP-6 obtenus pour les deux types de liant avec l’électrolyte KFSI (0,8M) dans EC/DEC à une densité de courant de 25 mA/g.

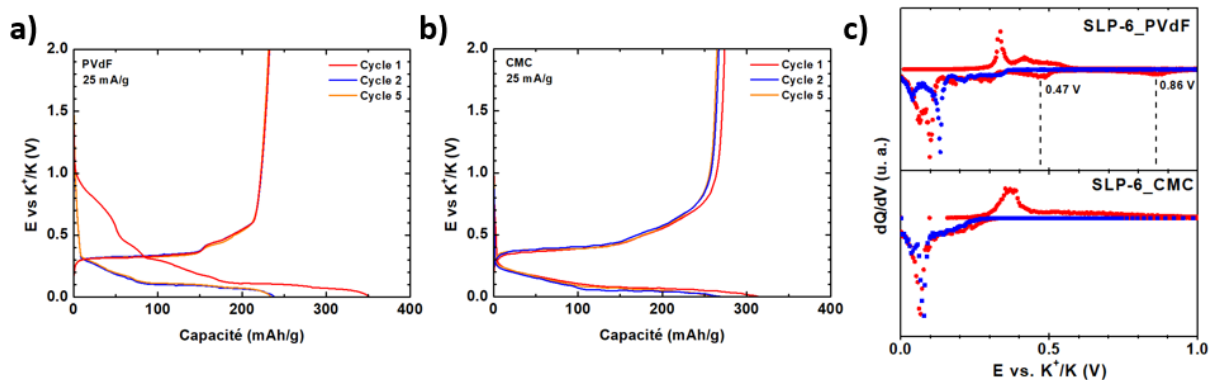


Figure 4 : Courbes galvanostatiques du graphite SLP-6 formulé avec a) le PVDF et b) la CMC.

c) Dérivée de la capacité en fonction du potentiel à un régime de 10 mA/g.

L’allure de la courbe galvanostatique sur les 5 premiers cycles est similaire dans les deux cas excepté pour la première décharge. La formulation avec PVdF conduit à l’apparition d’au moins deux phénomènes entre 1 et 0,3 V au cours de la première décharge correspondant à une capacité de ~80 mAh/g. Ces phénomènes ne sont observés que lors de la première décharge et exclusivement avec le liant PVdF. Au vu de ces résultats, la nature de la SEI formée sur le graphite dans les batteries K-ion est certainement très différente selon le type de liant utilisé. Outre ce phénomène, la décharge présente dans les deux cas un pseudo plateau de potentiel entre 0,3 et 0,1 V suivi d’un plus long plateau de 0,1 à 0 V attribué à l’intercalation de potassium

dans le graphite. Une réduction en deux étapes est clairement visible sur la dérivée du premier cycle de la courbe galvanostatique (figure 4c) avec deux pics observés à 0,86 et 0,47 V. L’insertion du potassium dans le graphite entre 0,3 et 0 V est mieux définie dans le cas du PVdF avec des pics bien distincts comparés à des pics assez larges avec la CMC. Ceci traduit une meilleure cinétique de transfert à l’interface électrode/électrolyte avec le PVdF. L’efficacité coulombique au premier cycle est de 66,1 % pour la formulation PVdF contre 86,9 % pour la formulation CMC. En retirant la contribution des deux premiers phénomènes observés avec PVdF soit 80 mAh/g, à la capacité de la première décharge (351 mAh/g), on obtient une efficacité coulombique de 85,6 % proche de celle obtenue avec la CMC. Les valeurs des capacités de décharge/charge ainsi que les efficacités coulombiques sont données dans le tableau 1.

Tableau 1 : Capacités et efficacités coulombiques des deux premiers cycles pour une électrode de graphite SLP-6 formulée avec le PVdF ou la CMC.

	Capacité décharge/charge (mAh/g) cycle 1	Efficacité coulombique 1 ^{er} cycle (%)	Capacité décharge/charge (mAh/g) cycle 2	Efficacité coulombique 2 ^{eme} cycle (%)
SLP-6_PVdF	351/232	66,1	239/233	97,3
SLP-6_CMC	315/274	86,9	270/267	98,7

Ces profils galvanostatiques sont semblables à ceux obtenus par Komaba *et al.* dans des conditions similaires de formulation, d’électrolyte et de densité de courant [5]. L’utilisation du polyacrylate de sodium (PANa) conduit aussi à l’observation de phénomènes spécifiques entre 0,8 et 0,3 V. L’efficacité coulombique obtenue avec ce liant (79 %) est comprise entre celle de la CMC et du PVdF (89 et 59 % respectivement). La caractérisation de la surface des électrodes de graphite en fonction du liant n’est à ce jour pas discutée en détail dans la littérature des batteries K-ion. Des analyses par XPS et infrarouge seraient nécessaires pour la caractérisation de la nature de la SEI en fonction du liant utilisé et de son impact sur les performances à long terme du graphite. La figure 5 présente la tenue en capacité à des densités de courants variables pour les deux formulations.

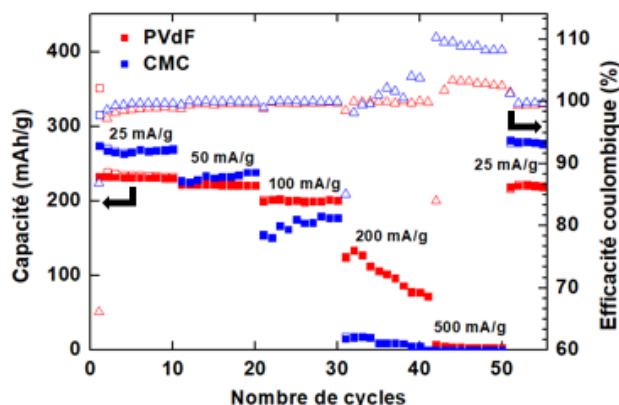


Figure 5 : Tenue en cyclage du graphite en fonction de la formulation à des densités de courant variables de 25 à 500 mA/g.

Quelle que soit la formulation utilisée, la capacité diminue avec l'augmentation de la densité de courant. Toutefois, elle diminue plus rapidement pour la formulation CMC que pour la formulation PVdF. Au-delà d'une densité de courant de 100 mA/g, la capacité chute brutalement avant de revenir à une valeur proche de sa valeur initiale par application d'une densité de courant de 25 mA/g. L'électrode ne semble donc pas être endommagée par les densités de courant élevées. La principale limite des électrodes de graphite est en conséquence leur faible résistance aux densités de courants élevées.

L'influence du liant, de l'anion du sel, ou encore du mélange de solvant sur les performances électrochimiques du graphite ne fait aucun doute. La SEI sur le graphite a été extensivement étudiée dans le cadre des batteries Li-ion et les recherches sur les batteries K-ion devront s'inspirer de ces nombreux travaux pour l'optimisation de l'électrolyte [8,10]. La stabilité de ce dernier vis-à-vis du K métal mais aussi des matériaux d'électrode devra être considérée avec attention. L'investigation d'autres sels et solvants est envisagée pour la suite. L'emploi de techniques de caractérisations telles que l'XPS et la spectroscopie infrarouge pour étudier la surface des électrodes, mais aussi la GC/MS pour identifier les gaz issus de la décomposition de l'électrolyte, permettront de mieux comprendre les propriétés de la SEI. Ces travaux ont servi d'étude préliminaire pour une thèse débutée en octobre 2018 entre l'ICGM et l'IPREM à Pau. Cette thèse, menée dans la continuité de l'étude préliminaire présentée ici, a pour but d'étudier et de caractériser la nature de la SEI sur des électrodes de graphites en configuration de demi-pile et pile complète dans différentes conditions électrolytiques.

Après avoir déterminé un électrolyte efficace pour le fonctionnement du carbone graphite en tant qu'électrode négative pour les batteries K-ion, nous allons maintenant nous intéresser au mécanisme réactionnel d'intercalation par voie électrochimique du potassium.

2. Intercalation avec les électrolytes à base de carbonates

2.1. Suivi de l'évolution structurale par DRX *operando*

Au commencement de cette thèse, seules quelques publications s'étaient intéressées au mécanisme d'intercalation du potassium dans le graphite par voie électrochimique. Ces travaux étaient pour la plupart basés sur des mesures de DRX *ex situ* [5,11,12]. Comme évoqué dans le chapitre 1, l'emploi de méthodes de caractérisation en mode *in situ* ou *operando* est préférable lorsque les techniques et les moyens le permettent afin d'éviter les phénomènes d'autodécharge. La caractérisation par DRX *operando* permet de suivre l'évolution structurale du matériau d'électrode étudié pendant le fonctionnement de la batterie et donc d'être au plus près de l'évolution des composants de la batterie en situation réelle. Pour cela, nous utilisons une cellule électrochimique appelée cellule *in situ* adaptée d'une cellule développée par le RS2E pour des mesures de diffraction et de spectroscopie d'absorption des rayons X [13]. Le corps de cette cellule ainsi que les fenêtres (parties « transparentes » aux rayonnements utilisés) ont été adaptés au laboratoire de l'ICGM afin de pouvoir être utilisés avec différentes techniques de caractérisation [14]. Une description précise de la cellule est donnée en annexe 6.

Pour cette expérience, le graphite SLP-6 est mis sous forme de pastille à l'aide d'une presse hydraulique (pressage uniaxial à froid à 1,5 tonnes) afin de former une électrode facilement manipulable. La cellule *in situ* est assemblée en boîte à gants avec l'électrolyte KFSI (0.8M) dans EC/DEC puis montée sur le diffractomètre et connectée à un potentiostat. Une densité de courant relativement faible de 10 mA/g est choisie afin de suivre avec précision les modifications structurales. Un diffractogramme par heure est collecté durant 1,5 cycle sur une gamme angulaire de 15 à 37° (2 θ) avec un tube à rayons X à anticathode de cuivre. Un premier diffractogramme appelé scan 0 est enregistré pendant une heure en circuit ouvert, avant de commencer la décharge (en noir figure 7). De cette façon l'échelle de temps en heure sur la figure correspond exactement au numéro de scan. La figure 6 présente le suivi du premier cycle de décharge/charge du graphite SLP-6 par DRX *operando*.

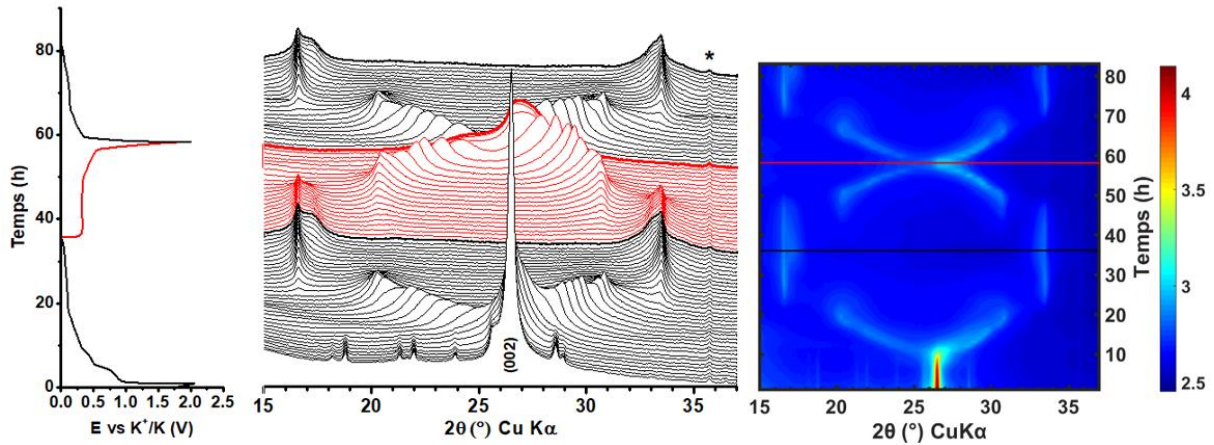


Figure 6 : Décharge, charge, décharge d'une cellule Graphite | KFSI (0.8M) EC/DEC | K suivi par DRX *operando*. Potentiel en fonction du temps (gauche), évolution des diffractogrammes en 3D (centre) ou en vue de dessus (droite). La racine carrée de l'intensité diffractée est représentée afin de mieux visualiser les pics moins intenses.

L'évolution des diffractogrammes au cours de la potassiation/dépotassiation électrochimique du graphite est typique d'un mécanisme de *staging*. Le pic principal du graphite (002) se sépare progressivement en deux pics qui peuvent être indexés (00*l*) et (00*l*+1). L'indice *l* peut être déterminé à partir de la loi de Bragg :

$$l \lambda = 2 d_{(00l)} \cdot \sin \theta_{(00l)} \quad \text{et} \quad (l + 1) \lambda = 2 d_{(00l+1)} \cdot \sin \theta_{(00l+1)}$$

$$d_{(00l)} = \frac{l \lambda}{2 \sin \theta_{(00l)}} = \frac{I_c}{l} \quad \text{et} \quad d_{(00l+1)} = \frac{(l + 1) \lambda}{2 \sin \theta_{(00l+1)}} = \frac{I_c}{l + 1}$$

$$l = \frac{1}{\frac{\sin \theta_{(00l+1)}}{\sin \theta_{(00l)}} - 1}$$

Avec $d_{(00l)}$ et $d_{(00l+1)}$ les distances entre les plans (00*l*) et (00*l*+1), λ la longueur d'onde des rayons X, $\theta_{(00l)}$ et $\theta_{(00l+1)}$ les angles de Bragg des pics (00*l*) et (00*l*+1) et I_c le paramètre de maille *c*. Nous allons maintenant décrire étape par étape les changements observés sur les diffractogrammes en les corrélant avec l'évolution de la courbe galvanostatique (Figure 7 et 8). Les résultats seront par la suite comparés et discutés avec ceux de la littérature.

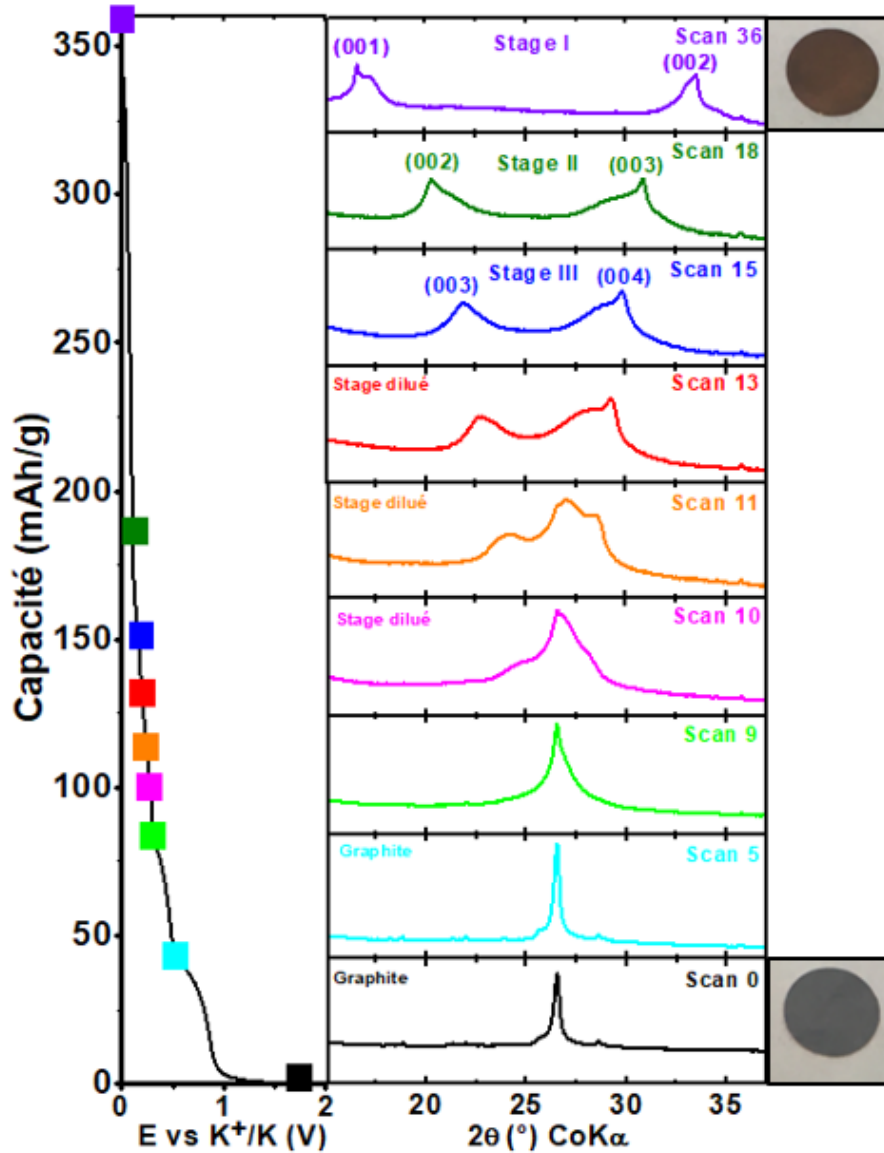


Figure 7 : DRX sélectionnés à différentes étapes au cours de la première décharge.

- Durant la première partie de la décharge entre 2,0 et 0,34 V (scan 1 à 9) correspondant à une capacité de 80 mAh/g, l'intensité du pic principal du graphite (002) reste quasi inchangée (figure 6, vue en coupe). Les phénomènes observés durant cette première partie sont donc attribués à la décomposition de l'électrolyte et à la formation d'une SEI puisqu'aucun potassium n'est intercalé dans le graphite. Durant cette étape, deux phénomènes sont observés sur la courbe galvanostatique à 0,86 et 0,47 V comme observé dans la partie 1.3 avec la formulation PVdF et différemment de la CMC. Ces 2 phénomènes seraient donc intrinsèques à la réduction de l'électrolyte à la surface des particules de graphite et non à la réduction du liant PVdF comme suggéré précédemment (partie 1.3). La formulation avec la CMC conduisant elle à une SEI différente.

Chapitre II – Mécanisme d'intercalation du potassium dans le graphite

- A partir du scan 9 et jusqu'au scan 15, l'intensité du pic (002) du graphite diminue, le profil s'élargit et deux nouveaux pics aux profils asymétriques apparaissent. Ces pics se déplacent graduellement, l'un vers les plus bas angles et l'autre vers les plus hauts angles (2θ) traduisant l'intercalation du potassium entre les plans de graphène. Durant cette étape, le potentiel diminue de 0,343 à 0,256 V. La diminution du potentiel associée au déplacement des pics traduit la formation d'une phase dont la composition s'enrichit en potassium. Cette étape où la concentration est faible en potassium est appelée *stage dilué* [15].

- Le 16^{ème} scan est caractéristique d'un biphasage. Les pics (00 l) et (00 l +1) continuent de se déplacer mais leur intensité diminue. Il y a donc un domaine d'existence réduit entre le scan 15 et le scan 16 où le paramètre de structure l est égal à 3 d'après la loi de Bragg. Les pics sont donc indexés (003) et (004).

- Au 17^{ème} scan, les pics (00 l) et (00 l +1) sont observés à $20,80^\circ$ et $30,53^\circ$ (2θ) correspondant à l égal à 2 et sont donc indexés (002) et (003). Un domaine d'existence est observé entre le 17^{ème} scan et le 20^{ème} scan. L'intensité de ces 2 pics diminue ensuite au profit d'une nouvelle paire de pics qui apparaît à $16,6^\circ$ et $33,5^\circ$ (2θ) pour lesquels $l = 1$. Nous sommes là aussi en présence d'un biphasage entre le 21^{ème} scan et le 28^{ème} scan.

- Les pics de la nouvelle phase atteignent une intensité maximale au 36^{ème} scan en fin de décharge. Cette nouvelle paire de pics est attribuée à la formation de la phase KC_8 de *stage I* dans lequel tous les espaces interfeuilletés sont remplis par du potassium [16,17]. La distance entre les plans de graphène est $d = 5,35 \text{ \AA}$ correspondant à un paramètre c de $10,70 \text{ \AA}$ et à une expansion volumique de 60 % par rapport au graphite initial. Ce composé est caractérisé par une couleur bronze comme observé sur le cliché de l'électrode en fin de décharge (figure 7) [11]. Les CIG sont caractérisés par des couleurs spécifiques à chaque *stage* dépendant de la nature de l'intercalant [18].

- Durant la charge, les transitions de phase sont observées jusqu'à 2,0 V pour une capacité réversible de 228 mAh/g. Le DRX obtenu en fin de charge présente un pic de faible intensité, large et asymétrique centré sur $26,9^\circ$ (2θ) avec un épaulement, différent du pic (002) du graphite initial (annexe 7, figure 7a). Ceci peut traduire soit une déformation de la structure causée par l'intercalation du graphite, soit la présence d'une faible quantité de potassium et/ou molécules de solvant « piégés » irréversiblement dans la structure.

Le tableau 2 présente les données issues des mesures électrochimiques et les caractéristiques structurales issues de la DRX.

Tableau 2 : Données issues de la DRX *operando* durant la première décharge du graphite

Scan	Potentiel (V)	Capacité (mAh/g)	Capacité – C _{SEI} (mAh/g)	d _(00,+1) (Å)	l	I _c (Å)	Attribution
1	2,05	0	SEI	3,35	-	-	Graphite
2	0,891	9.8	SEI	3,35	-	-	Graphite
5	0,61	39.7	SEI	3,35	-	-	Graphite
9	0,343	80	SEI	3,35	-	-	Graphite
10	0,303	89	9	-	-	-	Stage dilué
11	0,279	99	19	-	6	22,01	Stage dilué
13	0,229	119	39	3,85	4	15,45	Stage dilué
15	0,181	139	59	4,01	3	12,07	Stage III
18	0,119	169	89	4,34	2	8,62	Stage II
27	0,077	259	179	-	-	-	Stage II + Stage I
36	0	345	265	5,34	1	5,33	Stage I = KC ₈

La capacité de la SEI est évaluée à 80 mAh/g en considérant qu'elle est principalement formée durant la première étape (scan 1 à 9) où l'intensité du pic (002) du graphite varie très peu. En retirant la contribution de la SEI à la capacité totale, on obtient une capacité de 265 mAh/g relativement proche de la capacité théorique de 279 mAh/g attendue pour la formation de KC₈ (tableau 2).

Nous avons vu dans le chapitre 1 que l'insertion du potassium dans le graphite suivait un mécanisme de *staging* correspondant à une alternance couches vides/couches remplies. Considérant que l'intercalation de potassium entre deux couches de graphène conduit à une distance interfeuille de $d_s = 5,35 \text{ \AA}$, et que la distance entre deux couches de graphène « vides » reste inchangée, $d_i = 3,35 \text{ \AA}$, il est possible d'estimer la distance interéculaire théorique $d_{théo}$ pour chaque *stage* grâce à la formule suivante :

$$I_c = d_s + d_i(l - 1)$$

Pour le stage I, toutes les couches sont remplies de potassium, $I_c = d_s = 5,35 \text{ \AA}$. Pour le stage II, il y a une alternance entre une couche remplie et une couche vide, $I_c = 5,35 + 3,35 (2 - 1) = 8,7 \text{ \AA}$ et pour le stage III, $I_c = 5,35 + 3,35 (3 - 1) = 12,05 \text{ \AA}$. L’évolution du paramètre c au cours du premier cycle est représentée sur la figure 8 et les valeurs expérimentales et théoriques sont données dans le tableau. La comparaison des valeurs expérimentales avec les valeurs théoriques permet de confirmer le mécanisme de *staging* et de déterminer un numéro de *stage* n ($n \leq 3$) au cours de la réaction (figure 8).

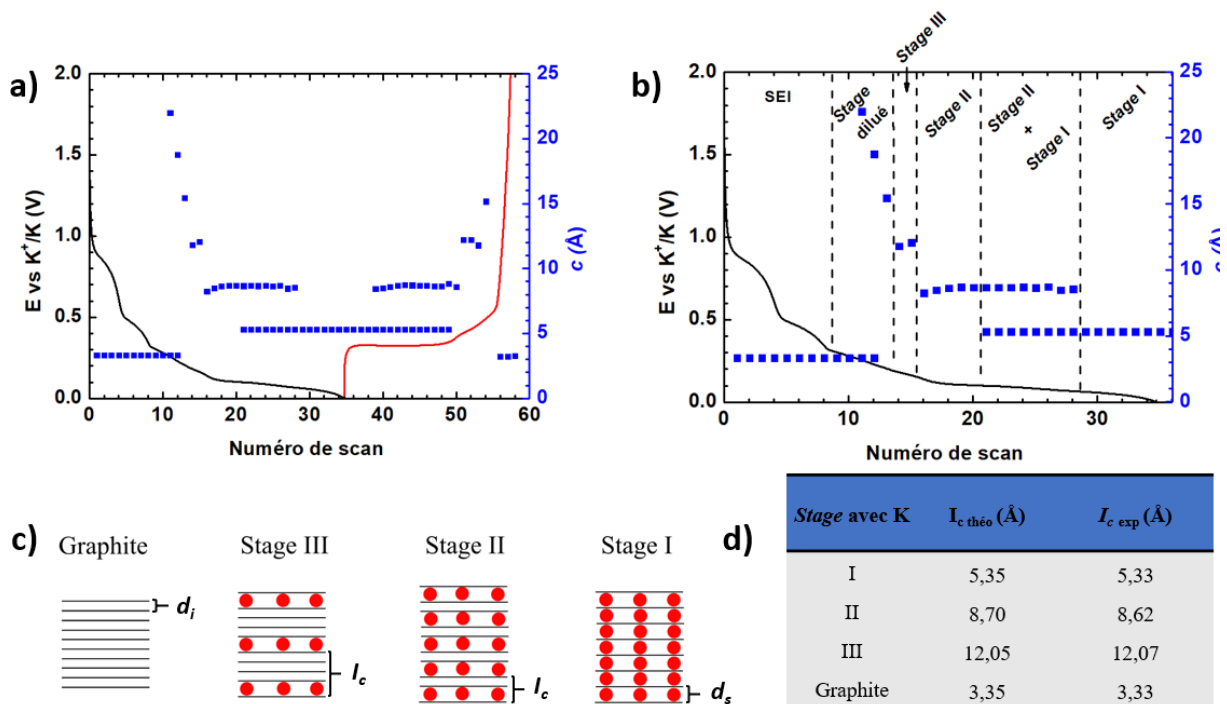


Figure 8 : Evolution du paramètre de maille du graphite potassié en fonction du potentiel. Données issues de la DRX *operando* (Figure 6).

Six étapes sont clairement observées au cours de la première décharge (figure 8) :

- Etape 1 : formation de la SEI en 2 étapes entre les scans 1 et 9.
- Etape 2 : Région à *stage* dilué ($n > 3$) entre les scans 10 et 16.
- Etape 3 : *Stage* III
- Etape 4 : *Stage* II
- Etape 5 : Biphase *stage* II – *stage* I
- Etape 6 : *Stage* I

Les pics indexés $(00l)$ et $(00l+1)$ des diffractogrammes *in situ* obtenus pour les *stages* I et II présentent une bonne correspondance avec des fiches ICSD disponibles de KC_8 et KC_{24} (figure 9) [19,20].

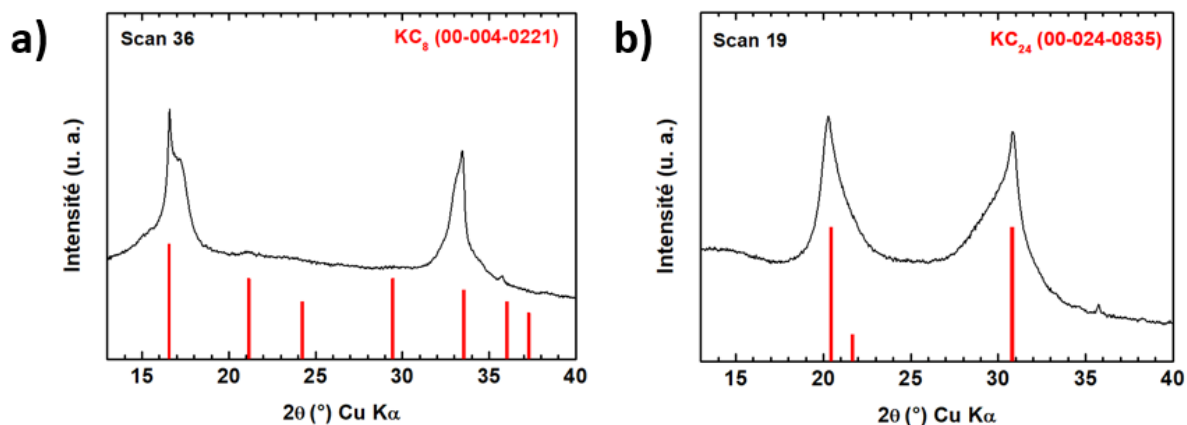


Figure 9 : Diffractogrammes obtenus aux *stages* a) I et b) II comparés aux fiches JCPDS disponibles KC_8 et KC_{24} .

Outre l’intercalation par voie électrochimique, les CIG peuvent être obtenus par synthèse en phase vapeur à l’aide d’une ampoule à deux compartiments [17]. Dans cette technique, le graphite et le métal alcalin à intercaler sont situés dans 2 compartiments d’une ampoule Pyrex reliés entre eux. Chaque compartiment est chauffé à la température désirée, la différence de température entre les deux compartiments déterminant un *stage* précis. Le suivi par DRX *in situ* a mis en évidence la formation de 7 *stages* avec des biphasages de n à $n \pm 1$ [21]. D’après Solin *et al.* le *staging* du potassium dans le graphite est décrit par la formule $C_{12n}K$ avec pour exception le *stage* I identifié comme KC_8 . Ils observent ainsi KC_{24} (*stage* II), KC_{36} (*stage* III), KC_{48} (*stage* IV), KC_{60} (*stage* V) et KC_{72} (*stage* VI) [22,23]. L’observation des réflexions $(00l)$ caractéristiques de chaque *stage* indique la formation de *stages* purs. La composition du *stage* II (de couleur bleue) initialement proposée comme KC_{16} par Schleede et Wellmann en 1932 est ensuite corrigée par Rüdorff et Schuzle puis par les travaux de Hérold en KC_{24} [24].

Concernant la formation de CIG à base de potassium par voie électrochimique, deux études ont essayé de corréler les résultats expérimentaux avec des calculs DFT. Comme discuté dans le chapitre 1, Luo *et al.* proposent la formation successive de KC_{24} (*stage* III) \rightarrow KC_{16} (*stage* II) \rightarrow KC_8 (*stage* I) sur la base d’une comparaison entre potentiel théorique (obtenu par calcul DFT) et potentiel expérimental [25]. Selon ces auteurs, KC_{24} (*stage* III) serait plus stable thermodynamiquement que KC_{24} (*stage* II). Plus récemment, Liu *et al.* ont présenté une explication inverse pour la compétition *stage* III vs. *stage* II du KC_{24} ,

d’après eux plus stable en *stage II*. En comparant les DRX obtenus à partir des structures simulées avec le DRX *operando*, ils proposent la formation de KC_{24} (*stage II*) puis de KC_{16} (*stage II'*) et enfin KC_8 (*stage I*) [26]. Dans ce dernier cas, la réaction est incomplète puisqu’on observe un biphasage en fin de décharge avec la présence de deux familles de pics (00*l*) distinctes. A noter aussi que certains pics de diffraction peu intenses ne sont pas discutés. Dans les autres travaux, les phases KC_{36} (*stage III*) et KC_{24} (*stage II*) sont proposées sans explication précise sur la détermination de la stœchiométrie [11,27,28].

Le tableau 3 récapitule les différents mécanismes de *staging* proposés dans la littérature pour l’intercalation électrochimique du potassium dans le graphite.

Tableau 3 : Mécanismes proposés dans la littérature pour l’intercalation par voie électrochimique de potassium dans le graphite

Nature du graphite	Mécanisme de staging	Méthode de caractérisation	Référence
-	$KC_{24} \rightarrow KC_{16} \rightarrow KC_8$	DFT + DRX <i>ex situ</i> EOD	[25]
SLP50	$KC_{36} \rightarrow KC_{24} \rightarrow KC_8$	DRX <i>ex situ</i> 1 ^{er} cycle	[11]
Graphite	$KC_{36} \rightarrow KC_{24} \rightarrow KC_8$	DRX <i>ex situ</i> 1 ^{er} cycle	[27]
Graphite	$KC_{48} \rightarrow KC_{36} \rightarrow KC_{24} \rightarrow KC_8$	DRX <i>in situ</i> 2 cycles	[28]
Mousse de graphite	$KC_{60} \rightarrow KC_{36} \rightarrow KC_{24} \rightarrow KC_{16} \rightarrow KC_8$	DRX <i>in situ</i> 1 ^{er} cycle + DFT + Raman <i>in situ</i>	[26]
Mousse de graphite	$KC_{72} \rightarrow KC_{60} \rightarrow KC_{36} \rightarrow KC_{24} \rightarrow KC_8$	Raman <i>in situ</i>	[29]

De notre point de vue, il est difficile d’identifier avec certitude les phases formées lors des *stages* supérieurs à I à l’aide de la DRX *operando*. La stœchiométrie donnée par l’électrochimie est biaisée par la dégradation continue de l’électrolyte (même si, comme on l’a vu plus haut, la DRX *operando* nous permet de confiner la majorité de cette dégradation dans les deux premiers pseudo plateaux à haut potentiel) et il y a un manque d’informations structurales précises concernant la structure des phases KC_{16} , KC_{24} , KC_{36} , KC_{48} proposées dans la littérature.

Chapitre II – Mécanisme d’intercalation du potassium dans le graphite

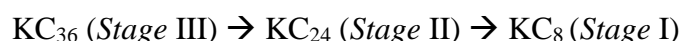
Toutefois nous pouvons comparer des données expérimentales (capacité et distance interréticulaire) aux données théoriques attendues pour les phases mentionnées dans la littérature. Le tableau 4 présente les capacités théoriques des différents CIG mentionnés dans la littérature.

Tableau 4 : Capacité théorique des CIG mentionnés dans la littérature. Distance interréticulaire théorique des stages I à IV

CIG	KC ₈	KC ₁₆	KC ₂₄	KC ₃₆	KC ₄₈
Capacité (mAh/g)	279	139	93	62	46

La comparaison des capacités expérimentales corrigées en retirant la contribution de la SEI (tableau 2) avec les valeurs théoriques des capacités des CIG répertoriés dans la littérature (tableau 4) permet de discriminer la formation de KC₁₆. En effet, la valeur de la capacité expérimentale observée pour le *stage* II de 89 mAh/g est plus proche de 93 mAh/g attendu avec la formation de KC₂₄ que de 139 mAh/g correspondant à la formation de KC₁₆. Pour ce qui est du *stage* III, là aussi la valeur expérimentale de 59 mAh/g est proche de la valeur théorique de KC₃₆ de 62 mAh/g.

Sur la base des résultats de la DRX *operando*, nous proposons donc le mécanisme suivant pour l’intercalation électrochimique du potassium dans le graphite :



L’identification des *stages* pour $n > 3$ est difficile car les domaines d’existence de ces phases pauvres en potassium sont très réduits et difficiles à discriminer. Avec le mode galvanostatique utilisé ici, la réaction est forcée et le système n’est pas à l’équilibre. L’utilisation d’une autre technique d’électrochimie permettant d’étudier des systèmes proches de l’équilibre thermodynamique par application successive de pulses de courant ou de potentiel suivis par un temps de relaxation (GITT, PITT) est envisagée pour la suite.

Outre le mécanisme réactionnel global et la détermination de la composition des différents *stages*, certains points restent aussi à éclaircir :

- Nous observons deux épaulements sur les pics du *stage* I KC_8 respectivement à droite du pic (001) et à gauche du pic (002). L'intensité des deux épaulements croît jusqu'à la fin de la décharge et décroît ensuite au cours de la charge en même temps que l'intensité des pics du KC_8 . Ces épaulements ne peuvent provenir d'une déformation selon l'axe c puisqu'un tel phénomène entrainerait l'apparition de pics satellites (00 l) à des positions en 2θ soit supérieures soit inférieures, mais pas les deux. Ces épaulements ne proviennent pas de l'utilisation du graphite sous forme de pastille puisqu'ils sont aussi observés sur la même expérience réalisée avec de la poudre. L'origine de ces épaulements sera discutée dans la partie 3.2 grâce à la mise en place de nouvelles expériences (figure 18).

- Les profils des pics correspondant aux *stages* supérieurs à I présentent eux aussi une forte asymétrie comme observé dans la littérature sans toutefois être discutée et expliquée [11,26,28]. Curieusement, cette asymétrie est similaire à celle observée sur les pics du KC_8 avec un épaulement sur la droite du pic (00 l) et sur la gauche du pic (00 l +1) en 2θ . Ces épaulements traduisent un biphasage particulier durant lequel une des phases continue de s'enrichir en potassium. Durant cette étape, les pics se déplacent et le potentiel diminue à la différence d'un « vrai » biphasage pour lequel le potentiel est constant et une phase disparaît au profit d'une autre avec des pics clairement distincts.

- Le mécanisme est-il totalement réversible ? Nous avons vu dans notre cas qu'en fin de charge, le graphite n'est pas reformé à l'identique du graphite de départ. Jian *et al.* mentionnent aussi la présence d'un épaulement au pic du graphite sans toutefois pouvoir donner une explication [11]. Cet épaulement est aussi présent dans la majorité des publications [26–28] tandis qu'il n'apparaît pas sur d'autres études [30,31].

En résumé, le suivi de la potassiation/dépotassiation électrochimique du graphite par DRX *operando* au laboratoire a permis de mieux comprendre le mécanisme d'intercalation. Toutefois, cette technique fait face à certaines limites en termes de résolution et de temps de mesure, notamment au cours de la première partie de la réaction. En effet, durant cette étape, les phases formées sont pauvres en potassium et leurs domaines d'existence sont donc très réduits. Dans les conditions de mesures appliquées à cette expérience (densité de courant et temps d'acquisition d'un DRX), il est difficile de suivre avec précision les changements structuraux successifs pour les *stages* à faible concentration en potassium. Une caractérisation avancée sur une ligne de diffraction de synchrotron pourrait permettre d'obtenir une très haute résolution sur des temps très courts afin de suivre plus précisément les changements structuraux se produisant lors de l'intercalation du potassium par voie électrochimique. Des simulations de

structures pour les composés de *stage* supérieurs à I sont aussi envisagés afin d’essayer de corroborer les DRX expérimentaux avec des DRX théoriques issus de structures simulées.

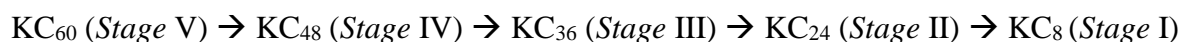
La DRX est une technique de choix pour suivre l’intercalation du potassium dans le graphite par voie électrochimique. Les résultats obtenus dans cette étude confirment certains travaux de la littérature et s’opposent à d’autres. Afin d’apporter des informations supplémentaires à cette étude, nous avons décidé d’utiliser une technique complémentaire : la spectroscopie Raman *operando*.

2.2. Etude du *staging* dans le graphite par spectroscopie Raman *operando*

Les CIG avec le potassium ont été largement étudiés dans la littérature pour leur propriétés optiques et électroniques mais aussi car ils sont utilisés comme précurseurs pour la préparation de monocouches de graphène [32]. Lors de la préparation des CIG, il est important de pouvoir contrôler le processus d’intercalation et de déterminer avec précision le *stage* final. Les CIG de *stages* supérieurs à II sont caractérisés par la présence de deux bandes G_{uc} (*uncharged*) et G_c (*charged*) relatives aux feuillets de graphène séparant deux espaces inter-foliaires vides, (graphite initial), et celles proches d’un interfeuillet vide et d’un interfeuillet rempli, respectivement. La déconvolution des bandes G_c et G_{uc} par une fonction de Fano asymétrique et une Lorentzienne respectivement permet de calculer le rapport d’intensité R (caractéristique du numéro du *stage*) donné par la formule suivante :

$$R = \frac{I_{uc}}{I_c}$$

Il est important de noter que l’intensité respective des deux bandes, et donc la valeur de R qui en découle, change légèrement en fonction du laser utilisé [33,34]. Le *stage* II est caractérisé par une seule bande symétrique de type Lorentzienne centrée à environ 1600 cm^{-1} tandis que le *stage* I est caractérisé par un pic très large qui peut être déconvolué à l’aide de plusieurs fonctions Lorentziennes et Fano [35]. Selon la littérature sur la spectroscopie Raman des CIG à base de potassium, le *staging* suivant est observé [22]:



Dans le cadre des batteries K-ion, un groupe de recherche s’est particulièrement intéressé à l’étude de l’intercalation du potassium dans le graphite à l’aide de la spectroscopie Raman. Les travaux ont notamment révélé l’impact du solvant de l’électrolyte sur le mécanisme réactionnel ainsi que l’influence du dopage à l’azote du graphite [29,36,37]. L’intercalation de potassium

Chapitre II – Mécanisme d'intercalation du potassium dans le graphite

par voie électrochimique avec un solvant de type carbonate a été réalisée sur une électrode composée de quelques couches de graphène déposées par CVD sur une mousse de Nickel [29]. Les résultats obtenus par spectroscopie Raman *operando* confirment le mécanisme de *staging* comme observé dans le cas de la potassiation chimique du graphite.

Les mesures de spectroscopie Raman *operando* ont été réalisées en collaboration avec l'université de Chalmers (Gotheborg-Suède) avec l'aide précieuse d'Athmane Boulaoued et Joachim Wallenstein. Les conditions opératoires sont données ci-après :

- Spectromètre Raman : Dilor LabRam équipé d'un laser 676 nm à 60 mW avec un objectif 50x.
- Electrochimie : Le graphite SLP-6 est utilisé sous forme de pastille avec l'électrolyte KFSI (0,8M) dans EC/DEC (1:1). Un régime de C/20 est utilisé, calculé à partir de la capacité théorique du graphite de 279 mAh/g. La cellule *in situ* utilisée pour la spectroscopie Raman est présentée en annexe 6.

La figure 10 présente l'évolution du spectre Raman du graphite SLP-6 au cours du premier cycle de décharge/charge *vs.* K métal. Les spectres sont corrigés par une ligne de base (ligne droite) car l'intercalation du potassium dans le graphite conduit à de la fluorescence.

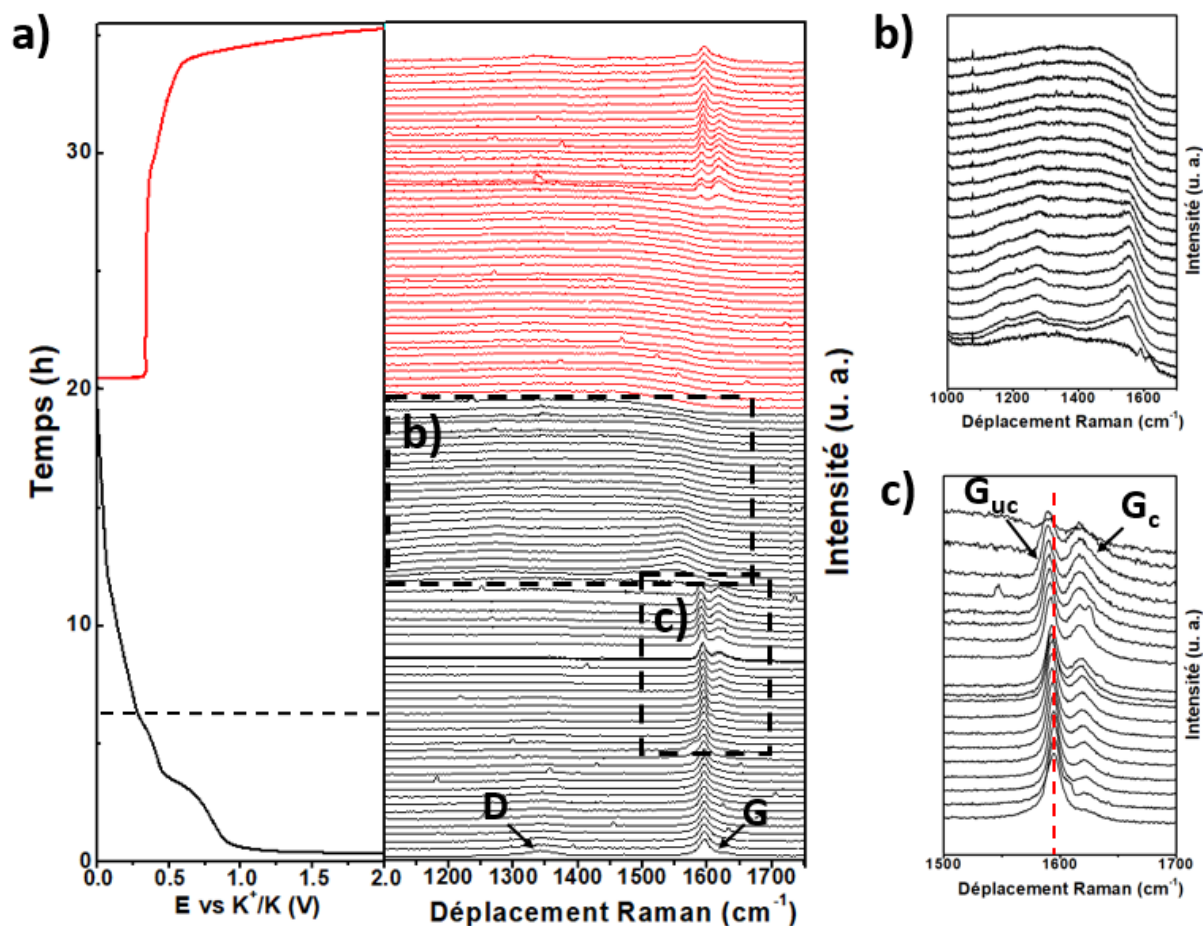


Figure 10 : 1^{er} cycle électrochimique d'une cellule graphite | KFSI (0.8M) EC/DEC | K suivi par spectroscopie Raman *operando*.

- Durant la première partie de la décharge entre 2 et 0,3 V (6h30), l'intensité et la position de la bande G_{uc} du graphite à 1595 cm^{-1} restent inchangées (spectres noir et orange figure 11) tandis que la bande D disparaît rapidement. La soustraction de la luminescence afin d'obtenir une ligne de base uniforme ne permet pas de suivre précisément l'évolution de la bande D peu intense. Au cours de cette étape, deux processus distincts sont observés sur la courbe galvanostatique et sont attribués à la décomposition de l'électrolyte pour former la couche de SEI.

- A partir de 0,3 V, la bande G_{uc} perd progressivement en intensité et se déplace légèrement vers les plus basses fréquences (*red shift*). En parallèle, la bande G_c apparaît à 1620 cm^{-1} (figure 10c). Au cours de la potassiation du graphite par voie électrochimique, les cations viennent progressivement remplir les couches vides entre les plans de graphène. La bande G_{uc} caractéristique des couches proches d'inter-feuillets vides diminue progressivement au profit de la bande G_c relative à la proximité d'une couche inter-foliaire remplie [22]. Durant cette étape, les stages supérieurs à II sont observés. Seule la déconvolution des deux pics comme

expliqué au début du chapitre permet de déterminer l'indice du *stage*. Visuellement, l'augmentation de la bande G_c est bien observée. La bande G_{uc} diminue de moitié au profit de la bande G_c avant que les deux bandes ne disparaissent brutalement.

- Curieusement la formation du *stage* II caractérisé par une seule bande autour de 1600 cm^{-1} n'a pas été observée au cours de cette expérience.
- La formation de KC_8 est observée à partir de 0.1 V et jusqu'à la fin de la décharge [38]. Dans cette région, l'allure du spectre s'aplatit progressivement. La présence de deux bandes spécifiques sur le spectre en vert de la figure 11 est caractéristique d'un CIG désordonné. Selon Chacon-Torres *et al.* le mode Raman observé à 1270 cm^{-1} (\square) provient de défauts intrinsèques au CIG de *stage* I tandis que le mode Raman observé à 1550 cm^{-1} (\circ) est dû à une région de type *stage* II au sein du *stage* I [33]. La présence de ce dernier mode témoigne d'un mécanisme d'intercalation suivant le modèle Daumas-Hérolde avec coexistence de *stages* [39]. La disparition progressive de ces deux modes de vibration attribués au désordre au cours de la dernière étape entre 0,1 et 0 V atteste d'une réorganisation au sein du matériau.
- Les transitions inverses sont observées au cours de la charge témoignant de la bonne réversibilité de la réaction. La signature Raman obtenue en fin de charge est relativement similaire à celle du matériau de départ (annexe 7, figure 7b).

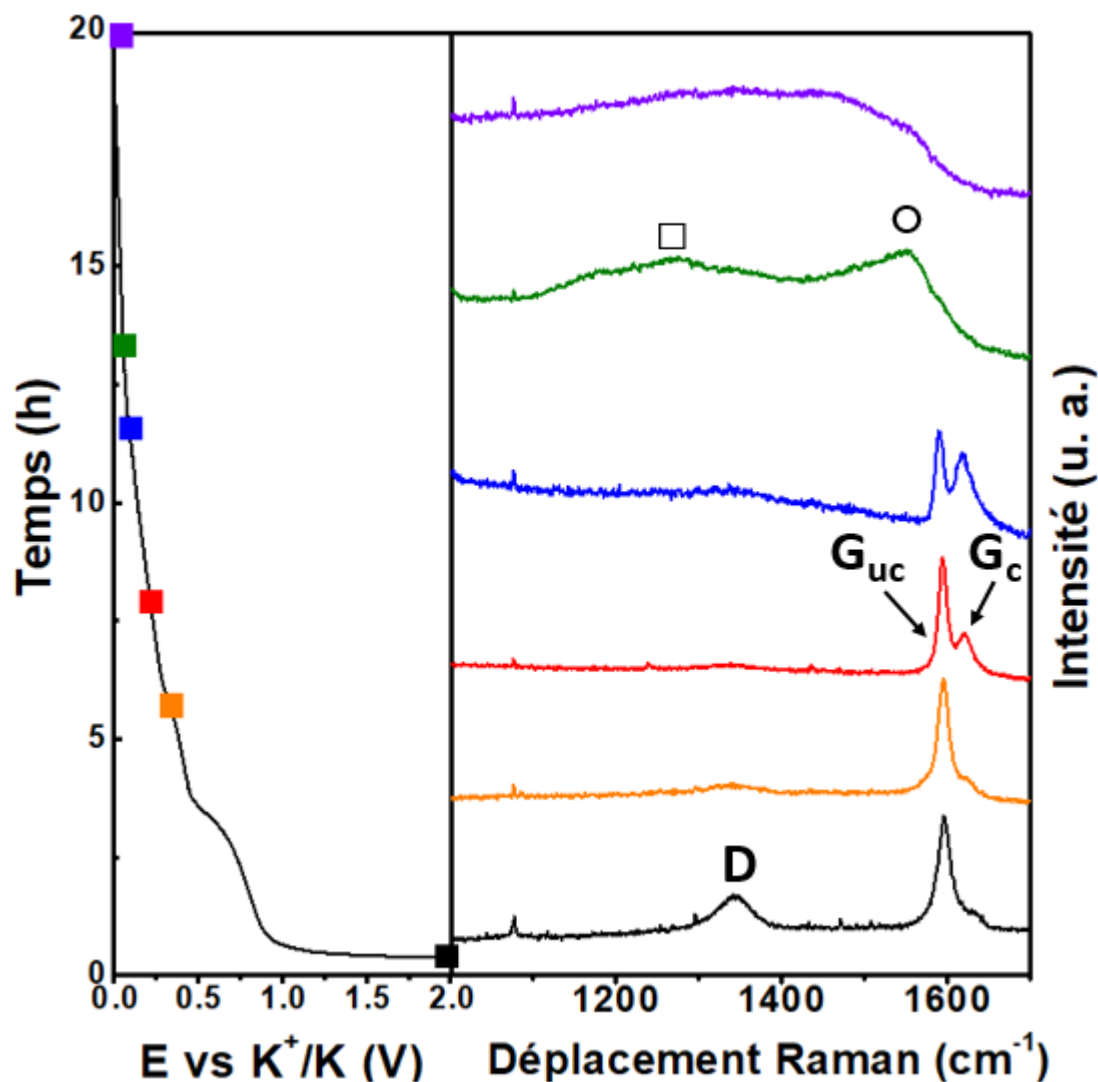


Figure 11 : Spectres Raman sélectionnés à différents stades au cours de la première décharge. Les bandes caractéristiques correspondant au désordre, aux plans graphitiques et aux plans intercalés sont labellisés D, G_{uc} et G_c respectivement. Les symboles \circ et \square sont utilisés pour identifier des modes Raman spécifiques des *stages* II et I respectivement.

Le suivi *operando* Raman de la potassiation/dépotassiation du graphite par voie électrochimique se heurte aussi à la limite cinétique évoquée pour l'étude par DRX. De plus, la spectroscopie Raman est une technique avec une résolution focalisée sur quelques micromètres selon le type d'objectif utilisé (ici aux alentours de 5 μm). Ainsi, le signal observé ne correspond qu'à une partie de l'échantillon et là aussi des inhomogénéités pourraient expliquer le fait de ne pas observer distinctement certains *stages*. Des mesures complémentaires sont en cours ainsi qu'un traitement approfondi des données avec la déconvolution des spectres à l'aide des fonctions adéquates.

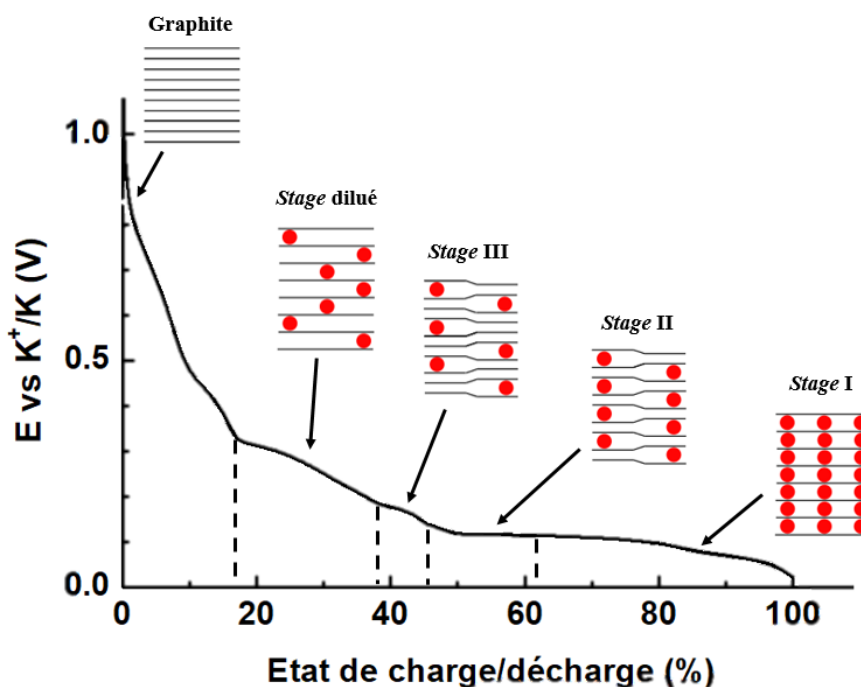


Figure 12 : Schéma bilan de la potassiation électrochimique du graphite avec un électrolyte de type carbonate.

En résumé, l’étude du mécanisme réactionnel à l’aide de la DRX et de la spectroscopie Raman en conditions *operando* a permis de mettre en évidence que l’intercalation du potassium par voie électrochimique dans le graphite suit un mécanisme de *staging* selon le modèle de Daumas-Hérold comme décrit dans la figure 12. Ce mécanisme est similaire à celui observé dans le cas de l’intercalation du lithium [40,41]. Dans la partie suivante, nous allons voir qu’un changement de solvant dans l’électrolyte impacte directement le mécanisme de stockage du potassium dans le graphite et que la concentration en sel joue aussi un rôle important.

3. Co-intercalation avec les électrolytes à base d’éthers

Pour cette étude, l’électrolyte à base de carbonates est remplacé par un électrolyte à base d’éther : **KFSI (1M) dans le DME**. Nous avons vu dans le chapitre I que les électrolytes à base d’éther (DME et DEGDME) conduisaient à un mécanisme de co-intercalation dans le graphite mis en évidence par spectroscopie Raman *operando* [37]. Ce phénomène a été largement étudié dans le cadre des batteries Na-ion, l’intercalation de Na^+ dans le graphite n’étant possible que sous forme solvatée par une molécule de type éther [42–44]. Une étude comparative de la co-intercalation des alcalins Li, Na et K par voie électrochimique révèle un mécanisme de *staging* similaire pour les 3 alcalins [42]. La distance interfeuillelet augmente de façon proportionnelle à

la taille du cation diminuant ainsi la répulsion entre les couches de graphène lorsque tout l’espace interfeuillet est rempli (fin de décharge).

Dans un premier temps nous nous sommes intéressés à l’optimisation des propriétés électrochimiques des cellules Graphite | KFSI (1M) DME | K. Puis nous avons suivi par DRX *operando* la co-intercalation de $[K-DME_x]^+$ dans le graphite. Dans une deuxième partie, nous verrons que la concentration en sel dans l’électrolyte influence la signature électrochimique et par conséquent le mécanisme réactionnel.

3.1. Performances électrochimiques et évolution structurale par DRX *operando*

- Mesure des performances électrochimiques

Pour cette étude nous avons utilisé la formulation SLP-6/CMC (90/10). La figure 13 présente les propriétés électrochimiques du graphite avec l’électrolyte KFSI (1M) dans DME avec différents potentiels de coupure en décharge.

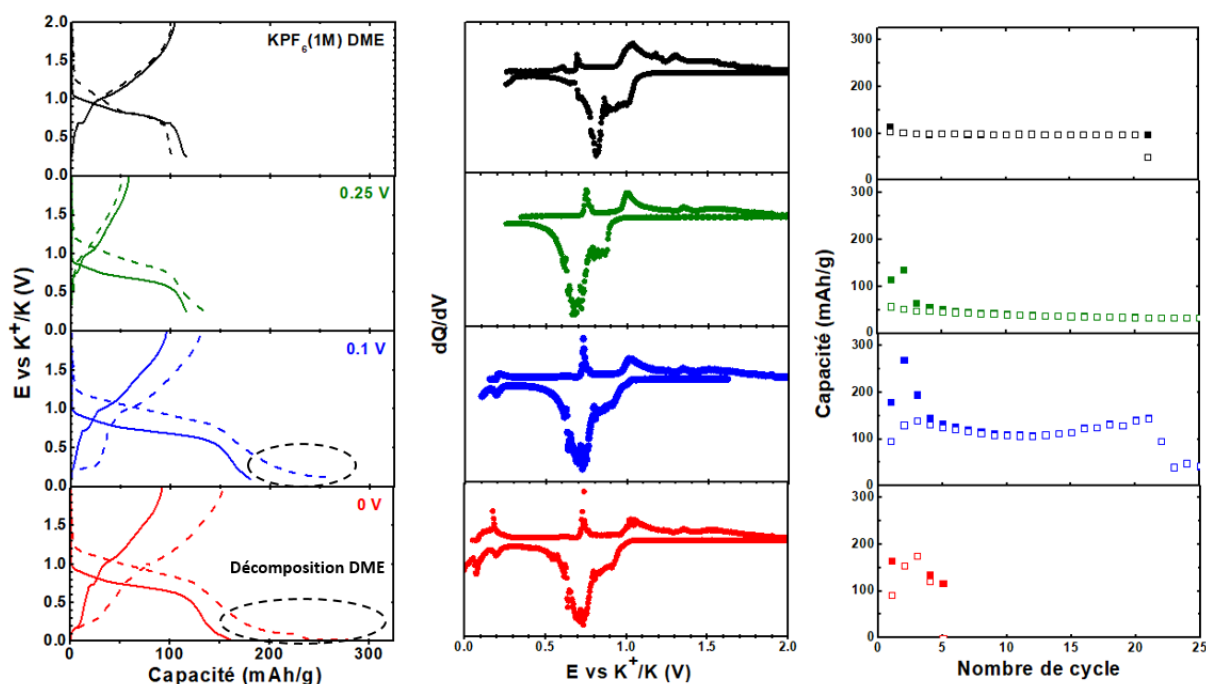


Figure 13 : Propriétés électrochimiques du graphite avec des électrolytes à base de DME.

Un premier cyclage a été effectué avec une décharge profonde jusqu’à 0 V (en rouge sur la figure 13) comme pour l’étude précédente avec les carbonates. La courbe galvanostatique présente une allure totalement différente de celle obtenue avec l’électrolyte à base de carbonates (partie 1), avec un pseudo plateau de potentiel au cours de la première décharge entre 1 et 0,7 V.

Au cours de la charge plusieurs sauts de potentiel sont observés. La capacité de décharge/charge est de 164/92 mAh/g correspondant à une efficacité coulombique de 56 % pour le premier cycle. Cette capacité est largement inférieure à la capacité théorique de 279 mAh/g attendue pour la formation de KC_8 . Lors de la deuxième décharge, le potentiel moyen du pseudo plateau augmente d'environ 25 mV. Un second plateau de potentiel est aussi observé proche de 0 V. D'après Cohn *et al.* les électrolytes à base de solvants de type glyme se décomposent à bas potentiel, raison pour laquelle un potentiel de coupure de 0,25 V doit être utilisé afin d'en éviter la dégradation [37]. La capacité mesurée au cours des cycles successifs de charge/décharge est très instable et chute rapidement du fait de la dégradation de l'électrolyte. Afin d'étudier ce phénomène, nous avons choisi d'appliquer deux autres potentiels de coupure en décharge de 0,1 V et 0,25 V en bleu et en vert respectivement sur la figure 13. Lorsque le potentiel de fin de décharge est fixé à 0,1 V, la décomposition de l'électrolyte est aussi observée à bas potentiel au cours du deuxième cycle. La capacité est relativement stable sur une vingtaine de cycles avant de chuter brutalement. Avec un potentiel de coupure de 0,25 V, la décomposition de l'électrolyte à bas potentiel n'est plus observée. La capacité réversible est relativement stable mais limitée à seulement 50 mAh/g. Ces résultats sont en désaccord avec ceux publiés par Cohn *et al.* montrant une très bonne réversibilité à une densité de courant de 2 A/g sur plusieurs centaines de cycles [37], puis plus récemment sur plus de 3500 cycles [45]. Toutefois, ces deux études ont été réalisées avec KPF_6 (1M) dans DME et non KFSI. L'emploi du sel KPF_6 conduit à des performances comparables à celles de la littérature (en noir figure 13). La réaction est parfaitement réversible et la polarisation en décharge n'est pas observée comme avec KFSI. La SEI formée avec KPF_6 semble donc bien plus stable et efficace que celle formée avec KFSI. Ces résultats montrent l'impact de la combinaison sel/solvant de l'électrolyte sur les performances, qu'il apparait crucial d'optimiser pour obtenir une SEI stable et protectrice. Une étude approfondie sur l'impact du sel et de la longueur de la chaîne du solvant éther (DME, DEGDME, TEGDME ...) sur les performances électrochimiques du graphite pourrait être envisagée pour mieux comprendre ces effets.

- Evolution structurale suivie par DRX *operando*

Les mesures électrochimiques réalisées sur le graphite avec un électrolyte à base de DME laissent supposer un mécanisme de co-intercalation de complexes $[K-DME]^+$ entre les plans de graphène. La figure 14 présente le suivi par DRX *operando* du premier cycle de potassiation/dépotassiation du graphite avec l'électrolyte KFSI (1M) dans DME. A noter que pour cette expérience et celles qui suivent dans le chapitre, le graphite SLP-6 a été employé

sous forme de poudre et non de pastille, quant au diffractomètre, le tube de rayons X initialement équipé d'une anticathode de cuivre a été remplacé pour des raisons indépendantes de ce travail par un tube à anticathode de cobalt.

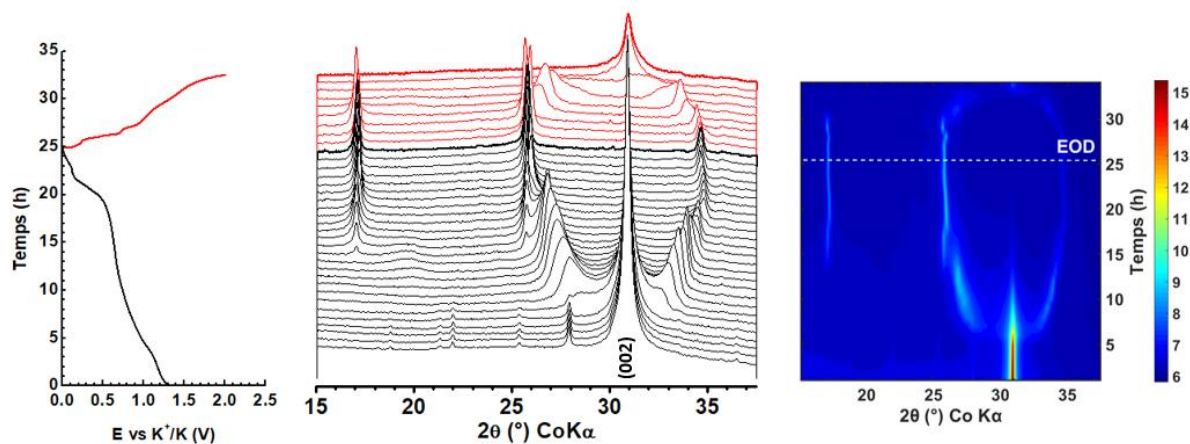


Figure 14 : 1^{er} cycle d'une cellule graphite | KFSI (1M) DME | K suivi par DRX *operando*. Potentiel en fonction du temps (gauche), évolution des diffractogrammes en 3D (centre) ou en vue de dessus (droite).

Comme pour l'étude précédente avec l'électrolyte à base de carbonates, l'application de la loi de Bragg permet de déterminer les indices l et les paramètres I_c qui sont donnés dans le tableau 5 ci-après.

Tableau 5 : Données issues de la DRX *operando* présentée en figure 13.

Scan	Potentiel (V)	Capacité (mAh/g)	Capacité – C _{SEI} (mAh/g)	d (00 _{l+1}) (Å)	l	I_c (Å)	Attribution
1	1,217	10	SEI	3,35	-		Graphite
5	0,972	49	SEI	3,35	-		Graphite
7	0,862	69	20	3,75	5		Stage dilué
9	0,775	87	38	3,79	4	15,16	Stage II
11	0,71	107	58	3,86	4	15,44	Stage II
14	0,649	137	88	-	-	-	Stage II + Stage I
20	0,435	195	146	5,98	2	11,96	Stage I
26	0	243	194	6,01	2	12,02	Stage I

- Au cours de la première partie de la décharge, l’intensité du pic du graphite reste inchangée. Cette étape est attribuée à la formation de la couche de SEI (scans 1 à 6).
- A partir du scan 6, l’intensité du pic (002) diminue et deux nouveaux pics apparaissent. Ces pics se déplacent progressivement l’un vers les plus bas angles et l’autre vers les plus hauts angles en 2θ . Dans cette région où les pics se déplacent continuellement, le *stage* est dilué.
- Au scan 11, les 2 pics à $26,79^\circ$ et $33,97^\circ$ atteignent un maximum en intensité. La position de θ_{00n} et θ_{00n+1} donne $l = 4$. Les deux pics sont donc indexés (004) et (005) correspondant à $I_c = 15,44 \text{ \AA}$.
- Entre les scans 12 et 14, un biphasage est observé : 3 nouveaux pics apparaissent à $17,06^\circ$, $25,72^\circ$ et $34,11^\circ$. La loi de Bragg donne $l = 2$ correspondant à $I_c = 12,02 \text{ \AA}$.
- Ces trois pics se déplacent légèrement vers de plus hautes valeurs en 2θ entre le scan 15 et le scan 19. Durant cette étape le potentiel est relativement stable puis il diminue rapidement de $0,52$ à 0 V tandis que les pics reviennent vers leur position initiale. Le déplacement des pics témoigne d’un réarrangement des complexes $[\text{K-DME}]^+$ intercalés entre les plans de graphène.
- Au cours de la charge, les phénomènes inverses sont observés sur un temps plus court, les différentes transformations sont donc plus difficilement observables.

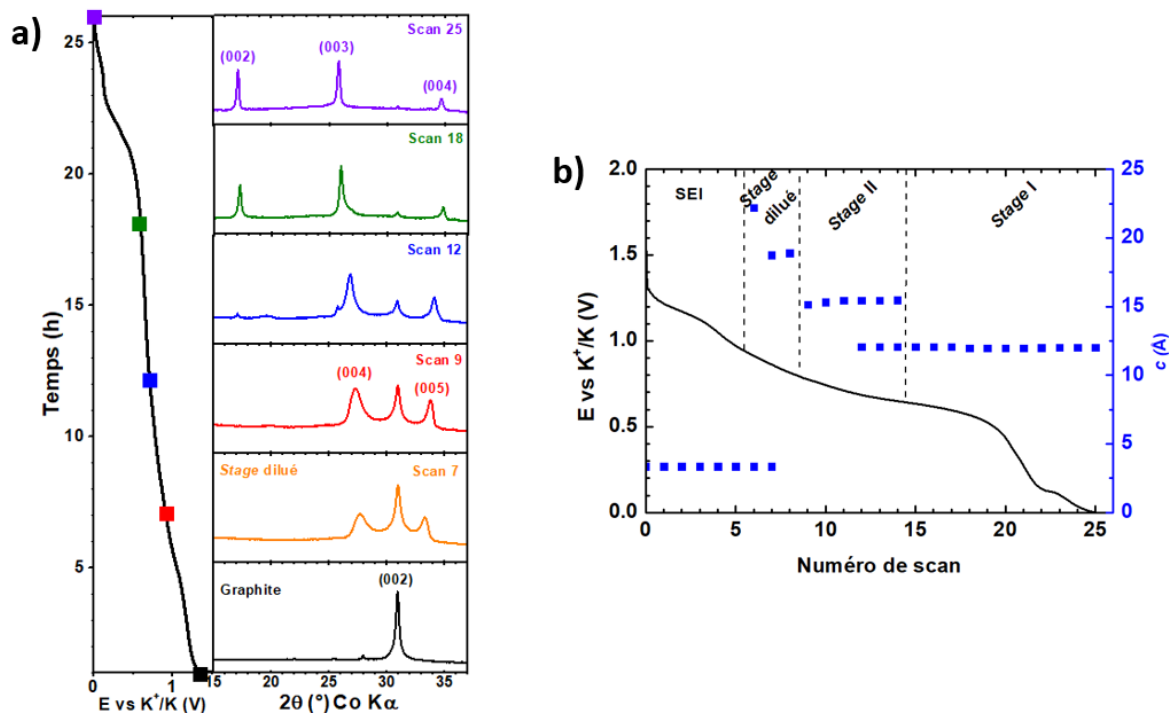


Figure 15 : a) DRX sélectionnés à différents stades au cours de la première décharge, b) Evolution de la distance interréticulaire au cours de la première décharge d'une cellule graphite | KFSI (1M) DME | K.

La différence entre les distances interréticulaires obtenues pour le *stage* I et le *stage* II est de $3,42 \text{ \AA}$, en accord avec la distance entre deux couches de graphène ($3,35 \text{ \AA}$). Le mécanisme

observé ici est similaire à celui publié par Kim *et al.* avec KFSI (1M) dans DEGDME avec des distances interréticulaires relativement proches, 12,02 Å (cette étude) contre 12,11 Å [46]. Leur étude approfondie sur la co-intercalation du sodium avec les électrolytes de type éther a permis de montrer que la longueur de la molécule de solvant n'influait pas la distance interréticulaire et donc que les molécules de solvant n'étaient pas orientées selon l'axe *c* [47]. En effet, quel que soit le solvant utilisé, DME, DEGDME, TEGDME, les diffractogrammes obtenus en fin de décharge présentent la même allure avec un paramètre *c* identique de 11.62 Å. Après avoir déterminé la structure du complexe [Na-DEGDME]⁺ la plus stable par DFT, des structures modèles ont été simulées avec un, deux ou trois complexes [Na-DEGDME]⁺ intercalés entre deux couches de graphène. Parmi ces structures, celle avec deux complexes intercalés entre deux couches de graphène semble être le modèle énergétiquement le plus stable. De plus, pour cette structure avec deux complexes [Na-DEGDME_x]⁺ intercalés, la distance interréticulaire calculée est de 11,98 Å proche de la valeur obtenue par la diffraction. Une étude par calculs DFT similaire est actuellement menée au laboratoire sur le système [K-DME]⁺. Les résultats devraient permettre d'apporter de nouvelles informations sur ce type de mécanisme. Les fortes similitudes entre notre expérience et celles de Kim *et al.* laissent supposer que deux complexes [K-DME]⁺ seraient intercalés entre les plans de graphène en fin de décharge correspondant à un *stage* I.

3.2. Influence de la concentration en sel sur le mécanisme de stockage

▪ Mesures électrochimiques

Nous venons de voir dans la partie précédente que l'utilisation des électrolytes de type glyme conduit à un mécanisme de co-intercalation de [K-DME_x]⁺ dans le graphite avec une signature électrochimique clairement distincte de celle obtenue avec l'utilisation des électrolytes à base de carbonates. En regardant la littérature et plus spécifiquement un article mettant en évidence les bonnes performances en cellule complète K₂Mn[Fe(CN)₆]/Graphite avec un électrolyte concentré KFSI dans DME (7 mol/kg), on peut être surpris que le graphite présente un profil galvanostatique similaire à celui obtenu avec les électrolytes à base de carbonates [48]. Ceci semble indiquer que la concentration en KFSI dans le DME pourrait aussi influencer le mécanisme réactionnel. Nous nous sommes donc intéressés à l'étude de la potassiation du graphite avec différentes concentrations de KFSI dans le DME.

Nous avons préparé 4 électrolytes à partir de KFSI dissout dans le DME à des concentrations de 1, 2, 3 et 5 M. La figure 16 montre les performances électrochimiques du graphite avec l’électrolyte KFSI dans DME aux 4 différentes concentrations.

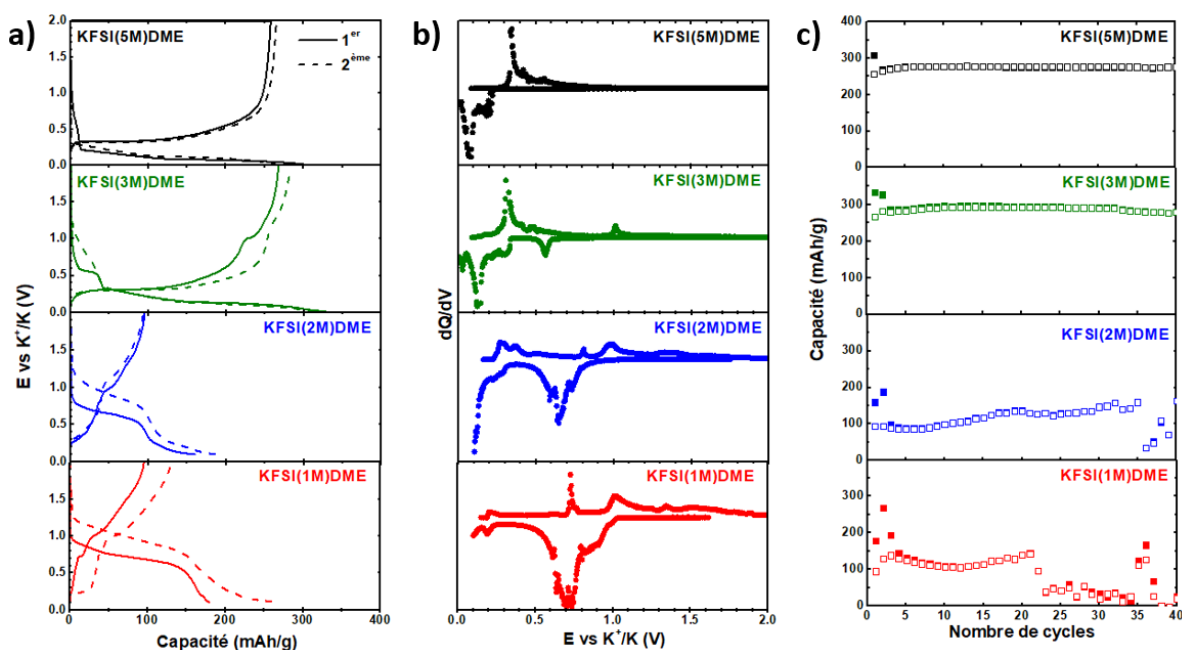


Figure 16 : Propriétés électrochimiques du graphite vs. K^+/K avec l'électrolyte KFSI dans DME à différentes concentrations. a) courbes galvanostatiques, b) dérivées associées, c) capacité en fonction du nombre de cycle

L’augmentation de la concentration en KFSI dans l’électrolyte impacte fortement l’allure de la courbe galvanostatique. Un changement significatif est observé entre KFSI (2M) dans DME et KFSI (3M) dans DME. Aux concentrations de 1M et 2M, les courbes galvanostatiques sont relativement similaires avec un potentiel moyen d’environ 1 V, une forte polarisation et une capacité réversible limitée. A la concentration de 3M, l’allure change significativement. Un premier plateau de potentiel est observé à 0,6 V, similaire à ceux observés pour les concentrations de 1M et 2M mais de taille réduite comparée à celle des deux autres plateaux de potentiel observés par la suite à 0,25 V et 0,1 V. Pour la concentration 3M, le potentiel moyen est beaucoup plus faible et la capacité réversible augmente considérablement comparé aux plus faibles concentrations. A une concentration en KFSI de 5M, le premier plateau à 0,6 V disparaît totalement et seuls les plateaux à bas potentiel sont observés. La capacité réversible est de 270 mAh/g très proche de la capacité théorique de 279 mAh/g attendue pour la formation de KC_8 . Les changements de phénomènes redox sont clairement visibles sur l’évolution de la dérivée en fonction de la concentration en sel. A noter que le plateau observé à bas potentiel pour les concentrations de 1M et 2M n’est pas équivalent à celui observé pour les concentrations

de 3M et 5M. En effet aux faibles concentrations, ces phénomènes ne sont pas réversibles et correspondent certainement à une décomposition de l'électrolyte alors que ceux observés aux plus fortes concentrations sont complètement réversibles.

Très récemment, des travaux similaires ont été publiés dans la littérature sur le même système graphite/KFSI dans DME [49]. L'étude de la cinétique pour les différentes concentrations en sel révèle une forte polarisation pour l'électrolyte de faible concentration en KFSI. Ces résultats s'opposent à ceux obtenus par Cohn *et al.* avec le sel KPF_6 confirmant la forte influence de l'anion sur les propriétés électrochimiques comme évoqué précédemment [37]. Des caractérisations par DRX *ex situ* en fin de décharge révèlent la formation de KC_8 dans le cas des électrolytes à forte concentration tandis que pour les faibles concentrations les DRX obtenus ne sont pas discutés. Les résultats de spectroscopie Raman ne semblent pas correctement interprétés puisque pour les fortes concentrations, le signal Raman attendu pour la formation de KC_8 n'est pas observé.

Ces mesures électrochimiques montrent clairement l'influence de la concentration en sel sur le mécanisme réactionnel. Aux faibles concentrations en KFSI dans le DME, un mécanisme de co-intercalation est observé comme décrit dans la partie précédente. Aux plus fortes concentrations, l'allure de la courbe galvanostatique ainsi que la capacité mesurée laisse supposer un mécanisme d'intercalation similaire à celui présenté avec les électrolytes à base de carbonates (partie 2), sans co-intercalation de K solvaté. De plus, aux faibles concentrations, une dégradation de l'électrolyte est observée à bas potentiel, même avec un potentiel de coupure de 0,1 V tandis que pour les concentrations en KFSI supérieures à 2M, la dégradation de l'électrolyte ne semble plus avoir lieu. Cela est probablement lié à une des propriétés intrinsèques aux électrolytes concentrés, qui contiennent une faible quantité de molécules de solvant libres (non coordonnées par des ions), conduisant à une stabilité thermique améliorée, une fenêtre électrochimique parfois plus grande, une meilleure passivation de surface etc. [50,51].

- Caractérisations par DRX *operando*

Afin de clairement distinguer les différences entre les comportements électrochimiques observés, nous avons choisi de travailler spécifiquement sur les concentrations de 1M, 3M et 5M considérant que les résultats pour 1M et 2M étaient relativement similaires. La figure 17 présente l'évolution des diffractogrammes au cours du premier cycle pour les 3 électrolytes mentionnés précédemment.

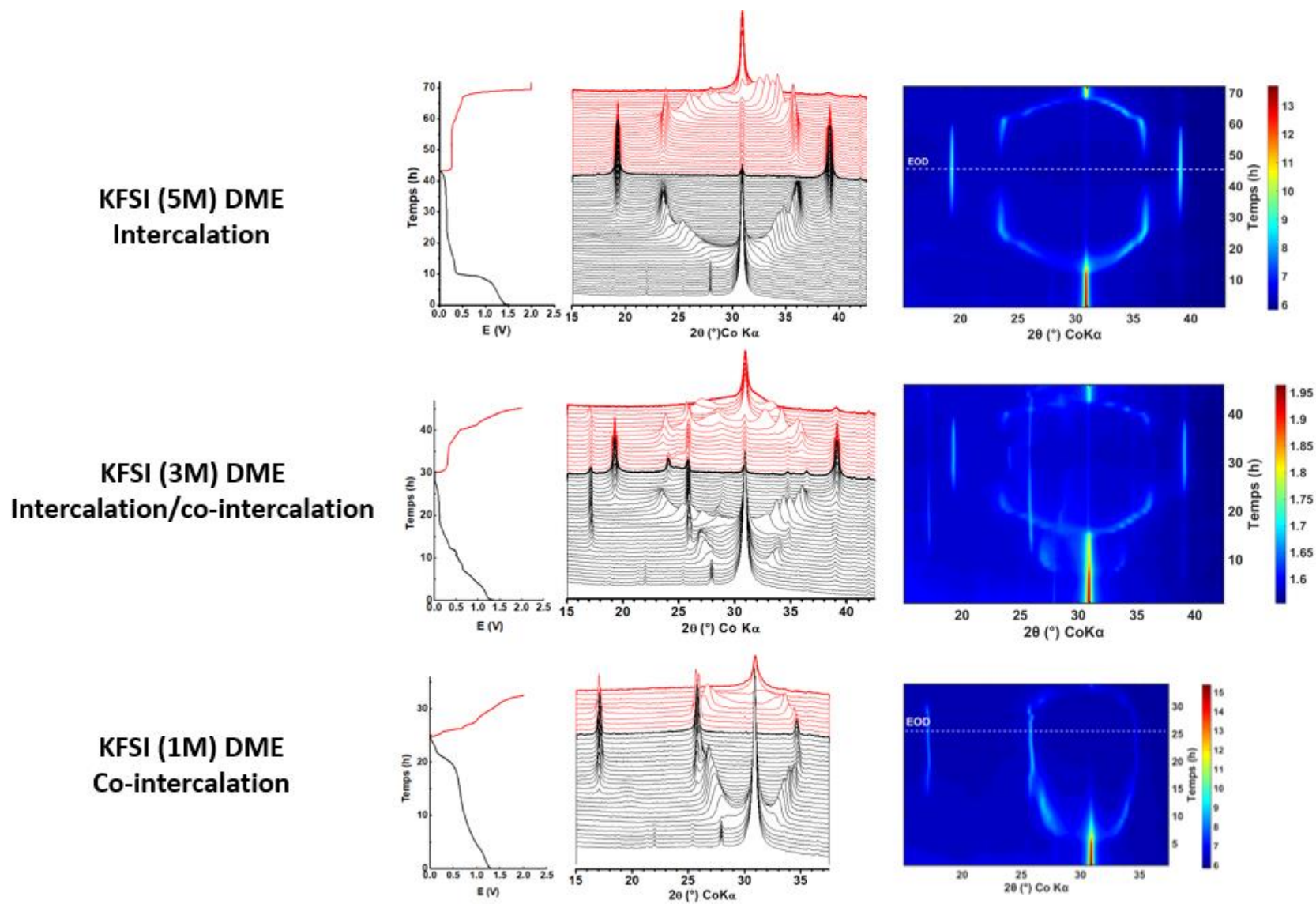


Figure 17 : DRX *operando* de cellules graphite | KFSI (xM) DME | K, avec x respectivement égal à 1, 3 et 5 de bas en haut.

Chapitre II – Mécanisme d'intercalation du potassium dans le graphite

Pour les trois expériences, le graphite est utilisé sous forme de poudre (~ 6 mg), la densité de courant est de 10 mA/g, les conditions d'acquisitions sont identiques et seule la concentration de sel dans l'électrolyte diffère.

Electrolyte KFSI (1M) DME

Les résultats de DRX *operando* obtenus avec l'électrolyte KFSI (1M) DME ont déjà été discutés dans la partie 3.1. Ils sont représentés ici pour une meilleure comparaison avec les deux autres expériences.

Electrolyte KFSI (5M) DME

Dans le cas de l'électrolyte le plus concentré, KFSI (5M) dans DME, et d'après les résultats obtenus par mesures électrochimiques, nous supposons un mécanisme d'intercalation semblable à celui décrit dans la partie 1 avec les électrolytes de type carbonates. Le DRX *operando* du graphite dans KFSI (5M) dans DME est effectivement similaire à celui obtenu dans la partie 1 avec l'électrolyte KFSI (0.8M) dans EC/DEC. Après la formation de la SEI (entre 1,5 et 1 V), une succession de stages est observée jusqu'à la formation du *stage* III. Un biphasage est ensuite observé entre le *stage* III et le *stage* II puis entre le *stage* II et le *stage* I. La formation de KC_8 est observée en fin de décharge avec les pics caractéristiques correspondant à une distance interréticulaire de 5,35 Å. Aucune signature de co-intercalation n'est observée avec cet électrolyte.

Il est intéressant de noter que les pics de diffraction observés avec KFSI (5M) dans DME sont beaucoup mieux définis comparés à ceux de l'expérience réalisée dans la partie 1 avec l'électrolyte KFSI (0,8M) dans EC/DEC. La figure 18 présente les diffractogrammes des *stages* I et II obtenus lors de trois expériences *operando*. L'échelle est donnée selon d car la longueur d'onde de la source de rayons X utilisée n'est pas la même pour les trois expériences.

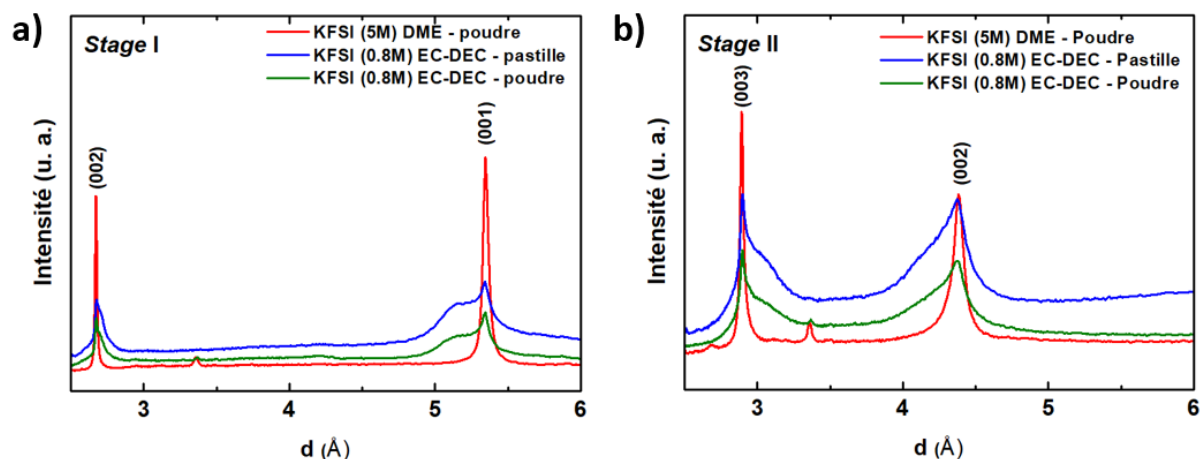


Figure 18 : DRX obtenus lors de mesures *in situ operando* dans différentes conditions d'électrolyte et de formulation du graphite a) *stage I*, b) *stage II*.

Cette figure permet aussi d'écarter le rôle de la formulation du graphite, poudre ou pressé sous forme de pastille, sur l'asymétrie des pics (00*l*) et la présence d'épaulements. En effet, les épaulements sur les deux pics sont aussi observés dans le cas où le graphite est utilisé sous forme de poudre en utilisant le même électrolyte. Par contre, dans le cas de l'électrolyte KFSI (5M) dans DME, l'asymétrie des pics des *stages* I et II est difficilement observable (légèrement présente sur les pics du *stage II*). La présence ou non d'épaulements sur les pics des différents *stages* supérieurs à I pourrait provenir d'un effet défaut d'empilement. Dans la poursuite de ces travaux, il serait intéressant de comparer le coefficient de diffusion des ions dans le graphite pour l'électrolyte KFSI (0,8M) dans EC/DEC à celui de KFSI (5M) dans DME déterminé à l'aide de mesures GITT. Une meilleure diffusion des ions dans le graphite « facilite » les transitions de *stage* conduisant à une meilleure résolution des pics de diffraction.

Electrolyte KFSI (3M) DME

Avec l'électrolyte KFSI (3M) dans DME, le DRX *operando* confirme la présence séquentielle des deux mécanismes avec dans un premier temps un *staging* avec co-intercalation de $[K-DME]^+$ puis dans un second temps un *staging* avec l'intercalation de K^+ dans le graphite. En fin de décharge, les pics caractéristiques des *stages* I de co-intercalation et d'intercalation sont observés. Des pics supplémentaires sont aussi observés à $28,44^\circ$ au milieu de la décharge et en fin de décharge à $24,08^\circ$. Les pics en fin de charge sont similaires à ceux observés par Kim *et al.* sur une cellule graphite | $NaPF_6$ (1M) DEGDME | Na. Les auteurs proposent que ces pics traduisent une réorganisation structurale entre les ions Na^+ et les molécules de solvant, sans certitude [47]. Le pic observé à $28,44^\circ$ apparaît lui au moment où le *staging* correspondant à

l'intercalation de K^+ se met en place à partir du 15^{ème} scan à 0,25 V. Il se déplace ensuite progressivement vers les plus hauts angles au cours du dernier plateau de potentiel avant de disparaître en fin de décharge. Il est intéressant de noter que lors de la deuxième décharge, les pics caractéristiques du *stage I* de co-intercalation de $[K-DME]^+$ ne sont plus observés (annexe 7, figure 8). Lorsqu'il y a compétition entre intercalation et co-intercalation, il semble que l'intercalation prenne progressivement le pas sur la co-intercalation et après 2 cycles, seule l'intercalation est observée. Des calculs sur la stabilité des phases formées lors de l'intercalation de K^+ et de la co-intercalation de $[K-DME]^+$ pourraient permettre de rationaliser la mise en place de ces phénomènes et l'occurrence de l'un et/ou l'autre.

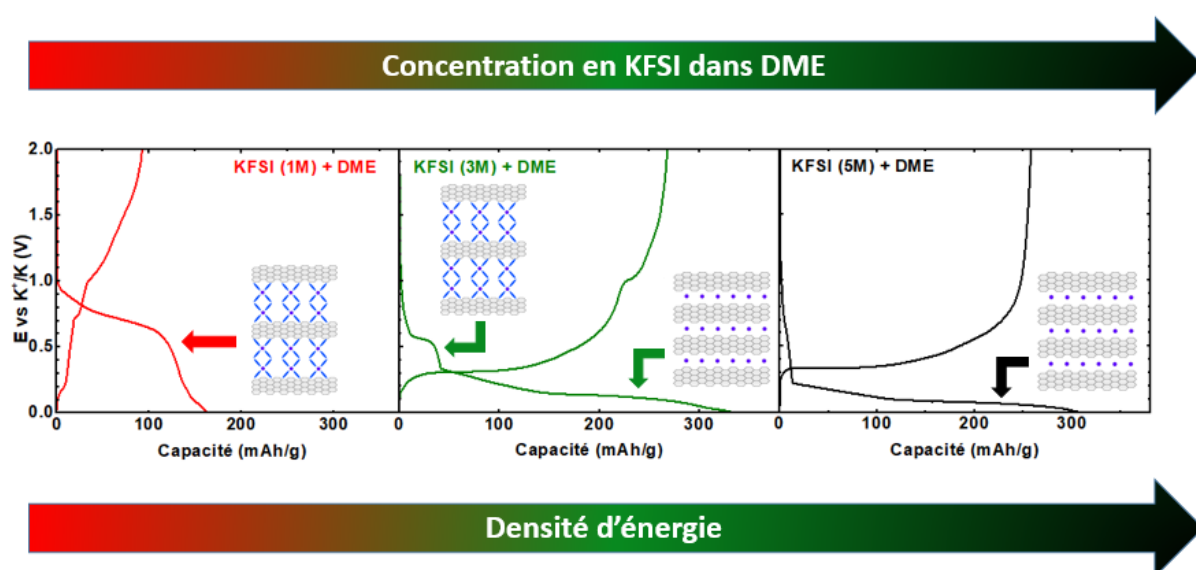


Figure 19 : Schéma bilan sur l'utilisation des électrolytes de type éther et l'influence de la concentration en KFSI sur le mécanisme de stockage

Des caractérisations complémentaires sur l'électrolyte sont envisagées afin de mieux comprendre les raisons d'un tel changement de mécanisme en fonction de la concentration de l'électrolyte. On rappelle que, plus la concentration en sel dans l'électrolyte augmente et plus le nombre de molécules de solvant libres diminue. Cela pourrait être lié à la modification du nombre de solvation des ions potassium, c'est-à-dire, le nombre de molécules constituant la première sphère de solvation autour du soluté. A partir d'une certaine concentration en sel, le nombre de solvation (et donc l'énergie de solvation correspondante) pourrait être modifié, et à partir de cette valeur seul les ions K^+ viendraient s'intercaler dans le graphite. Ce nombre de solvation peut être obtenu par RMN, calculs théoriques ou mesures spectroscopiques Raman et/ou UV-visible. Il est aussi envisagé de s'appuyer sur la chimie théorique afin de

pouvoir simuler des complexes $[K-DME]^+$ et construire différents modèles de CIG contenant ces complexes pour soutenir ces résultats expérimentaux. D'autre part, l'intercalation des ions K^+ seuls à partir d'une certaine concentration pourrait être liée à la modification de la stabilité thermodynamique de la solution. En effet, la libération de molécules de solvant dans l'électrolyte suite à l'intercalation du cation peut produire, soit l'augmentation de l'entropie de la solution (stabilisation entropique), soit à une augmentation du nombre de solvation des ions potassium restant en solution qui les stabiliserait (contribution enthalpique).

Dans tous ces cas, il est important de relier entre elles plusieurs grandeurs, pas toujours simples à obtenir, comme les énergies de solvation en dépendance du nombre de solvation, les propriétés thermodynamiques de la solution en dépendance de la concentration, les interactions solvant/feuillelet de graphène et la stabilité des composés d'intercalation, les coefficients de diffusion des ions solvatés et libres dans le graphite, etc. Tout cela ne peut s'obtenir qu'à l'aide d'études supplémentaires impliquant des techniques comme les spectroscopies citées précédemment et les calculs théoriques, mais aussi la calorimétrie.

4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la potassiation par voie électrochimique du graphite. Nous avons vu que l'électrolyte joue un rôle significatif dans les performances du graphite en batterie K-ion. Des travaux approfondis sont en cours afin d'étudier l'influence de la formulation de l'électrolyte et de l'électrode de graphite sur la formation de la SEI. L'utilisation d'un électrolyte à base de carbonates conduit à un mécanisme uniquement d'intercalation de K^+ entre les plans de graphène. Les caractérisations en conditions *operando* à l'aide des techniques de DRX et spectroscopie Raman ont permis de révéler que le potassium s'intercale selon un mécanisme de *staging*, comme c'était le cas pour les batteries Li-ion. La formation de KC_8 observé en fin de décharge correspond à une capacité théorique de 279 mAh/g. Le mécanisme observé n'est pas totalement réversible et l'expansion volumique importante pourrait expliquer la perte de cristallinité du graphite au cours du cyclage. Le piégeage irréversible de molécules de solvant et/ou de potassium entre les feuillettes n'est pas à exclure. L'emploi d'un électrolyte à base d'éther avec une faible concentration en sel conduit également à un mécanisme de *staging* avec co-intercalation de complexes $[K-ether]^+$. La capacité correspondante est réduite avec environ 110 mAh/g mesuré en pratique. En augmentant la concentration en sel KFSI dans l'électrolyte à base d'éther, la co-intercalation

Chapitre II – Mécanisme d'intercalation du potassium dans le graphite

laisse progressivement place à la seule intercalation de K^+ . L'interprétation de ces mécanismes fait débat dans la littérature et certaines questions restent toujours en suspens après cette thèse. Des études complémentaires sont en cours notamment des calculs DFT pour permettre de corroborer les résultats expérimentaux avec des calculs théoriques.

Références

- [1] TIMCAL, Carbon powders for Lithium battery systems, n.d. <https://cdn.shopify.com/s/files/1/1463/5926/files/super-p-li-technical-brouchure-lithium-anode-cathode-conductive-carbon-specifications.pdf?14743317817828480776>.
- [2] C.M. Ghimbeu, C. Decaux, P. Brender, M. Dahbi, D. Lemordant, E. Raymundo-Pinero, M. Anouti, F. Beguin, C. Vix-Guterl, Influence of Graphite Characteristics on the Electrochemical Performance in Alkylcarbonate LiTFSI Electrolyte for Li-Ion Capacitors and Li-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A1907–A1915. doi:10.1149/2.101310jes.
- [3] R. Baddour-Hadjean, J.P. Pereira-Ramos, Raman microspectrometry applied to the study of electrode materials for lithium batteries, *Chem. Rev.* 110 (2010) 1278–1319. doi:10.1021/Cr800344k.
- [4] J.-Y. Hwang, S.-T. Myung, Y.-K. Sun, Recent Progress in Rechargeable Potassium Batteries, *Adv. Funct. Mater.* 28 (2018) 1802938. doi:10.1002/adfm.201802938.
- [5] S. Komaba, T. Hasegawa, M. Dahbi, K. Kubota, Potassium intercalation into graphite to realize high-voltage/high-power potassium-ion batteries and potassium-ion capacitors, *Electrochem. Commun.* 60 (2015) 172–175. doi:10.1016/j.elecom.2015.09.002.
- [6] M. Goktas, C. Bolli, J. Buchheim, E.J. Berg, P. Novák, F. Bonilla, T. Rojo, S. Komaba, K. Kubota, P. Adelhelm, Stable and Unstable Diglyme-Based Electrolytes for Batteries with Sodium or Graphite as Electrode, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 11 (2019) 32844–32855. doi:10.1021/acsami.9b06760.
- [7] Y. Yamada, Y. Koyama, T. Abe, Z. Ogumi, Correlation between Charge–Discharge Behavior of Graphite and Solvation Structure of the Lithium Ion in Propylene Carbonate-Containing Electrolytes, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 8948–8953. doi:10.1021/jp9022458.
- [8] S.J. An, J. Li, C. Daniel, D. Mohanty, S. Nagpure, D.L. Wood, The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling, *Carbon N. Y.* 105 (2016) 52–76. doi:10.1016/j.carbon.2016.04.008.

- [9] S. Chhor, Etude et modélisation de l'interface graphite/électrolyte dans les batteries lithium-ion, Grenoble, 2014.
- [10] J. Yan, J. Zhang, Y.-C. Su, X.-G. Zhang, B.-J. Xia, A novel perspective on the formation of the solid electrolyte interphase on the graphite electrode for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 1785–1794. doi:10.1016/j.electacta.2009.10.068.
- [11] Z. Jian, W. Luo, X. Ji, Carbon Electrodes for K-Ion Batteries, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 11566–11569. doi:10.1021/jacs.5b06809.
- [12] W. Luo, J. Wan, B. Ozdemir, W. Bao, Y. Chen, J. Dai, H. Lin, Y. Xu, F. Gu, V. Barone, L. Hu, Potassium Ion Batteries with Graphitic Materials, *Nano Lett.* 15 (2015) 7671–7677. doi:10.1021/acs.nanolett.5b03667.
- [13] J.B. Leriche, S. Hamelet, J. Shu, M. Morcrette, C. Masquelier, G. Ouvrard, M. Zerrouki, P. Soudan, S. Belin, E. Elkaïm, F. Baudalet, An Electrochemical Cell for Operando Study of Lithium Batteries Using Synchrotron Radiation, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) A606–A610. doi:10.1149/1.3355977.
- [14] L. Stievano, J. Fullenwarth, M.T. Sougrati, B. Fraise, N. Louvain, R. Berthelot, L. Monconduit, Etudes In situ et operando de batteries Li-ion et post Li-ion, *SPECTRA Anal.* 322. (2018) 57–66.
- [15] J.R. Dahn, Phase diagram of Li_xC_6 , *Phys. Rev. B.* 44 (1991) 9170–9177. doi:10.1103/PhysRevB.44.9170.
- [16] P. Lagrange, D. Guérard, A. Hérold, Sur La Structure du composé KC_8 , *Ann. Chim.* 3 (1978) 143–159.
- [17] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Advances in Physics Intercalation compounds of graphite, *Adv. Phys.* 51 (2002) 1–186. doi:10.1080/00018738100101367.
- [18] J.C. Chacón-Torres, Theory and Spectroscopy on Functionalized Graphene and Graphite Intercalation Compounds, Vienna, 2013.
- [19] Schleede, Wellmann, Über die struktur der Einwirkungsprodukte von Alkalimetallen auf Graphit, *Z. Phys. Chem.* 18 (1932) 1–28. doi:10.1515/zpch-1932-1802.

- [20] M. Colin, A. Hérold, Sur les systèmes graphite-métal alcalin-hydrogène. II. Compléments sur l'hydrogénation des phases MC₈ (M=K,Rb,Cs), *Bull. Soc. Chim. Fr.* 6 (1971) 1982–1990.
- [21] R. Nishitani, Y. Uno, H. Suematsu, In situ observation of staging in potassium-graphite intercalation compounds, *Phys. Rev. B.* 27 (1983) 6572–6575. doi:10.1103/PhysRevB.27.6572.
- [22] S.A. Solin, N. Caswell, Raman scattering from alkali graphite intercalation compounds, *J. Raman Spectrosc.* 10 (1981) 129–135. doi:10.1002/jrs.1250100124.
- [23] H. Zabel, Y.M. Jan, S.C. Moss, 2-D potassium structures in the disordered phases of C_{12n}K (n = 2, 3, 4), *Phys. B+C.* 99 (1980) 453–456. doi:10.1016/0378-4363(80)90276-4.
- [24] W. Rüdorff, Graphite Intercalation Compounds, in: *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1959: pp. 223–266. doi:10.1016/S0065-2792(08)60255-1.
- [25] W. Luo, J. Wan, B. Ozdemir, W. Bao, Y. Chen, J. Dai, H. Lin, Y. Xu, F. Gu, V. Barone, L. Hu, Potassium Ion Batteries with Graphitic Materials, *Nano Lett.* 15 (2015) 7671–7677. doi:10.1021/acs.nanolett.5b03667.
- [26] J. Liu, T. Yin, B. Tian, B. Zhang, C. Qian, Z. Wang, L. Zhang, P. Liang, Z. Chen, J. Yan, X. Fan, J. Lin, X. Chen, Y. Huang, K.P. Loh, Z.X. Shen, Unraveling the Potassium Storage Mechanism in Graphite Foam, *Adv. Energy Mater.* 9 (2019) 1900579. doi:10.1002/aenm.201900579.
- [27] Y. An, H. Fei, G. Zeng, L. Ci, B. Xi, S. Xiong, J. Feng, Commercial expanded graphite as a low-cost, long-cycling life anode for potassium-ion batteries with conventional carbonate electrolyte, *J. Power Sources.* 378 (2018) 66–72. doi:10.1016/j.jpowsour.2017.12.033.
- [28] L. Fan, R. Ma, Q. Zhang, X. Jia, B. Lu, Graphite Anode for a Potassium-Ion Battery with Unprecedented Performance, *Angew. Chemie Int. Ed.* 58 (2019) 10500–10505. doi:10.1002/anie.201904258.

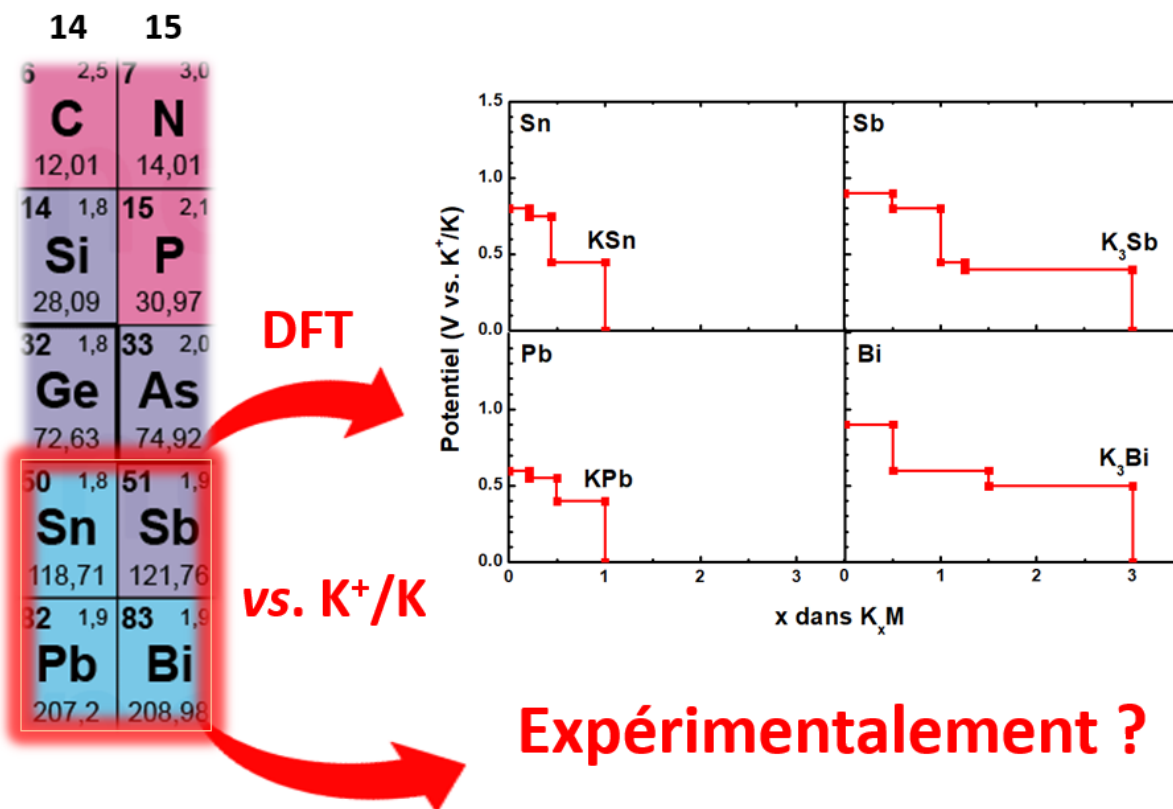
- [29] K. Share, A.P. Cohn, R.E. Carter, C.L. Pint, Mechanism of potassium ion intercalation staging in few layered graphene from in situ Raman spectroscopy, *Nanoscale*. 8 (2016) 16435–16439. doi:10.1039/C6NR04084E.
- [30] J. Zhao, X. Zou, Y. Zhu, Y. Xu, C. Wang, Electrochemical Intercalation of Potassium into Graphite, *Adv. Funct. Mater.* 26 (2016) 8103–8110. doi:10.1002/adfm.201602248.
- [31] S. Komaba, T. Hasegawa, M. Dahbi, K. Kubota, Potassium intercalation into graphite to realize high-voltage/high-power potassium-ion batteries and potassium-ion capacitors, *Electrochem. Commun.* 60 (2015) 172–175. doi:10.1016/j.elecom.2015.09.002.
- [32] A. Pénicaud, C. Drummond, Deconstructing Graphite: Graphenide Solutions, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 129–137. doi:10.1021/ar300141s.
- [33] J.C. Chacón-Torres, L. Wirtz, T. Pichler, Raman spectroscopy of graphite intercalation compounds: Charge transfer, strain, and electron-phonon coupling in graphene layers, *Phys. Status Solidi*. 251 (2014) 2337–2355. doi:10.1002/pssb.201451477.
- [34] J.C. Chacón-Torres, L. Wirtz, T. Pichler, Manifestation of charged and strained graphene layers in the Raman response of graphite intercalation compounds, *ACS Nano*. 7 (2013) 9249–9259. doi:10.1021/nn403885k.
- [35] D. Tristant, Y. Wang, I. Gerber, M. Monthieux, A. Pénicaud, P. Puech, Optical signatures of bulk and solutions of KC 8 and KC 24, *J. Appl. Phys.* 118 (2015) 044304. doi:10.1063/1.4927291.
- [36] K. Share, A.P. Cohn, R. Carter, B. Rogers, C.L. Pint, Role of Nitrogen-Doped Graphene for Improved High-Capacity Potassium Ion Battery Anodes, *ACS Nano*. 10 (2016) 9738–9744. doi:10.1021/acsnano.6b05998.
- [37] A.P. Cohn, N. Muralidharan, R. Carter, K. Share, L. Oakes, C.L. Pint, Durable potassium ion battery electrodes from high-rate cointercalation into graphitic carbons, *J. Mater. Chem. A*. 4 (2016) 14954–14959. doi:10.1039/C6TA06797B.
- [38] P.C. Eklund, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, J.E. Fischer, Raman scattering from in-plane lattice modes in low-stage graphite-alkali-metal compounds, *Phys. Rev. B*. 16 (1977) 3330–3333. doi:10.1103/PhysRevB.16.3330.

- [39] N. Daumas, A. Hérold, On the relation between the stage structure and the reaction mechanism for graphite intercalation compounds, *C. R. Hebd Seances Acad Sci.* 268 (1969) 373–375.
- [40] C. Sole, N.E. Drewett, L.J. Hardwick, In situ Raman study of lithium-ion intercalation into microcrystalline graphite, *Faraday Discuss.* 172 (2014) 223–237. doi:10.1039/C4FD00079J.
- [41] M. Heß, P. Novák, Shrinking annuli mechanism and stage-dependent rate capability of thin-layer graphite electrodes for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta.* 106 (2013) 149–158. doi:10.1016/j.electacta.2013.05.056.
- [42] H. Kim, G. Yoon, K. Lim, K. Kang, A comparative study of graphite electrodes using the co-intercalation phenomenon for rechargeable Li, Na and K batteries, *Chem. Commun.* 52 (2016) 12618–12621. doi:10.1039/c6cc05362a.
- [43] B. Jache, P. Adelhelm, Use of Graphite as a Highly Reversible Electrode with Superior Cycle Life for Sodium-Ion Batteries by Making Use of Co-Intercalation Phenomena, *Angew. Chemie Int. Ed.* 53 (2014) 10169–10173. doi:10.1002/anie.201403734.
- [44] L. Seidl, N. Bucher, E. Chu, S. Hartung, S. Martens, O. Schneider, U. Stimming, Intercalation of solvated Na-ions into graphite, *Energy Environ. Sci.* 10 (2017) 1631–1642. doi:10.1039/C7EE00546F.
- [45] L. Wang, J. Yang, J. Li, T. Chen, S. Chen, Z. Wu, J. Qiu, B. Wang, P. Gao, X. Niu, H. Li, Graphite as a potassium ion battery anode in carbonate-based electrolyte and ether-based electrolyte, *J. Power Sources.* 409 (2019) 24–30. doi:10.1016/j.jpowsour.2018.10.092.
- [46] H. Kim, G. Yoon, K. Lim, K. Kang, A comparative study of graphite electrodes using the co-intercalation phenomenon for rechargeable Li, Na and K batteries, *Chem. Commun.* 52 (2016) 12618–12621. doi:10.1039/C6CC05362A.
- [47] H. Kim, J. Hong, G. Yoon, H. Kim, K.-Y. Park, M.-S. Park, W.-S. Yoon, K. Kang, Sodium intercalation chemistry in graphite, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 2963–2969. doi:10.1039/C5EE02051D.

- [48] T. Hosaka, K. Kubota, H. Kojima, S. Komaba, Highly concentrated electrolyte solutions for 4 V class potassium-ion batteries, *Chem. Commun.* 54 (2018) 8387–8390. doi:10.1039/C8CC04433C.
- [49] X. Niu, L. Li, J. Qiu, J. Yang, J. Huang, Z. Wu, J. Zou, C. Jiang, J. Gao, L. Wang, Salt-concentrated electrolytes for graphite anode in potassium ion battery, *Solid State Ionics.* 341 (2019) 115050. doi:10.1016/j.ssi.2019.115050.
- [50] Y. Yamada, K. Usui, C.H. Chiang, K. Kikuchi, K. Furukawa, A. Yamada, General Observation of Lithium Intercalation into Graphite in Ethylene-Carbonate-Free Superconcentrated Electrolytes, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 6 (2014) 10892–10899. doi:10.1021/am5001163.
- [51] Y. Yamada, J. Wang, S. Ko, E. Watanabe, A. Yamada, Advances and issues in developing salt-concentrated battery electrolytes, *Nat. Energy.* (2019). doi:10.1038/s41560-019-0336-z.

CHAPITRE III

Mécanisme d'alliage avec le potassium



Potentiels théoriques de formation des alliages K-M, avec M élément étudié dans ce chapitre :
Sb, Bi, Sn, et Pb. Qu'en est-il dans la pratique ?

Ce chapitre est dédié à l'étude des matériaux formant électrochimiquement des alliages avec le potassium. Dans une revue parue fin 2017, Sultana *et al.* détaillent les différents travaux concernant les matériaux d'alliage utilisés comme électrode négative dans les batteries K-ion [1]. Une seule étude présentait alors l'activité électrochimique de l'antimoine dans les batteries K-ion [2]. Concernant l'étain, trois publications abordaient la réaction électrochimique avec K^+/K , et soulevaient notamment certaines interrogations, puisque les signatures électrochimiques étaient parfois en désaccord avec le mécanisme réactionnel proposé [3–5]. Des divergences sur le mécanisme du phosphore avec K^+/K sont aussi observées, un groupe proposant un mécanisme avec un électron [6], tandis qu'un autre suggère un mécanisme à trois électrons [7]. Le silicium, matériau d'alliage bien connu des batteries Li-ion, très peu actif électrochimiquement vis-à-vis du sodium [8], ne semble pas non plus former d'alliage K-Si dans les batteries K-ion si l'on se base sur l'étude menée sur un nanocomposite Si/Graphène, qui n'a pas permis de mettre en évidence leur formation [1]. Concernant le bismuth et le plomb aucune publication n'est reportée dans la littérature à la fin de l'année 2017, période à laquelle nous avons réalisé nos propres investigations sur ces systèmes afin d'en évaluer l'activité électrochimique et d'en connaître le mécanisme réactionnel vis-à-vis du potassium.

Dans un **premier article**, nous nous sommes intéressés au comportement électrochimique de l'**antimoine** et du **bismuth**. L'utilisation de la DRX *operando* a permis de décrire en partie le mécanisme de potassiation de ces deux éléments impliquant une réaction avec trois potassiums comme prédit par leurs diagrammes binaires de phase respectifs. Nous verrons que les signatures électrochimiques et mécanismes réactionnels associés pour Sb et Bi vis-à-vis de K^+/K sont bien distincts. Plusieurs études de ces deux matériaux sont parues au même moment dans la littérature. Une discussion approfondie du mécanisme réactionnel a donc été réalisée sur la base de ces publications. Concernant les performances électrochimiques, l'antimoine apparaît plus intéressant car il présente une capacité théorique élevée de 660 mAh/g contre 380 mAh/g pour le bismuth. Nous verrons que l'utilisation d'un composite Sb/C permet de prolonger la durée de vie de la batterie comme c'était déjà reporté dans la littérature [1,2].

Dans un second article, nous avons choisi de travailler sur le **plomb** puisque ce dernier n'avait fait l'objet d'aucune étude jusque-là. Au regard du diagramme de phase K-Pb [9,10], l'alliage le plus riche en potassium est KPb ce qui correspond à une capacité gravimétrique relativement faible de 129 mAh/g. Au contraire, la capacité volumique de 580 mAh/cm³ est plus élevée que celle du graphite. Bien que toxique, le plomb est très largement utilisé dans les batteries plomb-

acide. Il est donc très efficacement recyclé et peu cher ce qui est un avantage pour le possible développement de batteries à faible coût. L'un des premiers défis de cet article était d'arriver à obtenir des cycles réversibles de charge/décharge avec une électrode de plomb. Nous verrons que des conditions de cyclage spécifiques doivent être appliquées afin de faire fonctionner l'électrode de plomb correctement. La signature électrochimique particulière du plomb nous a ensuite poussés vers l'étude du mécanisme réactionnel par DRX *operando*. Nous avons pu identifier la formation de deux phases intermédiaires ($K_{10}Pb_{48}$ et K_4Pb_9) et montrer la différence de chemin réactionnel entre charge et décharge.

Dans un **troisième article**, nous avons essayé d'apporter de nouvelles explications sur la potassiation de l'**étain** vis-à-vis de l'état de l'art du moment [3–5]. Concernant l'électrochimie, nous verrons que l'étain présente des similitudes avec le plomb et que dans ce cas aussi des conditions particulières de cyclage doivent être mises en place afin d'obtenir des cycles réversibles. Grâce à l'utilisation de différentes techniques de caractérisation, spectroscopie ^{119}Sn Mössbauer *ex situ*, DRX *in situ*, associées à des calculs DFT, nous avons pu proposer un mécanisme qui est en accord sur certains points avec la littérature et qui complète les informations existantes. Enfin, nous verrons que l'utilisation de l'intermétallique SnSb conduit à une microstructure et un chemin réactionnel différents, ce qui est probablement à l'origine des bonnes performances de ce matériau comparé à celles des éléments Sn ou Sb pris séparément. Cette approche permettra d'ouvrir la voie vers le dernier chapitre (IV) concernant l'optimisation des performances d'électrodes à base d'antimoine.

Après chaque article, un commentaire général permettra d'en reprendre les points les plus importants, mais aussi d'approfondir certaines notions ou d'ajouter des résultats complémentaires utiles à la discussion. Nous reviendrons aussi sur la littérature récente dans le cas où les matériaux étudiés ont fait l'objet de nouveaux travaux.


1. Mécanisme d’alliage à 3 électrons : cas de l’antimoine et du bismuth

Inside the Alloy Mechanism of Sb and Bi Electrodes for K-Ion Batteries

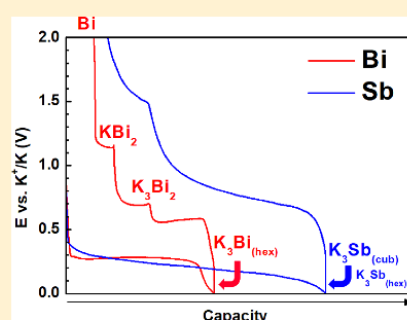
Vincent Gabaudan,^{†,‡} Romain Berthelot,^{†,‡} Lorenzo Stievano,^{†,‡} and Laure Monconduit^{†,‡,§,¶,⊙}

[†]ICGM, Université de Montpellier, CNRS, Montpellier, France

[‡]Réseau sur le Stockage Electrochimique de l’Energie, RS2E, FR CNRS 3459, Hub de l’Energie, Rue Baudelocque, Amiens, France

 Supporting Information

ABSTRACT: For a long time p-block elements such as Sb and Bi have stimulated the battery research community due to their interesting alloying/dealloying processes in Li-ion as well as in Na-ion batteries. In fact, high capacity and good cyclability can be reached provided that an adapted electrode formulation is applied. Can we extend such electrochemical behavior and performance to potassium? K with a bigger atomic radius was ignored for a long time in spite of its low standard potential in conventional electrolyte and its low cost, which would make K-ion batteries excellent systems. The present study explores the potentiality of Sb and Bi electrodes in K-ion batteries and investigates the electrochemical mechanism occurring through operando XRD. The mechanism in Sb/K and Bi/K systems is then compared to those previously proposed for Li- and Na-ion batteries.



■ INTRODUCTION

With the undergoing global energy transition for the future replacement of fossil resources, the number of installations producing renewable energy is steadily growing. As the electric energy produced by renewable resources is intrinsically intermittent, systems able to store the energy and deliver it as a function of the demand are strongly needed.¹ Among the proposed energy storage technologies, Li-ion batteries (LIBs) are one of the most suitable in terms of power density.² As a consequence of this success story of LIBs, the reserves of lithium are becoming crucial, however, difficult to measure for reasons related to availability, production, recycling, geographical/political constraints, and cost issues. Moreover, due to (i) the obvious increasing and generalized implementation of the LIBs from portable electronics to large-scale applications (such as EV/HEV and storage for renewable energies) and (ii) the fact that the theoretical limits of LIBs are more or less reaching, the research to attain higher performance with other storage technologies becomes appealing. Among them, potassium-ion batteries (KIBs) appear as promising candidates since potassium has several properties similar to lithium and sodium.^{3,4} Potassium is characterized by a very low standard potential in conventional alkyl carbonate solvents, i.e., -2.88 V vs SHE in propylene carbonate (PC) and -0.15 V in ethylene carbonate/diethyl carbonate (EC/DEC).⁵ These values are lower than the standard potential of lithium (-2.79 , 0 V) and sodium (-2.56 , 0.3 V) in the same conditions.⁶ Such a low potential is very well adapted to the development of high energy density batteries. Moreover, potassium ions have a smaller solvation shell than lithium and sodium, which induces a higher ionic conductivity of K^+ ions in aqueous and

nonaqueous electrolytes suitable for high rate capability batteries.⁷

The first example of potassium secondary cell was proposed in 2004 by Eftekhari et al. with Prussian blue $KFe[Fe(CN)_6]$ as the positive electrode delivering a capacity of 77 mAh/g over 100 cycles.⁸ In the past few years, many insertion materials such as Prussian blue and their analogues,^{9–11} layered ternary oxides,^{12–14} or polyanionic compounds^{15–17} have been reported in literature as possible positive electrode materials for KIBs.

Similarly to LIBs and differently from NIBs, graphite can be used as negative electrode material in KIBs. Indeed, potassium ions can be electrochemically inserted within the graphene layers up to the formation of KC_8 , corresponding to a relatively moderate specific capacity of 273 mAh/g.^{18,19} On the other hand, p-block elements, already extensively studied in LIBs and NIBs, are also expected to electrochemically form binary compounds with potassium with typical formula K_3M for Bi and Sb and KM for Sn, Si, Ge, and Pb.²⁰ Such electrochemical reactions would lead to higher theoretical gravimetric and volumetric capacities than carbon-based electrodes, making p-block elements very promising negative electrode materials for high energy density batteries.²¹ The first study of alloy materials for KIBs was made by McCulloch et al., who reported an Sb/C composite delivering a reversible capacity of 650 mAh/g_(Sb).²² In this work, cyclic voltammetry suggested a two-step discharge process, whereas ex situ X-ray diffraction (XRD) confirmed the formation of K_3Sb at the end of the first

Received: May 14, 2018

Revised: July 18, 2018

Published: July 23, 2018

discharge. This work has been recently doubled by that of Han et al., who studied the performance of a composite made of Sb nanoparticles dispersed in a porous carbon network.²³

Very recently, the electrochemical behavior of bismuth-based electrodes has been studied by a few groups focusing on the influence of potassium salts and solvents in the electrolyte.^{24–27} Three distinct partially contradicting mechanisms were proposed based on ex situ XRD measurements: on the one hand, Zhang et al. suggested an alloying/dealloying reaction with first the formation of a Bi(K) solid solution followed by K_2Bi_4 and K_3Bi ; on the other hand, using a concentrated electrolyte, Sun et al. proposed a two-step process from Bi to KBi and K_3Bi whereas Lei et al. and Huang et al. specified a three-step reaction with a successive potassiation of pristine Bi to KBi_2 , K_3Bi_2 , and K_3Bi .

Tin was also reported as possible negative electrode for KIBs by Sultana et al., with however only a limited reversible capacity of 150 mAh/g for an Sn/C composite.²⁸ The electrochemical alloying of tin nanoparticles with potassium was followed by transmission electronic microscopy, and a two-step process was identified with the formation of K_4Sn_9 as intermediate phase. The rapid capacity fading was attributed to pulverization of nanoparticles during cycling.²⁹ It is important to also point out other surveys of post-transition element such as black phosphorus and tin phosphide reported in the literature as possible negative electrodes for KIBs.^{30,31}

It is noteworthy to underline that all these recent studies of the possible application of p-block elements as possible electrodes for KIBs are mainly centered on the evaluation of the electrochemical performance, whereas the electrochemical mechanisms of potassiation/depotassiation are only marginally explored. This lack of knowledge needs however to be seriously addressed, as these mechanism may substantially differ from those observed for the same materials in LIBs and NIBs. This assumption is comforted by the recent story of NIBs, which demonstrated that the electrochemical processes of p-block elements versus sodium cannot be simply deduced from the knowledge on LIBs.^{32–35} As for LIBs and NIBs, also in the case of emerging KIBs the investigation of the electrochemical reaction is essential for a better understanding of the performance and of the aging processes of these new electrochemical systems, and finally for a correct evaluation of their potential application.

Due to their high theoretical capacities (660 mAh/g_(Sb) and 385 mAh/g_(Bi) respectively), Sb and Bi appear as very attractive electrode materials. This first study is centered on the thorough fundamental exploration of their electrochemical reaction with potassium by operando XRD. The comparison of their respective mechanisms show that, while the two metals share similarities in their phase diagrams (Sb–K, Bi–K), they undergo substantially different potassiation/depotassiation mechanisms. In the case of antimony, the observed mechanism, relatively similar to that observed in NIBs, is probably responsible for its interesting performance. Indeed, an optimized Sb/C composite electrode maintains a stable high capacity of 380 mAh/g for more than 30 cycles.

■ EXPERIMENTAL SECTION

Micrometric powders of antimony and bismuth were used as active materials. Pristine Sb powder (Alfa Aesar, 99.5%, 325 mesh) was used as received, whereas granular Bi (Sigma-Aldrich) was prior reduced to fine powder by ball milling (10 min on SPEX 8000M) and subsequent 200 μ m sieving. An

aqueous slurry containing 70 wt % of active material (Sb and Bi), 18 wt % of carbon black (C65) as conductive additive, and 12 wt % of carboxymethyl cellulose (Sigma-Aldrich, DS = 0.7, Mw = 250 000) as the binder was thoroughly mixed with water for 1 h, and the resulting ink was tape casted on a copper foil and dried at room temperature for 1 day and then for 12 h at 80 °C under dynamic vacuum. Electrode disks with a mass loading of active material of about 1.5 mg/cm² were punched out of the casted copper foils and mounted in coin cells for the electrochemical tests.

A Sb/C composite rich in carbon was prepared by intimately mixing Sb powder and C65 (50/50 wt %) under argon atmosphere in a SPEX 8000 ball mill for 2 h using a 45 mL steel jar with 6 balls. Electrodes were prepared as described above, starting from an aqueous slurry of 90 wt % of active material (here the Sb/C composite) and 10 wt % CMC.

The cells were assembled in a argon-filled glovebox, using a disk of pure K metal (Sigma-Aldrich) as the counter electrode and a Whatman glass fiber separator (GF/D) soaked with an electrolyte of potassium bis(fluorosulfonyl)imide salt (KFSI Solvionic, 0.8 M), dissolved a 1:1 volumetric mixture of ethylene carbonate/diethylene carbonate. The electrochemical tests were performed in galvanostatic mode at room temperature using a MPG-2 (Biologic) multichannel potentiostat at various C/n rates (C/n means 1 mol of K per mol of Sb or Bi in n hours) in the voltage range of 0.0–2.0 V vs K⁺/K. The specific capacity is calculated based on the total mass of Sb (or Bi) and carbon, in order to account for the capacity of both the metal and the carbon matrix. Cyclic voltammetry (CV) profiles were carried out using the same potentiostat in the range 0.01–2.0 V vs K⁺/K with a scan rate of 0.1 mV/s.

The operando XRD measurements were performed using a dedicated electrochemical cell equipped with a beryllium window as one of the current collectors.³⁶ A specific electrode formulation was employed by inverting the weight ratio of conductive additive and binder, in order to obtain a self-supported film, which was then laid on the beryllium window of the in situ cell. The cells were cycled at C/10 rate, and XRD patterns were continuously collected on an Empyrean 2 theta/omega diffractometer (PANalytical) equipped with Cu K α radiation in the 2 θ range 13°–48° each 2 h (for an acquisition time of 2 h).

■ RESULTS AND DISCUSSION

The first electrochemical cycles of both Sb and Bi electrodes, shown in Figure 1a and 1b, are characterized by well-defined electrochemical profiles with a limited first cycle irreversible capacity (15% and 19%, respectively). Analogous features are visible also in the corresponding cyclic voltammograms (Figures S1, S2) and can be confronted with the K–Sb and K–Bi phase diagrams (Figures S3, S4). The initial electrochemical potassiation of Sb shows a single potential plateau centered at 0.3 V, with a corresponding capacity of 747 mAh/g_(Sb+C). This value largely exceeds the theoretical capacity expected for a complete potassiation of both Sb (leading to the formation of K_3Sb) and carbon additive (for a precise evaluation of the capacity of the carbon additive, see Supporting Information section Figures S5–6). This extra capacity must thus be attributed to other parasitic reactions, such as the not unexpected partial decomposition of the electrolyte at the surface of the electrode material, usually observed during the first cycle in LIBs and NIBs, leading to the formation of a solid electrolyte interphase (SEI).^{37,38}

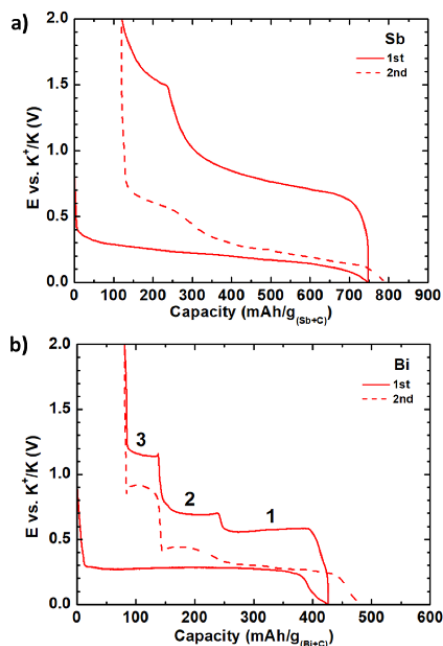


Figure 1. Galvanostatic discharge/charge profiles of (a) Sb and (b) Bi electrodes at C/5 rate between 0.0 and 2.0 V.

Similarly to Sb, the first discharge of Bi occurs in one process with a flat plateau at 0.3 V, which can be tentatively attributed to a two-phase region. Also in this case, the initial discharge capacity exceeds the theoretical one. Finally, the first sweep of the CV of both Sb and Bi (Figures S1–S2) shows only one reduction peak at low potential, in line with the occurrence of a single-step process.

Differently from the first discharge, the galvanostatic profiles as well as the corresponding CV (Figure S1–S2) of the first charge of Sb and Bi electrodes are very different. In the case of Sb, two main processes can be distinguished around 0.75 and 1.3 V, whereas three distinct well-defined flat plateaus are identified at 0.55, 0.7, and 1.15 V in the case of Bi, possibly corresponding to three two-phase regions. The difference observed between the first discharge and the following ones (often observed in the case of conversion or alloy-type materials) is characteristic of the restructuring and downsizing of the micrometric particles of the pristine material which are submitted to an electrochemical grinding during the first discharge.^{39–41}

It is possible to give a first interpretation of these electrochemical results by looking at the binary K–Sb and K–Bi phase diagrams (Figures S3, S4)^{42,43} so to tentatively identify the possible KBi_x and KSb_y phases formed during the respective electrochemical reactions. In the two cases, five binary compounds are known: KSb_2 , KSb , K_3Sb_4 , and K_3Sb (α and β polymorphs) for the K–Sb system and KBi_2 , K_3Bi_4 , K_3Bi_2 , K_3Bi (α and β polymorphs) for the K–Bi one. The species with the highest K content K_3Sb and K_3Bi are expected to form at the end of the discharge, and some of the intermediate phases KBi_x and KSb_y with $x = 2, 4/5, 2/3$ and $y = 2, 1, 4/5$ might be the origin of the additional electrochemical processes.

In order to gain more insight on the two electrochemical mechanisms, operando XRD measurements were carried out on self-supported Sb and Bi electrodes during the first cycle (Figure 2a and 2b, respectively). In the case of antimony, the

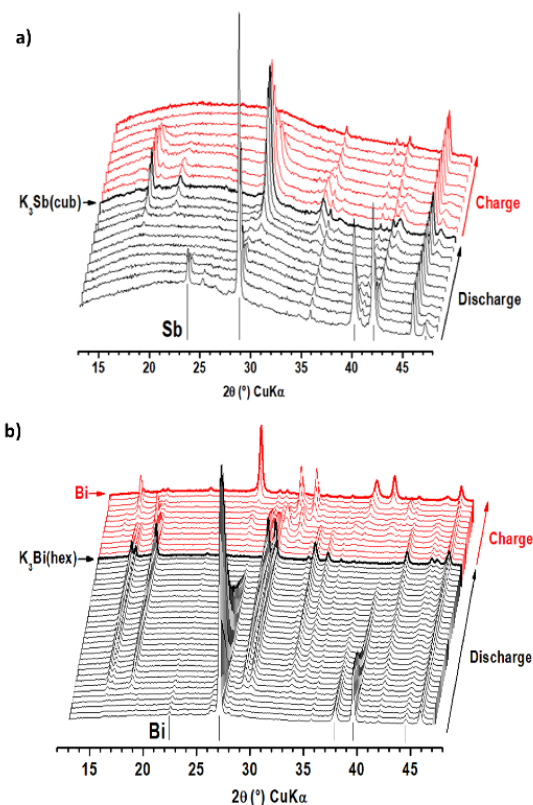


Figure 2. Operando XRD patterns of Sb (a) and Bi (b) electrodes recorded at C/10 rate. The patterns are recorded during the first discharge (black) and the first charge (red). The Be window used in the in situ electrochemical cell originates an intense (100) Bragg peak at 45.8° (together with three minor peaks at 35.7° , 40.6° , and 41.9° due to impurities included in the beryllium).

well-defined diffraction pattern of Sb metal, clearly visible at the beginning of the discharge, decreases progressively until no diffraction peaks are visible except those of the Be window. After a few completely flat patterns, suggesting the formation of at least one amorphous intermediate, a set of well-crystallized peak grows until the end of the discharge, where the pattern reaches its maximum intensity. This pattern, shown separately in Figure S7, can be indexed with the cubic space group $Fm\bar{3}m$, the refined cell parameters being in good agreement with the formation of cubic K_3Sb in agreement with previous work.²² A more accurate observation of the XRD pattern reveals two additional weak peaks at 16.6° and 18.9° and a shoulder on the most intense peak at 30.1° which can be attributed to hexagonal K_3Sb ($P63/mmc$) (Figure S8). The presence of two different polymorphs is not unusual during electrochemical alloy reaction, and it was already observed for the lithiation and sodiation of antimony. It has been demonstrated by calculation that under specific thermody-

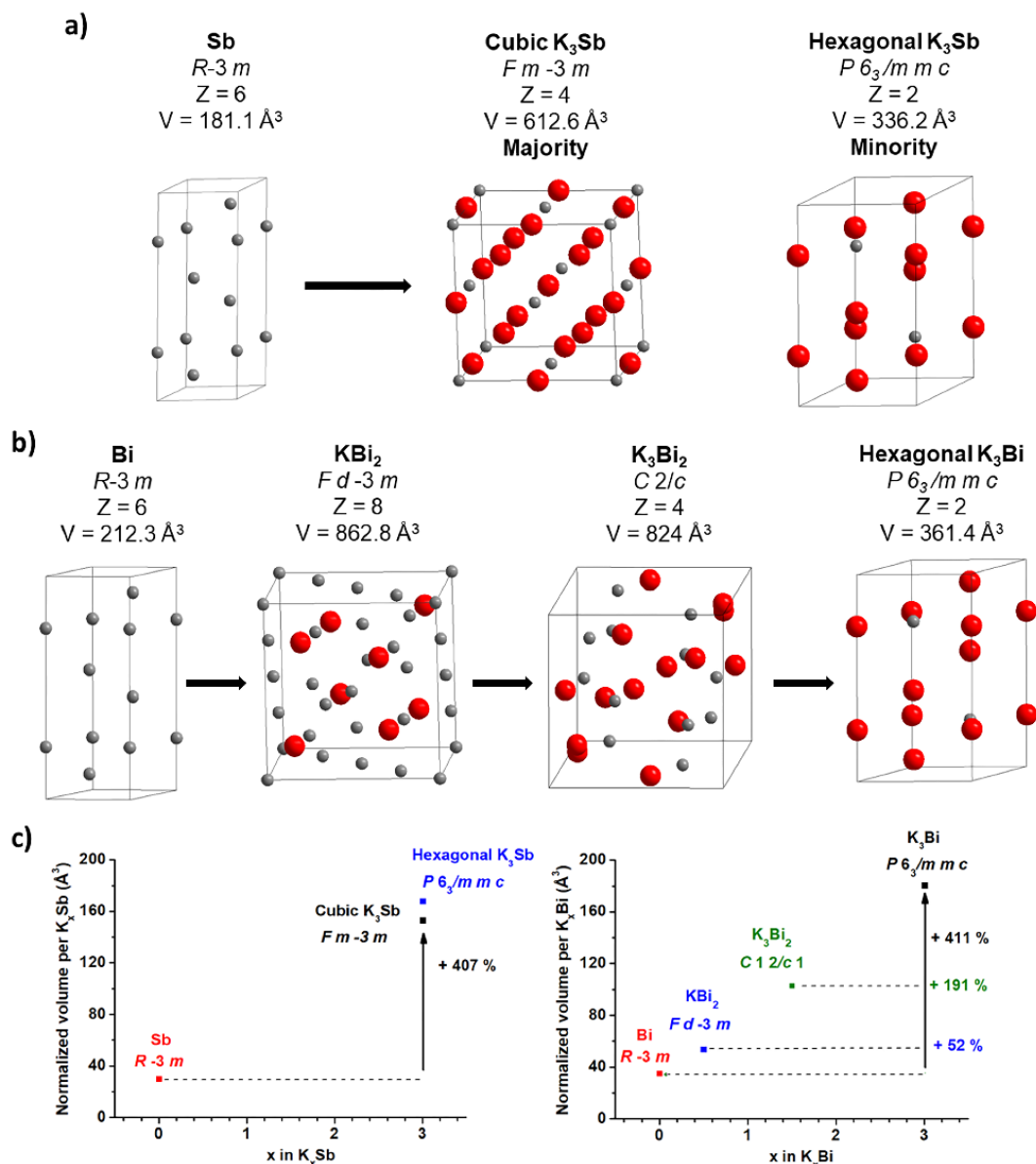


Figure 3. Crystal structures of phases observed during operando XRD (a) for Sb and (b) for Bi. (c) Normalized volume change of Sb (left) and Bi (right) and relative volume expansion upon potassiation.

namic conditions, as in a battery, even metastable polymorphs can be stabilized.⁴⁴

The predominant formation of the cubic K₃Sb polymorph resembles the Sb/Li rather than the Sb/Na system. In fact, cubic Li₃Sb is mostly formed at the end of electrochemical lithiation with a small amount of hexagonal Li₃Sb, whereas in the case of sodium hexagonal Na₃Sb is predominant.^{32,45} It is interesting to note that both phases are not the thermodynamically stable ones at ambient temperature and pressure: hexagonal Na₃Sb is obtained only at high pressure, whereas cubic Li₃Sb is stable at temperatures higher than 650 °C.⁴⁶ For K₃Sb, the hexagonal polymorph seems to be the stable one at ambient conditions according to the phase diagram.⁴²

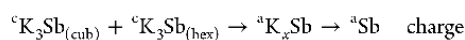
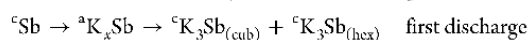
However, cubic K₃Sb can be also formed at relatively low temperatures by reducing oxidized thin Sb films.⁴⁷ A tentative synthesis of reference K₃Sb by mechanochemistry with short milling time leads mainly to the hexagonal polymorph one but produces the cubic one if longer times are used (Figure S9).

Concerning the formation of amorphous intermediates, however, the case of the K/Sb system resembles more Na/Sb than Li/Sb. In fact, at least two amorphous intermediates formed during the electrochemical reaction of Sb with Na were detected and identified by a combination of operando pair distribution function analysis, NMR, and DFT calculations,³³ whereas the combination of ¹²¹Sb Mössbauer and X-ray absorption spectroscopies were unable to identified inter-

mediates Na_xSb phases.⁴⁸ The use of such powerful analytical tools will be essential in the future to identify the intermediate species observed during the electrochemical reaction of Sb with K. On the contrary, the lithiation of antimony does not proceed through the formation of amorphous compounds. In fact, the lithiation of Sb first produces crystalline Li_2Sb , which is transformed into crystalline cubic Li_3Sb at the end of the first discharge. Surprisingly, Li_3Sb is directly converted into crystalline Sb during the charge, without forming Li_2Sb .⁴⁹

During the following charge, the diffraction patterns of cubic and hexagonal K_3Sb gradually disappear, and a totally flat pattern is observed at the end of the first charge, testifying the formation of an amorphous compound, as previously observed for the Na/Sb system (and not for the Li/Sb one).⁵² For Na/Sb, this phase was identified as Sb metal by Mössbauer spectrometry.⁴⁸ It is likely that amorphous Sb also forms in the K/Sb system at the end of the charge process. Moreover, this mechanism agrees well with that proposed recently by Han et al. for Sb/C composites.²³

In summary, the potassiation/depotassiation of Sb can be resumed as follows (c = crystallized, a = amorphous):



A comparison with the electrochemical mechanism of Li and Na is given in Table S10.

During the electrochemical reaction of bismuth with potassium (Figure 2b), the intensity of the diffraction pattern of Bi decreases progressively. Simultaneously, several peaks appear and grow all through the first discharge, in agreement with the occurrence of a biphasic process. The pattern recorded at the end of the first discharge (Figure S11) can be fully indexed in the hexagonal space group ($P63/mmc$), and refined cell parameters (Table S15) are in perfect agreement with the formation of K_3Bi (JCPDS 01-074-1165). The direct conversion of Bi to K_3Bi is in contrast with the mechanisms of the Li/Bi and Na/Bi systems, where the alloying mechanism occurs in two steps with the intermediate formation of the crystallized LiBi and NaBi preceding the formation of the crystallized Li_3Bi and Na_3Bi at the end of the first discharge.^{50,51}

Differently from the first discharge, K_3Bi peaks disappear quickly during the charge process, sequentially forming two crystalline intermediates before the recovering of crystalline Bi at the end of the process. The pattern of the first intermediate, forming during the first plateau at 0.55 V (Figure S12), can be clearly indexed in a monoclinic space group ($C12/c1$), and the refined cell parameters (Table S15) are in good agreement with those of K_3Bi_2 .⁵² The XRD pattern measured at the end of the second plateau at 0.7 V (Figure S13) matches well with that of cubic KBi_2 (JCPDS 00-003-0698), accompanied by barely visible traces of the patterns of some unreacted K_3Bi and K_3Bi_2 . During the final plateau, KBi_2 converts into crystalline Bi until the end of the charge, with exactly the same cell parameters of pristine Bi within the experimental error (Figure S14). Small amounts of unreacted K_3Bi , K_3Bi_2 , and KBi_2 are still visible in the pattern, indicating the uncompleted depotassiation. The electrochemical mechanism described here agrees well with that recently mentioned by Lei et al.²⁵ who proposed the formation of three phases KBi_2 , K_3Bi_2 , and K_3Bi corresponding to the three-step process observed on the galvanostatic profile, whereas the formation of a Bi(K) solid

solution and K_5Bi_4 proposed by Zhang et al.²⁴ or the KBi mentioned by Sun et al.²⁷ could not be detected.

In summary the potassiation/depotassiation of bismuth can be described as follows (a comparison with those of Li and Na is given in Table S10):

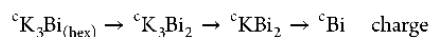
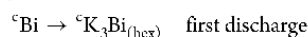


Figure 3 summarizes the potassiation of Sb and Bi electrodes with the crystal structures, normalized volume changes, and relative volume expansions of all the phases observed during operando XRD. The high relative volume expansion of Sb (407%) and Bi (411%) electrodes after full potassiation underlines the significance of the electrode formulation for KIBs.

The cycle performance at C/5 rate (44 mA/g) and rate capability of both Sb and Sb/C electrodes are shown in Figure 4a. The composite Sb/C was prepared (and compared to a Sb-

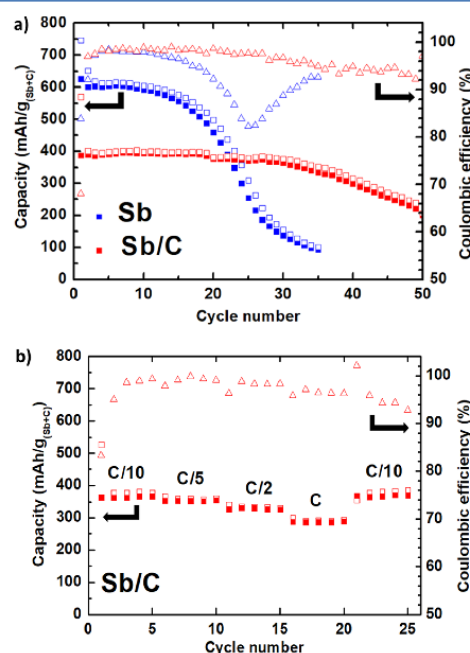


Figure 4. (a) Cycling performance and Coulombic efficiency plotted as a function of cycle number for Sb (blue) and Sb/C (red) electrode at a current rate of C/5. (b) Rate capability of Sb/C electrode from C/10 to C. Open and filled circle are for discharge and charge capacity, respectively. Coulombic efficiency is represented by triangles.

rich electrode) in order to increase the cycle life of Sb, which might be hampered by the expected volume expansion occurring during the Sb to K_3Sb transition. In fact, the presence of a carbon matrix allows absorbing the volumetric expansion leading to a better stability.

A relatively high reversible capacity around 610 $\text{mAh/g}_{(\text{sb+c})}$ is measured for the Sb electrode during 15 cycles before a rapid fading. Such a behavior, often observed in literature for most alloy materials in LIBs and NIBs, is attributed to a loss of electrical contact within the electrode induced by the huge volumetric expansion during the alloying/dealloying proc-

ess.^{21,53–55} For the Sb/C electrode richer in carbon after a first discharge with a capacity of 560 mAh/g, a stable capacity of 400 mAh/g is retained during 30 cycles. The irreversible capacity observed for the first cycle is a characteristic from the formation of solid electrolyte interphase (SEI) at the surface of the Sb/C electrode which traps irreversibly a part of lithium. In this electrode, also carbon substantially contributes to the total capacity (see Table S3), as confirmed by a test study of a pure C65 carbon electrode (Figure S5–S6). These results are close to those recently reported by Sultana et al., who evaluated (i) a Sb/C 7:3 electrode (similar to the Sb-rich electrode presented here) with a charge capacity of 500 mAh/g during 10 cycles and (ii) Sb/C 1:1 electrode with a stable capacity of 350 mAh/g for 40 cycles.²¹

On the other hand, a Coulombic efficiency of 68% was measured for the first cycle of our Sb/C electrode, increasing to 94% after 40 cycles. This value is much higher than that measured in the previous work and is likely ascribable to the different electrolytes used in the two studies (KPSI in EC/DEC 1:1 in this study against the less performing KPF₆ in EC/DEC 1:1).

The rate capability of Sb/C electrode was evaluated from C/10 to C corresponding to a current density of 11 mA/g_(Sb+C) to 110 mA/g_(Sb+C), respectively (Figure 4b). The charge/discharge capacity is relatively stable over the current variation. The initial charge capacity of 365 mAh/g_(Sb+C) is recovered back at the 25th cycle at C/10 rate.

Bismuth electrode show an initial reversible capacity of 350 mAh/g_(Bi+C) before falling down to 220 mAh/g_(Bi+C) after 10 cycles and staying relatively stable (Figure 5a). This behavior

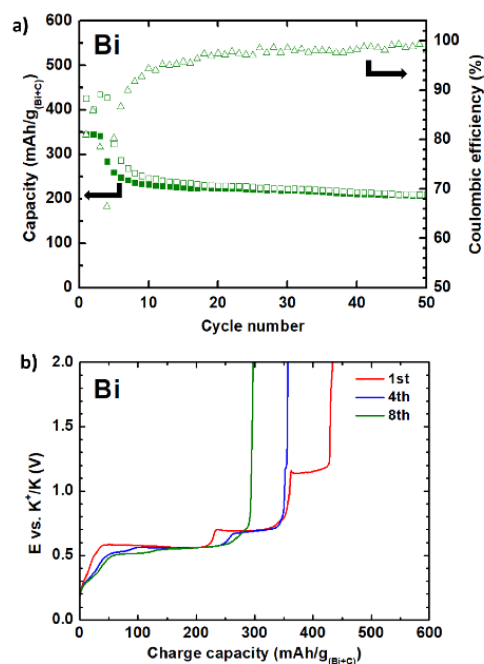


Figure 5. (a) Cycling performance and Coulombic efficiency of Bi electrode. Open and filled circle are for discharge and charge capacity respectively. Coulombic efficiency is represented by triangles. (b) Evolution of galvanostatic charge profiles of Bi electrode at C/5 rate between 0.0 and 2.0 V.

can be explained by an evolution of the potassiation mechanism during the 10 first cycles, with a gradual suppression of some of the biphasic domains. In fact, the plateau at 1.15 V in charge corresponding to the transition $\text{KBi}_2\text{-Bi}$ disappears suddenly during the fourth charge, while the second plateau at 0.6 V corresponding to the transition $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{-KBi}_2$ disappears progressively. From the eighth cycle, only the first plateau remains active, which means that only the transition $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{-K}_3\text{Bi}$ corresponding to a theoretical capacity of 195 mAh/g_(Bi) is still reversibly occurring (Figure 5b). These electrochemical performances of Bi electrodes are very similar to those mentioned by Zhang et al. using the same electrolyte.²⁴

CONCLUSION

In summary, this study confirms that both bismuth and antimony electrodes are electrochemically active in K-ion battery. The potassiation/depotassiation of Sb, followed by operando XRD, goes through the formation of an amorphous intermediate(s) before the formation of the cubic K_3Sb (with a small contribution of the hexagonal K_3Sb) at the end of the first discharge. Additional studies are needed to thoroughly identify the amorphous intermediates formed during the potassiation/depotassiation of Sb, as it has been done for the neighbor Na/Sb system.

The potassiation/depotassiation of bismuth proceeds through two intermediate steps forming crystalline K_3Bi_2 and KBi_2 , eventually leading to the formation of hexagonal K_3Bi . The mechanism is only partially reversible, and only the reaction between K_3Bi_2 and K_3Bi remains active after 10 cycles. Further work is necessary to address the respective stability of the different phases formed during this electrochemical reaction.

The preparation of a Sb/C composite allows buffering the volume changes and provides improved performance, showing a good tolerance of current variations and a relatively stable capacity of 365 mAh/g during 30 cycles. These preliminary results, obtained in a nonoptimized electrolyte, are very promising and need further investigations to improve the cycle performance.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b04575.

Cyclic voltammetry; phase diagram; contribution from carbon additive; synthesis of K_3Sb ; refinement of XRD pattern; alkalization of Sb and Bi; crystal structure parameters (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: laure.monconduit@umontpellier.fr.

ORCID

Lorenzo Stievano: 0000-0001-8548-0231

Laure Monconduit: 0000-0003-3698-856X

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank the French National Research Agency (STORE-EX Labex Project ANR-10-LABX-76-01).

■ REFERENCES

- (1) Dunn, B.; Kamath, H.; Tarascon, J.-M. Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices. *Science* **2011**, *334*, 928–935.
- (2) Tarascon, J.-M. Is Lithium the New Gold? *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 510.
- (3) Eftekhari, A.; Jian, Z.; Ji, X. Potassium Secondary Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 4404–4419.
- (4) Kim, H.; Kim, J. C.; Bianchini, M.; Seo, D.-H.; Rodriguez-Garcia, J.; Ceder, G. Recent Progress and Perspective in Electrode Materials for K-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1702384.
- (5) Marcus, Y. Thermodynamic Functions of Transfer of Single Ions from Water to Nonaqueous and Mixed Solvents: Part 3—Standard Potentials of Selected Electrodes. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 1129–1132.
- (6) Komaba, S.; Hasegawa, T.; Dahbi, M.; Kubota, K. Potassium Intercalation into Graphite to Realize High-Voltage/High-Power Potassium-Ion Batteries and Potassium-Ion Capacitors. *Electrochem. Commun.* **2015**, *60*, 172–175.
- (7) Okoshi, M.; Yamada, Y.; Komaba, S.; Yamada, A.; Nakai, H. Theoretical Analysis of Interactions between Potassium Ions and Organic Electrolyte Solvents: A Comparison with Lithium, Sodium, and Magnesium Ions. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, A54–A60.
- (8) Eftekhari, A. Potassium Secondary Cell Based on Prussian Blue Cathode. *J. Power Sources* **2004**, *126*, 221–228.
- (9) Zhang, C.; Xu, Y.; Zhou, M.; Liang, L.; Dong, H.; Wu, M.; Yang, Y.; Lei, Y. Potassium Prussian Blue Nanoparticles: A Low-Cost Cathode Material for Potassium-Ion Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1604307.
- (10) He, G.; Nazar, L. F. Crystallite Size Control of Prussian White Analogues for Nonaqueous Potassium-Ion Batteries. *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 1122–1127.
- (11) Padigi, P.; Thiebes, J.; Swan, M.; Goncher, G.; Evans, D.; Solanki, R. Prussian Green: A High Rate Capacity Cathode for Potassium Ion Batteries. *Electrochim. Acta* **2015**, *166*, 32–39.
- (12) Hironaka, Y.; Kubota, K.; Komaba, S. P2- and P3-KxCoO2 as an Electrochemical Potassium Intercalation Host. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 3693–3696.
- (13) Wang, X.; Xu, X.; Niu, C.; Meng, J.; Huang, M.; Liu, X.; Liu, Z.; Mai, L. Earth Abundant Fe/Mn-Based Layered Oxide Interconnected Nanowires for Advanced K-Ion Full Batteries. *Nano Lett.* **2017**, *17*, 544–550.
- (14) Vaalma, C.; Giffin, G. A.; Buchholz, D.; Passerini, S. Non-Aqueous K-Ion Battery Based on Layered $K_{0.3}MnO_2$ and Hard Carbon/Carbon Black. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, A1295–A1299.
- (15) Recham, N.; Rousse, G.; Sougrati, M. T.; Chotard, J.-N.; Frayret, C.; Mariyappan, S.; Melot, B. C.; Jumas, J.-C.; Tarascon, J.-M. Preparation and Characterization of a Stable FeSO4F-Based Framework for Alkali Ion Insertion Electrodes. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 4363–4370.
- (16) Chihara, K.; Katogi, A.; Kubota, K.; Komaba, S. KVPO 4 F and KVOPO 4 toward 4 V-Class Potassium-Ion Batteries. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 5208–5211.
- (17) Han, J.; Li, G.-N.; Liu, F.; Wang, M.; Zhang, Y.; Hu, L.; Dai, C.; Xu, M. Investigation of $K_3V_2(PO_4)_3/C$ Nanocomposites as High-Potential Cathode Materials for Potassium-Ion Batteries. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 1805–1808.
- (18) Komaba, S.; Hasegawa, T.; Dahbi, M.; Kubota, K. Potassium Intercalation into Graphite to Realize High-Voltage/High-Power Potassium-Ion Batteries and Potassium-Ion Capacitors. *Electrochem. Commun.* **2015**, *60*, 172–175.
- (19) Jian, Z.; Luo, W.; Ji, X. Carbon Electrodes for K-Ion Batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11566–11569.
- (20) Kim, H.; Kim, J. C.; Bianchini, M.; Seo, D.-H.; Rodriguez-Garcia, J.; Ceder, G. Recent Progress and Perspective in Electrode Materials for K-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1702384.
- (21) Sultana, I.; Rahman, M. M.; Chen, Y.; Glushenkov, A. M. Potassium-Ion Battery Anode Materials Operating through the Alloying-Dealloying Reaction Mechanism. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1703857.
- (22) McCulloch, W. D.; Ren, X.; Yu, M.; Huang, Z.; Wu, Y. Potassium-Ion Oxygen Battery Based on a High Capacity Antimony Anode. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 26158–26166.
- (23) Han, C.; Han, K.; Wang, X.; Wang, C.; Li, Q.; Meng, J.; Xu, X.; He, Q.; Luo, W.; Wu, L.; et al. Three-Dimensional Carbon Network Confined Antimony Nanoparticles Anode for High-Capacity K-Ion Batteries. *Nanoscale* **2018**, *10*, 6820–6826.
- (24) Zhang, Q.; Mao, J.; Pang, W. K.; Zheng, T.; Sencadas, V.; Chen, Y.; Liu, Y.; Guo, Z. Boosting the Potassium Storage Performance of Alloy-Based Anode Materials via Electrolyte Salt Chemistry. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1703288.
- (25) Lei, K.; Wang, C.; Liu, L.; Luo, Y.; Mu, C.; Li, F.; Chen, J. A Porous Network of Bismuth Used as the Anode Material for High-Energy-Density Potassium-Ion Batteries. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 4687–4691.
- (26) Huang, J.; Lin, X.; Tan, H.; Zhang, B. Bismuth Microparticles as Advanced Anodes for Potassium-Ion Battery. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1703496.
- (27) Zhang, R.; Bao, J.; Wang, Y.; Sun, C.-F. Concentrated Electrolytes Stabilize Bismuth-Potassium Batteries. *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 6193.
- (28) Sultana, I.; Ramireddy, T.; Rahman, M. M.; Chen, Y.; Glushenkov, A. M. Tin-Based Composite Anodes for Potassium-Ion Batteries. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 9279–9282.
- (29) Wang, Q.; Zhao, X.; Ni, C.; Tian, H.; Li, J.; Zhang, Z.; Mao, S. X.; Wang, J.; Xu, Y. Reaction and Capacity-Fading Mechanisms of Tin Nanoparticles in Potassium-Ion Batteries. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 12652–12657.
- (30) Sultana, I.; Rahman, M. M.; Ramireddy, T.; Chen, Y.; Glushenkov, A. M. High Capacity Potassium-Ion Battery Anodes Based on Black Phosphorus. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 23506–23512.
- (31) Zhang, W.; Mao, J.; Li, S.; Chen, Z.; Guo, Z. Phosphorus-Based Alloy Materials for Advanced Potassium-Ion Battery Anode. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 3316–3319.
- (32) Darwiche, A.; Marino, C.; Sougrati, M. T.; Fraise, B.; Stievano, L.; Monconduit, L. Better Cycling Performances of Bulk Sb in Na-Ion Batteries Compared to Li-Ion Systems: An Unexpected Electrochemical Mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20805–20811.
- (33) Allan, P. K.; Griffin, J. M.; Darwiche, A.; Borkiewicz, O. J.; Wiaderek, K. M.; Chapman, K. W.; Morris, A. J.; Chupas, P. J.; Monconduit, L.; Grey, C. P. Tracking Sodium-Antimonide Phase Transformations in Sodium-Ion Anodes: Insights from Operando Pair Distribution Function Analysis and Solid-State NMR Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2352–2365.
- (34) Wang, L.; Wang, C.; Zhang, N.; Li, F.; Cheng, F.; Chen, J. High Anode Performance of in Situ Formed Cu_2Sb Nanoparticles Integrated on Cu Foil via Replacement Reaction for Sodium-Ion Batteries. *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 256–262.
- (35) Wang, L.; Wang, C.; Li, F.; Cheng, F.; Chen, J. In Situ Synthesis of Bi Nanoflakes on Ni Foam for Sodium-Ion Batteries. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 38–41.
- (36) Morcrette, M.; Chabre, Y.; Vaughan, G. B. M.; Amatucci, G. G.; Leriche, J.-B.; Patoux, S.; Masquelier, C.; Tarascon, J.-M. In Situ X-Ray Diffraction Techniques as a Powerful Tool to Study Battery Electrode Materials. *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 3137–3149.
- (37) Balbuena, P. B.; Wang, Y. *Lithium-Ion Batteries—Solid-Electrolyte Interphase*; Balbuena, P. B., Wang, Y., Eds.; Imperial College Press, 2004.
- (38) Kumar, H.; Detsi, E.; Abraham, D. P.; Shenoy, V. B. Fundamental Mechanisms of Solvent Decomposition Involved in

Solid-Electrolyte Interphase Formation in Sodium Ion Batteries. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 8930–8941.

(39) Cabana, J.; Monconduit, L.; Larcher, D.; Palacín, M. R. Beyond Intercalation-Based Li-Ion Batteries: The State of the Art and Challenges of Electrode Materials Reacting Through Conversion Reactions. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, E170–E192.

(40) Obrovac, M. N.; Christensen, L.; Le, D. B.; Dahn, J. R. Alloy Design for Lithium-Ion Battery Anodes. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A849–A855.

(41) Luo, W.; Shen, F.; Bommier, C.; Zhu, H.; Ji, X.; Hu, L. Na-Ion Battery Anodes: Materials and Electrochemistry. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 231–240.

(42) Sangster, J.; Pelton, A. D. The K-Sb (Potassium-Antimony) System. *J. Phase Equilib.* **1993**, *14*, S10–S14.

(43) Petric, A.; Pelton, A. The Bi-K (Bismuth-Potassium) System. *J. Phase Equilib.* **1991**, *12* (1), 29–33.

(44) Saubanère, M.; Ben Yahia, M.; Lemoigno, F.; Doublet, M. L. Influence of Polymorphism on the Electrochemical Behavior of MxSb Negative Electrodes in Li/Na Batteries. *J. Power Sources* **2015**, *280*, 695–702.

(45) Baggetto, L.; Ganesh, P.; Sun, C.-N.; Meisner, R. A.; Zawodzinski, T. A.; Veith, G. M. Intrinsic Thermodynamic and Kinetic Properties of Sb Electrodes for Li-Ion and Na-Ion Batteries: Experiment and Theory. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 7985–7994.

(46) Sangster, J.; Pelton, A. D. The Li-Sb (Lithium-Antimony) System. *J. Phase Equilib.* **1993**, *14*, S14–S17.

(47) Sommer, A. H.; McCarroll, W. H. A New Modification of the Semiconducting Compound K3Sb. *J. Appl. Phys.* **1966**, *37*, 174–179.

(48) Darwiche, A.; Fehse, M.; Mahmoud, A.; La Fontaine, C.; Fraisse, B.; Hermann, R.; Doublet, M.-L.; Monconduit, L.; Sougrati, M.; Ben Yahia, M.; Stievano, L. The Electrochemical Sodiation of Sb Investigated by Operando X-Ray Absorption and 121Sb Mössbauer Spectroscopy: What Does One Really Learn? *Batteries* **2018**, *4*, 25.

(49) Chang, D.; Huo, H.; Johnston, K. E.; Ménétrier, M.; Monconduit, L.; Grey, C. P.; Van der Ven, A. Elucidating the Origins of Phase Transformation Hysteresis during Electrochemical Cycling of Li–Sb Electrodes. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 18928–18943.

(50) Park, C.-M.; Yoon, S.; Lee, S.-I.; Sohn, H.-J. Enhanced Electrochemical Properties of Nanostructured Bismuth-Based Composites for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Power Sources* **2009**, *186*, 206–210.

(51) Wang, C.; Wang, L.; Li, F.; Cheng, F.; Chen, J. Bulk Bismuth as a High-Capacity and Ultralong Cycle-Life Anode for Sodium-Ion Batteries by Coupling with Glyme-Based Electrolytes. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1702212.

(52) Gascoin, F.; Sevov, S. C. Synthesis and Characterization of A3Bi2 (A = K, Rb, Cs) with Isolated Diatomic Dianion of Bismuth, [Bi2]2-, and an Extra Delocalized Electron. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10251–10252.

(53) Obrovac, M. N.; Chevrier, V. L. Alloy Negative Electrodes for Li-Ion Batteries. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11444–11502.

(54) Lao, M.; Zhang, Y.; Luo, W.; Yan, Q.; Sun, W.; Dou, S. X. Alloy-Based Anode Materials toward Advanced Sodium-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1700622.

(55) Zhang, W.-J. A Review of the Electrochemical Performance of Alloy Anodes for Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 13–24.

Supplementary information

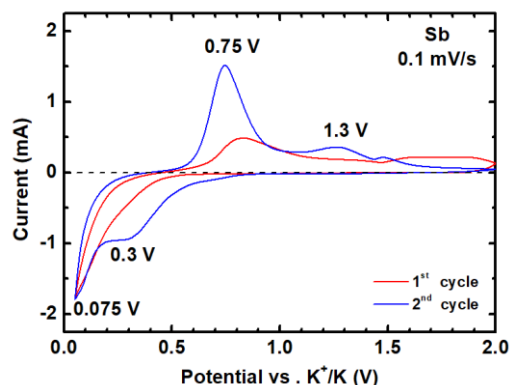


Figure S1: Cyclic voltammogram of Sb half-cell for the first two cycles at a scan rate of 0.1 mV/s between 0.05 and 2.0 V.

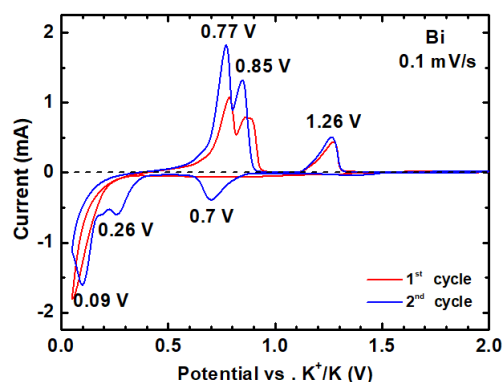


Figure S2: Cyclic voltammogram of Bi half-cell for the first two cycles at a scan rate of 0.1 mV/s between 0.05 and 2.0 V.

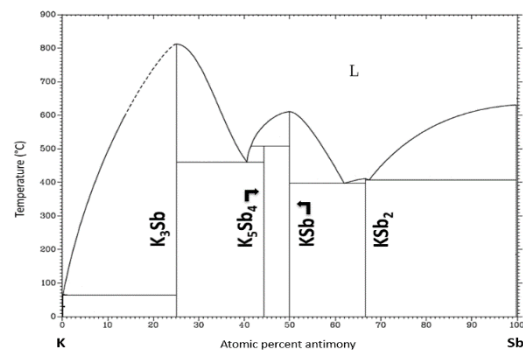


Figure S3: K-Sb phase diagram adapted from [1].

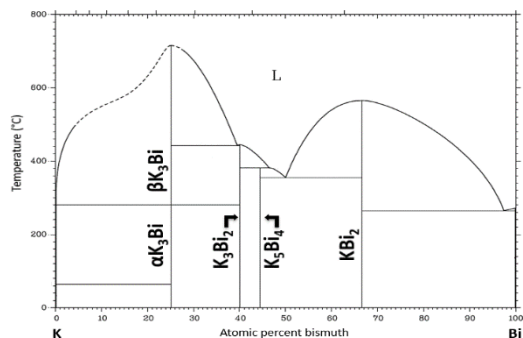


Figure S4: K-Bi phase diagram adapted from [2].

Evaluation of capacity from C65 carbon additive

It is well known that the theoretical capacity of carbon based electrode depends on the nature of carbon material [3]. In our case, the theoretical capacity of graphite (278 mAh/g) cannot be used for the C65 carbon black, since this material is mainly a disordered form of carbon. In order to estimate the effective capacity of such a carbon matrix, galvanostatic measurements were performed at C/26 rate on a C65/CMC (wt. % 70/30) electrode which showed a practical capacity of 260 mAh/g for the first discharge, and a reversible capacity of 156 mAh/g. The C65 electrode shows a sustainable capacity of 130 mAh/g for 50 cycles with a coulombic efficiency higher than 99 %. Considering that Sb or Bi electrodes contain 18 wt. % of C65, the contribution of carbon to the reversible capacity of the composite can be evaluated to 23.5 mAh/g.

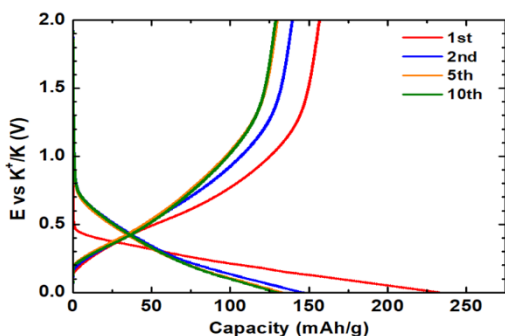


Figure S5: Galvanostatic discharge/charge curve of C65/CMC electrode between 0.0 and 2.0 V.

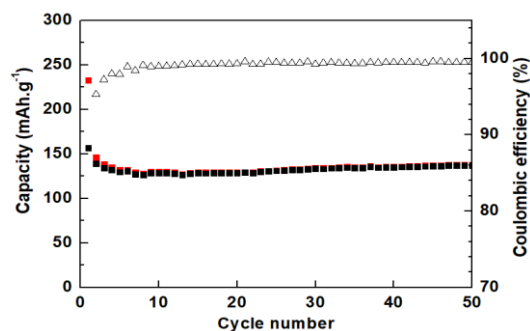


Figure S6: Capacity retention and coulombic efficiency of C65 electrode plotted versus cycle number.

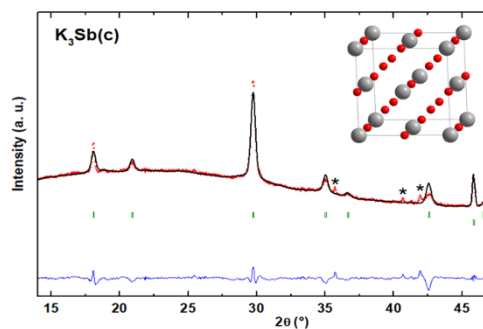


Figure S7: XRD *operando* pattern recorded for Sb electrode at the end of the first discharge.

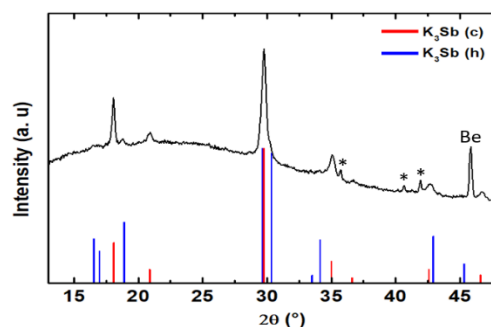


Figure S8: XRD *operando* pattern recorded for Sb electrode at the end of the first discharge.

Synthesis of reference K₃Sb

For K₃Sb, both polymorphs are obtained at ambient conditions: the hexagonal polymorph is obtained by conventional high temperature synthesis, whereas cubic K₃Sb is formed in thin films by reducing oxidized Sb film.[48] A synthesis of K₃Sb by ball milling a stoichiometric mixture of Sb and K in argon shows a time dependence of the nature of the obtained polymorph (Fig. S9): the two polymorphs are obtained together after 200 min, while the relative amount of the cubic phase increase with milling time, and the cubic form is obtained after milling for 600 min. Such observation does not really clarify which of the two forms is the stable one at room temperature.

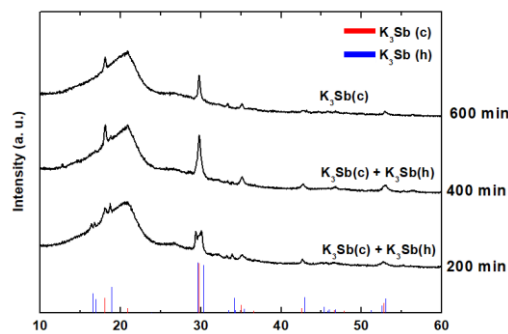


Figure S9: Evolution of XRD pattern of K₃Sb as a function of ball milling time

	Sb	Bi	Ref
1 st Discharge vs Li	${}^{\ominus}\text{Sb} \rightarrow {}^{\ominus}\text{Li}_3\text{Sb} \rightarrow {}^{\ominus}\text{Li}_3\text{Sb}$	${}^{\ominus}\text{Bi} \rightarrow {}^{\ominus}\text{LiBi} \rightarrow {}^{\ominus}\text{Li}_3\text{Bi}$	[5-6]
1 st Charge vs Li	${}^{\ominus}\text{Li}_3\text{Sb} \rightarrow {}^{\ominus}\text{Sb}$	${}^{\ominus}\text{Li}_3\text{Bi} \rightarrow {}^{\ominus}\text{LiBi} \rightarrow {}^{\ominus}\text{Bi}$	
1 st Discharge vs Na	${}^{\ominus}\text{Sb} \rightarrow {}^{\ominus}\text{Na}_3\text{Sb} + {}^{\ominus}\text{Na}_3\text{Sb} \rightarrow {}^{\ominus}\text{Na}_3\text{Sb}$	${}^{\ominus}\text{Bi} \rightarrow {}^{\ominus}\text{NaBi} \rightarrow {}^{\ominus}\text{Na}_3\text{Bi}$	[7-8]
1 st Charge vs Na	${}^{\ominus}\text{Na}_3\text{Sb} \rightarrow {}^{\ominus}\text{Na}_3\text{Sb} \rightarrow {}^{\ominus}\text{NaSb} \rightarrow {}^{\ominus}\text{Sb} + {}^{\ominus}\text{NaSb}$	${}^{\ominus}\text{Na}_3\text{Bi} \rightarrow {}^{\ominus}\text{NaBi} \rightarrow {}^{\ominus}\text{Bi}$	
1 st Discharge vs K	${}^{\ominus}\text{Sb} \rightarrow {}^{\ominus}\text{K}_3\text{Sb} \rightarrow {}^{\ominus}\text{K}_3\text{Sb}$	${}^{\ominus}\text{Bi} \rightarrow {}^{\ominus}\text{K}_3\text{Bi}$	This work
1 st Charge vs K	${}^{\ominus}\text{K}_3\text{Sb} \rightarrow {}^{\ominus}\text{K}_3\text{Sb} \rightarrow {}^{\ominus}\text{Sb}$	${}^{\ominus}\text{K}_3\text{Bi} \rightarrow {}^{\ominus}\text{K}_3\text{Bi}_2 \rightarrow {}^{\ominus}\text{KBi}_2 \rightarrow {}^{\ominus}\text{Bi}$	

Table S10 : Summary of the electrochemical alkalinisation of Sb and Bi electrodes.

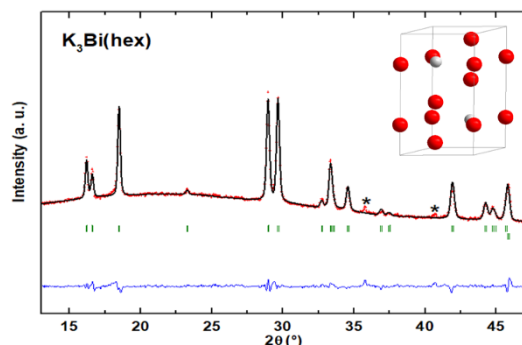


Figure S11: XRD *operando* pattern recorded for Bi electrode at the end of the first discharge.

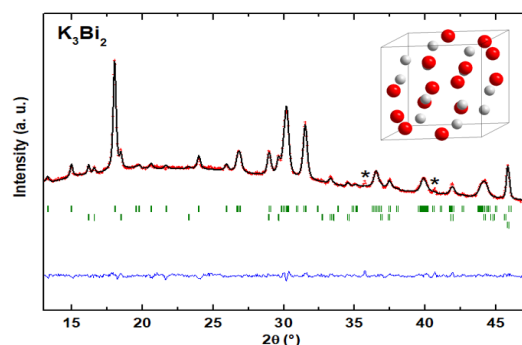


Table S12: XRD *operando* pattern recorded for Bi electrode at 0.55 V during the first charge.

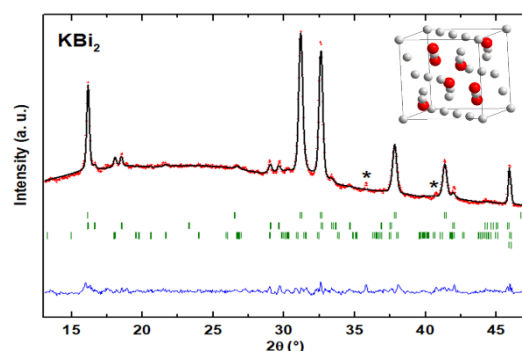


Table S13: XRD *operando* pattern recorded for Bi electrode at 0.7 V during the first charge.

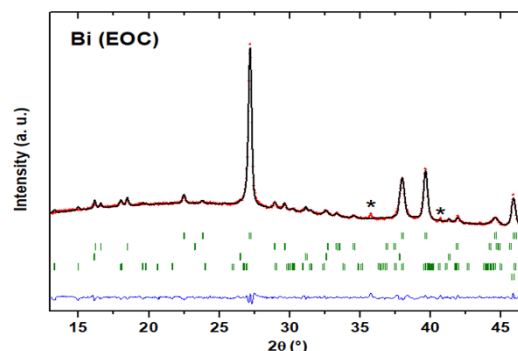


Table S14: XRD *operando* pattern recorded for Bi electrode at 1.5 V, end of the first charge.

In situ XRD phases	Space group	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α	β	γ	References
K ₃ Sb(cubic)	<i>Fm-3m</i>	8.496(1)	8.496(1)	8.496(1)	90	90	90	This work
		8.493	8.493	8.493	90	90	90	00-019-0935
K ₃ Bi(hexagonal)	<i>P63/mmc</i>	6.167(1)	6.167(1)	10943(1)	90	90	120	This work
		6.178	6.178	10.933	90	90	120	01-074-1165
K ₃ Bi ₂	<i>C2/c</i>	9.403(1)	9.817(1)	9.298(1)	90	105.04(1)	90	This work
		9.381	9.794	9.284	90	104.99	90	[9]
KBi ₂	<i>Fd-3m</i>	9.512(1)	9.512(1)	9.512(1)	90	90	90	This work
		9.52	9.52	9.52	90	90	90	00-003-0698
Bi (EOC)	<i>R-3m</i>	4.547	4.547	11.861	90	90	120	This work
		4.546	4.546	11.862	90	90	120	01-085-1329

Table S15: Crystal structure parameters for the phases observed during the discharge/charge of Sb and Bi electrodes.

	Capacity of carbon	Cycle 1			Cycle 5			Cycle 10			Cycle 25			
		Discharge capacity (mAh/g)	Charge capacity (mAh/g)	Irreversible capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	Charge capacity (mAh/g)	CE (%)	Discharge capacity (mAh/g)	Charge capacity (mAh/g)	CE (%)	Discharge capacity (mAh/g)	Charge capacity (mAh/g)	CE (%)	
C65		232.7	156.6	76.1	67.3	132.3	129.6	98.0	130.0	128.6	99.0	131.7	131.0	99.0
Sb		746.9	626.7	120.2	83.9	613.3	604.1	98.5	604.7	592.2	97.9	308.9	254.3	82.3
Sb/C	Capacity calculated on the mass of active material + carbon	569.6	387.9	181.7	68.1	398.5	391.2	98.2	399.3	394.8	98.9	379.9	371.1	97.7
Bi		426.4	345.3	81.1	80.9	323.7	259.8	80.3	246.5	232.6	94.3	227.3	220.6	97.0
Sb		938.9	787.8	151.1	83.9	771.0	759.4	98.5	760.2	744.5	97.9	388.4	319.7	82.3
Sb/C	Capacity calculated on the mass of active material only	1139.3	775.8	363.5	68.1	796.9	782.4	98.2	798.6	789.7	98.9	759.9	742.1	97.7
Bi		536.1	434.1	102.0	80.9	406.9	326.6	80.3	309.9	292.4	94.3	285.8	277.3	97.0

Table S16: Summary of gravimetric capacities for each electrode taking into account the mass of carbon or not.

References

- [1] J. Sangster, A.D. Pelton, The K-Sb (Potassium-Antimony) system, *J. Phase Equilibria*. 14 (1993) 510–514. doi:10.1007/BF02671972.
- [2] E. Diagram, The Bi-K (Bismuth-Potassium) System, 12 (1991) 29–33.
- [3] J.R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu, J.S. Xue, Mechanisms for Lithium Insertion in Carbonaceous Materials, *Science* (80-.). 270 (1995) 590–593. doi:10.1126/science.270.5236.590.
- [4] A.H. Sommer, W.H. McCarroll, A New Modification of the Semiconducting Compound K₃Sb, *J. Appl. Phys.* 37 (1966) 174–179. doi:10.1063/1.1707801.
- [5] D. Chang, H. Huo, K.E. Johnston, M. Ménétrier, L. Monconduit, C.P. Grey, A. Van der Ven, Elucidating the origins of phase transformation hysteresis during electrochemical cycling of Li–Sb electrodes, *J. Mater. Chem. A*. 3 (2015) 18928–18943. doi:10.1039/C5TA06183K.

- [6] C.-M. Park, S. Yoon, S.-I. Lee, H.-J. Sohn, Enhanced electrochemical properties of nanostructured bismuth-based composites for rechargeable lithium batteries, *J. Power Sources*. 186 (2009) 206–210. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.09.097.
- [7] P.K. Allan, J.M. Griffin, A. Darwiche, O.J. Borkiewicz, K.M. Wiaderek, K.W. Chapman, A.J. Morris, P.J. Chupas, L. Monconduit, C.P. Grey, Tracking Sodium-Antimonide Phase Transformations in Sodium-Ion Anodes: Insights from Operando Pair Distribution Function Analysis and Solid-State NMR Spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 2352–2365. doi:10.1021/jacs.5b13273.
- [8] C. Wang, L. Wang, F. Li, F. Cheng, J. Chen, Bulk Bismuth as a High-Capacity and Ultralong Cycle-Life Anode for Sodium-Ion Batteries by Coupling with Glyme-Based Electrolytes, *Adv. Mater.* 1702212 (2017). doi:10.1002/adma.201702212.
- [9] F. Gascoin, S.C. Sevov, Synthesis and characterization of A_3Bi_2 ($A = K, Rb, Cs$) with isolated diatomic dianion of bismuth, $[Bi_2]^{2-}$, and an extra delocalized electron [23], *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 10251–10252. doi:10.1021/ja002606t.

Commentaires :

Le but de cet article était de répondre aux interrogations sur le mécanisme réactionnel de potassiation/dépotassiation de l'antimoine et du bismuth. L'utilisation de la DRX *operando* a permis d'apporter de nouvelles informations sur les espèces formées au cours du fonctionnement de la batterie. Ces informations sont parfois en accord, parfois en désaccord avec celles mentionnées dans la littérature. Il est important de noter que le mécanisme réactionnel peut dépendre de différents paramètres comme la morphologie et la taille des particules par exemple [11]. C'est donc un des aspects dont il faut tenir compte lorsque l'on veut comparer les résultats des différentes études entre eux. L'utilisation de poudres commerciales pour la formulation d'électrode permet de s'affranchir de méthodes de synthèse parfois complexes, énergivores et non industrialisables. Evidemment, la durée de vie de ces électrodes est en général réduite comparée à celle d'un matériau nanostructuré avec une architecture contrôlée permettant par exemple d'absorber l'expansion volumique du matériau d'alliage. Avec l'engouement autour des batteries K-ion, de nouveaux travaux sont parus dans la littérature entre la publication de cet article et la rédaction de cette thèse. La discussion qui suit est donc organisée autour des publications citées dans l'article précédent avec l'apport de celles parues plus récemment dans la littérature. Il en sera de même pour les discussions des articles suivants.

L'antimoine a été le fruit de nombreuses études dans les batteries K-ion principalement en raison de sa capacité théorique élevée. La formation de K_3Sb cubique en fin de décharge déjà identifié par DRX *ex situ* en 2015 par McCulloch *et al.* [2] a été par la suite confirmée par de nombreux travaux sur la base de mesures DRX et de diffraction électronique à partir de mesures TEM. L'observation d'antimoine amorphe en fin de charge (identifié par mesures TEM) témoigne d'un mécanisme d'alliage réversible. Au total, 3 autres publications proposent un mécanisme identique à celui décrit dans notre article avec la formation d'au moins un intermédiaire K_xSb amorphe [12–14]. Les calculs DFT des potentiels thermodynamiques d'équilibre des phases K-Sb données par le diagramme binaire montrent que KSb_2 et KSb possèdent des potentiels très proches ($\sim 0,85$ V) tout comme K_5Sb_4 et K_3Sb ($\sim 0,4$ V) [15,16]. Leur distinction à l'aide de la signature électrochimique de l'antimoine apparaît donc délicate. Luo *et al.* proposent la formation d'une solution solide $Sb(K)$ durant la première partie de la décharge (2,5-0,4 V) suivi par une transition entre les phases K_5Sb_4 et K_3Sb dans la seconde partie en s'appuyant sur des mesures DRX, Raman et TEM *ex situ* [17]. L'identification d'une solution solide par mesures DRX *ex situ* basées sur la différence entre deux points reste

cependant complexe. Toutefois la nature spécifique de l'antimoine utilisé (nanoparticules encapsulées dans des nanotubes de carbone) peut conduire à ce type de mécanisme aussi proposé dans le cas d'autres matériaux [18]. Compte tenu de ces nouveaux résultats, l'identification de(s) intermédiaire(s) K_xSb reste toujours en suspens. Suite à ce premier article, nous avons décidé de poursuivre nos recherches et d'utiliser d'autres techniques de caractérisations comme la spectroscopie d'absorption des rayons X et Raman en mode *operando* afin d'obtenir de nouvelles informations structurales. Ces travaux sont aujourd'hui poursuivis au laboratoire et le traitement des données est en cours.

La majorité des travaux sur l'antimoine sont basés sur la formulation/synthèse de particules nanostructurées dans une matrice carbonée permettant d'absorber en partie l'expansion volumique ayant lieu au cours de la réaction d'alliage. Les études montrent que ces formulations permettent d'obtenir de meilleures performances comparées à de l'antimoine commercial [13,14,19,20]. D'autres travaux montrent l'influence de l'électrolyte sur la durée de vie de l'anode de Sb au travers de la formation de couches de SEI plus ou moins stables et efficaces. Le sel KFSI conduit à une meilleure rétention de capacité comparé au sel KPF_6 [17,18]. L'augmentation de la concentration en sel a aussi une influence positive sur la durée de vie de la batterie que ce soit avec des solvants carbonates ou éther [12,16]. Les résultats concernant l'optimisation de la formulation de l'électrode et de l'électrolyte seront abordés en détail dans le chapitre 4 au travers de deux articles.

Le bismuth quant à lui n'a pas fait l'objet, à notre connaissance, d'une nouvelle étude structurale dans la littérature depuis la publication de notre article. Pour revenir rapidement sur la potassiation du bismuth, deux études proposent un mécanisme identique au notre avec des données de diffraction de bonne qualité permettant de réaliser des affinements [21,22]. Dans deux autres travaux, l'identification de certains pics de diffraction sans le moindre affinement structural et à partir de données collectées *ex situ* ne permet pas d'affirmer avec certitude la présence des phases KBi ou K_5Bi_4 ou la formation d'une solution solide $Bi(K)$ non observées dans notre cas [18,23]. Comme dans le cas de l'antimoine, l'utilisation d'électrolyte concentré (KTFSI (5M) dans DEGDME), de KFSI plutôt que KPF_6 ou encore d'éther au lieu de carbonates permet d'obtenir de meilleures performances.

Dans une étude récente, le sulfure $(Bi,Sb)_2S_3$ préparé par co précipitation de Bi_2S_3 et Sb_2S_3 a montré des performances remarquables en batteries K-ion [24]. Ce matériau qui présente une capacité spécifique de 737 mAh/g délivre 353 mAh/g après 1000 cycles à une densité de courant de 500 mA/g avec l'électrolyte KFSI (3M) DME. Après la formation irréversible de K_2S_4 en

début de décharge, l'alliage BiSb s'enrichit en potassium pour former $K(\text{Bi,Sb})$ puis $K_3(\text{Bi,Sb})$. L'alliage BiSb semble posséder un effet synergique puisque les performances de ce dernier sont nettement supérieures à celles de Bi_2S_3 ou Sb_2S_3 . Un tel design de matériau apparaît intéressant pour le développement d'électrodes négatives à capacités élevées et longue durée de vie.

Afin de poursuivre dans l'exploration des matériaux d'alliage, nous nous sommes intéressés au plomb, non étudié jusque-là dans le cas des batteries K-ion. Dans le cas des batteries Li-ion et Na-ion, le plomb forme des alliages conduisant à des capacités spécifiques élevées. Nous allons voir dans l'étude qui suit que dans le cas des batteries K-ion, il en est tout autre.

2. Mécanisme d'alliage à 1 électron : cas du plomb et de l'étain

This is an open access article published under an ACS AuthorChoice License, which permits copying and redistribution of the article or any adaptations for non-commercial purposes.



Cite This: *ACS Omega* 2018, 3, 12195–12200

<http://pubs.acs.org/journal/acsofd>

Article

Electrochemical Alloying of Lead in Potassium-Ion Batteries

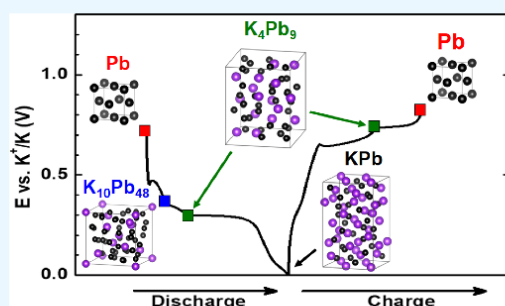
Vincent Gabaudan,^{†,‡} Romain Berthelot,^{*,‡,‡} Lorenzo Stievano,^{†,‡} and Laure Monconduit^{†,‡,‡}

[†]ICGM, Université de Montpellier, CNRS, Montpellier 34095, France

[‡]Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Énergie (RS2E), CNRS, Amiens, France

S Supporting Information

ABSTRACT: The electrochemical alloying of lead-based electrodes with potassium was investigated by galvanostatic measurements as well as by ex situ and operando X-ray diffraction. The electrochemical reduction must be activated by an initial high current pulse which prevents the passivation of the lead electrode. The alloying process leads to the formation of crystalline KPb. During the discharge, two intermediate phases are observed, $K_{10}Pb_{48}$ and K_4Pb_9 , whereas only K_4Pb_9 seems to form during the charge. High capacity retention is observed, with, however, a limited specific capacity value because of high weight of lead.



INTRODUCTION

The lithium-ion technology was originally developed to power portable electronic devices. However, it is now expanding to a growing market of electric vehicles and stationary storage devices. The considerable need for lithium-ion batteries (LIBs) will continue to rise in the future and might be confronted with sustainability issues.¹ Indeed, it is still doubtful whether the global lithium reserves can meet the demand, whereas the availability of cobalt might impact the production of high-energy-density systems.² It is therefore important to investigate alternative electrochemical storage systems that could compete with the lithium-ion technology for some specific applications in the future. In this context, potassium-ion batteries (KIBs) have recently emerged as a possible alternative.^{3,4}

The interest in KIBs compared to commercial LIBs or the emerging sodium-ion batteries (NIBs) is connected to (i) the high abundance and homogeneous distribution of potassium, which makes it inexpensive and less sensitive to price fluctuation, (ii) the low redox potential of the K^+/K redox couple in nonaqueous electrolytes, paving the way to high-energy-density systems with cell voltages significantly higher than in NIBs, and (iii) the elevated conductivities of electrolytes for KIBs owing to the small size of the solvated potassium ion. Moreover, fast diffusion kinetics are also expected because of the low desolvation energy of K^+ .⁵

The search for competitive negative or positive electrode materials, as well as for efficient electrolytes, is logically inspired by past results about LIBs and NIBs. The relatively large ionic size of potassium ions is a key parameter that limits the investigation of positive electrode materials such as layered oxides or polyanionic compounds.^{6–9} Organic materials have been also tested but they still exhibit too low working potentials.¹⁰ So far, Prussian blue analogs are leading the race

of energy density.^{11–14} They are also of interest regarding sustainability and low-cost preparation.

On the opposite side, graphite and other types of carbons are now extensively investigated as negative electrode materials.^{15–18} Unlike Na^+ , K^+ can intercalate into graphite to form stage-I KC_8 with a corresponding specific capacity close to the theoretical value of 279 mA h/g.¹⁶ However, a poor capacity retention upon cycling is observed and mainly attributed to the large volumetric expansion (+60%).¹⁸ At this point, it is worth mentioning that concentrated effort is mandatory in order to establish both efficient electrode and electrolyte formulations especially for a better control of the solid–electrolyte interphase.

Beyond that, alloying electrode materials are known to offer significantly higher capacities in LIBs and NIBs. In a similar way, the electrochemical behaviors of several p-block elements have been recently evaluated in KIBs.¹⁹ Figure 1 presents the theoretical gravimetric and volumetric capacities of elements from groups 14 and 15 versus potassium. Antimony and bismuth can alloy with three potassiums, leading to relatively high volumetric capacities, whereas silicon, germanium tin, and lead react with only one potassium. The activity of phosphorus seems difficult to trigger and there is still controversy regarding the end product of the electrochemical alloying. Although the formation of K_3P was initially proposed in the study of Sn_4P_3 , recent works suggested a single-electron mechanism and the formation of KP alloy at the end of the electrochemical discharge, corresponding to a high specific capacity of 843 mA h/g.^{20–23}

Received: June 18, 2018

Accepted: September 17, 2018

Published: September 28, 2018

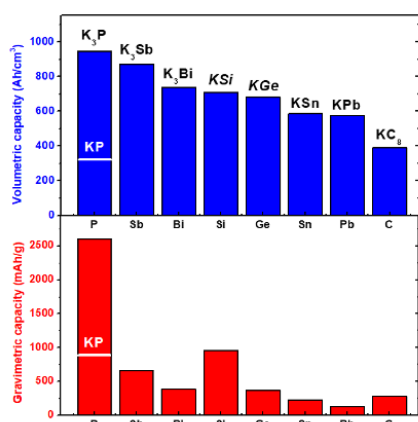


Figure 1. Theoretical gravimetric and volumetric capacities of elements from groups 14 and 15. For Si and Ge, the alloy formation was only theoretically demonstrated.

In 2015, a Sb/C nanocomposite with a high capacity of 650 mA h/g_(Sb) was reported. In this case, the buffering action of carbon apparently compensates the dramatic volumetric expansion because of the formation of K₃Sb. When the capacity is artificially limited to 250 mA h/g_(Sb), the alloying is restricted to the formation of KSb and a better cycling is observed.²⁴ More recently, Han et al. obtained a stable capacity of 460 mA h/g_(Sb+C) after 15 cycles with a composite electrode made of Sb nanoparticles confined in a three-dimensional carbon network at the current density of 200 mA/g_(Sb+C).²⁵ The operando X-ray diffraction (XRD) showed a two-step process with first the formation of an amorphous K₃Sb phase followed by the formation of K₃Sb at the end of the discharge. Also, bismuth was studied as a possible negative electrode material for KIBs. In situ XRD evidenced that the potassiation of Bi proceeds via the successive formation of the crystalline compounds KBi₂, K₃Bi₂, and finally K₃Bi.²⁶ The use of potassium bis(fluorosulfonyl)imide (KFSI) salt instead of potassium hexafluorophosphate (KPF₆) and glyme-based solvents instead of carbonate-based solvents allows improving the performance of Bi electrodes.^{27,28} Regarding tin-based electrodes, a limited capacity below 200 mA h/g was obtained with a ball-milled Sn–C nanocomposite, and the electrochemical mechanism shows the final formation of KSn.^{29–31}

Because of its weight and toxicity, lead has been put aside as negative electrode material in rechargeable LIBs and NIBs for many years. This is unfortunate as high theoretical capacities are expected for the formation of Li₂₂Pb₅ (568 mA h/g) or Na₁₅Pb₄ (485 mA h/g). Moreover, lead is inexpensive and its extensive use for lead-acid batteries clearly shows that the risks related to the toxicity might be lowered through appropriate safe packaging. The very high recycling rate of 99% is also an important point in terms of cost.³² The reaction mechanism of lead with sodium was studied by in situ XRD, showing a four-step process from Pb to Na₁₅Pb₄. A poor capacity was obtained with a conventional carbonate solvent electrolyte even using a limited potential window.³³ By using a glyme-based electrolyte and a specific electrode formulation, Darwiche et al. obtained a capacity of 460 mA h/g after 50 cycles at a C/5 rate with an excellent coulombic efficiency.³⁴ Lead was also recently investigated as a negative electrode material for magnesium-ion batteries by Obrovac and co-workers.³⁵ Sputtered Pb films

exhibited reversible capacity of 450 mA h/g, corresponding to the formation of Mg₂Pb. Pb anodes were reported in potassium-based dual-ion batteries with expanded graphite cathodes. The battery presented a weaker cycling stability than with Sn anodes, and therefore the reaction mechanism was not studied in detail.³⁶

In this work, lead is considered as another potential negative electrode material for KIBs. According to the thermodynamic K–Pb phase diagram, the electrochemical alloying of Pb with K leads to the full potassiated KPb phase, with gravimetric and volumetric capacities of 129 mA h/g and 580 mA h/cm³, respectively. Three intermediates phases, K₃Pb₃, KPb₃, and KPb₄, are also mentioned and could be formed during the electrochemical reaction. Although the theoretical capacity is limited, this work joins the general frame of investigating alternative negative electrode material for next efficient and sustainable KIBs.

RESULTS AND DISCUSSION

A first series of electrochemical tests of Pb electrodes cycled at C/5 in KFSI in ethylene carbonate (EC)/diethylene carbonate (DEC) (1:1) shows galvanostatic profiles with an irregular voltage plateau around 1.3 V and a very limited reversible capacity (Figure S1). This phenomenon has been already observed in other electrochemical systems with alloying-type electrode materials. Dahn et al. observed an irreversible voltage plateau at 1.0 V for SnO cycled versus Li⁺/Li and suggested the formation of cracks caused by volume expansion.³⁷ This phenomenon was also described by Tamura et al. for electrodeposited Sn cycled versus Li⁺/Li and by Beattie et al. who observed an anomalous irreversible voltage plateau around 1.5 V for electroplated and sputtered Sn electrodes.^{38,39} Obrovac and co-workers recently attributed this phenomenon to catalytic surface reactions of tin or lead with the electrolytes that hinder the alloying process, and proposed to bypass it by applying an initial strong current pulse.^{33,35}

Following the latter strategy, a second series of electrochemical tests was attempted by first applying a current of 1 mA until the potential reaches 0.8 V. The resulting cycling curves are strongly modified (Figure 2). During the first discharge at C/5, the potential decreases quickly from 0.8 to 0.4 V; a slope change is observed with a plateau at 0.3 V before a sloped end with a total capacity of 157 mA h/g_(Pb+C). The early moments of the subsequent charge show a similar sloped tail, before reaching two successive very stable voltage plateaus

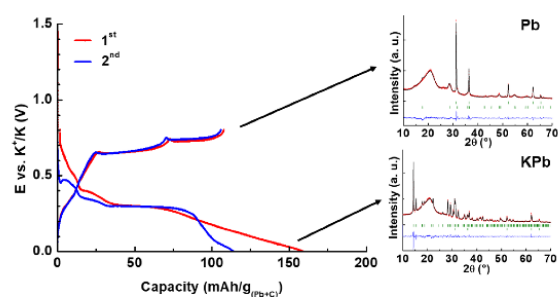


Figure 2. Voltage profile of the Pb electrode cycled between 0.0 and 0.8 V at C/5. Insets show the ex situ XRD patterns collected at the end of the first discharge (bottom, with residue of remaining Pb) and at the end of the first charge (top, with PbO as minor impurity).

at 0.65 and 0.72 V. This sequence of processes is maintained during few cycles in discharge as well as in charge, producing a reversible capacity of 105 mA h/g_(Pb+C). Increasing the potential cut-off value above 0.8 V triggers again the parasitic reaction and strongly alters the reversible capacity (Figure S2).

In order to clarify the overall electrochemical mechanism, XRD patterns were collected ex situ at different stages. At the end of the discharge, crystalline KPb is evidenced with residual unreacted Pb (inset of Figure 2). Indeed, the XRD pattern can be indexed using the tetragonal space group $I4_1/acd$ with refined cell parameters ($a = 11.531(1)$ Å and $c = 18.855(1)$ Å) in good agreement with the literature.⁴⁰ The final formation of KPb also agrees with the K–Pb thermodynamic phase diagram where KPb appears as the K-richest alloy. During the first discharge, the potassiation of the lead-based electrode is accompanied by (i) a significant electrochemical activity of the carbon additives toward potassium ions (Figure S3) and (ii) the likely formation of a solid electrolyte interphase (SEI) coming from electrolyte decomposition. Further investigations are ongoing in order to better understand the structure and the composition of the electrode/electrolyte interphase for both Pb and carbon additives, as well as its impact on capacity and capacity retention. At the end of charge, crystalline Pb is recovered (inset of Figure 2) with cell parameters similar to pristine Pb. A small amount of PbO is also detected, most probably formed during electrode washing prior to the XRD measurement.

In order to better understand the complex electrochemical signature of Pb versus K and identify the phases formed during the reaction, operando XRD was carried out after a first activation cycle (Figure 3).

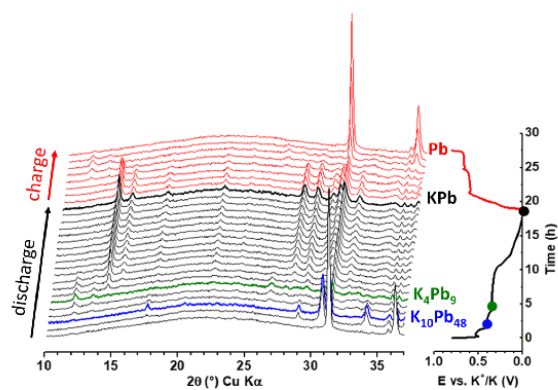


Figure 3. Operando XRD measurement of the Pb electrode during potassiation/depotassiation (left) with the corresponding voltage profile plotted as a function of time (right). Black and red patterns link to the discharge and the charge, respectively. Specific patterns in thicker lines are isolated in Figure 4 for better characterization.

As soon as the discharge progresses, diffraction peaks (111) and (200) of initial Pb (see Figure S4) decrease quickly, whereas new peaks appear at 17.5° , 28.9° , 30.7° , and 34° . The XRD pattern recorded at the end of the first potential plateau can be attributed to $K_{10}Pb_{48}$, which crystallizes in the cubic space group $I43m$ [inorganic crystal structure database (ICSD) no. 410090] (Figure 4a).⁴¹ On continuing the discharge process, the intensity of the peaks from $K_{10}Pb_{48}$ decreases rapidly and the following patterns recorded during the second

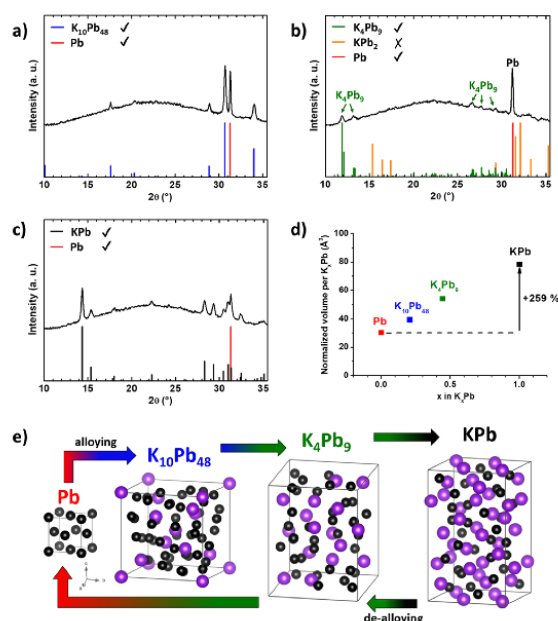


Figure 4. Specific XRD patterns recorded during the operando measurement (a) at the end of the first plateau (blue circle in Figure 3), (b) at the end of the second plateau (green circle in Figure 3), and (c) at the end of the overall discharge (black circle in Figure 3). The normalized volume evolution (d) illustrates the important alloying expansion. (e) Scheme of the potassiation/depotassiation of the lead electrode.

plateau show ill-defined diffraction peaks at 11.9° , 13.2° , and 26.7° . At this moment, based on the stoichiometry of the reacted potassium, two different phases are possible: KPb_2 (space group $P6_3/mmc$, ICSD no. 104613) or K_4Pb_9 (space group $P12_1/m1$, ICSD no. 240029).^{42,43} The pattern recorded at the end of the second plateau was thus isolated for deeper characterization: the set of new peaks matches well with K_4Pb_9 , whereas the most intense peaks of KPb_2 are absent (Figure 4b). The final step of the discharge leads to the formation of crystalline KPb (Figure 4c). The (111) reflection of Pb is still visible during the whole discharge, in agreement with the ex situ XRD (inset of Figure 2), which attests the only partial reaction of pristine Pb particles.

The following charge presents two voltage plateaus, which correspond to the transitions of KPb to K_4Pb_9 and from K_4Pb_9 directly to Pb. The overall potassiation from Pb to KPb involves an important volumetric expansion (+259%), which is logically larger than during the electrochemical formation of LiPb (+146%) and NaPb (+205%) (Figure 4d).

The alloying and de-alloying process of lead electrodes with potassium is schematically resumed in Figure 4e. To summarize, during the discharge (alloying) the potassiation of lead goes through two intermediate phases $K_{10}Pb_{48}$ and K_4Pb_9 before the formation of KPb at the end of the discharge. Upon charge, only one intermediate is observed, K_4Pb_9 , whereas no trace of $K_{10}Pb_{48}$ is visible before the recovering of Pb metal. Interestingly, this mechanism differs from that calculated by the group of Ceder who mentioned a three-step process with KPb_2 as one of the intermediates.¹ The phases mentioned in the phase diagram do not seem to form, whereas

the two intermediates identified by operando XRD are supposed to form only at high temperatures. This is not surprising, as the thermodynamic phase diagram is not always respected during electrochemical alloying (as previously observed in the case of Sb with sodium^{44,45}), and in some cases, electrochemical reactions can lead to the formation of phases that are expected to form at high pressure and/or high temperature (as for NiSb₂ with Li⁴⁶).

The cycling performance of the Pb/K cell at a C/5 rate is presented in Figure 5a. The first cycle presents a low

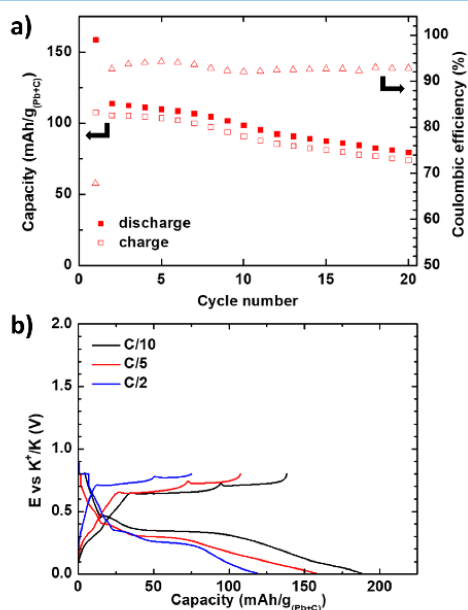


Figure 5. Electrochemical performance of Pb electrodes. (a) Charge/discharge capacity (squares) and coulombic efficiency (triangle) at the C/5 rate and (b) first cycle at different current rates from C/10 to C/2.

coulombic efficiency of 68%, likely because of the formation of an SEI and the electrochemical activity of carbon included in the electrode formulation (Figure S3). The reversible charge capacity progressively decreases from 108 mA h/g (485 mA h/cm³) to 75 mA h/g (335 mA h/cm³) after 20 cycles. The capacity significantly decreases when the current rate is increased from C/10 to C/2 (Figure 5b).

CONCLUSIONS

The electrochemical potassiation of lead was investigated for the first time using specific cycling conditions in terms of current and potential window to prevent the passivation of the lead electrode at high potential. The galvanostatic profile showed three distinct steps during the discharge and only two during charge. The reaction mechanism revealed by operando XRD involves the formation of K₁₀Pb₄₈, K₄Pb₉, and KPb during the discharge, whereas only K₄Pb₉ is formed on going from KPb to Pb. The reversible potassiation of lead is obtained for several cycles at the C/5 rate. This investigation confirms the interest in alloying-type materials for the development of rechargeable KIBs.

EXPERIMENTAL SECTION

Micrometric lead powder from Sigma-Aldrich (99.95%, ~325 mesh) was used as the active material. Electrode formulation was carried out under argon atmosphere by mixing the metallic powder (70 wt %) with carbon additives (9 wt % of Timcal C-Nergy Super C65, 9 wt % of vapor-grown carbon fibers) and a polymeric binder (12 wt % of polyvinylidene difluoride, Solef 5130 from Solvay). A slurry with anhydrous *N*-methyl-2-pyrrolidinone (99.5% from Sigma-Aldrich) as solvent was homogeneously mixed by a planetary ball-milling (1 h), then tape-casted at 150 μm on a thick copper foil, and finally dried for a few days at room temperature. The resulting film was finally dried overnight at 80 °C under dynamic vacuum. The final mass loading of the electrodes varied from 2.0 to 2.5 mg/cm².

Standard coin cells were assembled in an argon-filled glovebox with a counter electrode of potassium metal (Sigma-Aldrich) and a glass fiber separator (Whatman, GF/D) soaked with an electrolyte made of KFSI salt (from Solvionic) dissolved in a 1:1 volumetric mixture of EC/DEC (0.8 mol/L of salt concentration).

The electrochemical tests were performed in galvanostatic mode at room temperature using a research-grade potentiostat (MPG-2, BioLogic). Current rates ranged from C/10 to C/2 (C/*n* meaning 1 mol of K per mol of Pb in *n* hours). The capacities are presented in mA h/g of composite (Pb + C) in order to take into account the activity of carbon from the formulation. For the ex situ XRD measurements after cycling, coin cells were disassembled under argon atmosphere in a glovebox, and the electrodes were washed twice with 1 mL of DEC and then detached from the current collectors.

In order to reveal the electrochemical mechanism, an operando XRD analysis was carried out using a dedicated electrochemical cell equipped with a beryllium window. Here, the above described electrode slurry was tape-casted onto a very thin aluminum foil (thickness 2 μm). XRD patterns were continuously collected on an Empyrean 2 theta/omega diffractometer (PANalytical) equipped with Cu Kα radiation (10°–37° 2θ range for an acquisition time of 1 h).

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acsomega.8b01369.

Galvanostatic profile of K/Pb half cells with different potential windows and with the appliance of current pulse, contribution of carbon additives to the capacity, XRD pattern of Pb electrodes at the beginning of the operando XRD analysis, and summary of gravimetric and volumetric capacities of p-block elements and graphite (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: romain.berthelot@umontpellier.fr (R.B.).

ORCID

Lorenzo Stievano: 0000-0001-8548-0231

Laure Monconduit: 0000-0003-3698-856X

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank the French National Research Agency (STORE-EX Labex Project ANR-10-LABX-76-01).

REFERENCES

- (1) Tarascon, J.-M.; Armand, M. Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries. *Nature* **2001**, *414*, 359–367.
- (2) Tarascon, J.-M. Is Lithium the New Gold? *Nat. Chem.* **2010**, *2*, S10.
- (3) Kubota, K.; Dahbi, M.; Hosaka, T.; Kumakura, S.; Komaba, S. Towards K-Ion and Na-Ion Batteries as “Beyond Li-Ion”. *Chem. Rec.* **2018**, *18*, 459–479.
- (4) Kim, H.; Kim, J. C.; Bianchini, M.; Seo, D.-H.; Rodriguez-Garcia, J.; Ceder, G. Recent Progress and Perspective in Electrode Materials for K-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1702384.
- (5) Okoshi, M.; Yamada, Y.; Komaba, S.; Yamada, A.; Nakai, H. Theoretical Analysis of Interactions between Potassium Ions and Organic Electrolyte Solvents: A Comparison with Lithium, Sodium, and Magnesium Ions. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, A54–A60.
- (6) Recham, N.; Rousse, G.; Sougrati, M. T.; Chotard, J.-N.; Frayret, C.; Mariyappan, S.; Melot, B. C.; Jumas, J.-C.; Tarascon, J.-M. Preparation and Characterization of a Stable FeSO₄F-Based Framework for Alkali Ion Insertion Electrodes. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 4363–4370.
- (7) Chihara, K.; Katogi, A.; Kubota, K.; Komaba, S. KVPO₄F and KVOPO₄ toward 4 volt-class potassium-ion batteries. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, S208–S211.
- (8) Vaalma, C.; Giffin, G. A.; Buchholz, D.; Passerini, S. Non-Aqueous K-Ion Battery Based on Layered K_{0.3}MnO₂ and Hard Carbon/Carbon Black. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, A1295–A1299.
- (9) Hironaka, Y.; Kubota, K.; Komaba, S. P2- and P3-K₂CoO₂ as an Electrochemical Potassium Intercalation Host. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 3693–3696.
- (10) Chen, Y.; Luo, W.; Carter, M.; Zhou, L.; Dai, J.; Fu, K.; Lacey, S.; Li, T.; Wan, J.; Han, X.; et al. Organic Electrode for Non-Aqueous Potassium-Ion Batteries. *Nano Energy* **2015**, *18*, 205–211.
- (11) Padigi, P.; Thiebes, J.; Swan, M.; Goncher, G.; Evans, D.; Solanki, R. Prussian Green: A High Rate Capacity Cathode for Potassium Ion Batteries. *Electrochim. Acta* **2015**, *166*, 32–39.
- (12) Wu, X.; Jian, Z.; Li, Z.; Ji, X. Prussian White Analogues as Promising Cathode for Non-Aqueous Potassium-Ion Batteries. *Electrochem. Commun.* **2017**, *77*, S4–S7.
- (13) Chong, S.; Chen, Y.; Zheng, Y.; Tan, Q.; Shu, C.; Liu, Y.; Guo, Z. Potassium Ferrous Ferricyanide Nanoparticles as a High Capacity and Ultralong Life Cathode Material for Nonaqueous Potassium-Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 22465–22471.
- (14) Bie, X.; Kubota, K.; Hosaka, T.; Chihara, K.; Komaba, S. A Novel K-Ion Battery: Hexacyanoferrate(II)/Graphite Cell. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 4325–4330.
- (15) Liu, L.; Chen, Y.; Xie, Y.; Tao, P.; Li, Q.; Yan, C. Understanding of the Ultrastable K-Ion Storage of Carbonaceous Anode. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1801989.
- (16) Luo, W.; Wan, J.; Ozdemir, B.; Bao, W.; Chen, Y.; Dai, J.; Lin, H.; Xu, Y.; Gu, F.; Barone, V.; et al. Potassium Ion Batteries with Graphitic Materials. *Nano Lett.* **2015**, *15*, 7671–7677.
- (17) Share, K.; Cohn, A. P.; Carter, R. E.; Pint, C. L. Mechanism of Potassium Ion Intercalation Staging in Few Layered Graphene from In Situ Raman Spectroscopy. *Nanoscale* **2016**, *8*, 16435–16439.
- (18) Jian, Z.; Luo, W.; Ji, X. Carbon Electrodes for K-Ion Batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11566–11569.
- (19) Sultana, I.; Rahman, M. M.; Chen, Y.; Glushenkov, A. M. Potassium-Ion Battery Anode Materials Operating through the Alloying-Dealloying Reaction Mechanism. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1703857.
- (20) Zhang, W.; Pang, W. K.; Sencadas, V.; Guo, Z. Understanding High-Energy-Density Sn₃P₃ Anodes for Potassium-Ion Batteries. *Joule* **2018**, *2*, 1534.
- (21) Zhang, W.; Mao, J.; Li, S.; Chen, Z.; Guo, Z. Phosphorus-Based Alloy Materials for Advanced Potassium-Ion Battery Anode. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 3316–3319.
- (22) Sultana, I.; Rahman, M. M.; Ramireddy, T.; Chen, Y.; Glushenkov, A. M. High Capacity Potassium-Ion Battery Anodes Based on Black Phosphorus. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 23506–23512.
- (23) Xiong, P.; Bai, P.; Tu, S.; Cheng, M.; Zhang, J.; Sun, J.; Xu, Y. Red Phosphorus Nanoparticle@3D Interconnected Carbon Nanosheet Framework Composite for Potassium-Ion Battery Anodes. *Small* **2018**, *14*, 1802140.
- (24) McCulloch, W. D.; Ren, X.; Yu, M.; Huang, Z.; Wu, Y. Potassium-Ion Oxygen Battery Based on a High Capacity Antimony Anode. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 26158–26166.
- (25) Han, C.; Han, K.; Wang, X.; Wang, C.; Li, Q.; Meng, J.; Xu, X.; He, Q.; Luo, W.; Wu, L.; et al. Three-Dimensional Carbon Network Confined Antimony Nanoparticles Anode for High-Capacity K-Ion Batteries. *Nanoscale* **2018**, *10*, 6820.
- (26) Huang, J.; Lin, X.; Tan, H.; Zhang, B. Bismuth Microparticles as Advanced Anodes for Potassium-Ion Battery. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1703496.
- (27) Zhang, Q.; Mao, J.; Pang, W. K.; Zheng, T.; Sencadas, V.; Chen, Y.; Liu, Y.; Guo, Z. Boosting the Potassium Storage Performance of Alloy-Based Anode Materials via Electrolyte Salt Chemistry. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1703288.
- (28) Lei, K.; Wang, C.; Liu, L.; Luo, Y.; Mu, C.; Li, F.; Chen, J. A Porous Network of Bismuth Used as the Anode Material for High-Energy-Density Potassium-Ion Batteries. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 4687–4691.
- (29) Sultana, I.; Ramireddy, T.; Rahman, M. M.; Chen, Y.; Glushenkov, A. M. Tin-Based Composite Anodes for Potassium-Ion Batteries. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 9279–9282.
- (30) Ramireddy, T.; Kali, R.; Jangid, M. K.; Srihari, V.; Poswal, H. K.; Mukhopadhyay, A. Insights into Electrochemical Behavior, Phase Evolution and Stability of Sn upon K-Alloying/de-Alloying via In Situ Studies. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, A2360–A2367.
- (31) Wang, Q.; Zhao, X.; Ni, C.; Tian, H.; Li, J.; Zhang, Z.; Mao, S. X.; Wang, J.; Xu, Y. Reaction and Capacity-Fading Mechanisms of Tin Nanoparticles in Potassium-Ion Batteries. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 12652.
- (32) Zhang, W.; Yang, J.; Wu, X.; Hu, Y.; Yu, W.; Wang, J.; Dong, J.; Li, M.; Liang, S.; Hu, J.; et al. A Critical Review on Secondary Lead Recycling Technology and Its Prospect. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2016**, *61*, 108–122.
- (33) Ellis, L. D.; Wilkes, B. N.; Hatchard, T. D.; Obrovac, M. N. In Situ XRD Study of Silicon, Lead and Bismuth Negative Electrodes in Nonaqueous Sodium Cells. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, A416–A421.
- (34) Darwiche, A.; Dugas, R.; Fraisse, B.; Monconduit, L. Reinstating Lead for High-Loaded Efficient Negative Electrode for Rechargeable Sodium-Ion Battery. *J. Power Sources* **2016**, *304*, 1–8.
- (35) Periyapperuma, K.; Tran, T. T.; Purcell, M. I.; Obrovac, M. N. The Reversible Magnesianation of Pb. *Electrochim. Acta* **2015**, *165*, 162–165.
- (36) Ji, B.; Zhang, F.; Song, X.; Tang, Y. A Novel Potassium-Ion-Based Dual-Ion Battery. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1700519.
- (37) Courtney, I. A.; Dahn, J. R. Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of the Reaction of Lithium with Tin Oxide Composites. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 2045.
- (38) Tamura, N.; Ohshita, R.; Fujimoto, M.; Fujitani, S.; Kamino, M.; Yonezu, I. Study on the Anode Behavior of Sn and Sn-Cu Alloy Thin-Film Electrodes. *J. Power Sources* **2002**, *107*, 48–55.
- (39) Beattie, S. D.; Dahn, J. R. Single Bath, Pulsed Electrodeposition of Copper-Tin Alloy Negative Electrodes for Lithium-ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A894.
- (40) Hewaidy, I. F.; Busmann, E.; Klemm, W. Die Struktur Der AB-Verbindungen Der Schwere Alkalimetalle Mit Zinn Und Blei. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, *328*, 283–293.

(41) Fässler, T. F.; Kronseder, C.; Wörle, M. Eine Neue Kolorierungsvariante Des A-Mn-Strukturtyps Mit Hauptgruppenelementen in K_3Pb_{24} – Kristallstruktur, Supraleitung Und Struktur-Eigenschafts-Beziehung. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 15–23.

(42) Gilde, D. Die Kristallstruktur Des KPb_2 . *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, *284*, 142–143.

(43) Queneau, V.; Sevov, S. C. Synthesis and Structure of the Zintl-Phase K_4Pb_9 Containing Isolated Pb_9^{4-} Clusters of Two Different Geometries. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1358–1360.

(44) Darwiche, A.; Marino, C.; Sougrati, M. T.; Fraisse, B.; Stievano, L.; Monconduit, L. Better Cycling Performances of Bulk Sb in Na-Ion Batteries Compared to Li-Ion Systems: An Unexpected Electrochemical Mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20805–20811.

(45) Allan, P. K.; Griffin, J. M.; Darwiche, A.; Borkiewicz, O. J.; Wiaderek, K. M.; Chapman, K. W.; Morris, A. J.; Chupas, P. J.; Monconduit, L.; Grey, C. P. Tracking Sodium-Antimonide Phase Transformations in Sodium-Ion Anodes: Insights from Operando Pair Distribution Function Analysis and Solid-State NMR Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2352–2365.

(46) Villeveille, C.; Ionica-Bousquet, C.-M.; Ducourant, B.; Jumas, J.-C.; Monconduit, L. $NiSb_2$ as Negative Electrode for Li-Ion Batteries: An Original Conversion Reaction. *J. Power Sources* **2007**, *172*, 388–394.

Supplementary information

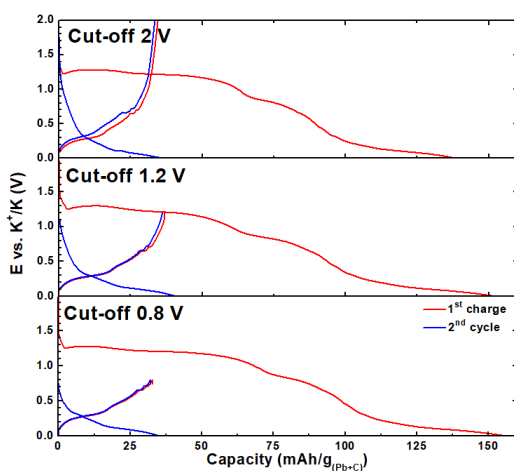


Figure S1: Galvanostatic charge/discharge process of K/Pb half cells with different potential windows: 0.0–0.8 V (bottom), 0.0–1.2 V (middle) and 0.0–2.0 V (top).

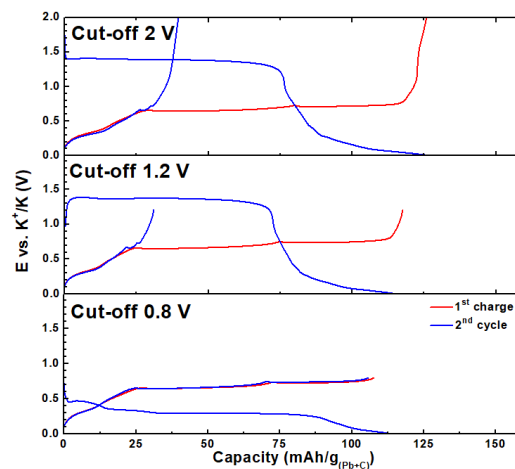


Figure S2: Galvanostatic charge/discharge process of K/Pb half cells after an applied current pulse before the first discharge. Use of different potential windows: 0.0–0.8 V (bottom), 0.0–1.2 V (middle) and 0.0–2.0 V (top).

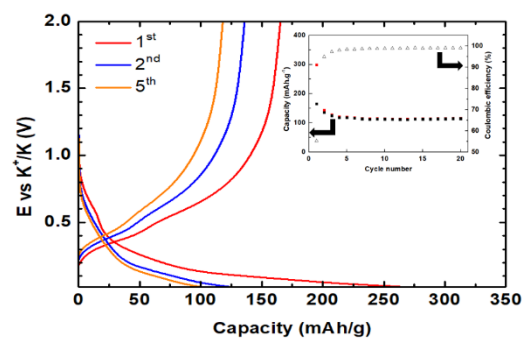


Figure S3: Galvanostatic charge/discharge curves of carbon electrode between 0.0 and 2.0 V.

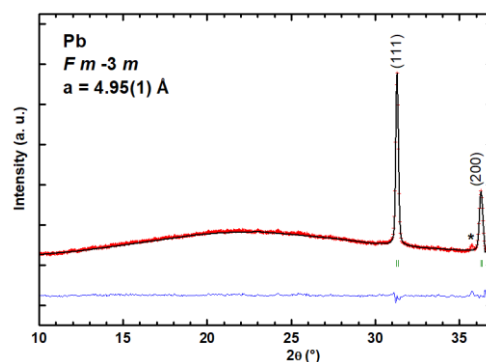


Figure S4: XRD *operando* pattern recorded at the beginning of the discharge. The peak with (*) comes from inactive impurity on the Beryllium window surface

Commentaires :

Les premières courbes galvanostatiques obtenues lors de la potassiation/dépotassiation du plomb présentaient un profil pour le moins inattendu (Figure S1). En effet la première décharge était caractérisée par un plateau à haut potentiel irréversible et en fin de décharge, le diffractogramme de rayon X de l'électrode confirmait que le plomb n'avait pas réagi. Une lecture détaillée de la littérature sur les électrodes de plomb dans les batteries Li-ion, Na-ion et Mg-ion a permis de dégager deux pistes d'exploration. Ce phénomène serait dû à une décomposition irréversible de l'électrolyte à la surface des particules de plomb qui catalysent cette dernière. La couche de SEI formée à ce potentiel, est probablement épaisse et limite la conductivité ionique, à l'origine d'une totale absence de phénomènes redox. La première solution pour éviter ce phénomène est d'appliquer un pulse de courant élevé au début de la décharge de manière à se retrouver à un potentiel inférieur à celui de la décomposition irréversible de l'électrolyte. Lors de la charge, il est important de limiter le potentiel afin de ne pas réduire l'électrolyte lors du cycle suivant (figure S2). C'est la solution que l'on vient de voir dans l'article. La deuxième solution est de travailler sur l'électrolyte pour limiter sa décomposition à la surface des particules de Pb. En changeant la nature de l'électrolyte (solvant, sel ou additif) les interactions électrode/électrolyte à l'interface sont modifiées. Nous avons vu précédemment que dans de nombreux cas, les solvants éther conduisaient à des comportements électrochimiques et des couches de SEI distinctes de celles créées par des solvants carbonates. Dans le cas des batteries Na-ion, l'utilisation du DEGDME à la place des carbonates conventionnels PC ou EC/DEC avait déjà montré son efficacité sur les performances électrochimiques du plomb [25]. Afin d'optimiser les performances et les conditions de cyclage des électrodes de plomb, il serait intéressant d'utiliser un électrolyte de type éther et/ou d'employer du FEC pour empêcher la décomposition de l'électrolyte à haut potentiel.

Cette étude sur l'utilisation du plomb dans les batteries K-ion a permis de mettre en évidence la formation de l'alliage KPb avec une capacité de 127 mAh/g. Cette capacité, deux fois inférieure à celle du graphite diminue cependant l'intérêt d'utiliser le plomb comme électrode négative dans les batteries K-ion. Dans les travaux qui suivent, nous nous sommes intéressés au fonctionnement d'électrodes à base d'étain. Au regard de la littérature, il semblerait que l'étain au même titre que le plomb présente un mécanisme d'alliage à 1 potassium avec la formation de la phase KSn proposée dans les premières études. Nous avons donc essayé

Chapitre III – Mécanisme d'alliage avec le potassium

d'apporter des informations complémentaires sur le comportement électrochimique de l'étain dans les batteries K-ion au travers de l'utilisation de nouvelles techniques de caractérisation.

SnSb vs. Sn: improving the performance of Sn-based anodes for K-ion batteries by synergetic alloying with Sb†

Vincent Gabaudan,^{ab} Romain Berthelot,^{ab} Moulay Tahar Sougrati,^{ab} Pierre-Emmanuel Lippens,^{ab} Laure Monconduit^{ab} and Lorenzo Stievano^{*ab}

The electrochemical mechanism and performance of Sn-based electrodes are thoroughly studied in K-ion batteries. Low temperature *ex situ* ¹¹⁹Sn Mössbauer spectroscopy combined with first principles calculations provides a clear description of the electrochemical mechanism, identifying the formation of poorly crystalline and/or nanosized KSn at the end of the potassiation of β-Sn. During depotassiation, the formation of the intermediate phase K₄Sn₉ is established on the basis of DFT and Mössbauer spectroscopy. When tin is associated with antimony in SnSb, a different potassiation path is revealed for tin, with a huge impact on the overall performance. In fact, while the presence of antimony suppresses completely the decomposition of the electrolyte caused by tin particles, the new electrochemical potassiation/depotassiation mechanism drastically reduces the modifications in the local environment and the electrode morphology as evidenced by *ex situ* and post-mortem SEM analyses. Thanks to the positive impact of the association of tin with antimony, which reduces electrode degradation, a stable high specific capacity of more than 300 mA h g⁻¹ can be achieved for Sn-based negative electrodes in K-ion batteries.

Received 9th April 2019
Accepted 24th May 2019

DOI: 10.1039/c9ta03760h

rsc.li/materials-a

Introduction

K-ion batteries (KIBs) have recently attracted the interest of the research community as a possible future alternative to lithium-ion technology.^{1–3} Indeed, the low K⁺/K redox potential in non-aqueous solvents should open the way for high energy-density cells. Regarding K-based electrolytes, the smaller size of solvated potassium ions implies elevated conductivities. Moreover, fast diffusion kinetics are also expected due to the low desolvation energy of potassium ions.⁴ The search for both positive and negative electrode materials that can electrochemically react with potassium is actually inspired by the past research experience on lithium and sodium systems. For the positive side, layered oxides and polyanionic compounds have been investigated.^{5–8} Although some of them have shown

interesting electrochemical activity, the larger size of K⁺ (compared to Li⁺ or Na⁺) does not promote high-rate and stable cycling performance. To date, Prussian blue analogues have been seen as the most interesting candidates for the positive electrode owing to their wide open crystallographic structure.^{9–11} Looking at the negative side, carbon-based materials have shown very interesting performance.^{12–16} In the case of graphite, the electrochemical formation of KC₈ corresponds to a specific capacity of 279 mA h g⁻¹ (corresponding to ~600 mA h cm⁻³, which becomes ~360 mA h cm⁻³ if the volume expansion of graphite of about 60% is considered), although with poor capacity retention when cycling at high current density with conventional carbonate based electrolytes.¹⁷ Alloy-type materials can be viable electrodes due to their outstanding specific and volumetric capacities.¹⁸ When the dramatic volumetric expansion typical of these materials is balanced by appropriate electrode and electrolyte formulations, attractive cycling performance is obtained. Recently, the electrochemical alloying of potassium with bismuth, antimony and lead has been investigated and, in most cases, the use of *operando* X-ray diffraction revealed the alloying pathway and confirmed the final formation of K₃Bi, K₃Sb and KPb, respectively.^{19–21}

Among elements that alloy with potassium, tin is particularly interesting because of its sustainability and low toxicity. Unfortunately, only a limited specific capacity of 226 mA h g_(Sn)⁻¹ (1642 mA h cm_(Sn)⁻³, which becomes 582 mA h cm⁻³ if the volume expansion is taken into account) is usually reached,

^aInstitut Charles Gerhardt Montpellier (ICGM), UMR 5253, CNRS, Univ. Montpellier, Montpellier, France. E-mail: lorenzo.stievano@umontpellier.fr; vincent.gabaudan@etu.umontpellier.fr; romain.berthelot@umontpellier.fr; moulay-tahar.sougrati@umontpellier.fr; pierre-emmanuel.lippens@umontpellier.fr; laure.monconduit@umontpellier.fr

^bRéseau sur le Stockage Électrochimique de l'Énergie (RS2E), CNRS, Amiens, France

† Electronic supplementary information (ESI) available: Characterization of SnSb powder, galvanostatic profile of the Sn electrode between 0 and 2.0 V, comparison of copper and aluminium current collectors for the Sn electrode, *operando* XRD patterns of β-Sn and SnSb, theoretical ¹¹⁹Sn Mössbauer spectra of K₄Sn₉, KSn₂ and KSn, and crystal structures with associated parameters of α-Sn, β-Sn, KSn₂, K₄Sn₉ and KSn. See DOI: 10.1039/c9ta03760h

corresponding to the formation of KSn, whereas in the case of LIBs and NIBs, the formation of $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ and $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ leads to higher specific capacities of $994 \text{ mA h g}_{(\text{Sn})}^{-1}$ ($7221 \text{ mA h cm}_{(\text{Sn})}^{-3}$) and $847 \text{ mA h g}_{(\text{Sn})}^{-1}$ ($6153 \text{ mA h cm}_{(\text{Sn})}^{-3}$), respectively.^{22,23} Nevertheless, also in the case of potassium, and even when taking into account volume expansion, the volumetric capacity of tin exceeds that of conventional graphite electrodes. The K–Sn phase diagram presents a range of crystalline phases that could be observed during the electrochemical reaction: K_4Sn_{23} , KSn_2 , K_2Sn_3 , KSn and K_2Sn .²⁴ Among these compounds only the crystal structures of K_4Sn_{23} , KSn_2 and KSn , to the best of our knowledge, were previously reported.^{25–27} The structures of other phases not found in the K–Sn phase diagram such as K_4Sn_9 and K_6Sn_{25} were also published.^{28,29} Right now, several potassiation/depotassiation mechanisms have been reported in the literature for β -Sn. They are mainly based on ill-defined XRD patterns with too small diffraction peaks for a reliable structural determination of the electrochemically formed species. K_4Sn_{23} , K_4Sn_9 and K_2Sn_3 were reported as possible intermediates formed during the discharge or charge process. For the full potassiation, K_2Sn_3 and K_2Sn were suggested based on *ex situ* XRD analysis,^{30,31} whereas *operando* and *ex situ* XRD measurements, as well as electron diffraction patterns showed the formation of KSn .^{32–35} Thus, significant ambiguity remains in the understanding of potassiation/depotassiation of β -Sn. Concerning the cycling performance, tin is well known to suffer from volume expansion, which results in pulverization and loss of electrical contact in the electrode.³⁶ For the moment, only limited cycling performance is reported for β -Sn in KIBs, even using optimised β -Sn/C composite electrodes.^{34,37} Indeed, many cracks were observed on β -Sn electrodes after the first potassiation, while, starting from the first depotassiation, tin particles begin to aggregate leading to rapid capacity fading.³³ The use of stannous oxide undergoing a conversion reaction provided better capacity and cycling stability than β -Sn, as shown by Shimizu *et al.*³⁸ This can be explained by the irreversible formation, during the first discharge, of a K_2O matrix, which acts as a buffer mitigating the volume change and delaying the capacity fading caused by tin aggregation. Huang *et al.* synthesized a 3D porous carbon/Sn composite exhibiting relatively stable capacity during 100 cycles. Very recently, SnSb-graphene-carbon nanofibers synthesized *via* electrospinning showed a stabilized specific capacity of $285 \text{ mA h g}_{(\text{SnSb})}^{-1}$ after 50 cycles.³⁹ The use of an appropriate formulation including adapted polymer binders, nanostructuration or the confinement of active particles into porous matrices allows the mitigation of the volume expansion and prevents the fast physical degradation of the electrode, thus leading to better cycle life.³⁶

In this work, it is highlighted how the aggregation of tin is limited by using intermetallic SnSb. The electrochemical alloying leads to the formation of KSn and K_3Sb , corresponding to a high specific capacity of $446 \text{ mA h g}_{(\text{SnSb})}^{-1}$ ($2953 \text{ mA h cm}_{(\text{SnSb})}^{-3}$). A detailed study of the potassiation/depotassiation mechanisms of β -Sn and SnSb based electrodes was carried out using ^{119}Sn Mössbauer spectroscopy combined with theoretical calculations. ^{119}Sn Mössbauer spectroscopy unambiguously shows the formation of KSn at the end of the potassiation

of both β -Sn and SnSb, with the formation of a poorly crystalline and/or nanosized α -Sn intermediate for SnSb, as previously observed in the alloying reaction of the latter with sodium.⁴⁰ In that case, SnSb was also found to re-form at the end of the charge, whereas β -Sn was mainly obtained during the desodiation of the Na_xSn species obtained starting from β -Sn. The study of the aging mechanism highlights the retention of the SnSb electrode integrity whereas β -Sn electrodes suffer from cracks and partial aggregation. This result might give direction to a better design of tin-based electrodes with long-time cycling in KIBs.

Experimental

SnSb synthesis

SnSb powder was synthesized by high energy ball milling (SPEX 8000D). Stoichiometric amounts of β -Sn (Alfa Aesar, 100 mesh, purity 99.5%) and Sb (Alfa Aesar, 325 mesh, purity 99.5%) powders, *i.e.*, 494 and 506 mg, respectively, were loaded under an argon atmosphere in a grinding stainless-steel jar (50 mL) containing 5 hardened steel balls (4 g each) to obtain 1 g of SnSb. The powder obtained after 100 minutes of high energy milling was characterized by XRD and ^{119}Sn Mössbauer spectroscopy. The refined cell parameters and the ^{119}Sn Mössbauer isomer shift value of the ball-milled sample are in good agreement with those of SnSb (Fig. S1†).⁴¹

Electrode formulation and electrochemical measurements

Electrodes were prepared by mixing the active material (β -Sn or SnSb powders) with carbon black (Super C65, Timcal), vapor ground carbon fibers (VGCF-S, Showa Denko) and carboxymethyl cellulose (CMC, $M_w = 250\,000$, Aldrich) in a weight ratio of 70/9/9/12 for one hour in an agate jar with 0.7 mL of deionized water using planetary low-energy ball milling. Electrodes for electrochemical tests in coin cells were obtained by tape-casting the aqueous slurry on copper foil, while aluminium current collectors were used for the *ex situ* Mössbauer experiments since copper has a high attenuation coefficient for the 23.9 keV γ -rays. Similar electrochemical results were obtained for both types of current collectors (Fig. S2†). The films were dried at room temperature overnight and then for 12 h at 80 °C under dynamic vacuum before being transferred and stored in a glovebox. The mass loading of the electrode discs (diameter 12.7 mm) was *ca.* 2.0–2.5 mg cm^{-2} .

Electrochemical tests were performed in coin cells with a potassium metal (Aldrich, purity > 99.5%) counter-electrode and a Whatman glass fibre separator (GF/D). The electrolyte consisted of a 0.8 M solution of potassium bis(fluorosulfonyl) imide salt (KFSI, Solvionic, purity > 99.5%) dissolved in a mixture (1 : 1 volume ratio) of ethylene carbonate (EC, Alfa Aesar, anhydrous, purity > 99%) and diethyl carbonate (DEC, Aldrich, anhydrous, purity > 99%). The solvents and the salt employed for electrolyte preparation were used as received without specific treatment. Galvanostatic charge/discharge cycling tests were carried out at room temperature using an MPG2 (Biologic) multi-channel potentiostat at various current

rates (C/n means 1 mol of K per mol of Sn or SnSb in n hours). As carbon also exhibits electrochemical activity vs. potassium, all the specific capacities were calculated based on the mass of the active material plus carbon additives in order to take into account the contribution of carbon introduced with the formulation, evaluated at 32 mA h g⁻¹ (Fig. S3†).

DFT calculations

The theoretical values of the ¹¹⁹Sn Mössbauer isomer shift and quadrupole splitting of β-Sn, K₄Sn₉, KSn₂, and KSn were evaluated from the electron density and the electric field gradients at the Sn nucleus, respectively, and nuclear calibration constants as described previously.⁴² The electronic terms were obtained by the linear augmented plane wave method (LAPW) based on density functional theory (DFT) as implemented in the WIEN2k code with the exchange–correlation functional of Perdew, Burke and Ernzerhof (PBE).^{43–45} The reported experimental structures (space groups and lattice constants) of β-Sn, K₄Sn₉, KSn₂, and KSn were considered, but two series of calculations were performed with reported and theoretically relaxed atomic internal positions, respectively, to evaluate the effect of experimental uncertainties in the atomic positions on the Mössbauer parameters.^{26–28} The muffin-tin radii of K, Sn and O atomic spheres in which wave functions, charge density and potential are expanded in spherical harmonics were $R_{\text{mt}}(\text{K}) = 3$ a.u., $R_{\text{mt}}(\text{Sn}) = 2.6$ a.u. and $R_{\text{mt}}(\text{O}) = 1.4$ a.u., respectively. The maximum l value of this expansion was $l_{\text{max}} = 10$. To improve the energy linearization, the basis set was extended with K 3s, K 3p and Sn 4d local orbitals while in the interstitial region the wave functions were expanded in plane waves with wave-numbers K , such as $\min(R_{\text{mt}}) \max(K) = 8$, and the charge density was expanded in a Fourier series up to $G_{\text{max}} = 16 \text{ Ry}^{-1/2}$. For structural optimization, the internal atomic positions were relaxed until the forces were lower than 1 mRy bohr⁻¹ and the irreducible wedge of the Brillouin zone was sampled by using more than 500 k points. For an accurate evaluation of the EFG, calculations were performed with about 2000 k points and a charge convergence of 10^{-5} .

Characterization methods

X-ray diffraction (XRD) patterns were collected on an X’Pert diffractometer with Cu K α radiation. For the XRD *operando* measurements, the same additives but a specific weight ratio were used (70/6/6/18) in order to obtain self-supported electrodes without a current collector. The electrodes were assembled in electrochemical cells equipped with a beryllium window as the current collector.⁴⁶ The cells were cycled at C/10 for SnSb and C/20 for β-Sn, corresponding to a current density of 11 mA g⁻¹. The XRD patterns were continuously collected (one pattern per hour) on an Empyrean 2 theta/omega diffractometer (PANalytical) equipped with Cu K α radiation.

Transmission ¹¹⁹Sn Mössbauer spectra were measured at 300 K and 12 K with a ^{119m}Sn:CaSnO₃ source. Low temperature measurements were performed on β-Sn and SnSb electrodes in order to maximize the signal-to-noise ratio and to avoid quantification errors that might be caused by differences in Lamb-

Mössbauer factors at room temperature. The source was always kept at room temperature. The Mössbauer spectrometer was operated with a triangular velocity waveform. A LiF scintillation detector was used for the detection of the γ -rays. The velocity scale was calibrated with the magnetically split sextet spectrum of high-purity α -Fe foil at room temperature using a ⁵⁷Co:Rh source. ¹¹⁹Sn isomer shifts are given relative to the CaSnO₃ source. *Ex situ* measurements were performed on β-Sn and SnSb electrodes (with 3–5 mg of active material) cycled respectively at C/10 and C/5 in coin cells until the desired state of discharge/charge, and then transferred into a glovebox for disassembly. The electrodes were put in sealed tight holders in order to avoid air contamination and analysed immediately after cycling to avoid relaxation phenomena. The spectra of the pristine and potassiated electrodes were fitted using Lorentzian quadrupole doublets. In this way, ¹¹⁹Sn Mössbauer parameters such as isomer shift (δ), quadrupole splitting (Δ), linewidth at half-maximum (Γ) and relative resonance areas of the different spectral components were determined.

Scanning electron microscopy (SEM) analyses were carried out on the pristine and cycled electrodes with a Hitachi S-4800 microscope.

Results and discussion

Electrochemical potassiation of β-Sn

The galvanostatic discharge/charge curves of a β-Sn electrode are shown in Fig. 1(a). An adapted potential window (0–1.1 V) was used in order to avoid the catalytic effect of Sn inducing the decomposition of the electrolyte at higher potentials, thus leading to a reduced reversible capacity (Fig. S4†). Such electrochemical behaviour was already observed during the lithiation of tin.⁴⁷ The first discharge goes through a potential plateau at about 0.1 V, likely corresponding to a one-step K–Sn alloying with a capacity of 283 mA h g_(Sn+K)⁻¹. The first charge presents at least three distinct phenomena which are even more visible during the second charge. The first phenomenon between 0.2 and 0.65 V might be related to the contribution of carbon additives (Fig. S3†). Then two potential pseudo-plateaus are observed from 0.65 to 0.92 V and 0.92 to 1.1 V, suggesting the formation of at least one intermediate phase. At 0.92 V, 0.42 mol of K per mol of Sn were reversibly extracted, which is very close to the theoretical capacity of 0.44 mol of K per mol of Sn expected for K₄Sn₉.

The same electrochemical features were observed by Ramireddy *et al.* with 1 μm thick β-Sn electrodes and by Wang *et al.* with β-Sn nanoparticles.^{33,34} The first potassiation/depotassiation of the β-Sn electrode leads to a reversible capacity of 190 mA h g_(Sn+K)⁻¹ with a coulombic efficiency of 67%. It corresponds to the reaction of 1.6 mol of K per mol of tin during the first discharge and 1.1 mol recovered during the first charge. Thus, 0.5 mol was likely used in irreversible reactions with electrolyte likely leading to the formation of the solid electrolyte interphase (SEI). The following cycles retained the same shapes, although with a significant drop in capacity. The capacity retention presented in Fig. 1(b) provides evidence for the rapid capacity fading during the first ten cycles. After this

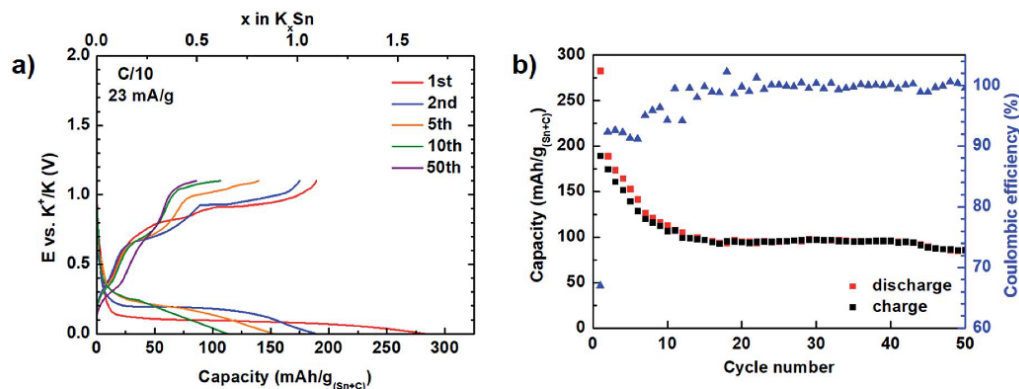


Fig. 1 Electrochemical behaviour of the Sn electrode in a K half-cell at C/10 rate between 0.0 and 1.1 V. (a) Galvanostatic discharge/charge profile and (b) capacity retention with coulombic efficiency plotted as a function of cycle number.

point, the capacity remains very stable ending at $86 \text{ mA h g}_{(\text{Sn+C})}^{-1}$ after 50 cycles. The strong variation of the coulombic efficiency during the first 20 cycles denotes a continuous growth of the SEI with irreversible electrolyte degradation. Indeed, the expansion of tin particles upon cycling results in the formation of new cracks and exposed metal surfaces in the electrode, leading to continuous electrolyte degradation and increasing the SEI thickness. At this stage, a possible contribution of catalytic electrolyte degradation cannot be excluded.⁴⁷

In order to gain a deeper insight into the reaction mechanism, the first potassiation of a β -Sn electrode was followed by *operando* XRD (Fig. S5[†]). The contour plot of the XRD patterns is represented with magnified peak intensities in order to enhance the shape of ill-defined diffraction peaks. The progressive intensity decrease of β -Sn diffraction peaks is accompanied by the growth of new peaks at 14.5° , 28.6° and 29.6° . At the end of the discharge (EOD), the peaks of β -Sn are still visible with a peak area corresponding to 33% of the initial value, indicating an incomplete potassiation of tin due to the specific electrode used for *operando* XRD measurements. The set of new peaks observed at the EOD matches well with the formation of KSn (ICSD code 409435). These observations confirm the formation of KSn at the EOD as previously reported by Ramireddy *et al.*³³ The observed small and broad peaks for KSn suggest the formation of poorly crystallized and/or nano-sized particles, which can be more easily characterized by ^{119}Sn Mössbauer spectroscopy (*vide infra*). The crystal structures of the phases discussed in the next sections and their corresponding parameters are reported in Fig. S6 and Table S1[†] respectively.

The *ex situ* ^{119}Sn Mössbauer spectra measured at 12 K for different β -Sn electrodes in the pristine state, discharged to 0 V (EOD), charged at 0.92 V and finally at 1.1 V, end of charge (EOC), are shown in Fig. 2. The corresponding hyperfine parameters are reported in Table 1. The spectrum of pristine β -Sn shows the typical narrow unresolved doublet with an isomer shift of 2.57 mm s^{-1} and a quadrupole splitting of 0.33 mm s^{-1} . The spectrum recorded at the EOD consists of a broad peak

centred at 2.41 mm s^{-1} with a quadrupole splitting of 0.46 mm s^{-1} , confirming the changes in the local environment and the electronic configuration of tin. The experimental ^{119}Sn Mössbauer parameters of the pure K_xSn_y crystalline phases are, to the best of our knowledge, still unknown. Therefore, first-principles calculations of the Mössbauer parameters were performed for different reported phases. For KSn, the theoretical values of the isomer shift and quadrupole splitting are $\delta = 2.4 \text{ mm s}^{-1}$ and $\Delta = 0.39 \text{ mm s}^{-1}$, respectively. These values, which remain virtually unchanged after the optimisation of the internal atomic coordinates, are in very good agreement with the parameters observed experimentally at the EOD, corroborating the XRD observation about the formation of KSn and, more importantly, excluding the formation of any other K-Sn compound.

In order to evaluate the stability of the KSn phase at the EOD, a spectrum was also recorded after 80 h of open circuit voltage (OCV). During this period, the potential rapidly reaches and then maintains a stable value of 0.33 V. The spectrum recorded

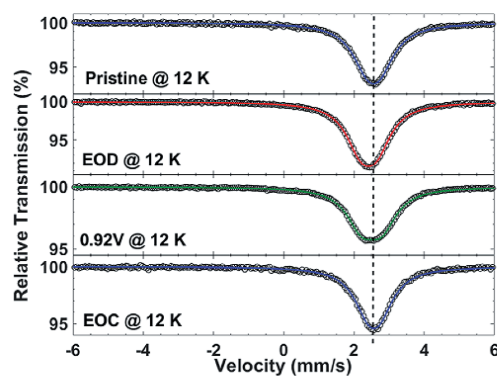


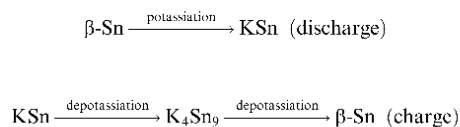
Fig. 2 *Ex situ* ^{119}Sn Mössbauer spectra measured at low temperature, from the top to the bottom respectively: pristine Sn, first EOD, charged to 0.92 V and first EOC.

Table 1 ^{119}Sn Mössbauer parameters of the experimental (Fig. 2) and theoretical (Fig. S6) spectra all fitted to a doublet. The uncertainty is 0.01 mm s^{-1} for the 3 Mössbauer parameters. The values of isomer shift are given relative to CaSnO_3

Sample	Attribution	δ (mm s^{-1})	Δ (mm s^{-1})	f' (mm s^{-1})
$\beta\text{-Sn}$	$\beta\text{-Sn}$	2.57	0.33	1.00
$\beta\text{-Sn EOD}$	KSn	2.41	0.46	1.00
$\beta\text{-Sn EOD OCV 80h}$	KSn	2.41	0.41	0.94
$\beta\text{-Sn charge at 0.92 V}$	K_4Sn_9	2.50	0.58	1.02
$\beta\text{-Sn EOC}$	$\beta\text{-Sn}$	2.57	0.33	1.00
KSn_2 (DFT)	—	2.59	0.46	1.00
K_4Sn_9 (DFT)	—	2.52	0.65	1.05
KSn (DFT)	—	2.40	0.39	1.00

after potential relaxation is identical to that recorded at the EOD, confirming the stability of the KSn formed electrochemically (Table 1). The spectrum recorded at the EOC is identical to that of pristine $\beta\text{-Sn}$ with an isomer shift and a quadrupole splitting of 2.57 and 0.33 mm s^{-1} , respectively, confirming the complete reversibility of the potassiation/depotassiation of $\beta\text{-Sn}$ during the first cycle. The spectrum of the electrode charged to 0.92 V, *i.e.*, at the beginning of the high voltage plateau, shows an unresolved doublet centred at 2.50 mm s^{-1} with a quadrupole splitting of 0.58 mm s^{-1} and obviously different from both pristine and EOD materials. Similar to the identification of KSn, DFT calculations were carried out for K_4Sn_9 and KSn_2 intermediate phases possibly forming at 0.92 V, in line with the number of extracted K from KSn. These two phases present several tin sites in their structures (9 for K_4Sn_9 and 2 for KSn_2), each of them inducing a specific Mössbauer signature composed of 9 doublets for K_4Sn_9 and 2 doublets for KSn_2 . The Mössbauer spectra were simulated from these doublets obtained with the theoretical values of the Mössbauer parameters and by considering $f' = 1 \text{ mm s}^{-1}$ (Fig. S7†). For a comparison with the experimental data, the theoretical spectra were fitted to a doublet leading to the Mössbauer parameters given in Table 1. The best agreement between the experimental and theoretical values of the Mössbauer parameters is obtained for K_4Sn_9 .

The ^{119}Sn Mössbauer results are consistent with the XRD signature at the EOD and allowed the identification of the K–Sn intermediate phase formed during the charge. In this way, the following alloying/dealloying path of $\beta\text{-Sn}$ by K is proposed:



During depotassiation, the theoretical capacity corresponding to the formation of K_4Sn_9 from KSn is $126 \text{ mA h g}_{(\text{Sn})}^{-1}$, and that of the following step, from K_4Sn_9 to $\beta\text{-Sn}$, is $100 \text{ mA h g}_{(\text{Sn})}^{-1}$. These two values correspond well to the length of the two plateaus observed during the first charge (*cf.* Fig. 1 and S4†).

^{119}Sn Mössbauer spectroscopy, assisted by first principles calculations, thus provides a new clear explanation of the

charge mechanism, in good agreement with the voltage shape in the galvanostatic regime. However, such charge–discharge alloying reactions trigger strong volume changes and hence a fast capacity fading as displayed in Fig. 1. One of the strategies to overcome this intrinsic limitation of tin is to use an intermetallic compound, where the synergy with a second active metal improves capacity retention, as previously shown in the case of SnSb *vs.* Na.⁴⁸

Electrochemical potassiation of SnSb

Typical galvanostatic profile of the potassiation/depotassiation of SnSb between 0 and 2 V at a current rate of C/5 is presented in Fig. 3(a). Interestingly, the potential profile of SnSb shows no irreversible phenomena at high voltage as is the case for the tin electrode (*vide supra*). During the first discharge of SnSb, a potential plateau occurs at 0.3 V before a progressive potential decrease to 0 V, with a total discharge capacity of $478 \text{ mA h g}_{(\text{SnSb+C})}^{-1}$ corresponding to the reaction of 5.3 mol of K per mol of SnSb. Similar and shorter galvanostatic profiles are recorded in the following cycles, corresponding to a reversible capacity of $370 \text{ mA h g}_{(\text{SnSb+C})}^{-1}$ or 4.2 mol of K reacting per mol of SnSb. The electrochemical signature of SnSb in potassium half-cells with a continuous potential variation is clearly different from those reported in Li and Na half-cells, which display several potential plateaus corresponding to a number of distinct phenomena.^{48,49} Fig. 3(b) displays the capacity retention of the SnSb electrode at C/5 rate. The capacity remains relatively stable during the first 20 cycles before slowly decreasing to $282 \text{ mA h g}_{(\text{SnSb+C})}^{-1}$ after 40 cycles. The decrease of the coulombic efficiency suggests the gradual degradation of the electrolyte upon cycling, which could explain the progressive capacity fading. Indeed, the high reactivity of potassium metal used in conventional K-ion half-cells is known to induce the formation of the SEI even when no current is applied.⁵⁰ The stability of the SEI was identified many times as a critical factor in KIBs, and besides avoiding the use of half-cells with potassium metal, additional efforts are needed on electrolyte (solvents, salts and additives) and electrode formulation (conducting carbon and binders) in order to improve their performance. Fig. 4(a) reports the capacity retention of SnSb compared to those of pure $\beta\text{-Sn}$ and Sb electrodes. The capacity decay of the SnSb electrode is progressive with 75% of the initial reversible capacity sustained after 40 cycles, unlike both $\beta\text{-Sn}$ and Sb which showed an abrupt capacity fading from the first cycle for $\beta\text{-Sn}$ and from the 20th cycle for Sb. The comparison of the derivatives of the galvanostatic profiles of SnSb with those of $\beta\text{-Sn}$ and Sb presented in Fig. 4(b) gives interesting information about the reaction mechanism *vs.* potassium. The first reduction of SnSb occurs in two steps: a first step at 0.25 V, similar to the main reduction peak of Sb, and a second step at around 0.1 V, like that of $\beta\text{-Sn}$. The length of the two plateaus is different, the high voltage plateau being notably longer than the low voltage one. According to this observation, the potassiation mechanism of SnSb seems to go through the sequential reaction of Sb followed by Sn, while a reversed chronology can be suggested for the following depotassiation.

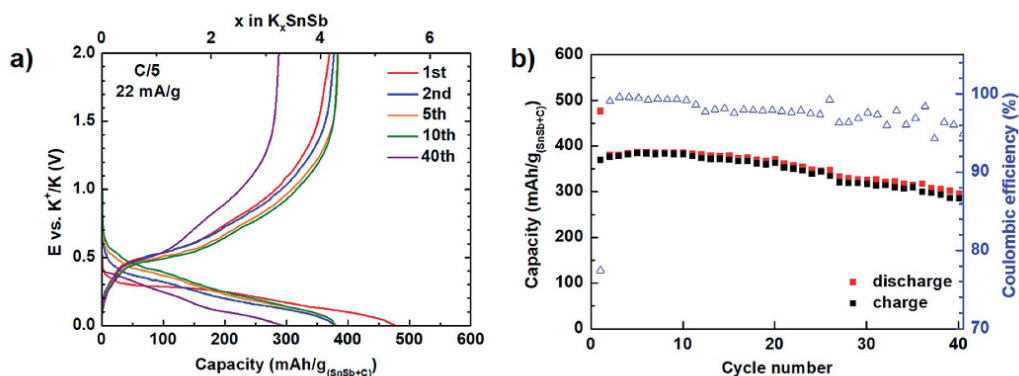


Fig. 3 Electrochemical behaviour of the SnSb electrode in a K half-cell at C/5 rate between 0.0 and 2.0 V. (a) Galvanostatic discharge/charge profile and (b) capacity retention with coulombic efficiency plotted as a function of cycle number.

Operando XRD measurements carried out during the first discharge of the SnSb electrode show the progressive decrease of the diffraction peaks of SnSb that almost vanish at about 65% of discharge (Fig. S8†). This highlights the two-step transformation of the pristine material. However, no diffraction peaks of K-Sn or K-Sb alloys expected at the EOD are observed, which suggests the formation of amorphous and/or nanosized species during the electrochemical reaction.

Therefore, *ex situ* low temperature ^{119}Sn Mössbauer spectra were obtained on SnSb electrodes stopped at different electrochemical steps in order to study the evolution of the tin environment upon cycling (Fig. 5). The Mössbauer spectrum of the pristine SnSb electrode (Table 2) matches the spectrum of the SnSb powder recorded at 300 K (Fig. S1b†), except for the slight increase in isomer shift due to the second order Doppler shift.⁵¹ The spectrum measured at the EOD presents a main spectral contribution well fitted to an unresolved doublet centred at 2.38 mm s^{-1} with a quadrupole splitting of 0.31 mm s^{-1} , showing the formation of KSn. At the EOC, the spectrum is

clearly different from that of $\beta\text{-Sn}$, showing an asymmetric broad peak including at least two spectral components: the first one is similar to SnSb with $\delta = 2.81 \text{ mm s}^{-1}$ and $\Delta = 0.49 \text{ mm s}^{-1}$, while the second one, with $\delta = 2.01 \text{ mm s}^{-1}$ and $\Delta = 0.32 \text{ mm s}^{-1}$, matches well the formation of $\alpha\text{-Sn}$ (Table 2). Interestingly, an amorphous form of $\alpha\text{-Sn}$ was also detected by both X-ray absorption and ^{119}Sn Mössbauer spectroscopy as the main tin-containing intermediate species during the sodiation of SnSb.⁵²

During the discharge, the existence of two voltage regions and the strong decrease of the XRD Bragg peaks suggest successive reactions of K with Sb and Sn, respectively. To gain more insight into this mechanism, a ^{119}Sn Mössbauer spectrum was recorded on a SnSb electrode stopped at 0.2 V during the first discharge (after the main reduction peak on the derivative curve), at a capacity of $265 \text{ mAh g}_{(\text{SnSb/C})}^{-1}$. This spectrum was successfully fitted with the same parameters as the EOC spectrum with SnSb and $\alpha\text{-Sn}$. This is a clear indication that during the first discharge, Sb is firstly potassiated up to 0.2 V

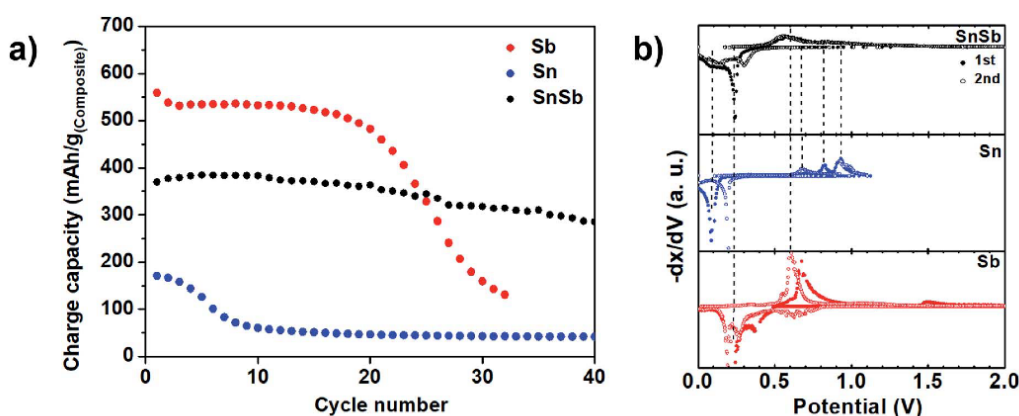


Fig. 4 (a) Cycling performance of SnSb, Sn and Sb electrodes in K half-cells at C/5 rate. (b) Derivatives of the first cycle of the galvanostatic profiles; full and empty circles correspond to the derivative of the first and of the second cycle, respectively.

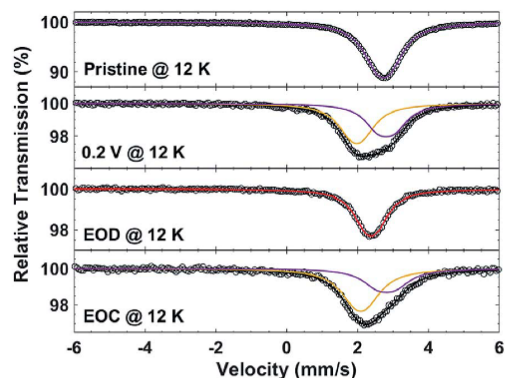


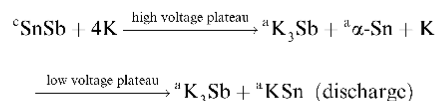
Fig. 5 *Ex situ* ^{119}Sn Mössbauer spectra measured at low temperature, from the top to the bottom: pristine SnSb, electrode stopped at 0.2 V during the first discharge, the first EOD, and first EOC.

Table 2 ^{119}Sn Mössbauer parameters of the spectra obtained at different stages of discharge and charge for SnSb (Fig. 5). The uncertainty is 0.01 mm s^{-1} for the 3 Mössbauer parameters. The values of isomer shift are given relative to CaSnO_3

Sample	Attribution	δ (mm s^{-1})	Δ (mm s^{-1})	Γ (mm s^{-1})	Area (%)
SnSb	SnSb	2.73	0.38	0.99	100
SnSb at 0.2 V	α -Sn	1.97	0.31	0.97	53
	SnSb	2.80	0.46	0.91	47
SnSb EOD	KSn	2.38	0.31	0.88	100
SnSb EOC	α -Sn	2.09	0.33	1.08	62
	SnSb	2.81	0.49	1.04	38

accompanied by the formation of α -Sn which is then potassiated during the second step at lower voltage leading to KSn.

The global mechanism can thus be expressed as follows:



The evolution of the morphologies of β -Sn and SnSb electrodes upon cycling is presented in Fig. 6. The SEM images of pristine β -Sn and SnSb electrodes show a homogeneous distribution of active particles (Fig. 6a and e). At the EOD, the surfaces of the electrodes appear very different. The β -Sn electrode shows irregular large particles embedded in a nonhomogeneous SEI layer while the SnSb electrode exhibits homogeneous particles and SEI coverage (Fig. 6b and f). At the EOC, many cracks caused by the volume decrease following the previous expansion during discharge are observed for β -Sn, while no cracks are seen on the surface of the SnSb electrode where the particles remain uniformly distributed (Fig. 6d and g). The difference is even more obvious after 10 cycles, where the β -Sn electrode presents partially aggregated particles which seem to be isolated from the rest of the electrode. In contrast, the SnSb electrode fully preserves its integrity with a uniform SEI layer after 40 cycles. These very different electrode morphologies after cycling explain the different electrochemical performances of β -Sn and SnSb, and substantiate the results of Mössbauer spectroscopy presented above. The direct conversion of β -Sn into KSn with the expected 180% volume expansion causes cracks and electrode pulverization upon cycling, leading to the loss of electronic percolation and a rapid capacity fading. In the case of SnSb, the nanostructuration occurring during the first cycle as well as the sequential potassiation of Sb and Sn

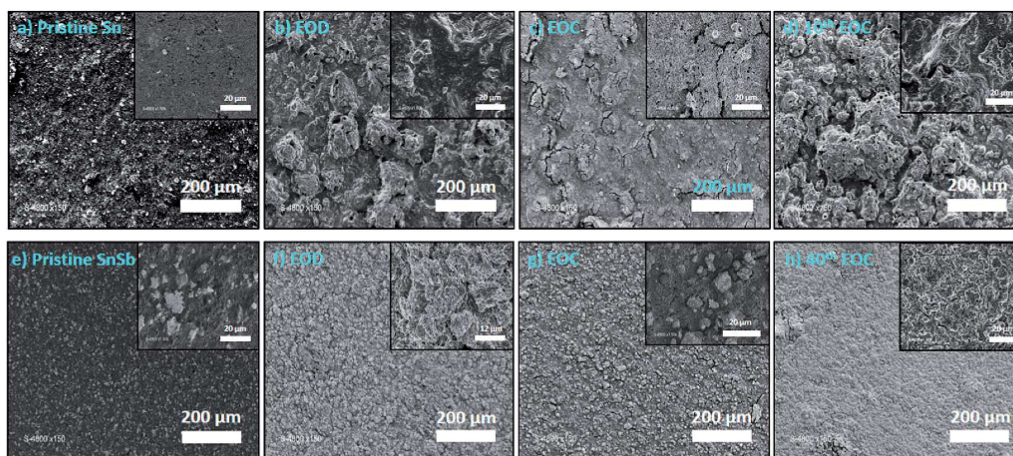


Fig. 6 SEM images of Sn (top) and SnSb (bottom) electrodes: (a and e) pristine electrodes, (b and f) electrodes at the EOD, (c and g) electrodes at the EOC, and (d and h) electrodes at the 10th EOC and 40th EOC, respectively.

allow buffering of the volume change. No cracks are observed at the submicrometric range and the morphology of the pristine SnSb electrode is conserved during cycling, explaining the improved reversibility of alloying/dealloying reactions when intermetallic SnSb is used instead of β -Sn.

Conclusion

The electrochemical mechanisms and performance of β -Sn and SnSb electrodes in KIBs were investigated by means of electrochemical measurements, XRD, ^{119}Sn Mössbauer spectroscopy and SEM. The β -Sn electrode exhibits poor capacity retention compared to SnSb, which sustains 75% of its initial reversible capacity after 40 cycles. ^{119}Sn Mössbauer spectroscopy confirmed the exclusive formation of KSn at the end of the potassiation of both Sn and SnSb electrodes. In the case of the β -Sn pristine electrode, K_4Sn_9 is formed as an intermediate phase during the charge process, as shown by Mössbauer spectroscopy and first principles calculations. After only a few cycles, the amount of tin available for potassiation in the electrode is strongly decreased, with most of the β -Sn particles becoming inactive due to the irregular pulverization/agglomeration mechanism that disaggregates the electrode, as shown by SEM. On the other hand, a better reversible mechanism is observed for the potassiation/de-potassiation of SnSb. During cycling, the morphological integrity of the electrode is preserved, leading to significantly improved capacity retention.

These results provide new insights for the design of negative alloying electrode materials for KIBs. Indeed, the progressive potassiation of SnSb involving the formation of amorphous phases allows maintaining the electrode integrity upon cycling in spite of the important volume expansion. Additional efforts should be made in the future on electrolytes to find suitable salt/solvent couples as well as effective additives to stabilize the performance of negative electrodes.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

D. Cot (IEM, Montpellier) and B. Fraise (ICGM) are gratefully acknowledged for the SEM and XRD measurements, respectively. The authors thank the French National Research Agency (STORE-EX Labex Project ANR-10-LABX-76-01) for financial support.

References

- 1 K. Kubota, M. Dahbi, T. Hosaka, S. Kumakura and S. Komaba, *Chem. Rec.*, 2018, **18**, 459–479.
- 2 H. Kim, J. C. Kim, M. Bianchini, D.-H. Seo, J. Rodriguez-Garcia and G. Ceder, *Adv. Energy Mater.*, 2018, **8**, 1702384.
- 3 A. Eftekhari, Z. Jian and X. Ji, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, 4404–4419.

- 4 M. Okoshi, Y. Yamada, S. Komaba, A. Yamada and H. Nakai, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, **164**, A54–A60.
- 5 C. Vaalma, G. A. Giffin, D. Buchholz and S. Passerini, *J. Electrochem. Soc.*, 2016, **163**, A1295–A1299.
- 6 Y. Hironaka, K. Kubota and S. Komaba, *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 3693–3696.
- 7 K. Chihara, A. Katogi, K. Kubota and S. Komaba, *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 5208–5211.
- 8 J.-Y. Hwang, J. Kim, T.-Y. Yu, S.-T. Myung and Y.-K. Sun, *Energy Environ. Sci.*, 2018, **11**, 2821–2827.
- 9 P. Padigi, J. Thiebes, M. Swan, G. Goncher, D. Evans and R. Solanki, *Electrochim. Acta*, 2015, **166**, 32–39.
- 10 G. He and L. F. Nazar, *ACS Energy Lett.*, 2017, **2**, 1122–1127.
- 11 X. Wu, Z. Jian, Z. Li and X. Ji, *Electrochem. Commun.*, 2017, **77**, 54–57.
- 12 Z. Jian, W. Luo and X. Ji, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 11566–11569.
- 13 S. Komaba, T. Hasegawa, M. Dahbi and K. Kubota, *Electrochem. Commun.*, 2015, **60**, 172–175.
- 14 W. Wang, J. Zhou, Z. Wang, L. Zhao, P. Li, Y. Yang, C. Yang, H. Huang and S. Guo, *Adv. Energy Mater.*, 2018, **8**, 1701648.
- 15 X. He, J. Liao, Z. Tang, L. Xiao, X. Ding, Q. Hu, Z. Wen and C. Chen, *J. Power Sources*, 2018, **396**, 533–541.
- 16 H. Yamamoto, S. Muratsubaki, K. Kubota, M. Fukunishi, H. Watanabe, J. Kim and S. Komaba, *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**, 16844–16848.
- 17 L. Wang, J. Yang, J. Li, T. Chen, S. Chen, Z. Wu, J. Qiu, B. Wang, P. Gao, X. Niu and H. Li, *J. Power Sources*, 2019, **409**, 24–30.
- 18 I. Sultana, M. M. Rahman, Y. Chen and A. M. Glushenkov, *Adv. Funct. Mater.*, 2018, **28**, 1703857.
- 19 V. Gabaudan, R. Berthelot, L. Stievano and L. Monconduit, *J. Phys. Chem. C*, 2018, **122**, 18266–18273.
- 20 J. Huang, X. Lin, H. Tan and B. Zhang, *Adv. Energy Mater.*, 2018, **8**, 1703496.
- 21 V. Gabaudan, R. Berthelot, L. Stievano and L. Monconduit, *ACS Omega*, 2018, **3**, 12195–12200.
- 22 M. Winter and J. O. Besenhard, *Electrochim. Acta*, 1999, **45**, 31–50.
- 23 L. D. Ellis, T. D. Hatchard and M. N. Obrovac, *J. Electrochem. Soc.*, 2012, **159**, A1801–A1805.
- 24 J. Sangster and C. W. Bale, *J. Phase Equilib.*, 1998, **19**, 67–69.
- 25 L. Möllnitz, N. P. Blake and H. Metiu, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 1302–1312.
- 26 S. Miyazaki, K. Kawashima, T. Ipponjima, M. Fukuma, D. Hyakumura, J. Akimitsu and M. Yoshikawa, *J. Korean Phys. Soc.*, 2013, **63**, 475–476.
- 27 Y. Grin, M. Baitinger, R. Kniep and H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr. N. Cryst. Struct.*, 1999, **214**, 453–454.
- 28 C. Hoch, M. Wendorff and C. Röhr, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 2002, **58**, i45–i46.
- 29 T. F. Fässler and C. Kronseder, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1998, **624**, 561–568.
- 30 K. Huang, Z. Xing, L. Wang, X. Wu, W. Zhao, X. Qi, H. Wang and Z. Ju, *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**, 434–442.
- 31 B. Ji, F. Zhang, X. Song and Y. Tang, *Adv. Mater.*, 2017, **29**, 1700519.

- 32 W. Zhang, W. K. Pang, V. Sencadas and Z. Guo, *Joule*, 2018, **2**, 1534–1547.
- 33 T. Ramireddy, R. Kali, M. K. Jangid, V. Srihari, H. K. Poswal and A. Mukhopadhyay, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, **164**, A2360–A2367.
- 34 Q. Wang, X. Zhao, C. Ni, H. Tian, J. Li, Z. Zhang, S. X. Mao, J. Wang and Y. Xu, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 12652–12657.
- 35 H. Wang, Z. Xing, Z. Hu, Y. Zhang, Y. Hu, Y. Sun, Z. Ju and Q. Zhuang, *Appl. Mater. Today*, 2019, **15**, 58–66.
- 36 M. Zhao, Q. Zhao, J. Qiu, H. Xue and H. Pang, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 95449–95468.
- 37 I. Sultana, T. Ramireddy, M. M. Rahman, Y. Chen and A. M. Glushenkov, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 9279–9282.
- 38 M. Shimizu, R. Yatsuzuka, T. Koya, T. Yamakami and S. Arai, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2018, **1**, 6865–6870.
- 39 Z. Huang, Z. Chen, S. Ding, C. Chen and M. Zhang, *Solid State Ionics*, 2018, **324**, 267–275.
- 40 M. Fehse, M. T. Sougrati, A. Darwiche, V. Gabaudan, C. La Fontaine, L. Monconduit and L. Stievano, *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**, 8724–8734.
- 41 L. Baggetto, H. Y. Hah, J.-C. Jumas, C. E. Johnson, J. A. Johnson, J. K. Keum, C. A. Bridges and G. M. Veith, *J. Power Sources*, 2014, **267**, 329–336.
- 42 P.-E. Lippens, M. El Khalifi and M. Womes, *Phys. Status Solidi B*, 2017, **254**, 1600194.
- 43 W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, 1965, **140**, A1133–A1138.
- 44 P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran and L. D. Marks, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Vienna University of Technology, Vienna, 2001, vol. 18.2.
- 45 J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865–3868.
- 46 M. Morcrette, Y. Chabre, G. B. M. Vaughan, G. G. Amatucci, J.-B. Leriche, S. Patoux, C. Masquelier and J.-M. Tarascon, *Electrochim. Acta*, 2002, **47**, 3137–3149.
- 47 S. D. Beattie, T. D. Hatchard, A. Bonakdarpour, K. C. Hewitt and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 2003, **150**, A701–A705.
- 48 A. Darwiche, M. T. Sougrati, B. Fraisse, L. Stievano and L. Monconduit, *Electrochem. Commun.*, 2013, **32**, 18–21.
- 49 P. Antitomaso, B. Fraisse, L. Stievano, S. Biscaglia, D. Aymé-Perrot, P. Girard, M. T. Sougrati and L. Monconduit, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 6546–6555.
- 50 L. Madec, V. Gabaudan, G. Gachot, L. Stievano, L. Monconduit and H. Martinez, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, **10**, 34116–34122.
- 51 L. Stievano and F. E. Wagner, in *Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts*, ed. M. Che and J. C. Védrine, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 1st edn, 2012, pp. 407–452.
- 52 A. Darwiche, M. Fehse, A. Mahmoud, C. La Fontaine, B. Fraisse, R. Hermann, M.-L. Doublet, L. Monconduit, M. T. Sougrati, M. Ben Yahia and L. Stievano, *Batteries*, 2018, **4**, 25.

Supplementary information

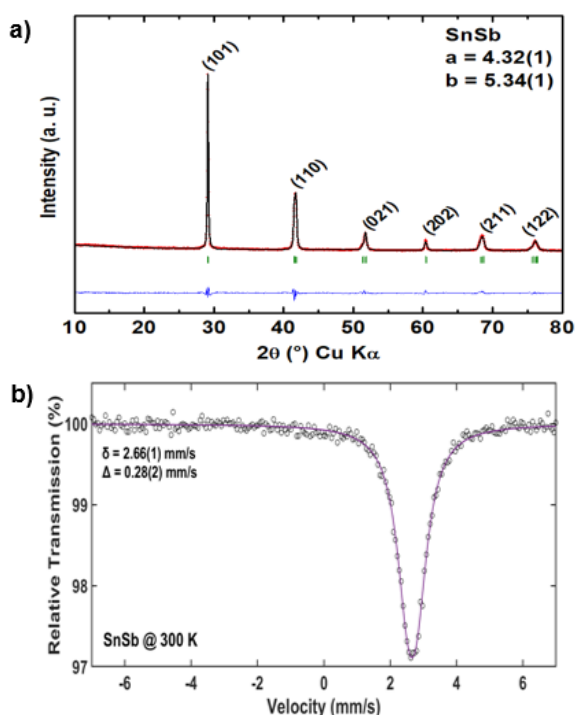


Figure S1: Characterisation of SnSb powder synthesized by ball-milling a) XRD pattern b) ^{119}Sn Mössbauer spectroscopy.

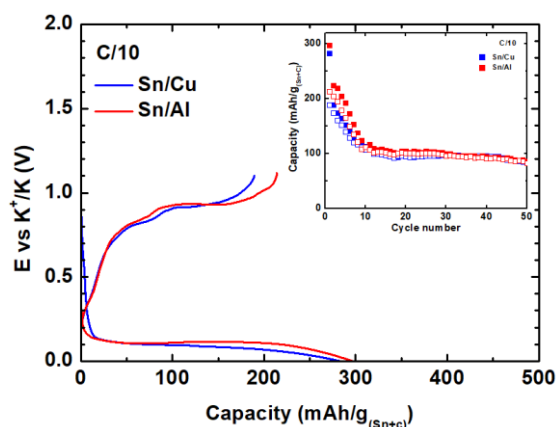


Figure S2: Voltage vs. capacity curves of the first discharge/charge in galvanostatic regime of $\beta\text{-Sn}$ electrodes supported on Cu and Al current collectors. Inset, the corresponding capacity retention.

Evaluation of the capacity from carbon additives

In order to evaluate the electrochemical contribution of carbon additives to the capacity, galvanostatic measurements were performed on C65/VGCF/CMC electrode (wt. % 35/35/30) cycled at 20 mA/g. The carbon electrode showed a discharge/charge capacity of 310/199 mAh/g during the first cycle with an initial coulombic efficiency of 64 %. A reversible capacity of 180 mAh/g is maintained after 30 cycles corresponding to a capacity retention of 90 %. Considering that Sn and SnSb electrodes contain 18 wt. % of C65/VGCF, the contribution of carbon from the formulation to the reversible capacity of Sn and SnSb electrodes can be evaluated to 32 mAh/g.

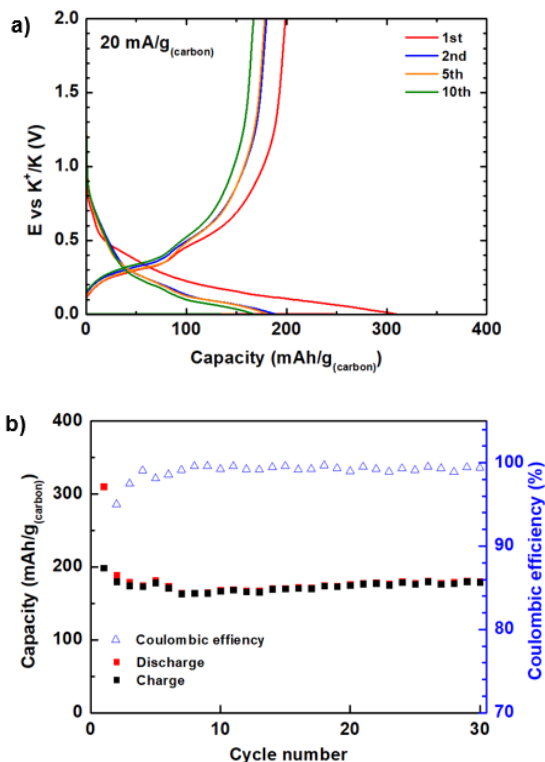


Figure S3: a) Galvanostatic discharge/charge capacity of C65/VGCF electrode at a current density of 20 mA/g and b) the corresponding capacity retention with coulombic efficiency.

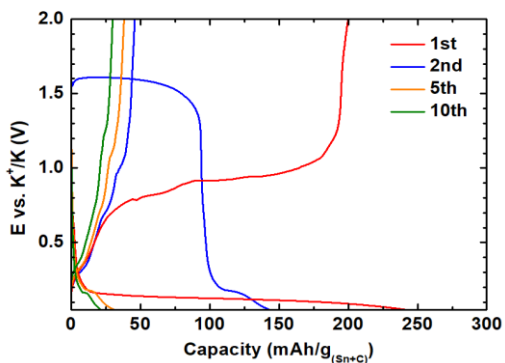


Figure S4: a) Galvanostatic discharge/charge profile of β -Sn electrode in K half-cell at C/10 rate between 0 and 2 V.

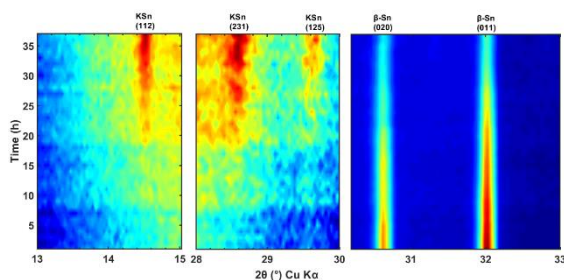


Figure S5: Contour plot of the operando XRD patterns of β -Sn electrode cycled at C/20.

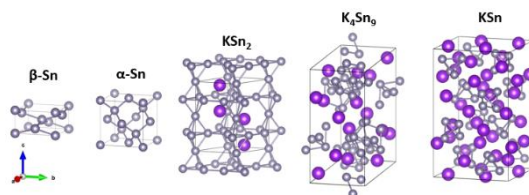


Figure S6: Crystal structures of β -Sn, α -Sn, KSn_2 , K_4Sn_9 and KSn .

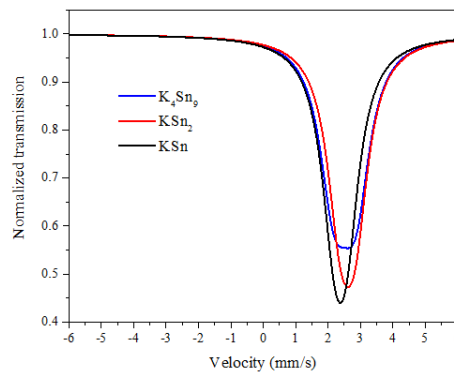


Figure S7: Theoretical ^{119}Sn Mössbauer spectra of K_4Sn_9 , KSn_2 and KSn obtained from theoretical values of isomer shift and quadrupole splitting and $\Gamma = 1$ mm/s.

Phase	Space group	Lattice parameters (Å)	Z	Cell volume (Å ³)	Code ICSD
KSn	$I4_1/acd$	$a = 11.42$; $c = 18.57$	32	2427.45	409435
KSn_2	$P6_3/mmc$	$a = 6.427$; $c = 10.43$	4	373.11	190812
K_4Sn_9	$P2_1/c$	$a = 14.238$; $b = 8.3554$; $c = 16.487$	4	1953.1	240048
β -Sn	$I4_1/amd$	$a = 5.8310$; $c = 3.1820$	4	108.19	040037
α -Sn	$Fd-3m$	$a = 6.4892$	8	273.28	040037

Table S1: Structural parameters of α -Sn, β -Sn, K_4Sn_9 , KSn_2 and KSn as reported in the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).

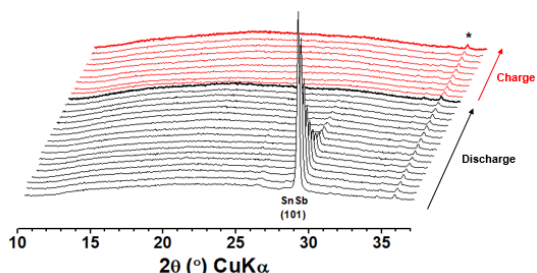


Figure S8: Operando XRD patterns of SnSb electrode cycled at C/10. The peak indicated by a star (*) is due to beryllium window.

Commentaires :

Cet article présentait un objectif double, étudier en détail le mécanisme de potassiation/dépotassiation de l'étain et comprendre l'origine des meilleures performances de SnSb.

Pour la première partie, nous avons utilisé la DRX *operando* pour suivre la potassiation de l'étain. Toutefois, à la différence des articles précédents, nous n'avons pas réussi à obtenir un cycle complet décharge/charge à cause de la forte polarisation de l'étain, polarisation d'autant plus accentuée par l'utilisation d'une électrode autosupportée et de la cellule *in situ*. Les résultats ont néanmoins permis de confirmer le processus de biphasage entre β -Sn et KSn au cours de la première décharge. Mais les questions demeurent sur le chemin réactionnel observé lors de la charge. C'est pourquoi nous avons décidé d'utiliser la spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn afin d'obtenir de nouvelles informations structurales sur l'étain et les phases K-Sn. La spectroscopie Mössbauer est une technique qui possède une grande base de données et il est commun de comparer les valeurs obtenues avec celles de la littérature. Or, dans le cas des alliages de type K-Sn, aucune donnée n'est reportée à ce jour. La solution envisagée a donc été de déterminer les paramètres Mössbauer (déplacement isomérique, éclatement quadripolaire et largeur de raie) par des calculs théoriques à partir des structures des phases K-Sn connues. En parallèle, nous avons essayé de synthétiser ces phases comme composés de référence afin d'en obtenir les paramètres Mössbauer expérimentaux. Les signatures DRX de la phase KSn en fonction des différentes méthodes de synthèse sont données en annexe 8. Quels que soient les méthodes de synthèse utilisées (haute température ou mécano-synthèse), les phases obtenues n'étaient pas pures. La combinaison de DRX et spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn permettait d'identifier ou non dans certains cas la présence de mélanges de plusieurs phases. Par exemple, pour la synthèse de la phase KSn, le diffractogramme des rayons X peut être indexé pour la grande majorité avec les pics de KSn, mais il montre aussi une présence résiduelle de Sn (Figure 1).

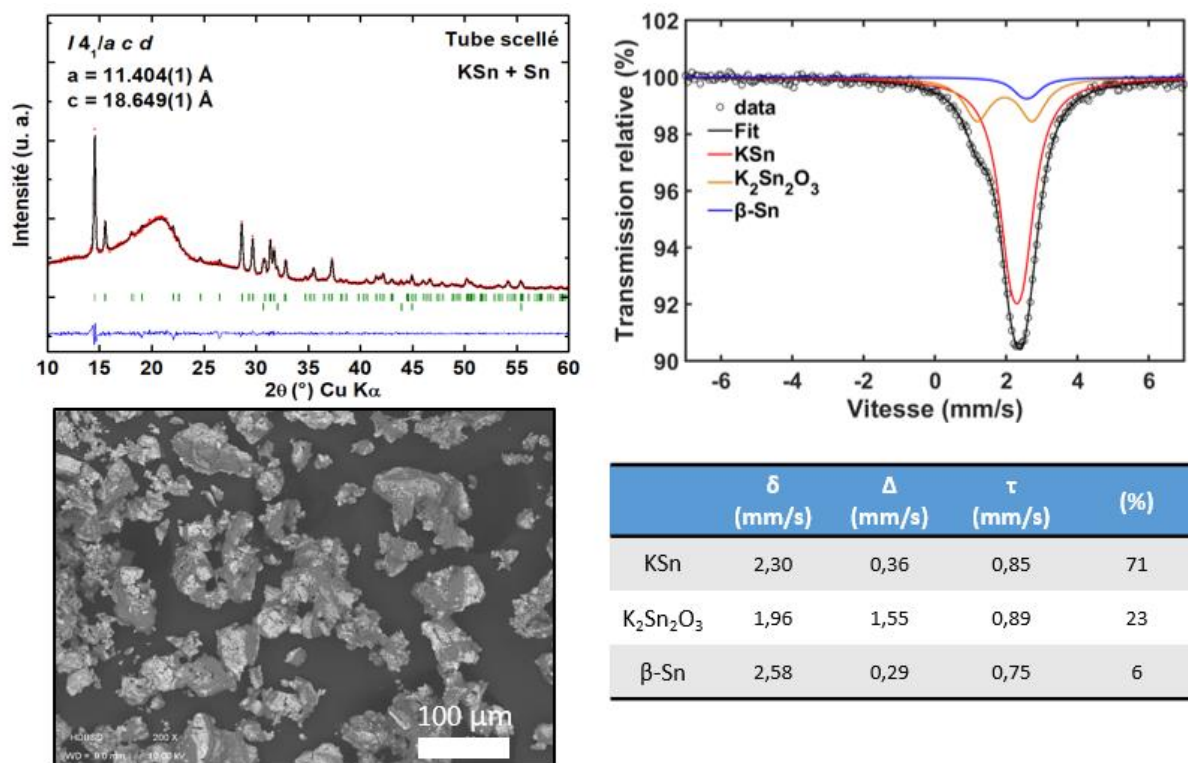


Figure 1 : Caractérisation de la phase KSn synthétisée en tube scellé.

Or le spectre Mössbauer du même échantillon ne peut être correctement modélisé avec la seule présence de KSn (paramètres obtenus par le calcul) et β -Sn. Une troisième composante est attribuée à la formation d’un oxyde ternaire proche de la phase $K_2Sn_2O_3$ [26]. Cette phase présente en faible quantité d’après le spectre Mössbauer pourrait provenir d’une légère oxydation en surface de l’étain et/ou du potassium bien que tous les matériaux soient stockés en boîte à gant. Comme les signatures DRX des autres phases K-Sn étant encore plus complexes (présence de pics non indexés) nous avons décidé de mettre de côté la synthèse de ces composés de référence pour la suite de l’étude. La convergence des données expérimentales et théoriques pour le Mössbauer, couplée à la stœchiométrie donnée par l’électrochimie a permis de confirmer : la formation de la phase KSn, d’identifier la formation de K_4Sn_9 comme intermédiaire lors de la charge, et enfin le processus réversible avec la reformation de β -Sn en fin de charge. La formation de la phase K_4Sn_{23} proposée dans plusieurs publications n’a pas été observée lors de nos travaux [3,7,27]. Afin d’étudier l’influence de la taille des particules sur les propriétés électrochimiques nous avons décidé d’utiliser de l’étain nanométrique (Sigma Aldrich, < 150 nm, pureté >99 %). La figure 2 présente la caractérisation de la poudre commerciale et les performances électrochimiques de l’étain nano.

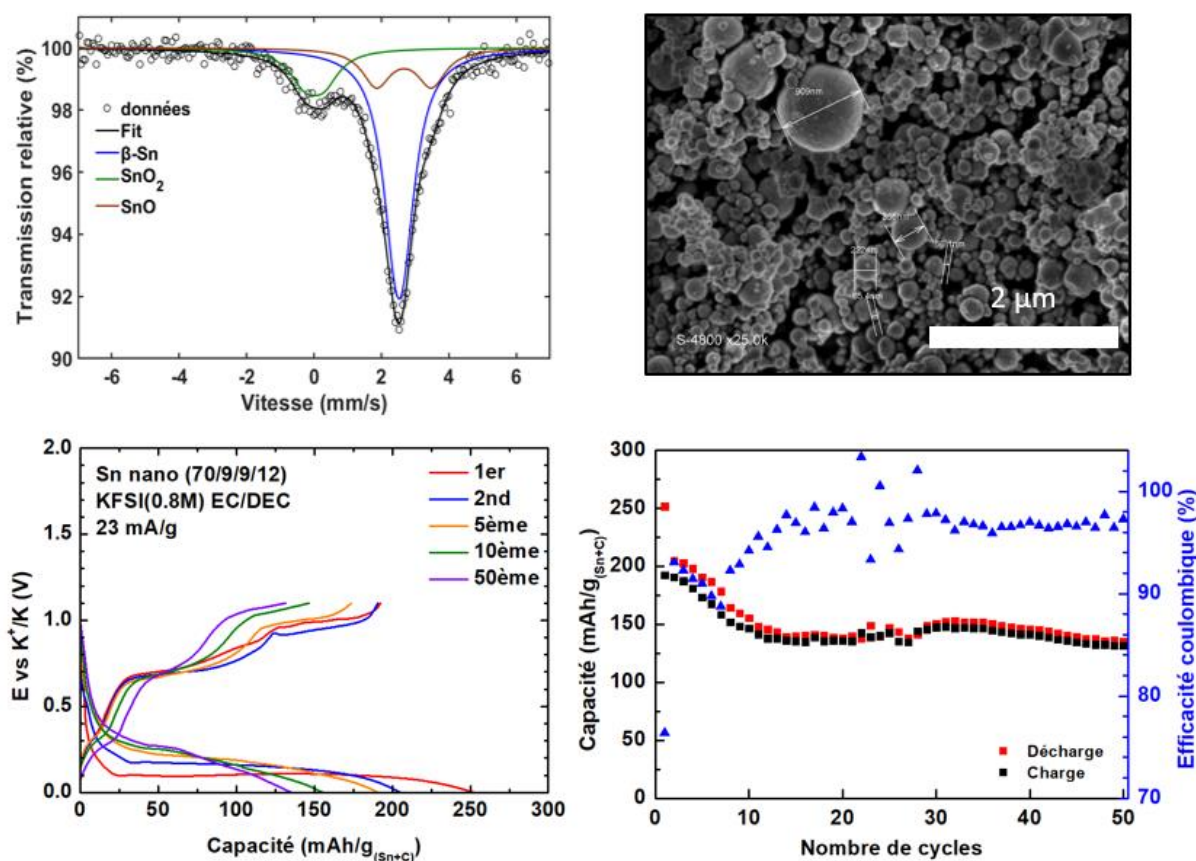


Figure 2 : Caractérisation de l'étain nanométrique commercial et performances électrochimiques associées.

Cet étain se présente sous la forme de nano billes oxydées en surface au vue du spectre Mössbauer. Le comportement électrochimique est similaire à celui de l'étain utilisé dans la publication (Alfa Aesar, 150 μm , pureté 99,5%) en utilisant la même formulation d'électrode avec 70 % en masse d'étain.

Nous avons vu ensuite que le processus de potassiation de SnSb différait de celui de Sn et que la synergie entre les 2 métaux conduisait à de meilleures performances que lorsque les éléments sont formulés seuls. Dans les travaux de Wang et Huang, la nanostructuration de SnSb a conduit à des performances élevées sur une centaine de cycle. Le composite SnSb/Graphène-Carbone préparé par électrofilage se présente sous la forme de nanotubes de carbones à l'intérieur desquels des nanoparticules de SnSb sont réparties de façon aléatoire [28]. La présence d'oxyde de graphène est difficilement caractérisable mais son ajout en quantité optimisée lors de la synthèse conduit à des capacités plus élevées que pour le matériau SnSb/C sans graphène. Dans une autre approche, Wang *et al.* ont synthétisé des nanoparticules de SnSb dispersées dans une matrice poreuse de carbone dopé à l'azote [29]. L'utilisation de l'électrolyte KPF₆ dans DME permet d'obtenir des performances beaucoup plus stables qu'avec KPF₆ dans EC/DEC. Les

caractérisations par mesures d'impédance et XPS montrent que la SEI formée avec l'électrolyte KPF₆ dans DME est beaucoup plus fine et moins résistive que celle formée avec l'électrolyte KPF₆ dans EC/DEC. Dans les deux cas, les SEI contiennent des espèces organiques et inorganiques provenant de la décomposition du solvant et du sel dans des proportions différentes.

Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons étudié le mécanisme réactionnel de différents éléments formant des alliages avec le potassium en utilisant plusieurs techniques de caractérisation. Certaines réactions d'alliage ne sont toujours pas complètement expliquées et nécessiteront des caractérisations avancées pour pouvoir être entièrement comprises. Les réactions d'alliage diffèrent d'un élément à un autre mais aussi d'un alcalin à un autre. Le Tableau 1 récapitule les mécanismes d'alliage de l'antimoine, du bismuth, de l'étain et du plomb avec le lithium, le sodium et le potassium. Dans le cas de l'antimoine et du bismuth, la réaction électrochimique avec les 3 alcalins conduit à la formation de l'alliage A₃Sb et A₃Bi par des chemins réactionnels différents. Pour ces deux éléments, l'expansion volumique associée à la formation de l'alliage augmente avec la taille de l'alcalin jusqu'à plus de 400 % pour les alliages au potassium. Il est intéressant de noter que selon l'alcalin, les polymorphes de A₃Sb formés sont soit la phase cubique (cfc) soit la phase hexagonale. Parfois les deux polymorphes sont observés simultanément avec généralement un des deux polymorphes très majoritaire. Des calculs de stabilité de ces phases en fonction de l'alcalin et de la stœchiométrie en K seraient intéressants à réaliser pour suivre la formation de ces phases par voie électrochimique.

Dans le cas du plomb et de l'étain, la formation de KPb et KSn ne permet pas d'obtenir des capacités gravimétriques élevées comme c'est le cas pour le sodium (Na₁₅Pb₄ et Na₁₅Sn₄) et le lithium (Li₇Pb₂ et Li₂₂Sn₅). Après une étude approfondie de la littérature, il semblerait que le phénomène irréversible observé à 1,5 V sur les électrodes de Pb et Sn soit principalement attribué à la décomposition de EC pour former des carbonates d'alcalins [30].

Rappelons que la synthèse de matériaux architecturés et la formulation de l'électrode comme de l'électrolyte jouent un rôle essentiel dans les performances des matériaux d'alliages et des intermétalliques comme SnSb. Le Tableau 2 récapitule les performances des différents matériaux d'alliage dans les batteries K-ion. Une interprétation plus détaillée du Tableau 2 sera donnée à la fin du chapitre 4 et en conclusion de la thèse.

Chapitre III – Mécanisme d'alliage avec le potassium

Dans le dernier chapitre nous allons aborder ces aspects au travers de deux études réalisées sur des électrodes d'antimoine. Dans un premier temps nous regarderons l'influence de l'électrolyte (sels, solvants, additifs) sur le comportement électrochimique de l'antimoine. Nous verrons que la forte réactivité du K métal conduit à la décomposition de l'électrolyte même en circuit ouvert. Dans un second temps, nous verrons que les additifs carbonés ajoutés lors de la formulation des électrodes impactent directement la durée de vie des électrodes d'antimoine.

Tableau 1: Récapitulatif des mécanismes d'alliage de Sb, Bi, Sn et Pb avec Li, Na et K

	Mécanisme 1 ^{ère} décharge	Expansion volumique (%)	Capacité théorique (mAh/g)	Référence
Sb vs. Li	${}^c\text{Sb} \rightarrow {}^c\text{Li}_2\text{Sb} \rightarrow {}^c\text{Li}_3\text{Sb}$	147	660	[31]
Sb vs Na	${}^c\text{Sb} \rightarrow {}^a\text{Na}_{3-x}\text{Sb} + {}^c\text{Na}_3\text{Sb} \rightarrow {}^c\text{Na}_3\text{Sb}$	290	660	[32]
Sb vs K	${}^c\text{Sb} \rightarrow {}^a\text{K}_x\text{Sb} \rightarrow {}^c\text{K}_3\text{Sb}$	407	660	[33]
Bi vs. Li	${}^c\text{Bi} \rightarrow {}^c\text{LiBi} \rightarrow {}^c\text{Li}_3\text{Bi}$	127	384	[34]
Bi vs. Na	${}^c\text{Bi} \rightarrow {}^c\text{NaBi} \rightarrow {}^c\text{Na}_3\text{Bi}$	250	384	[35]
Bi vs. K	${}^c\text{Bi} \rightarrow {}^c\text{K}_3\text{Bi}$	411	384	[33]
Pb vs. Li	${}^c\text{Pb} \rightarrow {}^c\text{LiPb} \rightarrow {}^c\text{Li}_8\text{Pb}_3 \rightarrow {}^c\text{Li}_3\text{Pb} \rightarrow {}^c\text{Li}_7\text{Pb}_2$	177	453	[36]
Pb vs. Na	${}^c\text{Pb} \rightarrow {}^c\text{NaPb}_3 \rightarrow {}^c\text{NaPb} \rightarrow {}^c\text{Na}_9\text{Pb}_4 \rightarrow {}^c\text{Na}_{15}\text{Pb}_4$	365	485	[25]
Pb vs. K	${}^c\text{Pb} \rightarrow {}^c\text{K}_{10}\text{Pb}_{48} \rightarrow {}^c\text{K}_4\text{Pb}_9 \rightarrow {}^c\text{KPb}$	260	129	[37]
Sn vs. Li	${}^c\text{Sn} \rightarrow {}^c\text{Li}_2\text{Sn}_5 \rightarrow {}^c\text{LiSn} \rightarrow {}^c\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$	300	994	[38]
Sn vs. Na	${}^c\text{Sn} \rightarrow {}^c\text{NaSn}_2 \rightarrow {}^a\text{Na}_{1,2}\text{Sn} \rightarrow {}^a\text{Na}_{5-x}\text{Sn}_2 \rightarrow \text{Na}_{15}\text{Sn}_4$	410	847	[39]
Sn vs. K	${}^c\text{Sn} \rightarrow {}^c\text{KSn}$	180	226	[40]

Tableau 2: Récapitulatif sur l'utilisation de matériaux d'alliages dans les batteries K-ion

Matériau (%m)	Carbone	Liant	Formulation MA/C/L (%m)	Synthèse	Electrolyte	Potentiel (V)	Calcul de la capacité	Capacité 1 ^{ère} décharge/charge (mAh/g (mA/g))	CE (%)	Capacité / Nombre de cycles (mA/g)	Date	Référence
Sb/C(70/30)	Super P	CMC	90/4/6	Mécanosynthèse	KPF ₆ (1M) + EC:PC	0,05 – 2,0	MA	880 / 600 (35)	68	-	nov-15	[2]
Sb/rGO (22/78)	Self supported	Self supported	-	-	KPF ₆ (1M) + EC:PC	0,0 – 2,0	-	538 / 331	61	250 / 100 (-)	juin-18	[20]
Sb/RGO(58/42)	AB	CMC	70/15/15	Sel fondu	KPF ₆ (0,8M) + EC:PC	0,05 – 2,5	-	-	-	300 / 40 (200)	juin-18	[19]
Sb/GC(47/53)	CB	CMC	80/10/10	Freeze drying	KFSI (3M) + DME	0,01 – 3,0	MA + C	628 / 476 (100)	76	200 / 800 (1000)	sept-18	[41]
Sb/NPs/C	AB	CMC	70/20/10	-	KPF ₆ (0,8M) + EC:DEC	0,01 – 2,0	MA + C	701 / 488 (200)	70	450 / 15 (200)	mars-18	[14]
Sb/PC	CB	PVdF	80/10/10	Absorption liquide-solide	KPF ₆ (1M) + EC:DEC	0,001 – 3,0	MA + C	1292 / 597 (100)	46	117 / 50 (100)	mars-18	[42]
Sb/CNS (45/55)	Super P	CMC	60/20/20	Solvothermale	KPF ₆ (1M) + EC:DMC	0,01 – 2,5	MA + C	846 / 406 (50)	48	247 / 600 (200)	nov-18	[43]
Sb/NP	Super P	CMC	60/20/20	Distillation	KPF ₆ (1M) + EC:DEC	0,01 – 1,2	-	728 / 517 (100)	71	318 / 50 (100)	nov-18	[13]
Sb/C-3DP(89/11)	Super P	CMC	80/10/10	Haute température	KFSI (5M) + DME	0,05 – 2,5	-	678 / 516 (50)	76	450 / 150 (50)	mars-19	[12]
Sb/CSN	CB	Na alginate	80/10/10	Electrospray	KTFSI (4M) + EC/DEC	0,01 – 2,0	MA - C	1050 / 600 (50)	57	504 / 220 (200)	janv-19	[16]
Sb@HTC (60/40)	KB	CMC	70/20/10	-	KFSI (1M) + EC:DMC	0,01 – 3,0	-	~ 780/550 (500)	70	300 / 120 (2000)	févr-19	[17]
Sb/C (9/1-7/3-1/1)	Super P	CMC	80/10/10	Mécanosynthèse	KPF ₆ (0,75M) + EC:DEC	0,01 – 2,0	MA + C	705 / 493 (50)	70	402 / 50 (50)	déc-18	[44]
Sb	C65/VGCF	CMC	70/18/12	Commercial	KFSI (0,8M) + EC:DEC	0,0 – 2,0	MA + C	747 / 620 (44)	83	500 / 20 (44)	juil-18	[33]
Bi	Super P	PVdF	80/10/10	Commercial	KPF ₆ (1M) + DME	0,1 – 1,5	-	426 / 371 (800)	87	370 / 300 (800)	févr-18	[21]
Bi	CNT + CB	CMC	70/20/10	Commercial	KPF ₆ (1M) + DGME	0,1 - 1,5	MA	486 / 404 (400)	83	400 / 100 (400)	févr-18	[22]
Bi/rGO	CB	CMC	80/10/10	Synthèse en solution	KFSI (1M) + EC/DEC	0,01 - 2,0	-	700 / 441 (50)	63	310 / 50 (50)	déc-18	[18]
Bi/C (86/14)	Super P	CMC	80/10/10	carbothermal réduction	KTFSI (5M) + DEGDME	0,1 – 1,5	MA + C	493 / 227 (10)	46	151 / 35 (100)	juin-18	[23]
Bi/3DGF (50/50)	AB	PVdF	70/10/20	Carbonisation	KPF ₆ (1M) + DME	0,2 – 1,8	-	451 / 230 (200)	51	164 / 400 (1000)	janv-19	[45]

Chapitre III – Mécanisme d'alliage avec le potassium

Bi	C65/VGCF	CMC	70/18/12	Commercial	KFSI (0,8M) + EC:DEC	0,0 – 2,0	MA + C	420 / 350 (26)	83	200 / 50 (26)	juil-18	[33]
Sn/C (70/30)	Super P	CMC	80/10/10	Mécanosynthèse	KPF ₆ (0,75M) + EC:DEC	0,01 - 2	MA	288 / 140 (25)	48	110 / 30	juin-16	[3]
Sn(nano)	CB	Na alginate	60/30/10	Commercial	KPF ₆ (0,8M) + EC/DEC	0,01 – 2,0	-	590 / 197 (20)	33	-	mai-17	[4]
Sn	No	No	100	PVD	KPF ₆ (1M) + EC/DEC	0,01 – 2,0 ou 1,2	MA	270/245 (25)	85	85 / 20 (25)	août-17	[5]
2D stanene	CB	PVdF	70/20/10	Li ₅ Sn ₂ dans l'eau	KPF ₆ (0,8M) + EC/DEC	0,01 – 2,0	-	850 / 200 (75)	24	110 / 50 (75)	mars-19	[46]
Sn/rGO (45/55)	CB	CMC	80/10/10	Freeze drying carbonisation	KPF ₆ (0,8M) + EC/DEC	0,01 – 3,0	-	500 / 250 (100)	50	200 / 50 (100)	déc-18	[27]
Sn	C65/VGCF	CMC	70/18/12	Commercial	KFSI (0,8M) + EC/DEC	0,0 – 1,1	MA + C	283 / 190 (23)	67	86 / 50 (23)	mai-19	[40]
Sn₄P₃/C (87,5/12,5)	CB super P	CMC	80/10/10	Mécanosynthèse	KPF ₆ (0,8M) + EC:DEC	0,01 – 2,0	-	588 (50)	65	307 / 50	févr-17	[7]
Sn₄P₃/CF	-	CMC	90/10	Mécanosynthèse + Electrofillage	KFSI (1M) + EC:DEC	0,01 – 2,0	MA	-	64	160 / 1000 (500)	août-18	[47]
SnSb/C (18/82)	Super P	CMC	80/10/10	Electrofillage	KPF ₆ (0,8M) + EC:DEC	0,01 – 2,5	MA	600 / 315 (100)	52	275 / 100 (100)	juil-18	[28]
SnSb/C (60/40)	CB	PVdF	80/10/10	Freeze drying + carbonisation	KPF ₆ (0,5M) + DME	0,1 – 2,0	MA	363 / 355	90	186 / 200 (500)	mai-19	[29]
SnSb	C65/VGCF	CMC	70/18/12	Mécanosynthèse	KFSI (0,8M) + EC:DEC	0,0 – 2,0	MA + C	478 / 370 (22)	77	282 / 40 (22)	mai-19	[40]
Pb	C65/VGCF	CMC	70/18/12	Commercial	KFSI (0,8M) + EC:DEC	0,0 – 0,8	MA + C	157 / 105 (25)	67	75 / 20 (25)	sept-18	[37]

- [1] I. Sultana, M.M. Rahman, Y. Chen, A.M. Glushenkov, Potassium-Ion Battery Anode Materials Operating through the Alloying-Dealloying Reaction Mechanism, *Adv. Funct. Mater.* 28 (2018) 1703857. doi:10.1002/adfm.201703857.
- [2] W.D. McCulloch, X. Ren, M. Yu, Z. Huang, Y. Wu, Potassium-Ion Oxygen Battery Based on a High Capacity Antimony Anode, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 26158–26166. doi:10.1021/acsami.5b08037.
- [3] I. Sultana, T. Ramireddy, M.M. Rahman, Y. Chen, A.M. Glushenkov, Tin-based composite anodes for potassium-ion batteries, *Chem. Commun.* 52 (2016) 9279–9282. doi:10.1039/C6CC03649J.
- [4] Q. Wang, X. Zhao, C. Ni, H. Tian, J. Li, Z. Zhang, S.X. Mao, J. Wang, Y. Xu, Reaction and Capacity-Fading Mechanisms of Tin Nanoparticles in Potassium-Ion Batteries, *J. Phys. Chem. C.* 121 (2017) 12652–12657. doi:10.1021/acs.jpcc.7b03837.
- [5] T. Ramireddy, R. Kali, M.K. Jangid, V. Srihari, H.K. Poswal, A. Mukhopadhyay, Insights into Electrochemical Behavior, Phase Evolution and Stability of Sn upon K-alloying/de-alloying via In Situ Studies, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) A2360–A2367. doi:10.1149/2.0481712jes.
- [6] I. Sultana, M.M. Rahman, T. Ramireddy, Y. Chen, A.M. Glushenkov, High capacity potassium-ion battery anodes based on black phosphorus, *J. Mater. Chem. A.* 5 (2017) 23506–23512. doi:10.1039/C7TA02483E.
- [7] W. Zhang, J. Mao, S. Li, Z. Chen, Z. Guo, Phosphorus-Based Alloy Materials for Advanced Potassium-Ion Battery Anode, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 3316–3319. doi:10.1021/jacs.6b12185.
- [8] Y. Xu, E. Swaans, S. Basak, H.W. Zandbergen, D.M. Borsa, F.M. Mulder, Reversible Na-Ion Uptake in Si Nanoparticles, *Adv. Energy Mater.* 6 (2016) 1501436. doi:10.1002/aenm.201501436.
- [9] J.A. Meijer, W. Geertsma, W. van der Lugt, Electrical resistivities of liquid alkali-lead and alkali-indium alloys, *J. Phys. F Met. Phys.* 15 (1985) 899–910. doi:10.1088/0305-4608/15/4/014.
- [10] R. H, T, J, W van der Lugt, C van Dijk, M-L Sabouni, Structure of liquid K-Pb alloys, *J. Phys. Condens. Matter.* 1 (1989) 5229–5241. doi:10.1016/S0022-3093(02)01645-9.

- [11] J. Sottmann, M. Herrmann, P. Vajeeston, Y. Hu, A. Ruud, C. Drathen, H. Emerich, H. Fjellvåg, D.S. Wragg, How Crystallite Size Controls the Reaction Path in Nonaqueous Metal Ion Batteries: The Example of Sodium Bismuth Alloying, *Chem. Mater.* 28 (2016) 2750–2756. doi:10.1021/acs.chemmater.6b00491.
- [12] X.-D. He, Z. Liu, J. Liao, X. Ding, Q. Hu, L. Xiao, S. Wang, C. Chen, A three-dimensional macroporous antimony@carbon composite as a high-performance anode material for potassium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A.* 7 (2019) 9629–9637. doi:10.1039/C9TA01968E.
- [13] Y. An, Y. Tian, L. Ci, S. Xiong, J. Feng, Y. Qian, Micron-Sized Nanoporous Antimony with Tunable Porosity for High-Performance Potassium-Ion Batteries, *ACS Nano.* 12 (2018) 12932–12940. doi:10.1021/acsnano.8b08740.
- [14] C. Han, K. Han, X. Wang, C. Wang, Q. Li, J. Meng, X. Xu, Q. He, W. Luo, L. Wu, L. Mai, Three-dimensional carbon network confined antimony nanoparticle anodes for high-capacity K-ion batteries, *Nanoscale.* 10 (2018) 6820–6826. doi:10.1039/C8NR00237A.
- [15] H. Kim, J.C. Kim, M. Bianchini, D.-H. Seo, J. Rodriguez-Garcia, G. Ceder, Recent Progress and Perspective in Electrode Materials for K-Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1702384. doi:10.1002/aenm.201702384.
- [16] J. Zheng, Y. Yang, X. Fan, G. Ji, X. Ji, H. Wang, S. Hou, M.R. Zachariah, C. Wang, Extremely stable antimony–carbon composite anodes for potassium-ion batteries, *Energy Environ. Sci.* 12 (2019) 615–623. doi:10.1039/C8EE02836B.
- [17] W. Luo, F. Li, W. Zhang, K. Han, J. Gaumet, H. Schaefer, L. Mai, Encapsulating segment-like antimony nanorod in hollow carbon tube as long-lifespan, high-rate anodes for rechargeable K-ion batteries, *Nano Res. c* (2019) 4–10. doi:10.1007/s12274-019-2335-6.
- [18] Q. Zhang, J. Mao, W.K. Pang, T. Zheng, V. Sencadas, Y. Chen, Y. Liu, Z. Guo, Boosting the Potassium Storage Performance of Alloy-Based Anode Materials via Electrolyte Salt Chemistry, *Adv. Energy Mater.* 1703288 (2018) 1703288. doi:10.1002/aenm.201703288.

- [19] Z. Yi, N. Lin, W. Zhang, W. Wang, Y. Zhu, Y. Qian, Preparation of Sb nanoparticles in molten salt and their potassium storage performance and mechanism, *Nanoscale*. 10 (2018) 13236–13241. doi:10.1039/C8NR03829E.
- [20] L. Wang, J. Jia, Y. Wu, K. Niu, Antimony/reduced graphene oxide composites as advanced anodes for potassium ion batteries, *J. Appl. Electrochem.* 48 (2018) 1115–1120. doi:10.1007/s10800-018-1224-0.
- [21] K. Lei, C. Wang, L. Liu, Y. Luo, C. Mu, F. Li, J. Chen, A Porous Network of Bismuth Used as the Anode Material for High-Energy-Density Potassium-Ion Batteries, *Angew. Chemie Int. Ed.* 57 (2018) 4687–4691. doi:10.1002/anie.201801389.
- [22] J. Huang, X. Lin, H. Tan, B. Zhang, Bismuth Microparticles as Advanced Anodes for Potassium-Ion Battery, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1703496. doi:10.1002/aenm.201703496.
- [23] R. Zhang, J. Bao, Y. Wang, C.-F. Sun, Concentrated electrolytes stabilize bismuth–potassium batteries, *Chem. Sci.* 9 (2018) 6193–6198. doi:10.1039/C8SC01848K.
- [24] J. Wang, L. Fan, Z. Liu, S. Chen, Q. Zhang, L. Wang, H. Yang, X. Yu, B. Lu, In Situ Alloying Strategy for Exceptional Potassium Ion Batteries, *ACS Nano*. 13 (2019) 3703–3713. doi:10.1021/acsnano.9b00634.
- [25] A. Darwiche, R. Dugas, B. Fraisse, L. Monconduit, Reinstating lead for high-loaded efficient negative electrode for rechargeable sodium-ion battery, *J. Power Sources*. 304 (2016) 1–8. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.10.087.
- [26] G. Frisch, C. Hoch, C. Röhr, P. Zönnchen, K.-D. Becker, D. Niemeier, Alkaline Metal Stannide-Stannates: 'Double Salts' with Zintl Sn⁴⁺— and Stannate SnO₃⁴⁻— Anions, *Zeitschrift Für Anorg. Und Allg. Chemie.* 629 (2003) 1661–1672. doi:10.1002/zaac.200300124.
- [27] H. Wang, Z. Xing, Z. Hu, Y. Zhang, Y. Hu, Y. Sun, Z. Ju, Q. Zhuang, Sn-based submicron-particles encapsulated in porous reduced graphene oxide network: Advanced anodes for high-rate and long life potassium-ion batteries, *Appl. Mater. Today*. 15 (2019) 58–66. doi:10.1016/j.apmt.2018.12.020.

- [28] Z. Huang, Z. Chen, S. Ding, C. Chen, M. Zhang, Multi-protection from nanochannels and graphene of SnSb-graphene-carbon composites ensuring high properties for potassium-ion batteries, *Solid State Ionics*. 324 (2018) 267–275. doi:10.1016/j.ssi.2018.07.019.
- [29] Z. Wang, K. Dong, D. Wang, S. Luo, Y. Liu, Q. Wang, Y. Zhang, A. Hao, C. Shi, N. Zhao, A nanosized SnSb alloy confined in N-doped 3D porous carbon coupled with ether-based electrolytes toward high-performance potassium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*. 7 (2019) 14309–14318. doi:10.1039/C9TA03851E.
- [30] J.-S. Bridel, S. Grugeon, S. Laruelle, J. Hassoun, P. Reale, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, Decomposition of ethylene carbonate on electrodeposited metal thin film anode, *J. Power Sources*. 195 (2010) 2036–2043. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.10.038.
- [31] L. Baggetto, P. Ganesh, C.N. Sun, R.A. Meisner, T.A. Zawodzinski, G.M. Veith, Intrinsic thermodynamic and kinetic properties of Sb electrodes for Li-ion and Na-ion batteries: Experiment and theory, *J. Mater. Chem. A*. 1 (2013) 7985–7994. doi:10.1039/c3ta11568b.
- [32] P.K. Allan, J.M. Griffin, A. Darwiche, O.J. Borkiewicz, K.M. Wiaderek, K.W. Chapman, A.J. Morris, P.J. Chupas, L. Monconduit, C.P. Grey, Tracking Sodium-Antimonide Phase Transformations in Sodium-Ion Anodes: Insights from Operando Pair Distribution Function Analysis and Solid-State NMR Spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 2352–2365. doi:10.1021/jacs.5b13273.
- [33] V. Gabaudan, R. Berthelot, L. Stievano, L. Monconduit, Inside the Alloy Mechanism of Sb and Bi Electrodes for K-Ion Batteries, *J. Phys. Chem. C*. 122 (2018) 18266–18273. doi:10.1021/acs.jpcc.8b04575.
- [34] W. Xianming, T. Nishina, I. Uchida, Lithium alloy formation at bismuth thin layer electrode and its kinetics in propylene carbonate electrolyte, *J. Power Sources*. 104 (2002) 90–96. doi:10.1016/S0378-7753(01)00876-X.
- [35] C. Wang, L. Wang, F. Li, F. Cheng, J. Chen, Bulk Bismuth as a High-Capacity and Ultralong Cycle-Life Anode for Sodium-Ion Batteries by Coupling with Glyme-Based Electrolytes, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1702212. doi:10.1002/adma.201702212.

- [36] S.M. Wood, C.H. Pham, A. Heller, C.B. Mullins, Communication—Stages in the Dynamic Electrochemical Lithiation of Lead, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) A1027–A1029. doi:10.1149/2.1251606jes.
- [37] V. Gabaudan, R. Berthelot, L. Stievano, L. Monconduit, Electrochemical Alloying of Lead in Potassium-Ion Batteries, *ACS Omega*. 3 (2018) 12195–12200. doi:10.1021/acsomega.8b01369.
- [38] M. Winter, J.O. Besenhard, Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites, *Electrochim. Acta*. 45 (1999) 31–50. doi:10.1016/S0013-4686(99)00191-7.
- [39] J.M. Stratford, M. Mayo, P.K. Allan, O. Pecher, O.J. Borkiewicz, K.M. Wiaderek, K.W. Chapman, C.J. Pickard, A.J. Morris, C.P. Grey, Investigating Sodium Storage Mechanisms in Tin Anodes: A Combined Pair Distribution Function Analysis, Density Functional Theory, and Solid-State NMR Approach, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 7273–7286. doi:10.1021/jacs.7b01398.
- [40] V. Gabaudan, R. Berthelot, M.T. Sougrati, P.-E. Lippens, L. Monconduit, L. Stievano, SnSb vs. Sn: improving the performance of Sn-based anodes for K-ion batteries by synergetic alloying with Sb, *J. Mater. Chem. A*. 7 (2019) 15262–15270. doi:10.1039/C9TA03760H.
- [41] Q. Liu, L. Fan, R. Ma, S. Chen, X. Yu, H. Yang, Y. Xie, X. Han, B. Lu, Super long-life potassium-ion batteries based on an antimony@carbon composite anode, *Chem. Commun.* 54 (2018) 11773–11776. doi:10.1039/C8CC05257C.
- [42] H. Wang, X. Wu, X. Qi, W. Zhao, Z. Ju, Sb nanoparticles encapsulated in 3D porous carbon as anode material for lithium-ion and potassium-ion batteries, *Mater. Res. Bull.* 103 (2018) 32–37. doi:10.1016/j.materresbull.2018.03.018.
- [43] Y. Han, T. Li, Y. Li, J. Tian, Z. Yi, N. Lin, Y. Qian, Stabilizing antimony nanocrystals within ultrathin carbon nanosheets for high-performance K-ion storage, *Energy Storage Mater.* 20 (2019) 46–54. doi:10.1016/j.ensm.2018.11.004.
- [44] I. Sultana, M.M. Rahman, J. Liu, N. Sharma, A. V. Ellis, Y. Chen, A.M. Glushenkov, Antimony-carbon nanocomposites for potassium-ion batteries: Insight into the failure mechanism in electrodes and possible avenues to improve cyclic stability, *J. Power Sources*. 413 (2019) 476–484. doi:10.1016/j.jpowsour.2018.12.017.

- [45] X. Cheng, D. Li, Y. Wu, R. Xu, Y. Yu, Bismuth nanospheres embedded in three-dimensional (3D) porous graphene frameworks as high performance anodes for sodium- and potassium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A.* 7 (2019) 4913–4921. doi:10.1039/C8TA11947C.
- [46] J. Ma, J. Gu, B. Li, S. Yang, Facile fabrication of 2D stanene nanosheets via a dealloying strategy for potassium storage, *Chem. Commun.* 55 (2019) 3983–3986. doi:10.1039/C9CC00332K.
- [47] W. Zhang, W.K. Pang, V. Sencadas, Z. Guo, Understanding High-Energy-Density Sn₄P₃ Anodes for Potassium-Ion Batteries, *Joule.* 2 (2018) 1534–1547. doi:10.1016/j.joule.2018.04.022.
- [48] A.H. Sommer, W.H. McCarroll, A New Modification of the Semiconducting Compound K₃Sb, *J. Appl. Phys.* 37 (1966) 174–179. doi:10.1063/1.1707801.
- [49] J.R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu, J.S. Xue, Mechanisms for Lithium Insertion in Carbonaceous Materials, *Science* (80-.). 270 (1995) 590–593. doi:10.1126/science.270.5236.590.

CHAPITRE IV

Optimisation des performances des matériaux à base d'antimoine

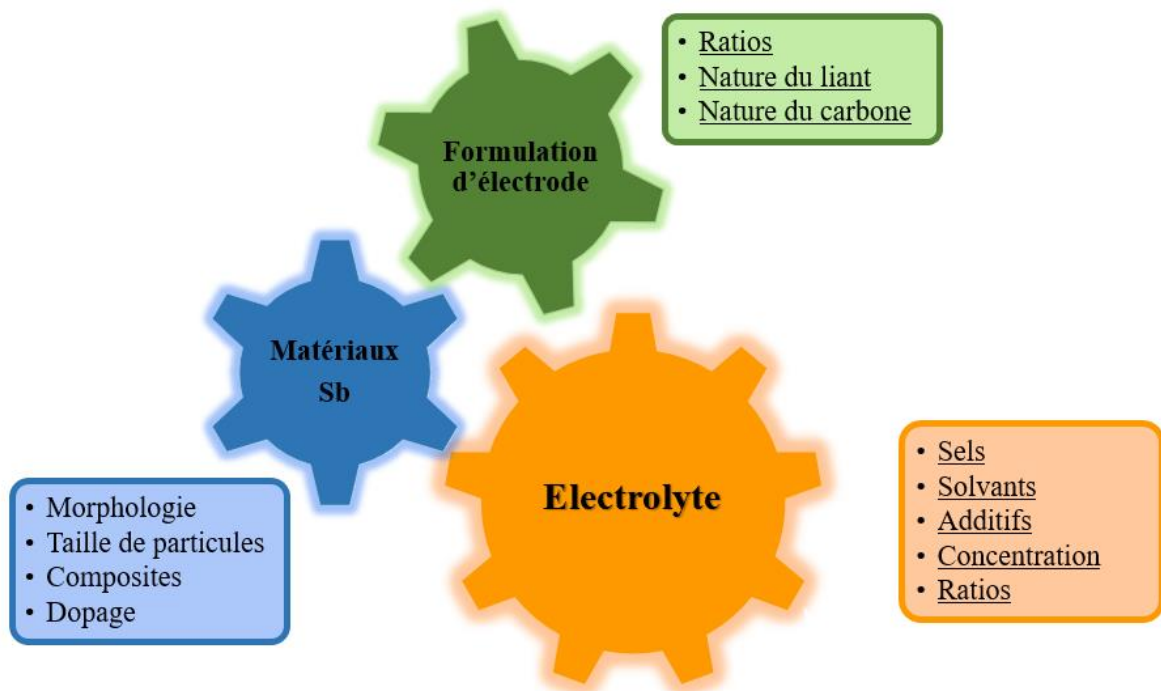


Schéma descriptif des différentes voies d'optimisation des performances des matériaux d'électrode. En souligné les aspects qui seront développés dans ce chapitre sur des électrodes d'antimoine.

L'antimoine est le matériau d'alliage le plus étudié dans les batteries K-ion notamment en raison de sa capacité théorique élevée (660 mAh/g). Pour cette raison, et compte tenu des travaux préalables de l'équipe batterie de l'ICGM sur les électrodes à base de Sb pour les batteries Na-ion, nous avons aussi entrepris une étude sur le mécanisme et l'amélioration des performances pour ce type de matériau d'électrodes [1,2]. Tout au long de la thèse, nous avons constaté la forte influence de la formulation de l'électrode comme de l'électrolyte sur les performances des matériaux d'électrodes. C'est pourquoi cet aspect a été aussi pris en compte et développé plus spécifiquement sur l'antimoine en parallèle des études mécanistiques présentées précédemment. Il est important de signaler que les interactions électrode/électrolyte sont intrinsèques à la nature de chacun des constituants de la batterie : matériau actif, carbone et liant pour l'électrode et solvant, sel et éventuellement additifs pour l'électrolyte. Il est donc difficile de généraliser les résultats d'une étude mais nous avons vu que dans certains cas, la nature d'un solvant, d'un sel ou d'un liant conduisent à des tendances identiques.

Dans un **premier article**, c'est l'influence de l'électrolyte qui sera étudié au travers de l'utilisation de différents sels, solvants et additifs. Concernant le sel, KPF_6 a été majoritairement employé dans les premiers travaux, à une concentration souvent inférieure à 1 mol/L en raison de la faible solubilité du sel dans les solvants carbonates (voir annexe 5) [3]. Le KFSI présente une solubilité plus élevée dans les solvants conventionnels ce qui permet de dissoudre une plus grande quantité de sel dans le solvant et d'atteindre des formulations d'électrolyte dites « concentrées » supérieures à 1 mol/L. La comparaison de l'influence des deux sels apparaît donc intéressante. Concernant le solvant, nous avons choisis de comparer les carbonates PC et EC/DEC couramment employés dans la littérature aux éthers DME et DEGDMC ayant montrés de bonnes performances avec les électrodes organiques K_2TP et PAQS [4,5]. La combinaison KFSI/DME délivre d'ailleurs les meilleures performances de *plating/stripping* du K métal en demi-pile avec une efficacité coulombique de 99 % sur 100 cycles [6]. Nous avons également étudié l'impact des additifs conventionnels des batteries Li-ion et Na-ion, FEC et VC [7,8].

Au vu des résultats exposés ci-après, l'électrolyte KFSI (0.8M) EC/DEC a été choisi pour l'évaluation des performances et l'étude du mécanisme réactionnel (chapitre 2). L'allure des courbes galvanostatiques obtenues avec les différents électrolytes est similaire avec un écart notable en termes de polarisation. Ces premiers résultats nous ont conduits à étudier plus en détail la formation de la SEI par mesure XPS sur la surface d'électrodes d'antimoine et l'évolution conjointe de l'électrolyte par analyse en chromatographie en phase gaz couplée à la

spectrométrie de masse GS/MS sur les séparateurs contenant l'électrolyte. Au regard de ces résultats et de la littérature récente, nous reviendrons en détail sur les conclusions à donner concernant la formulation de l'électrolyte et la réactivité du K métal.

Dans un **second article**, c'est l'influence de la formulation et plus particulièrement le rôle de l'additif carboné qui sera étudié. Ces derniers sont utilisés dans la formulation des électrodes positives et négatives pour augmenter la conductivité électronique. Selon leur nature physico-chimique, ils peuvent aussi agir comme une matrice capable d'absorber l'expansion volumique importante causée par les réactions d'alliage. Ils sont utilisés en faible quantité (10 à 20 % en masse) pour les matériaux conducteurs et en plus grande quantité pour les matériaux moins conducteurs comme le silicium ou le phosphore. Le but étant de trouver le meilleur équilibre entre capacité élevée et durée de vie de l'électrode. Nous verrons que la nature d'un simple additif carboné joue un rôle essentiel dans les performances de l'antimoine et que selon les cas, l'augmentation de la quantité de carbone ne rime pas forcément avec meilleure rétention de capacité contrairement aux résultats de Sultana *et al.* avec un composite Sb/C préparé par broyage mécanique [9].

1. Influence de l'électrolyte et réactivité du K métal

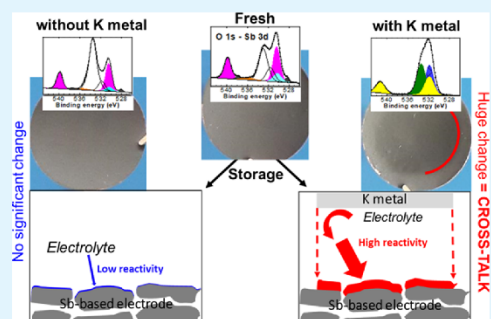
Paving the Way for K-Ion Batteries: Role of Electrolyte Reactivity through the Example of Sb-Based Electrodes

Lénaïc Madec,^{*,†,||} Vincent Gabaudan,^{‡,||} Grégory Gachot,^{§,||} Lorenzo Stievano,^{‡,||} Laure Monconduit,^{‡,||} and Hervé Martinez^{†,||}[†]CNRS/UNIV Pau & Pays Adour/E2S UPPA, Institut des Sciences Analytiques et de Physicochimie pour l'Environnement et les Matériaux, UMR5254, 64000 Pau, France[‡]ICG-AIME, Bat 15, cc 15-02, Université Montpellier 2, Pl. E. Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5, France[§]Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS), CNRS, UMR 7314, Université de Picardie Jules Verne, 33 rue Saint Leu, 80039 Amiens, France^{||}Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), CNRS FR3459, 33 Rue Saint Leu, 80039 Amiens Cedex, France

S Supporting Information

ABSTRACT: Developing potassium-ion batteries remains a challenge so far due to the lack of efficient electrolytes. Moreover, the high reactivity of K metal and the use of half-cells may greatly alter both the electrochemical performance and the solid electrolyte interphase formation. Here, it is shown that in K metal/Sb half-cells, Coulombic efficiency improvement is achieved by the addition of fluoroethylene carbonate + vinylene carbonate to propylene carbonate (PC), the replacement of PC by ethylene carbonate/diethyl carbonate, and the replacement of KPF₆ by potassium bis(fluorosulfonyl)imide. Surprisingly, however, storage of cells containing K metal leads to the coloration of K metal, separators, and Sb electrodes, whereas no change occurs for cells prepared without K metal. These results demonstrate that for all electrolytes, the high electrolyte reactivity with K metal also influences the Sb/electrolyte interface via a cross-talk mechanism. This observation is supported by gas chromatography/mass spectrometry analysis of electrolytes and X-ray photoelectron spectroscopy analysis of Sb electrodes. In summary, these results indicate that the search for efficient electrolytes for potassium-ion batteries must be carried out in full cells if one wants to obtain meaningful correlations between electrochemical performance and electrode/electrolyte interfacial properties. Overall, the results presented here are also likely to benefit the development of other emerging Na- and Mg-ion cell chemistries.

KEYWORDS: potassium-ion, electrolyte, interaction, XPS, GC/MS



1. INTRODUCTION

Potassium-ion batteries (KIBs) are foreseen as a promising alternative large-scale energy-storage system of intermittent energy sources thanks to the K abundance (2.09 wt % of the Earth's crust) and cell voltage. Indeed, beyond aqueous K-ion batteries,¹ when nonaqueous electrolytes such as propylene carbonate (PC) are used, the K⁺/K couple offers the lowest redox potential with -2.88 V vs standard hydrogen electrode compared to Li⁺/Li (-2.79 V) and Na⁺/Na (-2.56 V).² From the energy density perspective, such wider voltage operation of KIBs is therefore expected to advantageously compensate for the heavier atomic mass (39.10 g mol⁻¹) and larger ion radius (1.38 Å) of K⁺ compared to Li⁺ (6.94 g mol⁻¹, 0.76 Å) and Na⁺ (22.99 g mol⁻¹, 1.02 Å).³ Moreover, the lower charge density of K⁺ results in smaller solvated ions, thereby offering enhanced ionic transport properties in bulk electrolytes and at the electrode/electrolyte interfaces.⁴ For these reasons, the

development of new materials for KIBs has recently received growing interest.^{5,6}

However, research on suitable and efficient electrolytes for KIBs has remained a challenge so far. Indeed, most of the studies on KIBs rely on the use of K metal half-cells, for which the highly reactive potassium greatly alters both the electrochemical performance and interphase formation. For instance, the use of 1 M potassium bis(fluorosulfonyl)imide (KFSI) ethylene carbonate/diethyl carbonate (EC/DEC) (1:1 in volume) electrolyte was found to be beneficial for the cycling of the Bi anode material,⁷ while it was found to be detrimental in the case of the K_{1.6}Mn[Fe(CN)₆]_{0.96}·0.27H₂O cathode material.⁸ The latter was explained by the formation of a highly passivating solid electrolyte interface (SEI⁹) and dendrites at

Received: May 29, 2018

Accepted: September 19, 2018

Published: September 19, 2018

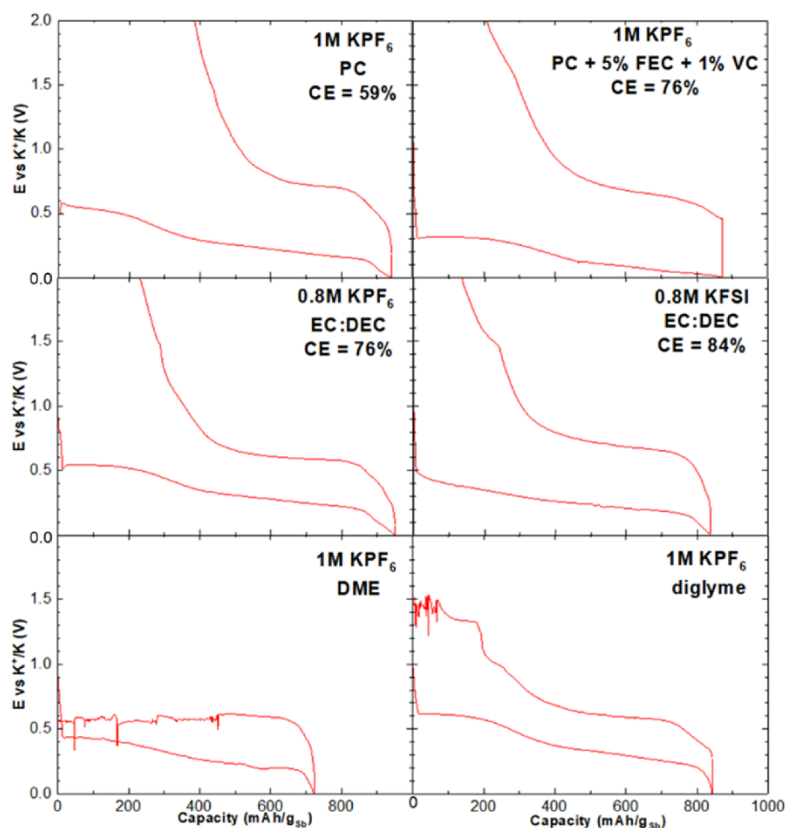


Figure 1. Cell potential versus capacity ($\text{mAh g}_{\text{sb}}^{-1}$) and Coulombic efficiency (CE) for the first cycle between 0.005 and 2 V at C/10 and 25 ± 1 °C for Sb/K coin cells filled with different electrolytes as indicated. Galvanostatic curve for only one cell is presented for better clarity.

the K electrode surface.⁸ More generally, the replacement of KPF_6 by KFSI as electrolyte salt was found to be beneficial for the half-cell cycling of most of the anode materials^{7,10,11} but it remains to be investigated in the case of cathode materials. Moreover, glyme-based electrolytes have been shown to improve the electrochemical performance compared to carbonate-based electrolytes due to the better wettability of the electrodes.^{10,12} Interestingly, a glyme-based (1,2-dimethoxyethane, DME) electrolyte combined with the KFSI salt was also reported to enable highly reversible potassium plating/stripping due to the formation of uniform SEI compared to carbonate-based and KPF_6 -based electrolytes.¹³ Overall, beyond the lifetime and safety concerns, these literature reports clearly highlight the limit and complexity of using K-ion half-cells. Moreover, the reactive potassium is expected to dramatically increase the interactions (cross-talk) between electrodes that have been commonly reported for Li-ion cells.^{14–19} Therefore, an in-depth investigation on the effects of the electrolytes on both the electrochemical performance and electrode/electrolyte interface formation is of great interest for the further developments of KIBs.

The present paper thus focuses on the study of the electrolyte reactivity in K metal/Sb half-cells and its impact on the electrode/electrolyte interface formation. The electrolyte composition is tuned by varying both solvents and salts to improve the Coulombic efficiency (CE) during the first cycle. For the first time, gas chromatography coupled with electron

impact mass spectrometry (GC/MS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analyses are combined to investigate any possible interaction (cross-talk) via the migration of electrolyte degradation species from the K metal to the Sb electrode.

2. EXPERIMENTAL SECTION

2.1. Cell Preparation and Cycling Protocol. Electrodes were prepared by mixing Sb powder (~ 325 mesh, 99.5% purity, Alfa Aesar), carbon black (C6S, $\text{BET} = 65 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, Timal), vapor ground carbon fibers (VGCF-S, $\text{BET} = 15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, Showa Denko), and carboxymethyl cellulose (CMC, $\text{DS} = 0.7$, $M_w = 250\,000$, Aldrich) in a 70:9:9:12 weight ratio in deionized water (0.8 mL) using a silicon nitride vial and planetary ball milling for 1 h. The obtained slurry was then tape-cast on a $17.5 \mu\text{m}$ thick copper foil (99.9%, Goodfellow) with $150 \mu\text{m}$ thickness and dried for 24 h at room temperature. Electrodes with 12.7 mm diameter were then punched out and dried for another 12 h at 80 °C under dynamic vacuum. The final active material loading of the electrode was $2 \text{ mg cm}^{-2} \pm 0.3 \text{ mg}$.

Propylene carbonate (PC, anhydrous, 99.7% purity), diethylene carbonate (DEC, anhydrous, $\geq 99\%$ purity), 1,2-dimethoxyethane (DME, anhydrous, 99.5% purity, inhibitor-free), diethylene glycol dimethyl ether (diglyme, anhydrous, 99.5% purity), and vinylene carbonate (VC, 80 ppm BHT as stabilizer, 99% purity) were purchased from Aldrich. Ethylene carbonate (EC, anhydrous, 99% purity) and fluoroethylene carbonate (FEC, 98% purity) were purchased from Alfa Aesar. Potassium hexafluorophosphate (KPF_6 , 99% purity) and potassium bis(fluorosulfonyl)imide (KFSI, 99.9% purity) were purchased from Aldrich and Solvionic, respectively. 1 M KPF_6 PC, 1 M KPF_6 PC + 5% FEC + 1% VC (in wt %), 0.8 M KPF_6

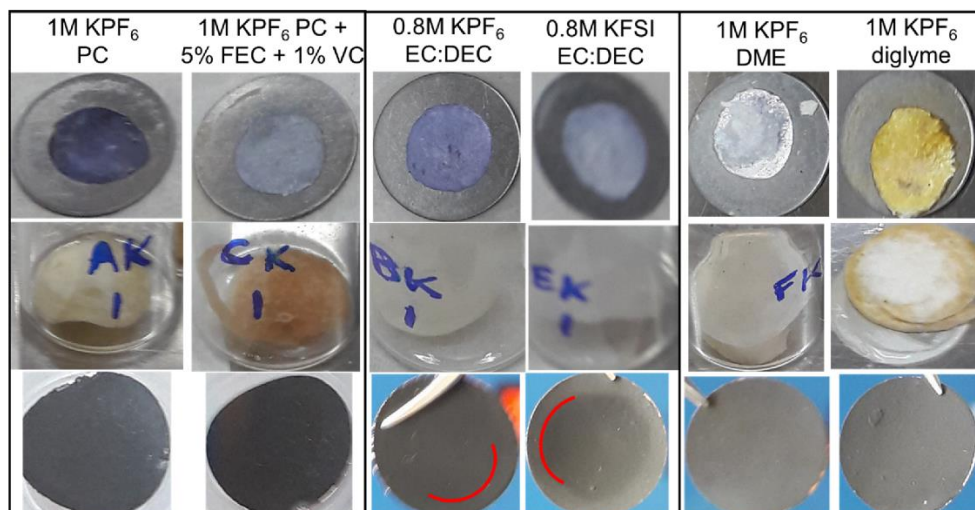


Figure 2. Photographs of the potassium electrodes, separators, and Sb electrodes after storage for 3 weeks at 25 °C in coin cells with K metal and filled with different electrolytes as indicated. Only one cell is shown for clarity. Note that K metal electrodes were purposely undersized for storage experiments so that if significant changes have occurred, they could have been visually observed. Photographs are thus presented with respect to the real scale.

EC/DEC (1:1 in volume), 0.8 M KFSI EC/DEC (1:1 in volume), 1 M KPF₆ DME, and 1 M KPF₆ diglyme electrolytes were prepared. In an argon-filled glovebox, 2032 coin cells were assembled using Sb-based electrodes, a glass-fiber paper (GF/D, Whatman), and a polypropylene–polyethylene–polypropylene membrane (Celgard) as separators without or with a potassium foil (from Aldrich), all soaked in 200 μL of electrolyte.

Storage experiments were performed for cells assembled with or without K metal for 3 weeks at 25 °C in open-circuit conditions. Note that when K metal was used, the K metal electrode was purposely undersized following some previous work on Li-metal half-cells²⁰ to visually observe any possible change occurring at the Sb electrodes.

Electrochemical cycling was performed using an MPG battery cyler (Biologic SA, France) between 0.005 and 2 V at C/10 (for electrochemical performance) or C/5 (for XPS analysis) rate (i.e., 0.1 or 0.2 mol of K per mole of Sb per hour) and 25 ± 1 °C. At least two identical coin cells were prepared for reproducibility. After either storage or cycling, coin cells were opened under argon, and Sb-based electrodes were washed twice by immersion for 10 s in a glass vial containing 0.8 mL of the electrolyte solvent used in the cell.

2.2. Gas Chromatography Coupled with Electron Impact Mass Spectrometry (GC/MS). GC/MS was performed using a TRACE 1300 GC ultra gas chromatograph equipped with a BPX70 cyanopropyl polysilene-siloxane-based capillary column (30 m × 0.25 mm i.d., 0.25 μm) from SGE. Helium was used as the GC carrier gas with a constant 1.3 mL min⁻¹ flow rate. To achieve good chromatographic peak resolution, the temperature gradient was optimized as follows: the capillary column was ramped from the initial 40 °C temperature, held for 5 min, increased by 10 °C min⁻¹ up to 250 °C, and held for 10 min. The transfer line was maintained at 250 °C. The ion source was set at 200 °C. The GC was interfaced with an ISQ mass spectrometer (Thermo Scientific). Tuning of the mass spectrometer was done automatically using the ions resulting from perfluorotributylamine ionization. The mass spectrometer was operated with 250 μA filament current and 70 eV electron energy in the electron ionization mode. The mass range was 10–300 u, and data acquisition/processing was performed using the Xcalibur 2.0.7 software. Compounds identification and their corresponding structural formulae were assigned using the National Institutes of Standards (NIST) library.

2.3. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). XPS was performed using an Escalab 250 Xi spectrometer with monochrom-

atized Al Kα radiation ($h\nu = 1486.6$ eV). Electrode samples were put on a sample holder using an insulating uPVC tape (reference 655 from 3M) and then sample transfer was performed through an argon-filled glovebox directly connected to the spectrometer. Before analysis, the samples were kept at 10⁻⁸ mbar for one night. Analysis was performed using the standard charge compensation mode and an elliptic 450 × 900 μm² X-ray beam spot. Core spectra were recorded using a 20 eV constant pass energy with 0.15 eV step size and short time iterative scans. Using the CasaXPS software, the binding energy scale was calibrated from the 285 eV peak (C–C/C–H). A nonlinear Shirley-type background²¹ was used for core peak analysis, while 70% Gaussian–30% Lorentzian Voigt peak shapes and full width at half-maximum constraint ranges were selected to optimize areas and peak positions. XPS quantification was performed using the relative sensitivity factors provided with the Escalab machine.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Electrochemical Performance. Figure 1 shows the cell potential versus capacity (mAh g_{Sb}⁻¹) and Coulombic efficiency (CE) for the first cycle between 0.005 and 2 V at C/10 and 25 ± 1 °C for Sb/K coin cells filled with different electrolytes as indicated. Overall, the galvanostatic discharge curves showed the expected shape corresponding to the electrochemical alloying process of Sb with K to form K₃Sb,²² although some discrepancies (such as variable polarization) are observed as a function of the electrolyte. In all cases, the first discharge capacity was significantly higher than the theoretical one (660 mAh g_{Sb}⁻¹), indicating the formation of SEI films. However, only carbonate-based electrolytes allowed the following reversible charge processes, whereas glyme-based electrolytes showed systematic failures more likely due to internal short-circuiting induced by K dendrite formation.⁸ Among carbonate-based electrolytes, the CE was significantly increased by the addition of FEC + VC to PC, the replacement of PC by EC/DEC, and the replacement of KPF₆ by KFSI. The worst CE was therefore observed for 1 M KPF₆ PC (59%), while the highest CE was observed in the case of 0.8 M KFSI EC/DEC (84%). Note that beyond the increase of CE, the replacement of KPF₆ by KFSI also led to higher

polarization. This result is explained by the formation of more passivating (i.e., more resistive) SEI films at the K and/or Sb electrode surface due to the KFSI salt. Indeed, the CE was further increased in the next few cycles and reached relatively stable values around 94–99% with KFSI (Figure S1b). In contrast, no stabilization and a huge CE decrease (down to around 40%) were observed in the case of KPF₆ (Figure S1b) more likely due to continuous and large electrolyte degradation. This agrees well with the relatively stable capacity retention observed during the corresponding 25 cycles with KFSI, while the use of KPF₆ led to a drastic capacity decrease after only 10 cycles (Figure S1a). Note also a peculiar feature around 1.5 V in charge for all cells cycled in carbonate-based electrolytes. This feature, much more pronounced with the use of EC/DEC, remains, however, unclear at this point, as it is not observed in subsequent cycles (not shown).

At this point, considering the well-known high reactivity of K metal, the increase of the CE could originate from the formation of a more stable and/or passivating SEI at the K surface rather than at the Sb electrode surface. In any case, tuning the electrolyte composition appears of great importance for KIBs to obtain meaningful electrochemical data.

3.2. Electrolyte Reactivity. To evaluate the electrolyte reactivity, coin cells were first opened and visually inspected (Figure 2). GC/MS on the extracted electrolyte and XPS on the Sb electrodes were also performed.

3.2.1. Visual Inspection. When the stored cell did not contain K metal, no color change of the separators or of the Sb electrodes was observed, independently of the electrolyte nature (not shown). This suggests the very low reactivity of all tested electrolytes with Sb electrodes. This was further confirmed by GC/MS and XPS analyses, for which almost no change was observed (Figures S2–S3).

When the stored cells contained K metal, however, significant changes occurred as observed in the photographs of the potassium electrodes, separators, and Sb electrodes (Figure 2). For carbonate-based electrolytes, the potassium turned “blue”. Moreover, the separator became “brown” with PC, while no change was observed with EC/DEC. In contrast, no change was observed by GC/MS with PC while a reduction product of DEC was detected with EC/DEC (Figure S1). Note also that FEC was fully consumed for 1 M KPF₆ PC + 5% FEC + 1% VC (Figure S1), further highlighting the high reactivity of K metal. In the case of DME- and diglyme-based electrolytes, potassium turned “gray” and “yellow”, respectively. Moreover, the separator was yellow with diglyme while no change was observed with DME. These results therefore highlight a completely different reactivity of the potassium with glyme-based electrolytes.

Overall, for all electrolytes, the observed separator coloration occurred mostly on the side in contact with the K metal electrode (Figure 2) due to the high reactivity of potassium, which highlights the formation of species that diffuse in the bulk electrolyte. This result is of high importance as it implies the occurrence of interactions (cross-talk) between electrodes. As a matter of fact, in the case of EC/DEC-based electrolytes (Figure 2), nonuniform Sb electrodes with two distinct regions were observed. The Sb regions superimposed on the K metal showed a different color from the rest of the Sb electrode surface. This observation can only be explained by the migration of electrolyte degradation species from K metal to the superimposed part of the Sb electrode.²⁰ Moreover, this phenomenon was the most pronounced in the case of 0.8 M

KFSI EC/DEC electrolyte, which also showed the highest CE (Figure 1). At this point, it is therefore difficult to conclude whether the higher CE originates from the formation of a more efficient SEI at the K surface, at the Sb electrode surface, or at both the electrode surfaces. In any case, it clearly highlights the challenge of using half-cells to study the electrolyte impact on KIBs.

3.2.2. XPS Analysis. Figure 3 shows the (a) C 1s–K 2p and (b) O 1s–Sb 3d XPS core spectra of the fresh Sb electrode, Sb

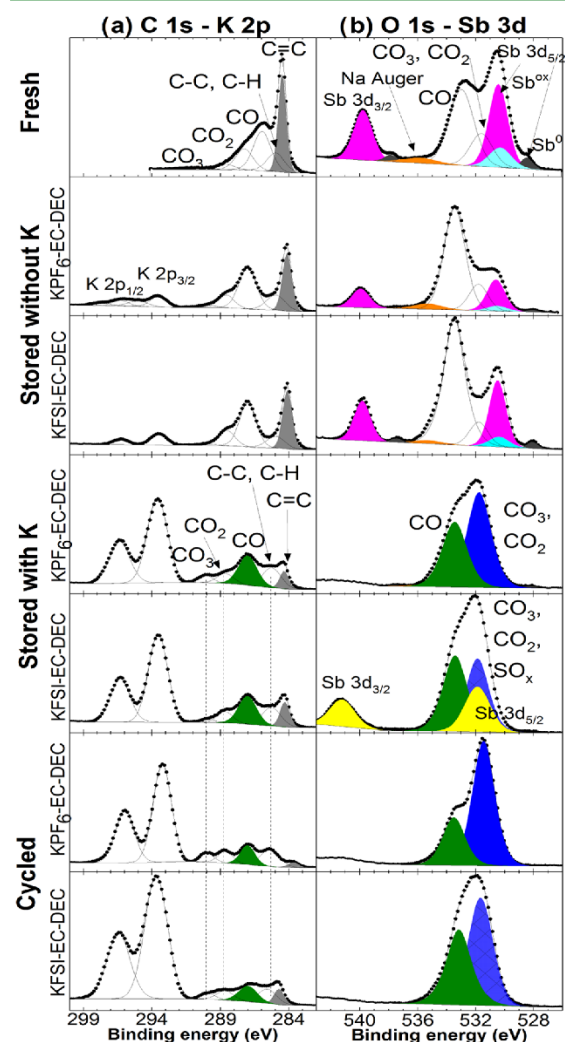


Figure 3. (a) C 1s–K 2p and (b) O 1s–Sb 3d XPS core spectra of the fresh Sb electrode, Sb electrodes after storage for 3 weeks at 25 °C in coin cells without and with K metal, and Sb electrodes after one cycle between 0.005 and 2 V at C/5 and 25 °C for the 0.8 M KPF₆ EC/DEC and 0.8 M KFSI EC/DEC electrolytes.

electrodes after storage for 3 weeks in coin cells without and with K metal and Sb electrodes after one cycle (at 2 V) at C/5 and 25 °C for the 0.8 M KPF₆ EC/DEC and 0.8 M KFSI EC/DEC electrolytes. In Figure 3, the core-level spectra of the fresh Sb electrode were maximized to show low-intensity peaks, while for stored/cycled Sb electrodes, core-level spectra

for a given element were normalized to allow a direct comparison of the relative intensity/amount of the given element between samples.^{19,23}

The C 1s spectrum of the fresh Sb electrode showed seven components at 284.5 (C=C), 285.0 (C–C, C–H), 286.0 (–CO), 287.3 (–CO from CMC), 288.6 (–CO₂), 290.1 (–CO₃), and 291.3 eV (“shake up” satellite) from the carbon additives^{24,25} and CMC binder.²⁶ The O 1s spectrum of the fresh Sb electrode showed three peaks at 530.3, 531.6, and 533.1 eV from the Sb oxide layer at the Sb surface,²⁷ –CO₂/–CO₃ and –CO from the carbon additives and CMC binder, respectively.^{26,28} The Sb 3d spectrum of the fresh Sb electrode showed two doublets at 528.5–537.9 and 530.4–539.8 eV assigned to metallic Sb and the Sb oxide layer from the Sb material, respectively. An additional peak was also observed at 535.7 eV due to Na Auger from the CMC binder.²⁷

After storage without K metal, very small amounts of K-based species (typically <5 atom %) were observed with the appearance of K doublets at ~293.4 and ~296.2 eV (i.e., K 2p_{3/2} and K 2p_{1/2} peaks) due to the relatively low degradation of both KPF₆ and KFSAI salts (see Figure 3 for EC/DEC-based electrolytes and Figure S3 for the other electrolytes). This result is in agreement with the relatively low intensity decrease of the C=C (from carbon additives) and Sb peaks due to the covering by salts F-, P-, N-, and S-containing salt degradation (Table S1). Overall, independently of the electrolyte nature, no significant change occurred for storage without K metal, indicating the very low reactivity of Sb electrodes with all tested electrolytes. After storage with K metal, however, significant changes occurred. For instance, much larger amounts of K-based species (ca. 293.4–296.2 eV) and a large amount of additional –CO (~533.4 eV) and –CO₂/–CO₃/SO_x (~531.8 eV)-based species were observed, due to both salts and solvent degradation (see Figure 3 for EC/DEC-based electrolytes and Figure S4 for the other electrolytes). This result is in agreement with the high intensity decrease of the C=C (from carbon additives), Sb, and Na Auger peaks due to the covering by SEI films (Figures 3 and S4). Note that for the 0.8 M KFSAI EC/DEC electrolyte, an unidentified Sb-based species was observed (see yellow peak in Figure 3). Overall, independently of the electrolyte nature, significant change occurred at the Sb electrode for stored cells containing K metal. This result therefore clearly highlights the occurrence of interactions (cross-talk) between electrodes by migration of electrolyte degradation species from the K to the Sb electrode for all tested electrolytes, in agreement with the visual inspection discussed previously (Figure 2). After one cycle at 2 V, both 0.8 M KPF₆ EC/DEC and 0.8 M KFSAI EC/DEC electrolytes showed similar salts and solvent degradation species but with different ratios (Figure 3). Thicker SEI films were also observed after one cycle as the C=C (from carbon additives), Sb, and Na Auger peaks significantly decreased (Figure 3 and Table S1). An inhomogeneous covering, however, was observed after one cycle as Sb was not visible anymore, while the carbon additives and CMC were still visible, indicating the specific reactivity of the Sb elements toward the electrolytes.

Overall, even considering the high reactivity of the K metal with the electrolyte and the migration of the reacted species to the Sb electrode, it remains difficult to provide more detailed information about the chemical nature of the SEI films formed at the Sb electrode.

Figure 4 summarizes the main SEI characteristic trends observed from the XPS quantification (Table S1) of Sb

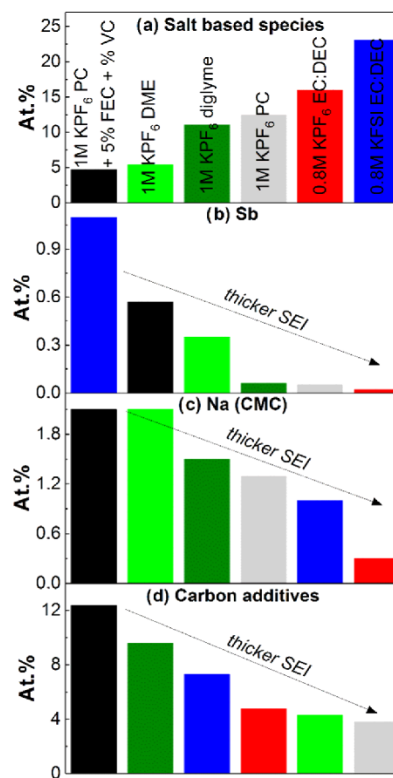


Figure 4. Atomic percent of (a) salt-based species (i.e., sum of F, P, N, S, and K atom %), (b) Sb, (c) Na (from CMC), and (d) carbon additives for Sb electrodes stored for 3 weeks in coin cells containing K metal and filled with different electrolytes as indicated.

electrodes stored with K metal for all electrolytes. It should be therefore kept in mind that the SEI features discussed thereafter arise from the migration of electrolyte degradation species from the K metal to the Sb electrode. When using PC, a much lower content of salt-based species was observed with the addition of FEC and VC as additives, which indicates their preferential reaction at the potassium surface, in agreement with both the higher CE (Figure 1) for the first cycle and the full consumption of FEC (Figure S2). Interestingly, for EC/DEC, the replacement of KPF₆ by KFSAI led to higher salt-based species content, which covers preferentially Sb over CMC or C additives, which may be related to the higher CE observed previously (Figure 1). More generally, except for 1 M KFSAI EC/DEC, the higher the salt-based species content, the higher both the Sb and CMC coverings. This indicates a preferential and similar covering of both the Sb-active material and CMC binder by the salt-based species. No trend can be observed, however, between the salt-based species content and the carbon covering.

4. CONCLUSIONS

In this paper, the impact of electrolyte reactivity in K metal/Sb half-cells on the formation of the electrode/electrolyte interface was investigated. For all studied electrolytes,

galvanostatic discharge curves corresponding to the formation of the K_3Sb phase were observed. However, only carbonate-based electrolytes allowed the subsequent reversible charge process, whereas glyme-based electrolytes showed systematic failures. The Coulombic efficiency was significantly improved by the addition of FEC + VC to PC, the replacement of PC by EC/DEC, and the replacement of KPF_6 by KFSI. Visual observation performed on separators/Sb electrodes after storage without K metal showed no change, while after storage with K metal, significant changes occurred, such as the coloration of the K metal, coloration of the separators, and different colorations of a given Sb electrode. Beyond the highlighting of the well-known high reactivity of K metal, these results clearly demonstrate the occurrence of interactions (cross-talk) between electrodes with the migration of species from the K to the Sb electrodes in all studied electrolytes. This was further confirmed by GC/MS of the electrolytes and in-depth XPS analysis of the SEI films formed at the Sb electrode surface. Therefore, despite the fact that some SEI characteristic trends have been extracted for the different electrolytes, it remains difficult to fully understand the exact nature of the SEI films formed at the Sb surface and to correlate it to the electrochemical performance. Indeed, the origin of the evolution of the Coulombic efficiency between the electrolytes remains unclear as it could be due to the formation of a more efficient SEI at the K surface, at the Sb electrode surface, or at both the electrode surfaces. In any case, these results clearly indicate that the search for efficient electrolytes for KIBs must be carried out using full cells if one wants to obtain meaningful result. Otherwise, developing efficient protection of the K metal would be of great importance. Overall, the results presented here will also more likely benefit the development of other emerging Na- and Mg-ion cell chemistries.

■ ASSOCIATED CONTENT

📄 Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: [10.1021/acsami.8b08902](https://doi.org/10.1021/acsami.8b08902).

Discharge/charge capacities and Coulombic efficiency for 25 cycles for Sb/K coin cells filled with 0.8 M KPF_6 EC/DEC and 0.8 M KFSI EC/DEC (Figure S1); chromatograms of the different electrolytes after storage for 3 weeks at 25 °C in coin cells without and with K metal (Figure S2); (a) C 1s–K 2p and (b) O 1s–Sb 3d XPS core spectra of the fresh Sb electrode and Sb electrodes after storage for 3 weeks in coin cells without K metal (Figure S3) and with K metal (Figure S4) for the different electrolytes as indicated (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: lenaic.madec@univ-pau.fr.

ORCID

Lénaïc Madec: [0000-0002-7681-1681](https://orcid.org/0000-0002-7681-1681)

Lorenzo Stievano: [0000-0001-8548-0231](https://orcid.org/0000-0001-8548-0231)

Laure Monconduit: [0000-0003-3698-856X](https://orcid.org/0000-0003-3698-856X)

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ REFERENCES

- (1) Su, D.; McDonagh, A.; Qiao, S. Z.; Wang, G. High-Capacity Aqueous Potassium-Ion Batteries for Large-Scale Energy Storage. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, No. 1604007.
- (2) Matsuura, N.; Umamoto, K.; Takeuchi, Z. Standard Potentials of Alkali Metals, Silver, and Thallium Metal/Ion Couples in N , N' -Dimethylformamide, Dimethyl Sulfoxide, and Propylene Carbonate. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, *47*, 813–817.
- (3) Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **1976**, *32*, 751–767.
- (4) Okoshi, M.; Yamada, Y.; Komaba, S.; Yamada, A.; Nakai, H. Theoretical Analysis of Interactions between Potassium Ions and Organic Electrolyte Solvents: A Comparison with Lithium, Sodium, and Magnesium Ions. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, A54–A60.
- (5) Wu, X.; Leonard, D. P.; Ji, X. Emerging Non-Aqueous Potassium-Ion Batteries: Challenges and Opportunities. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 5031–5042.
- (6) Zou, X.; Xiong, P.; Zhao, J.; Hu, J.; Liu, Z.; Xu, Y. Recent Research Progress in Non-Aqueous Potassium-Ion Batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 26495–26506.
- (7) Zhang, Q.; Mao, J.; Pang, W. K.; Zheng, T.; Sencadas, V.; Chen, Y.; Liu, Y.; Guo, Z. Boosting the Potassium Storage Performance of Alloy-Based Anode Materials via Electrolyte Salt Chemistry. *Adv. Energy Mater.* **2018**, No. 1703288.
- (8) Jiang, X.; Zhang, T.; Yang, L.; Li, G.; Lee, J. Y. A Fe/Mn-Based Prussian Blue Analogue as a K-Rich Cathode Material for Potassium-Ion Batteries. *ChemElectroChem* **2017**, *4*, 2237–2242.
- (9) Peled, E. The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems– The Solid Electrolyte Interphase Model. *J. Electrochem. Soc.* **1979**, *126*, 2047–2051.
- (10) Lei, K.; Li, F.; Mu, C.; Wang, J.; Zhao, Q.; Chen, C.; Chen, J. High K-Storage Performance Based on the Synergy of Dipotassium Terephthalate and Ether-Based Electrolytes. *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 552–557.
- (11) Vaalma, C.; Giffin, G. A.; Buchholz, D.; Passerini, S. Non-Aqueous K-Ion Battery Based on Layered $K_{0.3}MnO_2$ and Hard Carbon/Carbon Black. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, A1295–A1299.
- (12) Lei, K.; Wang, C.; Liu, L.; Luo, Y.; Mu, C.; Li, F.; Chen, J. A Porous Network of Bismuth Used as the Anode Material for High-Energy-Density Potassium-Ion Batteries. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 4687–4691.
- (13) Xiao, N.; McCulloch, W. D.; Wu, Y. Reversible Dendrite-Free Potassium Plating and Stripping Electrochemistry for Potassium Secondary Batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9475–9478.
- (14) Sloop, S. E.; Kerr, J. B.; Kinoshita, K. The Role of Li-Ion Battery Electrolyte Reactivity in Performance Decline and Self-Discharge. *J. Power Sources* **2003**, *119–121*, 330–337.
- (15) Burns, J. C.; Kassam, A.; Sinha, N. N.; Downie, L. E.; Solnickova, L.; Way, B. M.; Dahn, J. R. Predicting and Extending the Lifetime of Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, A1451–A1456.
- (16) Metzger, M.; Strehle, B.; Solchenbach, S.; Gasteiger, H. A. Origin of H_2 Evolution in LIBs: H_2 O Reduction vs. Electrolyte Oxidation. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, A798–A809.
- (17) Petibon, R.; Madec, L.; Rotermund, L. M.; Dahn, J. R. Study of the Consumption of the Additive Prop-1-Ene-1,3-Sultone in Li-[Ni_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}]O₂/graphite Pouch Cells and Evidence of Positive-Negative Electrode Interaction. *J. Power Sources* **2016**, *313*, 152–163.
- (18) Xiong, D. J.; Petibon, R.; Nie, M.; Ma, L.; Xia, J.; Dahn, J. R. Interactions between Positive and Negative Electrodes in Li-Ion Cells Operated at High Temperature and High Voltage. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, A546–A551.
- (19) Madec, L.; Ellis, L. D. Exploring Interactions between Electrodes in Li[NixMnyCo1-xy]O₂/Graphite Cells through Electrode/Electrolyte Interfaces Analysis. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, A3718–A3726.

- (20) Madec, L.; Martinez, H. Impact of the Metal Electrode Size in Half-Cells Studies: Example of graphite/Li Coin Cells. *Electrochem. Commun.* **2018**, *90*, 61–64.
- (21) Shirley, D. A. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. *Phys. Rev. B* **1972**, *5*, 4709–4714.
- (22) McCulloch, W. D.; Ren, X.; Yu, M.; Huang, Z.; Wu, Y. Potassium-Ion Oxygen Battery Based on a High Capacity Antimony Anode. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 26158–26166.
- (23) Madec, L.; Ma, L.; Nelson, K. J.; Petibon, R.; Sun, J.-P.; Hill, I. G.; Dahn, J. R. The Effects of a Ternary Electrolyte Additive System on the Electrode/Electrolyte Interfaces in High Voltage Li-Ion Cells. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, A1001–A1009.
- (24) Pantea, D.; Darmstadt, H.; Kaliaguine, S.; Sümmchen, L.; Roy, C. Electrical Conductivity of Thermal Carbon Blacks. *Carbon* **2001**, *39*, 1147–1158.
- (25) Pantea, D.; Darmstadt, H.; Kaliaguine, S.; Roy, C. Electrical Conductivity of Conductive Carbon Blacks: Influence of Surface Chemistry and Topology. *Appl. Surf. Sci.* **2003**, *217*, 181–193.
- (26) Ouatani, L. E.; Dedryvère, R.; Siret, C.; Biensan, P.; Reynaud, S.; Iratçabal, P.; Gonbeau, D. The Effect of Vinylene Carbonate Additive on Surface Film Formation on Both Electrodes in Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, A103–A113.
- (27) Darwiche, A.; Bodenes, L.; Madec, L.; Monconduit, L.; Martinez, H. Impact of the Salts and Solvents on the SEI Formation in Sb/Na Batteries: An XPS Analysis. *Electrochim. Acta* **2016**, *207*, 284–292.
- (28) Madec, L.; Xia, J.; Petibon, R.; Nelson, K. J.; Sun, J.-P.; Hill, I. G.; Dahn, J. R. Effect of Sulfate Electrolyte Additives on LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂/Graphite Pouch Cell Lifetime: Correlation between XPS Surface Studies and Electrochemical Test Results. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 29608–29622.

Supplementary information

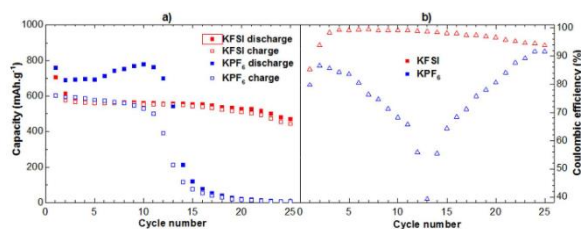


Figure S1: a) Discharge/charge capacity (mAh/g) and b) coulombic efficiency (%) for the first 25 cycles between 0.005-2 V at C/10 and 25°C for Sb/K coin cells filled with 0.8 M KPF₆ EC/DEC and 0.8 M KFSI EC/DEC.

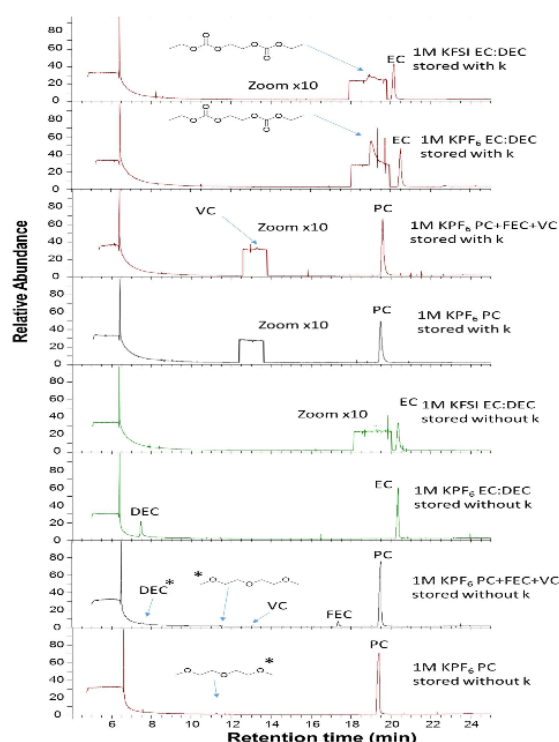


Figure S2: Chromatograms of the 1M KPF₆ PC, 1M KPF₆ PC + 5% FEC + 1 1VC, 0.8 M KPF₆ EC/DEC and 0.8 M KFSI EC/DEC electrolytes after storage for 3 weeks at 25°C in coin cells without and with K metal. When present, the * symbol indicates electrolyte solvent originated from cross-contamination most likely during the electrolyte preparation. All other additional species arise from solvent degradation during storage or cycling.

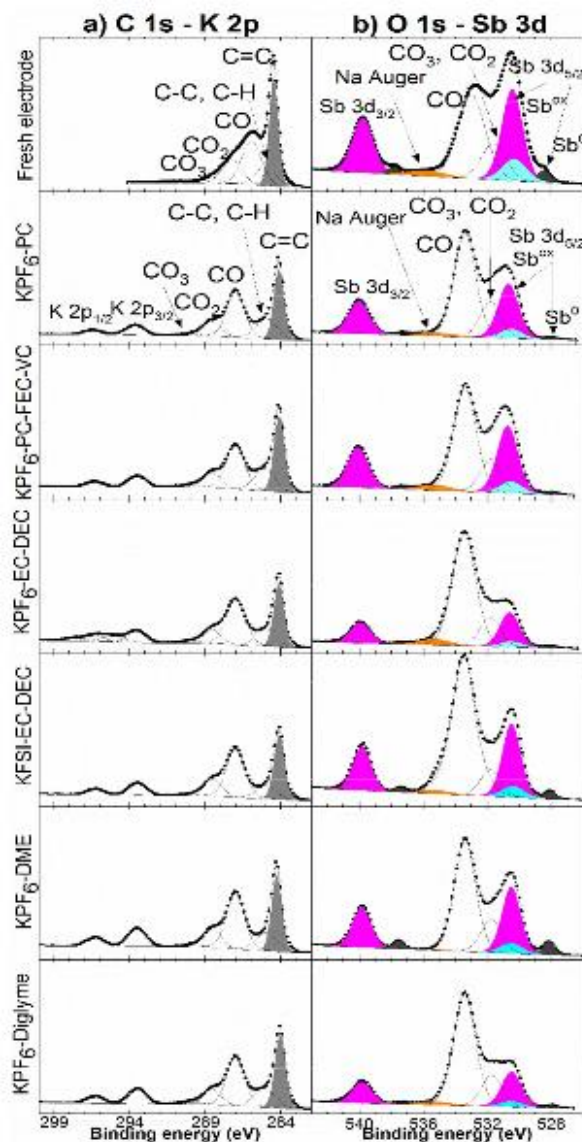


Figure S3: a) Carbon 1s – Potassium 2p and b) Oxygen 1s – Antimony 3d XPS core spectra of the fresh Sb electrode and Sb electrodes after storage for 3 weeks in coin cells without K metal for different electrolytes as indicated.

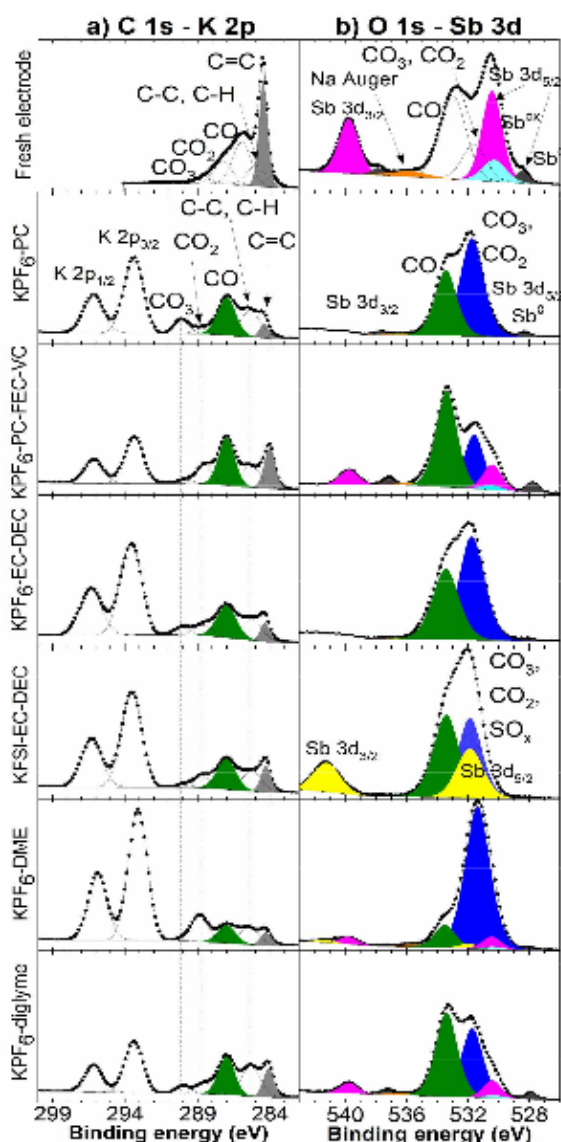


Figure S4: a) Carbon 1s – Potassium 2p and b) Oxygen 1s – Antimony 3d XPS core spectra of the fresh Sb electrode and Sb electrodes after storage for 3 weeks in coin cells with K metal for different electrolytes as indicated.

Chapitre IV – Optimisation des performances des matériaux à base d'antimoine

		B.E. (eV)	fwhm constraint	After storage for 3 weeks with K metal						After one cycle	
				KPF ₆ PC	KPF ₆ PC FEC/VC	KPF ₆ EC-DEC	KFSI EC-DEC	KPF ₆ DME	KPF ₆ Diglyme	KPF ₆ EC-DEC	KFSI EC-DEC
				At.%	At.%	At.%	At.%	At.%	At.%	At.%	At.%
Sb 3d Δ=9.4	Sb metal	527.9-528.2	none	0.05	0.11	0.02	-	0.02	0.06	-	-
	Sb oxide	530.4-530.6	none	-	0.46	-	-	0.22	-	-	-
	Sb-F	531.9	none	-	-	-	1.1	0.11	-	-	-
C 1s	C=C (carbon)	<284.6	0.7-0.9	3.8	12.4	4.8	7.3	4.3	9.6	1.79	4.4
	C-C, C-H	285	1.4-1.6	14.5	12	11.1	10.6	9.5	17.6	10.6	7.3
	-CO	287.0	1.4-1.6	18.8	23.9	16.5	15.6	9.5	19.1	9.4	8.0
	-CO ₂	288.6	1.2-1.4	2.4	8.0	4.9	5.3	13.3	5.3	5.6	4.3
	-CO ₁	290.0	1.2-1.4	5.9	1.7	3.0	1.3	-	3.3	4.1	2.2
O 1s	-CO ₂ , -CO ₁	531.8	1.6-1.9	18.9	9.1	17.7	14.1	30.2	11.7	24.3	18.6
	-CO	533.4	1.6-1.9	11.6	17.2	12.4	15.6	4.1	14.1	9.4	14.7
F 1s	KF	684-684.5	1.6-1.9	0.7	0.5	0.8	1.7	1.1	2.3	0.43	3.9
	KPF ₆ / PF ₆	688	1.8-2.1	7.9	2.7	10.0	-	2.2	4.7	11.8	-
	KFSI	688	1.8-2.1	-	-	-	0.9	-	-	-	1.1
	Others	685.2	1.8-2.1	-	2.9	-	2.9	-	-	-	0.5
P 2p Δ=0.9	KPF ₆ / PF ₆	137.5	1.1-1.3	1.6	0.5	2.2	-	0.5	0.9	2.6	-
N 1s	Salt / degradation	1.5-1.8	-	-	-	0.5/1.4	-	-	-	-	0.8/1.7
S 2p Δ=1.2	Salt / degradation	1.4-1.6	-	-	-	0.4/2.9/0.9	-	-	-	-	1.1/3.4/1.6
K 2p	Total	293.5	none	12.7	7.7	16.1	16.4	22.6	9.1	19.8	24.7
Na 1s	Total	1070.9	none	1.3	2.1	0.3	1.0	2.1	1.5	0.4	1.0

Table S1: Atomic percent (at.%) obtained from XPS quantification for Sb electrodes stored for 3 weeks in coin cells containing K metal and filled with different electrolytes as indicated as well as for Sb electrodes after one cycle between 0.005-2 V at C/5 and 25°C for the 0.8 M KPF₆ EC/DEC and 0.8 M KFSI EC/DEC electrolytes.

Commentaire :

Cette étude a permis de démontrer la forte réactivité du K métal (contre électrode) vis-à-vis de l'électrolyte et ce quels que soient le sel et/ou le solvant utilisé. Le simple contact entre le métal et électrolyte (sans courant) entraîne une décomposition de l'électrolyte à la surface de l'électrode qui a été mise en évidence par XPS et GC/MS. Se pose alors la question de la validité des mesures en demi-pile utilisant le K métal comme référence et contre électrode comme c'est déjà le cas pour les batteries Na-ion [10,11]. Plusieurs paramètres rarement pris en compte comme l'épaisseur, l'uniformité de la surface, la présence ou non de polluants sur l'électrode métallique ou encore la quantité d'eau dans l'électrolyte ont une répercussion sur les mesures électrochimiques [12]. Récemment, Komaba *et al.* ont montré que la forte réactivité du K métal conduisait à une large polarisation durant les cycles de *plating/stripping* [13]. Une forte variation de potentiel en circuit ouvert est observé dans le cas de cellules symétriques K/K (~ 500 mV) comparé à Li/Li et Na/Na (> 10 mV). L'investigation menée sur différents solvants, sels, concentrations et additifs a montré que le KFSI (3,9M) dans DME présentait la plus faible polarisation. Selon eux, l'application d'un cycle de *plating/stripping* permet de former une SEI stable sur le K métal qui peut ensuite être utilisé comme référence et contre électrode lors de mesures en demi-pile. Une autre approche est de préparer des électrodes de K métal par électrodépôt sur un substrat adéquat comme un carbone dopé à l'oxyde de nickel [14]. L'utilisation de cette électrode au lieu d'une électrode classique de K métal a permis d'obtenir de meilleures performances avec une cathode de bleu de Prusse. Les travaux mentionnés précédemment sont des pistes intéressantes pour le développement d'électrodes de K métal. Toutefois la mise en place systématique de tels protocoles en amont de l'évaluation des performances électrochimiques d'un matériau apparaît complexe. C'est pourquoi il est essentiel de se diriger en parallèle vers des mesures en systèmes complets *i.e.*, avec un matériau de cathode comme source de potassium (pour l'évaluation des performances des anodes).

L'étude XPS a révélé l'inhomogénéité de la SEI, avec des recouvrements différents observés sur l'antimoine, le carbone et le liant en fonction de l'électrolyte utilisé. L'observation en grande quantité de produits de décomposition du KFSI sur l'antimoine pourrait expliquer les bonnes performances obtenues avec ce dernier. La comparaison des sels KPF₆ et KFSI a été le fruit de nombreux travaux dans la littérature. Quel que soit le matériau d'électrode négative utilisé (Sn/C, Sb/C, Bi/C, Sn₄P₃, GeP₅, MoS₂, *etc.*) les conclusions obtenues sont similaires, KFSI permet d'obtenir de meilleures efficacités coulombiques et rétentions de capacité [15–18]. Toutefois, les explications proposées divergent : selon les travaux de L. Deng *et al.* sur

MoS₂, KFSI dans EC/DEC conduit à la formation de SEI stables et riches en KF comparées à des SEI plus pauvres en KF avec KPF₆ dans EC/DEC [16]. Z. Guo *et al.* proposent que les SEI les plus riches en espèces fluorés sont formées avec les électrolytes à base de KPF₆ plutôt que KFSI [17,18]. Selon eux, l'emploi du FEC comme additif accentuerait la formation d'espèces fluorées néfastes pour la durée de vie de la batterie. Son utilisation s'est avéré inefficace sur les matériaux d'électrode négative [9,17,18], tandis qu'il a montré un effet positif sur un matériau d'électrode positive de type bleu de Prusse [19].

Etrangement, il a été dans un premier temps impossible d'obtenir un cycle complet avec les électrolytes à base de glymes DME et DEGDME alors qu'en parallèle, plusieurs articles sur l'utilisation de ce type d'électrolyte étaient publiés dans la littérature [20,21]. Après plusieurs investigations, il s'est avéré que limiter le potentiel de décharge à 0,1 V permettait d'obtenir des courbes galvanostatiques réversibles sur plusieurs cycles. Comme les glymes se décomposent aux faibles potentiels il est donc nécessaire de limiter la fenêtre de potentiel au cours de la décharge (à 0,1 V plutôt que 0 V comme avec les autres électrolytes) [22]. Nous avons également mis en évidence qu'un excès d'électrolyte pouvait conduire à une aggravation des phénomènes de décomposition créant une SEI très résistive empêchant le passage des ions. Les performances électrochimiques de l'antimoine avec différents électrolytes sont présentées en figure 1.

Au regard de ces résultats, nous pouvons conclure sur différents aspects :

- Pour le sel : KFSI montre de meilleures performances que KPF₆ ou KTFSI.
- Pour les additifs : l'ajout de 2 % de FEC entraîne une diminution rapide de la capacité, le triallyl phosphate (TAP) ne semble pas avoir une influence particulière.
- La concentration en sel dans l'électrolyte influence la rétention de capacité. Les électrolyte à 3 et 6 mol/L semblent favorables.
- Le solvant a aussi un rôle essentiel. Parmi les carbonates, le mélange EC/DEC apparaît plus performant que EC/PC, lui-même plus performant que PC/DMC. L'utilisation du DME ne conduit pas dans nos conditions à une amélioration des performances. La comparaison avec la littérature est difficile puisque dans les deux publications sur l'antimoine avec un électrolyte DME, la concentration en sel est de 3M et 5M [23,24].

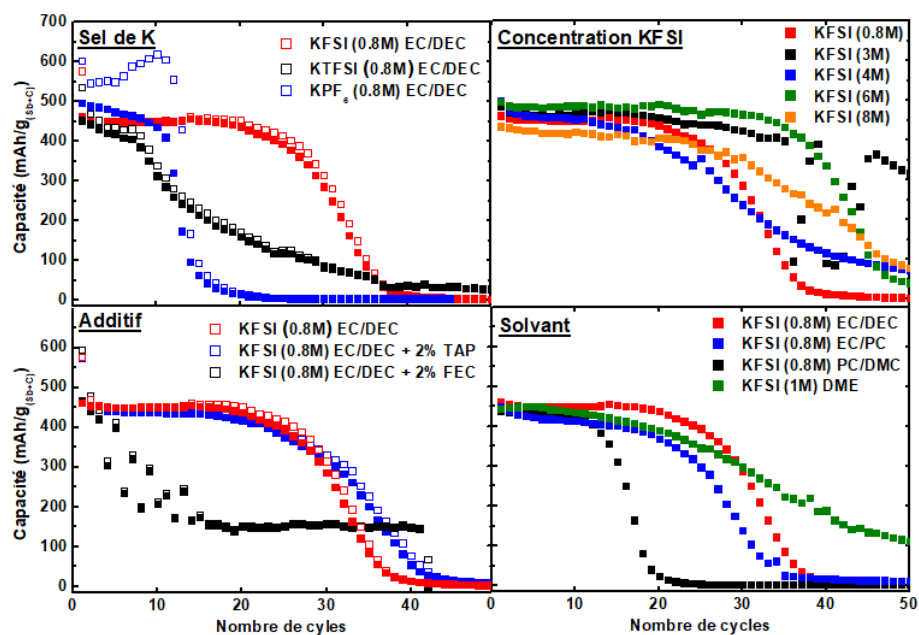


Figure 1: Récapitulatif des tenues en cyclage pour une électrode d’antimoine en fonction de la nature de l’électrolyte (sel, additif, concentration, solvant) à un régime de C/2. Les carrés pleins et vides représentent respectivement la charge et la décharge. Pour plus de clarté, seule la capacité en charge est donnée pour l’influence du solvant et de la concentration.

Au cours de la comparaison des performances électrochimiques des électrolytes avec KPF₆ ou KFSI dans EC/DEC, il est apparu intéressant d’observer la surface de l’électrode après 25 cycles, *i.e.*, perte totale de capacité pour le système utilisant KPF₆ alors qu’une capacité stable est encore mesurée avec l’électrolyte à base de KFSI (figure 2).

La surface de l’électrode d’antimoine après cyclage apparaît complètement différente selon le sel utilisé. Avec KFSI dans EC/DEC, l’électrode apparaît fracturée, conséquence de l’expansion volumique mais les particules de Sb sont visibles tandis qu’avec KPF₆ dans EC/DEC, la surface de l’électrode est complètement recouverte d’une épaisse couche. Ceci témoigne de la forte influence du sel de potassium sur la nature de la SEI et du rôle que joue cette dernière sur la durée de vie de l’électrode. Ces résultats laissent à penser que l’origine de la chute de capacité diffère selon le sel utilisé : avec KFSI, la chute de capacité proviendrait de la perte de contact entre les particules au sein de l’électrode tandis qu’avec KPF₆, elle résulterait de la dégradation continue de l’électrolyte.

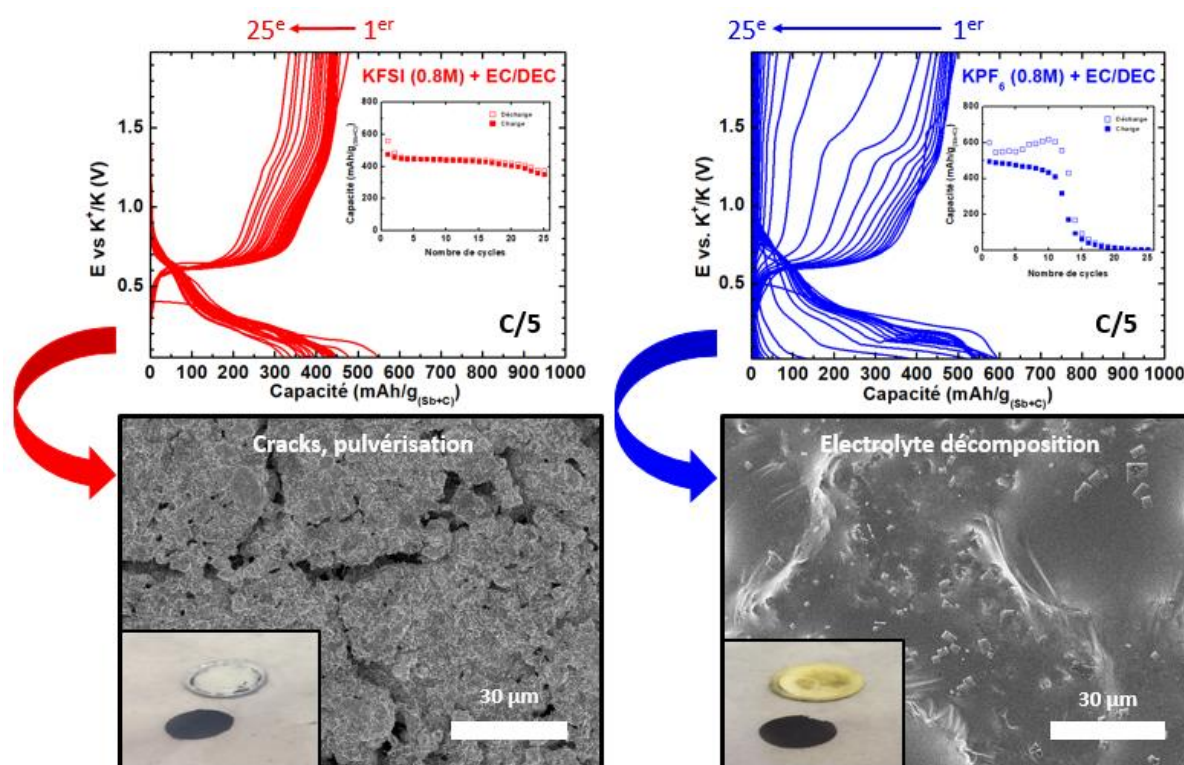


Figure 2 : Profils électrochimiques d'électrodes d'antimoine sur 25 cycles et images des électrodes après cyclage avec le sel KFSI ou KPF₆ dans EC/DEC. Photographie de l'électrode et du séparateur en encart des images MEB.

L'électrolyte semble donc jouer un rôle prépondérant dans les performances des matériaux. Dans le cas des batteries K-ion, la forte réactivité du potassium exacerbe la décomposition de l'électrolyte lors des mesures classiques en demi-pile par rapport aux systèmes Li-ion et Na-ion. La plupart des travaux récents sur les batteries K-ion pointent l'électrolyte comme élément clé pour le développement de ces dernières du fait de l'instabilité des SEI formées et de l'inefficacité des additifs conventionnels. Une attention toute particulière devra donc être portée à l'avenir sur les électrolytes, en particulier en présence de potassium métallique.

2. Optimisation de la formulation de l'électrode d'antimoine

Electrochemistry Communications 105 (2019) 106493



Contents lists available at ScienceDirect

Electrochemistry Communications

journal homepage: www.elsevier.com/locate/elecom

Full communication

Double-walled carbon nanotubes, a performing additive to enhance capacity retention of antimony anode in potassium-ion batteries

Vincent Gabaudan^{a,b}, Justine Touja^{a,b}, Didier Cot^c, Emmanuel Flahaut^d, Lorenzo Stievano^{a,b}, Laure Monconduit^{a,b,*}

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

^b Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), CNRS, Amiens, France

^c Institut Européen des Membranes, CNRS, Université de Montpellier, Montpellier, France

^d CIRIMAT, CNRS, Université Toulouse III - Paul Sabatier, INPT, Toulouse, France



ARTICLE INFO

Keywords:

Potassium-ion batteries
Negative electrodes
Composites
Antimony
Carbon nanotubes

ABSTRACT

The effect of carbon additives on electrode formulation of bulk antimony was investigated in potassium-ion batteries. Several types of carbon including conventional carbon black, graphite and double-walled carbon nanotubes (DWCNT), employed as conductive agents, were found to play a non-negligible role on the electrochemical performance of antimony. While DWCNT alone show no reversible K^+ storage compared to the other carbons, the Sb/DWCNT electrode exhibits better capacity retention and rate capability than Sb formulated with usual carbon additives or even with graphite. This can be ascribed to the specific structure of DWCNT acting not only as conductive additive but also as a mechanical reinforcement for the whole electrode, which has to withstand the large volume change of antimony during potassiation/depotassiation cycles.

1. Introduction

Owing to their high energy density, Li-ion batteries (LIB) have been widely commercialized to power portables electronic devices and electric vehicles, and have been proposed as a system of choice for large scale energy storage [1]. However, the extensive use of Li for nomad applications coupled to its uneven distribution on Earth's crust may cause price volatility in the future, and hamper a wider application of LIB. For this reason, batteries operating with more abundant and low cost materials such as Na-ion batteries (NIB) and K-ion batteries (KIB) have recently emerged [2].

Even though the research devoted to KIB is still at an early stage, this technology appears as very promising given the low potential of the K^+/K redox couple allowing the development of high energy density batteries. Regarding the negative electrode, most studies mainly focus on carbonaceous materials such as graphite, hard carbon, soft carbon or carbons nanotubes. These materials show interesting cycling performance but limited specific capacity compared to alloying materials which form binary compounds with potassium [3]. Among them, antimony, appears as a promising candidate owing to its relatively low operating voltage and its high specific capacity of 660 mAh/g corresponding to the formation of K_3Sb [4,5]. One of the critical issues of Sb,

however, is the huge volume expansion (~400%) occurring during the reversible potassiation/depotassiation process, which leads to electrode pulverization, extensive electrolyte degradation on the continuously formed fresh electrode surface and rapid capacity fading [6]. Several strategies have been proposed to overcome this drawback such as improving the electrolyte by using additives. However, the well-known fluoroethylene carbonate, extensively applied in LIB and NIB, appears to have no beneficial effect in KIB [7,8]. Embedding Sb nanoparticles in porous carbon matrixes notably improves the performance, but often involves trickier synthesis protocols and usually leads to poor coulombic efficiency (CE) due to the large surface of carbon exposed to the electrolyte degradation [5,9–11]. On the other hand, MXene materials are well known to offer fast diffusion kinetics owing to their two dimensional open framework showing interesting mechanical properties of flexibility and free standing. In that way, An et al. introduced Sb metal particles in MXene paper showing impressive capacity retention over 500 cycles [12].

Inspired by the research on LIB and NIB, an alternative approach to mitigate volume expansion in alloy materials is playing with binder and carbon additives in the electrode formulation [13]. This last approach is applied here, where double-walled carbon nanotubes (DWCNT) are used instead of other conventional carbon additives in the formulation

* Corresponding author at: ICGM, CNRS, Université de Montpellier, Montpellier, France.

E-mail addresses: vincent.gabaudan@etu.umontpellier.fr (V. Gabaudan), flahaut@chimie.ups-tlse.fr (E. Flahaut), lorenzo.stievano@umontpellier.fr (L. Stievano), laure.monconduit@umontpellier.fr (L. Monconduit).

<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.106493>

Received 13 June 2019; Received in revised form 9 July 2019; Accepted 10 July 2019

Available online 12 July 2019

1388-2481/© 2019 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

to improve the cycling performance of bulk Sb. Indeed, given their specific structure, DWCNT are expected to act not only as a conductive additive assuring the electrical percolation in the electrode, but also to reinforce its mechanical properties owing to their bundle network structure [14].

2. Materials and methods

Commercial antimony powder (325 mesh, 99.5%, Alfa Aesar) was mixed with different types of carbonaceous conductive additives and carboxymethyl cellulose binder (DS = 0.7, Mw = 250,000, Sigma Aldrich) in weight ratio 70/18/12, respectively. These proportions were chosen given the excellent performance obtained with them in LIB [15]. Four different carbon additives were investigated: a mixture of carbon black (C65, BET = 65 m²/g, Timcal) and vapor ground carbon fibers (VGCF-S, BET = 15 m²/g, Showa Denko) in weight ratio 50/50, Super P (BET = 62 m²/g, Alfa Aesar), Graphite (SLP6, BET = 15.5 m²/g, Timcal) and double-walled carbon nanotubes (DWCNT, BET = 958 m²/g). The detailed synthesis of the DWCNT is described elsewhere [16]. In short, they were grown at 1000 °C by catalytic chemical vapor deposition of a mixture of methane and hydrogen on a Co:Mo MgO-based catalyst with additions of molybdenum oxide (elemental composition: Mg_{0.99}Co_{0.0075}Mo_{0.0025}O). The catalytic support was removed by processing the material with a concentrated HCl aqueous solution and further washing by deionised water. The inner and outer diameters ranged from 0.5 to 2.5 nm and from 1.2 to 3.2 nm, respectively. The median inner diameter was 1.3 nm and the median outer diameter was 2.0 nm. Deionised water was added to the different mixtures, which were then ball milled in a planetary mill for 1 h. The obtained slurries were tape casted onto copper foils (17.5 μm thick, 99.9%, Goodfellow), dried at room temperature for 24 h and subsequently at 80 °C overnight under dynamic vacuum. The loading of the obtained electrodes (antimony plus carbon) was 1.5–2 mg/cm². In order to study the specific influence of DWCNT on electrode formulation, two other Sb/DWCNT/CMC weight ratios were investigated: 63/25/12 and 78/10/12. Reference electrodes prepared with the four carbon additives only were also formulated with CMC binder in weight ratio 70/30. The electrolyte was prepared by dissolving 0.8 mol/L of potassium bis(fluorosulfonyl)imide (KFSI, 99.9% purity, Solvionic) into a 1:1 (v/v) mixture of ethylene carbonate (EC, anhydrous, 99% purity, Alfa Aesar) and diethyl carbonate (DEC, anhydrous, purity ≥ 99%, Sigma Aldrich). Coin cells were assembled in an Ar-filled glove box against K metal (Sigma Aldrich) as counter and reference electrode with a glass fiber separator (Whatman GF/D) soaked with the electrolyte. A polypropylene membrane (Celgard) was added between the electrode and the glass fiber separator for the coin cells cycled before the scanning electron microscopy (SEM) characterizations, performed with Hitachi S-4800 microscope. X-ray diffraction (XRD) patterns were collected on a Panalytical X'Pert diffractometer with the Cu Kα radiation. Raman spectra were measured on a LabRAM ARAMIS spectrometer equipped with CCD detector and 50× optical microscope objective using an excitation laser at 633 nm. The characterization of the commercial antimony powder is given in Fig. S1. The XRD pattern can be fully indexed with hexagonal antimony (ICSD code 064695). The SEM image of commercial powder shows a global repartition from 2 to 40 μm in the agreement with the supplier given size of 325 mesh. The four carbon additives were characterized by XRD, Raman spectroscopy and nitrogen adsorption/desorption, as shown in Fig. S2. Galvanostatic charge-discharge profiles were conducted on MPG2 potentiostat (Biologic) at a current rate of C/2 (i.e., 1 mol of K per mole of Sb in 2 h) between 0.0 and 2.0 V. All the capacities, reproducible for a minimum of two coin-cells, are reported in mAh per g of composite (notified Sb + C) taking into account that carbon additives participate to the measured capacity.

3. Results and discussion

Fig. 1 shows the galvanostatic charge/discharge profiles of Sb electrodes formulated with different carbon additives. The electrochemical signatures of the carbons alone are given in the insets and their characteristics and capacities are reported in the Table 1. Overall, all first cycle curves are rather similar and dominated by the reversible potassiation/depotassiation of Sb [4]. Regarding the signature of the different carbons, the potential of the first discharge of DWCNT electrode is particularly high at 1 V as previously shown by Zhao et al., [17] while that of the other materials is around 0.5–0.2 V. The large first discharge capacity of the DWCNT electrode is likely due to electrolyte decomposition, possibly enhanced by the large surface area of DWCNT [18]. In this case, the lack of electrochemical reversible activity resembles that of multi-walled carbon nanotubes rather than that of single-walled ones, which instead reversibly store K⁺ [17]. Moreover, potassium storage in DWCNT is not reversible, whereas the three other carbons show relatively stable potassium storage (insets Fig. 1 and Table 1). For all Sb/carbon electrodes, the specific first discharge capacity varies from 533 to 600 mAh/g_(Sb+C). This value can be compared with their expected capacity (in red in Table 1) calculated taking into account the experimental capacity of the pure carbon electrodes and the theoretical capacity of Sb (660 mAh/g). Among Sb/Super P, Sb/C65/VGCF, Sb/graphite and Sb/DWCNT electrodes, the latter presents the best experimental first cycle CE of 88%, very close to 86%, the expected value calculated from the CE of the corresponding pure carbon electrode, whereas all the other carbons present lower experimental CE, which is even much lower than the expected values (> 95%) calculated as described above. This is rather surprising considering the limited reversibility of DWCNT vs. K compared to the other carbon electrodes, indicating that antimony clearly works better as an electrode material in the presence of DWCNT than formulated with the other tested carbons. The reversible capacity of the first cycle is around 470 mAh/g_(Sb+C) independently of the carbon additive, corresponding to the insertion of K⁺ in carbon and the partial alloying of K with Sb in all cases excepted for Sb/DWCNT where DWCNT shows no reversible K⁺ storage.

The cycling stability of the four electrodes at C/2 current rate (110 mA/g) is compared in Fig. 2a. Both Sb/DWCNT and Sb/C65/VGCF show stable capacity retention during the first cycles, whereas the capacity of Sb/Super P progressively decreases and that of Sb/Graphite undergoes rapid fading after 10 cycles. The low capacity retention of the latter can be explained by the large volume expansion (400% for Sb to K₃Sb and 60% for C_{gr} to KC₈) expected for this electrode as well as the combination of very distinct morphologies of Sb and C_{gr} particles (Fig. 3), not adapted to long term cycling (vide infra). It is interesting to notice that the electrodes presenting the best capacity retention, namely Sb/DWCNT and Sb/C65/VGCF, are made of carbon fibers which enhance the mechanical strength and assure a good electric conductivity in the electrode [19]. In summary, Sb/DWCNT exhibits better capacity retention with 440 mAh/g_(Sb+C) after 40 cycles when the capacity of the other electrodes have already faded.

Fig. 2b shows the rate capability of Sb/DWCNT and Sb/C65/VGCF, both electrodes showing stable capacity over at least 20 cycles (Fig. 2a). Sb/DWCNT exhibits high rate performance, delivering a stable capacity of 453 mAh/g_(Sb+C) (close to the expected value of 462 mAh/g) at 4C (880 mA/g) whereas for the Sb/C65/VGCF electrode the capacity decreases from 344 mAh/g_(Sb+C) to 280 mAh/g_(Sb+C) over 5 cycles at the same rate. This result points out that the addition of DWCNT provides high electrode robustness even over fast potassiation/depotassiation.

As Sb/DWCNT exhibits the best cycle life, different DWCNT weight ratios were investigated in the Sb electrodes to check further possible improvements of the performance. Fig. 2c shows the first cycle with the corresponding CE of the different Sb/DWCNT electrodes. Considering the electrochemical activity of DWCNT only in the first discharge, Table 2 reports the experimental and the expected capacities measured

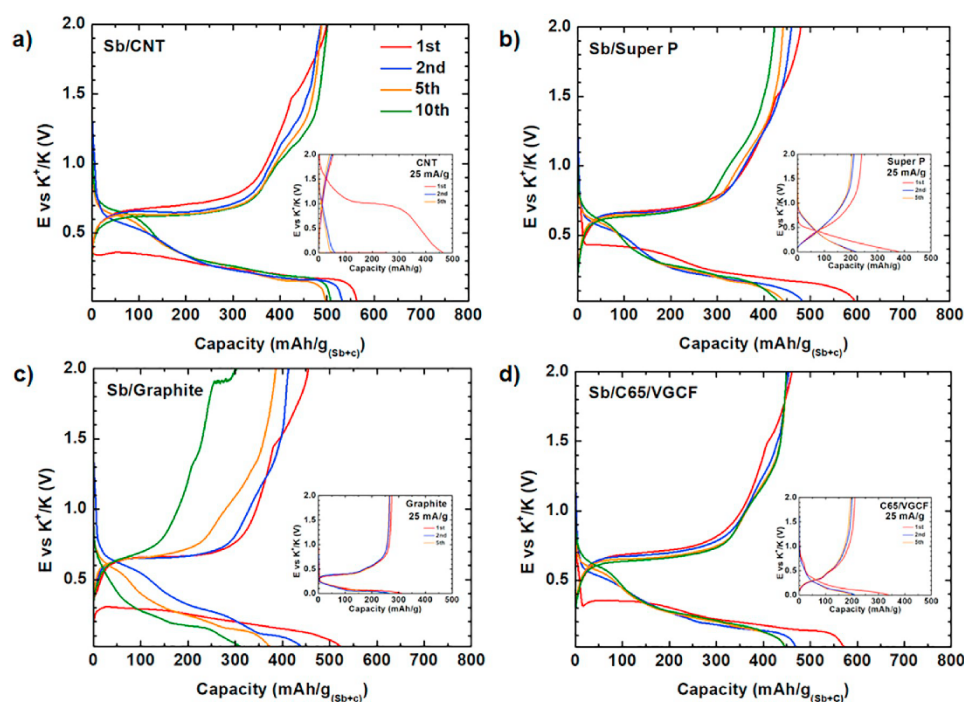


Fig. 1. Galvanostatic profiles of Sb formulated with four different carbon additives recorded at C/2 between 0 and 2V versus K metal. The insets show the electrochemical signature of the carbon electrode without antimony at a current density of 25 mA/g. a) Sb/DWCNT, b) Sb/Super P, c) Sb/graphite, d) Sb/C65/VGCF.

for the three Sb/DWCNT electrodes. While the first cycle CE is very close to the expected one (88 vs 86%) for the 70/18 Sb/DWCNT ratio, the same value is not obtained for the other two formulations, less and more rich in Sb, confirming that the best capacity retention strongly depends on the optimization of the electrode formulation. In all cases, the CE reaches 99% after two cycles before rapidly decreasing, testifying the gradual electrolyte decomposition which also contributes to the gradual drop in capacity. In half-cell configuration, the high reactivity of metallic K counter electrode was already shown to induce a cross-talk mechanism between the electrodes, harmful for the

electrolyte stability and thus for the battery cycle life [20]. Investigation in full cell against a real positive electrode is thus necessary to avoid this bias in the evaluation of the electrochemical performance. From this study, which will need to be further refined, the 70/18/12 ratio appears as the best compromise for the first cycle CE as well as for the cyclability. This is slightly different from Sb/C_{gr} composites prepared by magneto ball milling with different weight ratios [8]. Increasing the amount of carbon graphite in the composite result in better cycle life and CE but lower overall capacities.

In order to investigate the capacity fading mechanism, SEM images

Table 1

Capacities of carbone and Sb/carbone electrodes observed in Fig. 1. The red values have been calculated taking into account the experimental capacity of carbon electrodes and the theoretical one of Sb i.e. (660 mA/g). The BET surfaces of the four different carbons are given for indication.

	Carbone electrodes			Sb/Carbone electrodes		
	BET surface (m ² /g)	1st Discharge/charge capacity (mAh/g)	Reversible capacity after 10 cycles (mAh/g)	1st Discharge/charge capacity (mAh/g)	CE (%)	
DWCNT	958	465/54	35	542 (546)/479 (471)	88.4 (86%)*	
Super P	62	385/240	205	600 (531)/480 (505)	80 (95%)*	
Graphite	15.5	315/274	268	533 (519)/455 (511)	85.4 (98%)*	
C65/VGCF	65/15	343/210	190	578 (523)/462 (500)	79.9 (95.6%)*	

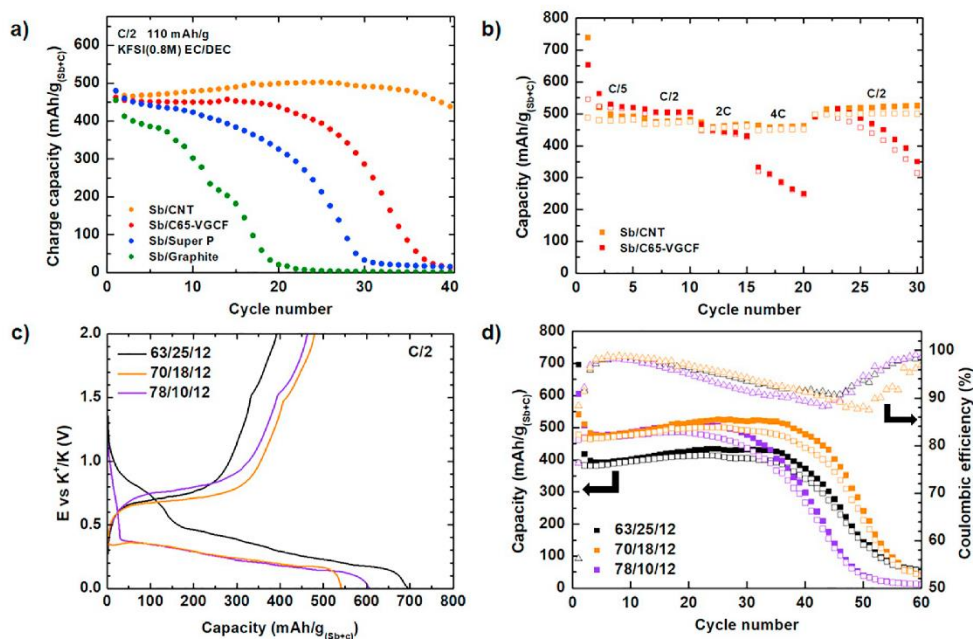


Fig. 2. a) Reversible capacity as a function of cycle number for the four Sb/C electrodes, b) Rate capability of Sb/DWCNT and Sb/C65/VGCF electrodes from C/5 to 4C rate, c) 1st cycle of Sb/DWCNT electrode with different weight ratios d) the corresponding capacity retention with CE.

of pristine electrodes were compared to those of electrodes after 30 cycles (Fig. 3). On the one hand, the pristine electrodes present Sb micro-particles uniformly dispersed on the electrode surface. Very distinct morphologies are observed for Sb/Graphite with the presence of graphitic flakes, and Sb/DWCNT which is rather compact, DWCNT and CMC creating a dense network around the Sb particles. On the other hand, Sb/C65/VGCF and Sb/Super P reveal a similar surface morphology appearing more porous than the other two materials. The very different electrode surfaces associated to the specific electrochemical signature of the four Sb/C composites prompted us to investigate the formation and the evolution of the SEI by X-ray

photoelectron spectroscopy and impedance spectroscopy. The measurements are in progress and will be the core of a follow-up paper. After 30 cycles, the Sb/graphite electrode was totally detached from the current collector when the cells were opened whereas the three other electrodes were intact. The loss of electronic contact between electrode and current collector explains the rapid capacity fading of Sb/graphite. The Sb/DWCNT electrode shows a relatively homogeneous surface without cracks. The specific morphology of DWCNT allows keeping a good electronic percolation with Sb particles and current collector, accommodating the volume change over the potassiation/depotassiation process. The three other composites display Sb particles covered by

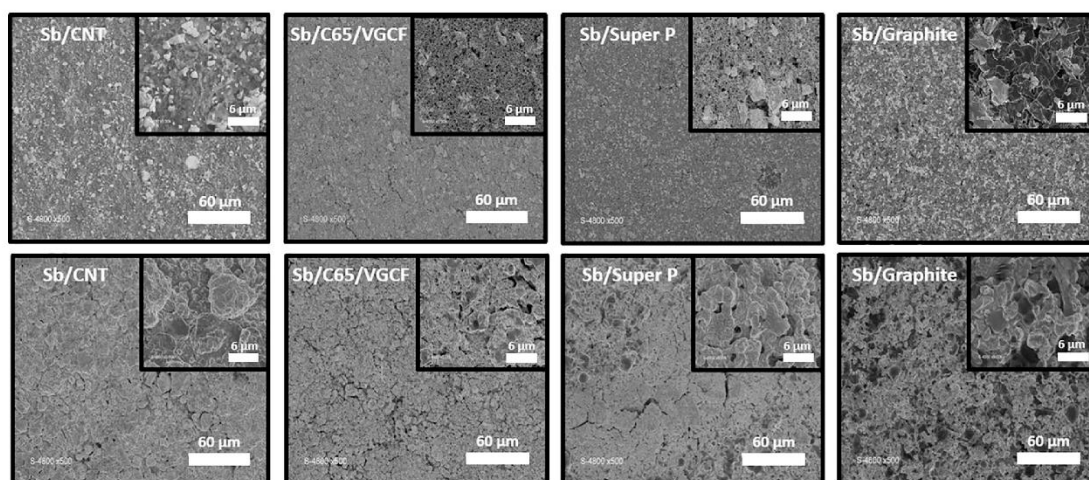


Fig. 3. SEM images of pristine electrodes top and electrodes after 30 cycles bottom. From the left to the right: Sb/DWCNT, Sb/C65/VGCF, Sb/Super P and Sb/graphite electrode respectively.

Table 2

Experimental and theoretical capacities of Sb/DWCNT electrodes observed in Fig. 2c and d. The red values have been calculated taking into account the experimental capacity of carbon electrodes and the theoretical one of Sb i.e. (660 mA/g).

	63/25	70/18	78/10
Experimental 1st discharge	695	542	610
Theoretical 1st discharge	532 (416+116,5)	546 (462+84)	561,5 (515+46,5)
Experimental 1st charge	390	479	460
Theoretical 1st charge	429 (416+13)	471 (462+9)	520 (515+5)
CE (1st cycle)	56.1 (80.6)	88.4 (86.3)	75.4 (92.6)
Charge capacity after 30 cycles	405	491	437

a black coating surely due to electrolyte decomposition, which is enhanced in KIB compared to LIB and SIB. On the Sb/C65/VGCF electrode surface, some particles appear isolated while Sb/Super P electrode exhibits some cracks. The combination of the efficient reversible potassiation of Sb, with both a good electronic percolation and mechanical strength brought by DWCNT, seems to be a promising approach to improve the electrode performance of in KIB.

4. Conclusions

The influence of carbon additives on the cycling performance of bulk Sb in K-ion half-cells was investigated for the first time. This study underlines the crucial role of carbon additives in Sb-based composite electrodes for KIB, and these findings might be extended to other alloy materials. While DWCNT were not expected to provide a specific advantage due to their absence of reversible electrochemical activity vs. K, they nevertheless represent an excellent additive for Sb electrodes allowing a considerable extension of the lifespan of formulated electrodes. Indeed, the use of 18 wt% DWCNT as conductive additive in Sb electrodes formulated with CMC improved the capacity retention and the rate capabilities of bulk Sb electrodes. DWCNT appears to be much more efficient than other conventional carbon additives, such as C65/VGCF, super P and graphite, which react electrochemically with K and are not beneficial to the Sb composite electrode. On the other hand, DWCNT are more inert vs. K (at least after the first discharge) and act as an excellent additive with both good mechanical and electrical conductivity properties. Indeed, the specific structure of DWCNT greatly contributes to the stabilization of the electrode integrity over the potassiation/depotassiation process. These results confirm that the addition of DWCNT to the formulation is an interesting strategy for the improvement of the performance of alloying electrode materials for KIB. The intrinsic nature of DWCNT seems to play a key role in the electrochemical behaviour of the studied composites [17]. Nitrogen-doped DWCNT, reported to improve the adsorption of K⁺ on surface defects and edges, could also be an interesting additive for negative electrodes in KIB and will be the object of a future study [21,22]. In parallel, a serious evaluation of electrolyte reactivity as a function of the type of carbon, either used as active material or as additive in electrodes for KIB, has to be forecasted.

Acknowledgements

The authors thank the French National Research Agency for the financial support (STORE-EX Labex Project ANR-10-LABX-76-01). Authors thank also CNRS, Projets exploratoires (PEPS) for their financial support.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.106493>.

References

- [1] B. Dunn, H. Kamath, J.-M. Tarascon, Electrical energy storage for the grid: a battery of choices, *Science* 334 (2011) 928–935, <https://doi.org/10.1126/science.1212741>.
- [2] K. Kubota, M. Dahbi, T. Hosaka, S. Kumakura, S. Komaba, Towards K-ion and Na-ion batteries as “beyond Li-ion”, *Chem. Rec.* 18 (2018) 459–479, <https://doi.org/10.1002/tcr.201700057>.
- [3] I. Sultana, M.M. Rahman, Y. Chen, A.M. Glushenkov, Potassium-ion battery anode materials operating through the alloying-dealloying reaction mechanism, *Adv. Funct. Mater.* 28 (2018) 1703857, <https://doi.org/10.1002/adfm.201703857>.
- [4] W.D. McCulloch, X. Ren, M. Yu, Z. Huang, Y. Wu, Potassium-ion oxygen battery based on a high capacity antimony anode, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 26158–26166, <https://doi.org/10.1021/acsami.5b08037>.
- [5] Z. Yi, N. Lin, W. Zhang, W. Wang, Y. Zhu, Y. Qian, Preparation of Sb nanoparticles in molten salt and their potassium storage performance and mechanism, *Nanoscale* 10 (2018) 13236–13241, <https://doi.org/10.1039/C8NR03829E>.
- [6] V. Gabaudan, R. Berthelot, L. Stievano, L. Monconduit, Inside the alloy mechanism of Sb and Bi electrodes for K-ion batteries, *J. Phys. Chem. C* 122 (2018) 18266–18273, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b04575>.
- [7] W. Zhang, W.K. Pang, V. Sencadas, Z. Guo, Understanding high-energy-density Sn4P3 anodes for potassium-ion batteries, *Joule* 2 (2018) 1534–1547, <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.04.022>.
- [8] I. Sultana, M.M. Rahman, J. Liu, N. Sharma, A.V. Ellis, Y. Chen, A.M. Glushenkov, Antimony-carbon nanocomposites for potassium-ion batteries: insight into the failure mechanism in electrodes and possible avenues to improve cyclic stability, *J. Power Sources* 413 (2019) 476–484, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsou.2018.12.017>.
- [9] Y. An, Y. Tian, L. Ci, S. Xiong, J. Feng, Y. Qian, Micron-sized nanoporous antimony with tunable porosity for high-performance potassium-ion batteries, *ACS Nano* 12 (2018) 12932–12940, <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b08740>.
- [10] H. Wang, X. Wu, X. Qi, W. Zhao, Z. Ju, Sb nanoparticles encapsulated in 3D porous carbon as anode material for lithium-ion and potassium-ion batteries, *Mater. Res. Bull.* 103 (2018) 32–37, <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.03.018>.
- [11] J. Zheng, Y. Yang, X. Fan, G. Ji, X. Ji, H. Wang, S. Hou, M.R. Zachariah, C. Wang, Extremely stable antimony-carbon composite anodes for potassium-ion batteries, *Energy Environ. Sci.* 12 (2019) 615–623, <https://doi.org/10.1039/C8EE02836B>.
- [12] Y. Tian, Y. An, S. Xiong, J. Feng, Y. Qian, A general method for constructing robust, flexible and freestanding MXene/metal anodes for high-performance potassium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A* 7 (2019) 9716–9725, <https://doi.org/10.1039/C9TA02233C>.
- [13] V. Sivasankaran, C. Marino, M. Chamas, P. Soudan, D. Guyomard, J.-C. Jumas, P.-E. Lippens, L. Monconduit, B. Lestriez, Improvement of intermetallic electrochemical behavior by playing with the composite electrode formulation, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 5076, <https://doi.org/10.1039/c0jm03831h>.
- [14] B.J. Landi, M.J. Gantner, C.D. Cress, R. DiLeo, R.P. Raffaele, Carbon nanotubes for lithium ion batteries, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 638–654, <https://doi.org/10.1039/b904116h>.
- [15] V. Sivasankaran, C. Marino, M. Chamas, P. Soudan, D. Guyomard, J.-C. Jumas, P.-E. Lippens, L. Monconduit, B. Lestriez, Improvement of intermetallic electrochemical behavior by playing with the composite electrode formulation, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 5076–5082.
- [16] E. Flahaut, R. Bacsa, A. Peigney, C. Laurent, Gram-scale CCVD synthesis of double-walled carbon nanotubes, *Chem. Commun.* (2003) 1442, <https://doi.org/10.1039/0300144a>.

b301514a.
 [17] X. Zhao, Y. Tang, C. Ni, J. Wang, A. Star, Y. Xu, Free-standing nitrogen-doped cup-stacked carbon nanotube mats for potassium-ion battery anodes, *ACS Appl. Energy Mater.* 1 (2018) 1703–1707, <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b00182>.
 [18] S.Y. Chew, S.H. Ng, J. Wang, P. Novák, F. Krumeich, S.L. Chou, J. Chen, H.K. Liu, Flexible free-standing carbon nanotube films for model lithium-ion batteries, *Carbon* 47 (2009) 2976–2983, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.06.045>.
 [19] M. Endo, Y. Kim, T. Hayashi, K. Nishimura, T. Matusita, K. Miyashita, M. Dresselhaus, Vapor-grown carbon fibers (VGCFs), *Carbon* 39 (2001) 1287–1297, [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00295-5](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00295-5).
 [20] L. Mader, V. Gabaudan, G. Gachot, L. Silevano, L. Monconduit, H. Martinez, Paving

the way for K-ion batteries: role of electrolyte reactivity through the example of Sb-based electrodes, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 34116–34122, <https://doi.org/10.1021/acsaami.8b08902>.
 [21] Y. Xu, C. Zhang, M. Zhou, Q. Fu, C. Zhao, M. Wu, Y. Lei, Highly nitrogen doped carbon nanofibers with superior rate capability and cyclability for potassium ion batteries, *Nat. Commun.* 9 (2018) 1720, <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04190-z>.
 [22] P. Xiong, X. Zhao, Y. Xu, Nitrogen-doped carbon nanotubes derived from metal-organic frameworks for potassium-ion battery anodes, *ChemSusChem* 11 (2018) 202–208, <https://doi.org/10.1002/cssc.201701759>.

Supplementary information

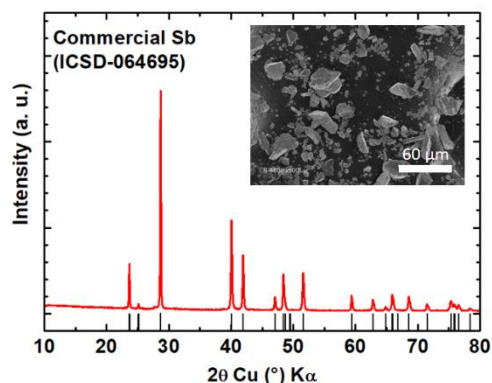


Figure S1: XRD pattern of the commercial antimony powder (325 mesh, 99.5 %, Alfa Aesar)

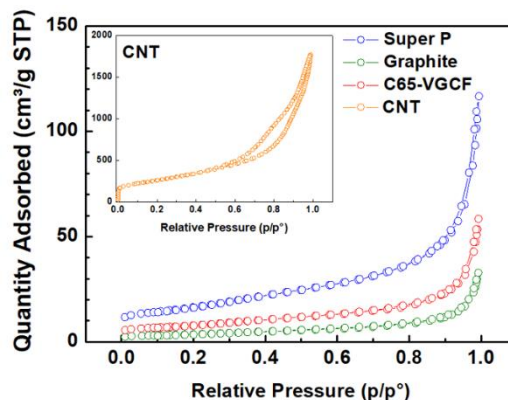
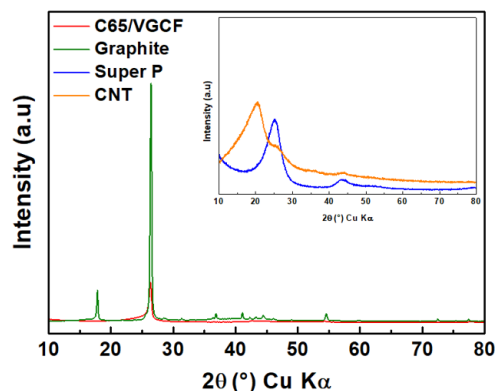
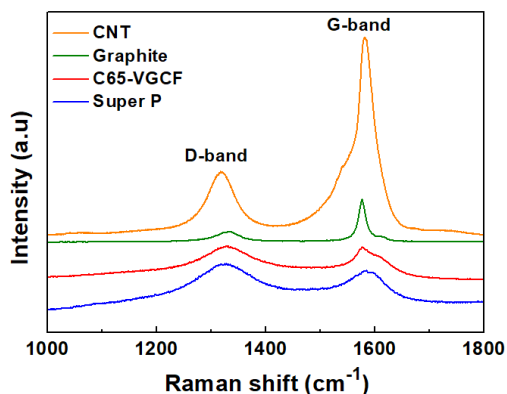


Figure S2: Characterization of carbon additives by XRD, Raman spectroscopy and nitrogen adsorption/desorption.



Commentaire :

La formulation d'électrode fait classiquement intervenir 3 composants :

- Le matériau électrochimiquement actif vis-à-vis de l'alcalin.
- L'additif carboné utilisé pour augmenter la conductivité électronique.
- Le liant qui permet d'avoir une tenue mécanique entre la matière active, l'additif carboné et le collecteur de courant.

La nature et le ratio de ces trois composants jouent un rôle essentiel dans les performances des matériaux d'électrode positives et négatives [25]. Dans cet article nous nous sommes intéressés à l'influence de l'additif carboné sur les performances électrochimiques de l'antimoine. Généralement, l'impact de l'additif carboné est visible sur les mesures à régimes variables notamment aux densités de courant élevées. Dans notre cas, il s'est avéré qu'il présentait aussi une influence non négligeable sur la rétention de capacité de l'antimoine. Le carbone agit non seulement sur la conductivité électronique mais aussi sur la tenue mécanique de l'électrode de par sa nature physique. En effet les résultats montrent que les meilleures performances sont obtenues avec deux formulations à base de fibres de carbones (CNT et VGCF) formant un réseau percolant efficace autour des particules d'antimoine. Plus spécifiquement encore, l'emploi d'un additif carboné inactif vis-à-vis du potassium conduit aux meilleures performances. Au vu des différences observées sur le premier cycle en fonction des 4 formulations, il apparaît intéressant d'approfondir ces travaux à l'aide d'autres techniques : des mesures d'impédance et d'XPS avant et après cyclage pourraient permettre de mieux comprendre l'influence du carbone sur la formation et la stabilité de la SEI, point particulièrement sensible pour le cyclage des batteries K-ion.

Les liants les plus couramment employés dans les batteries K-ion sont le PVdF, la CMC et le PAA par analogie aux batteries Li-ion et Na-ion. Peu de travaux se sont intéressés à l'influence du liant dans les batteries K-ion. Nous avons vu dans les chapitres 1 et 2 que les liants mentionnés précédemment impactaient fortement les performances du carbone graphite en batterie K-ion [26]. Nous avons donc décidé de regarder leur influence sur un matériau d'alliage comme l'antimoine au travers de simples mesures électrochimiques. La figure 3 présente le comportement électrochimique d'électrodes d'antimoine formulées avec les liants PVdF, PAA et CMC.

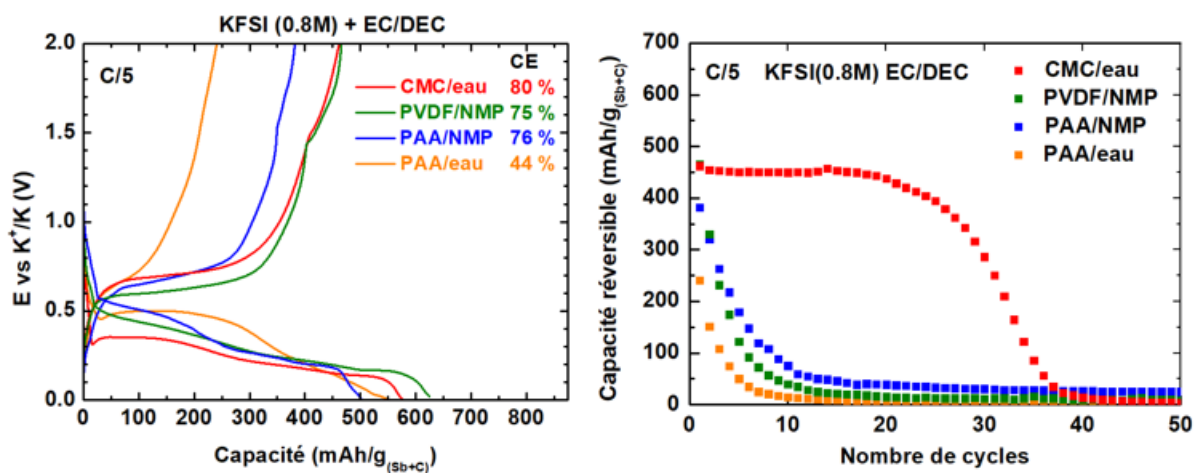


Figure 3 : 1^{er} cycle de décharge/charge et performances électrochimiques de l'antimoine en fonction de la nature du liant.

La formulation avec la CMC est la seule qui permet d’obtenir une capacité stable sur plusieurs cycles. Les autres formulations conduisent à une chute rapide de la capacité dès les premiers cycles. Ces résultats confirment l’importance du rôle du liant pour les performances des batteries K-ion, plus encore que dans les batteries Li-ion et Na-ion du fait de la taille du potassium induisant d’importantes variations de volume (cf. Tableau 1, Chapitre 3). Par la suite, il serait intéressant d’aller plus loin dans la compréhension des interactions liant/électrolyte afin de mieux comprendre l’origine de telles différences.

En nous consacrant à un matériau, l’antimoine, nous avons fait varier plusieurs paramètres indépendamment l’un de l’autre afin de dégager des tendances sur l’influence de la formulation (carbone/liant/ratios) et de l’électrolyte (sel/solvant/concentration/additifs). La perte de capacité observée est dans certains cas due, à la formation continue de SEI, dans d’autres, à une perte de contact au sein de l’électrode, les deux aspects pouvant se cumuler. Finalement la meilleure rétention de capacité est obtenue dans les conditions suivantes :

- Electrode : Sb/CNT/CMC 70/18/12
- Electrolyte : KFSI (0,8M) EC/DEC

Ces résultats sont dans la même tendance que ceux de la littérature sur les matériaux d’alliages utilisés dans les batteries K-ion (Figure 4).

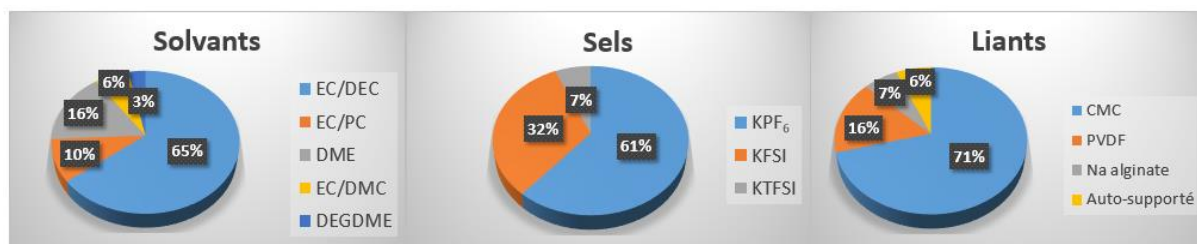


Figure 4 : Répartition des différents solvants, sels et liants utilisés avec les matériaux d'alliages dans les batteries K-ion. Données issues du Tableau 2 chapitre 3 sur un total de 31 publications.

Ces travaux rappellent la complexité des batteries, dont les performances dépendent de multiples paramètres, corrélés entre eux. Ce constat est accentué dans le cas des batteries K-ion. D'autre part, la comparaison des performances électrochimiques entre les différentes études est toujours un challenge tant la standardisation des tests n'existe pas dans le monde des batteries. Nous avons pu constater par exemple que l'utilisation d'un électrolyte KPF₆ (0,8M) EC/DEC ne semble pas aussi néfaste pour la durée de vie d'une électrode d'antimoine que dans notre cas [27]. Pour améliorer ces performances, la nanostructuration de l'antimoine a déjà montré des résultats intéressants en permettant de limiter l'expansion volumique [24,27,28]. Au travers de l'étude de SnSb, nous avons vu aussi l'influence du mécanisme réactionnel sur la rétention de capacité [29]. Enfin un travail en profondeur sur les électrolytes semble nécessaire pour améliorer la durée de vie de ces systèmes, associé à une étude approfondie de la SEI formée pour ensuite pouvoir l'optimiser [30].

Références

- [1] A. Darwiche, M. Fehse, A. Mahmoud, C.L. La Fontaine, B. Fraisse, R. Hermann, M.-L. Doublet, L. Monconduit, M.T. Sougrati, M. Ben Yahia, L. Stievano, M. Ben Yahia, L. Stievano, M. Ben Yahia, L. Stievano, The Electrochemical Sodiation of Sb Investigated by Operando X-ray Absorption and ¹²¹Sb Mössbauer Spectroscopy: What Does One Really Learn?, *Batteries*. 4 (2018) 25. doi:10.3390/BATTERIES4020025.
- [2] A. Darwiche, C. Marino, M.T. Sougrati, B. Fraisse, L. Stievano, L. Monconduit, Better cycling performances of bulk sb in na-ion batteries compared to li-ion systems: An unexpected electrochemical mechanism, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 20805–20811. doi:10.1021/ja310347x.
- [3] S. Komaba, T. Hasegawa, M. Dahbi, K. Kubota, Potassium intercalation into graphite to realize high-voltage/high-power potassium-ion batteries and potassium-ion capacitors, *Electrochem. Commun.* 60 (2015) 172–175. doi:10.1016/j.elecom.2015.09.002.
- [4] Z. Jian, Y. Liang, I.A. Rodríguez-Pérez, Y. Yao, X. Ji, Poly(anthraquinonyl sulfide) cathode for potassium-ion batteries, *Electrochem. Commun.* 71 (2016) 5–8. doi:10.1016/j.elecom.2016.07.011.
- [5] K. Lei, F. Li, C. Mu, J. Wang, Q. Zhao, C. Chen, J. Chen, High K-storage performance based on the synergy of dipotassium terephthalate and ether-based electrolytes, *Energy Environ. Sci.* 10 (2017) 552–557. doi:10.1039/C6EE03185D.
- [6] N. Xiao, W.D. Mcculloch, Y. Wu, Reversible Dendrite-Free Potassium Plating and Stripping Electrochemistry for Potassium Secondary Batteries, *J. Am. Chem. Soc.* (2017). doi:10.1021/jacs.7b04945.
- [7] A.M. Haregewoin, A.S. Wotango, B.J. Hwang, Electrolyte additives for lithium ion battery electrodes: Progress and perspectives, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 1955–1988. doi:10.1039/c6ee00123h.
- [8] R. Dugas, A. Ponrouch, G. Gachot, R. David, M.R. Palacin, J.M. Tarascon, Na Reactivity toward Carbonate-Based Electrolytes: The Effect of FEC as Additive, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) A2333–A2339. doi:10.1149/2.0981610jes.

- [9] I. Sultana, M.M. Rahman, J. Liu, N. Sharma, A. V. Ellis, Y. Chen, A.M. Glushenkov, Antimony-carbon nanocomposites for potassium-ion batteries: Insight into the failure mechanism in electrodes and possible avenues to improve cyclic stability, *J. Power Sources*. 413 (2019) 476–484. doi:10.1016/j.jpowsour.2018.12.017.
- [10] K. Pfeifer, S. Arnold, J. Becherer, C. Das, J. Maibach, H. Ehrenberg, S. Dsoke, Can Metallic Sodium Electrodes Affect the Electrochemistry of Sodium-Ion Batteries? Reactivity Issues and Perspectives, *ChemSusChem*. (2019) cssc.201901056. doi:10.1002/cssc.201901056.
- [11] D.S. Tchitcheikova, D. Monti, P. Johansson, F. Bardé, A. Randon-Vitanova, M.R. Palacín, A. Ponrouch, On the Reliability of Half-Cell Tests for Monovalent (Li^+ , Na^+) and Divalent (Mg^{2+} , Ca^{2+}) Cation Based Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) A1384–A1392. doi:10.1149/2.0411707jes.
- [12] J. Conder, C. Villevieille, How reliable is the Na metal as a counter electrode in Na-ion half cells?, *Chem. Commun.* 55 (2019) 1275–1278. doi:10.1039/C8CC07852A.
- [13] T. Hosaka, S. Muratsubaki, K. Kubota, H. Onuma, S. Komaba, Potassium Metal as Reliable Reference Electrodes of Nonaqueous Potassium Cells, *J. Phys. Chem. Lett.* 10 (2019) 3296–3300. doi:10.1021/acs.jpcclett.9b00711.
- [14] Y. Li, L. Zhang, S. Liu, X. Wang, D. Xie, X. Xia, C. Gu, J. Tu, Original growth mechanism for ultra-stable dendrite-free potassium metal electrode, *Nano Energy*. 62 (2019) 367–375. doi:10.1016/j.nanoen.2019.05.020.
- [15] Q. Zhang, J. Mao, W.K. Pang, T. Zheng, V. Sencadas, Y. Chen, Y. Liu, Z. Guo, Boosting the Potassium Storage Performance of Alloy-Based Anode Materials via Electrolyte Salt Chemistry, *Adv. Energy Mater.* 1703288 (2018) 1703288. doi:10.1002/aenm.201703288.
- [16] L. Deng, Y. Zhang, R. Wang, M. Feng, X. Niu, L. Tan, Y. Zhu, Influence of KPF 6 and KFSI on the Performance of Anode Materials for Potassium-Ion Batteries: A Case Study of MoS_2 , *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 11 (2019) 22449–22456. doi:10.1021/acsami.9b06156.

- [17] W. Zhang, Z. Wu, J. Zhang, G. Liu, N.-H. Yang, R.-S. Liu, W.K. Pang, W. Li, Z. Guo, Unraveling the effect of salt chemistry on long-durability high-phosphorus-concentration anode for potassium ion batteries, *Nano Energy*. 53 (2018) 967–974. doi:10.1016/j.nanoen.2018.09.058.
- [18] W. Zhang, W.K. Pang, V. Sencadas, Z. Guo, Understanding High-Energy-Density Sn₄P₃ Anodes for Potassium-Ion Batteries, *Joule*. 2 (2018) 1534–1547. doi:10.1016/j.joule.2018.04.022.
- [19] X. Jiang, T. Zhang, L. Yang, G. Li, J.Y. Lee, A Fe/Mn-Based Prussian Blue Analogue as a K-Rich Cathode Material for Potassium-Ion Batteries, *ChemElectroChem*. (2017). doi:10.1002/celec.201700410.
- [20] K. Lei, C. Wang, L. Liu, Y. Luo, C. Mu, F. Li, J. Chen, A Porous Network of Bismuth Used as the Anode Material for High-Energy-Density Potassium-Ion Batteries, *Angew. Chemie Int. Ed.* 57 (2018) 4687–4691. doi:10.1002/anie.201801389.
- [21] J. Huang, X. Lin, H. Tan, B. Zhang, Bismuth Microparticles as Advanced Anodes for Potassium-Ion Battery, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1703496. doi:10.1002/aenm.201703496.
- [22] A.P. Cohn, N. Muralidharan, R. Carter, K. Share, L. Oakes, C.L. Pint, Durable potassium ion battery electrodes from high-rate cointercalation into graphitic carbons, *J. Mater. Chem. A*. 4 (2016) 14954–14959. doi:10.1039/C6TA06797B.
- [23] Q. Liu, L. Fan, R. Ma, S. Chen, X. Yu, H. Yang, Y. Xie, X. Han, B. Lu, Super long-life potassium-ion batteries based on an antimony@carbon composite anode, *Chem. Commun.* 54 (2018) 11773–11776. doi:10.1039/C8CC05257C.
- [24] X.-D. He, Z. Liu, J. Liao, X. Ding, Q. Hu, L. Xiao, S. Wang, C. Chen, A three-dimensional macroporous antimony@carbon composite as a high-performance anode material for potassium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*. 7 (2019) 9629–9637. doi:10.1039/C9TA01968E.
- [25] Z. Karkar, D. Mazouzi, C.R. Hernandez, D. Guyomard, L. Roué, B. Lestriez, Threshold-like dependence of silicon-based electrode performance on active mass loading and nature of carbon conductive additive, *Electrochim. Acta*. 215 (2016) 276–288. doi:10.1016/j.electacta.2016.08.118.

- [26] S. Komaba, T. Hasegawa, M. Dahbi, K. Kubota, Potassium intercalation into graphite to realize high-voltage/high-power potassium-ion batteries and potassium-ion capacitors, *Electrochem. Commun.* 60 (2015) 172–175. doi:10.1016/j.elecom.2015.09.002.
- [27] Y. An, Y. Tian, L. Ci, S. Xiong, J. Feng, Y. Qian, Micron-Sized Nanoporous Antimony with Tunable Porosity for High-Performance Potassium-Ion Batteries, *ACS Nano*. 12 (2018) 12932–12940. doi:10.1021/acsnano.8b08740.
- [28] W. Luo, F. Li, W. Zhang, K. Han, J. Gaumet, H. Schaefer, L. Mai, Encapsulating segment-like antimony nanorod in hollow carbon tube as long-lifespan, high-rate anodes for rechargeable K-ion batteries, *Nano Res. c* (2019) 4–10. doi:10.1007/s12274-019-2335-6.
- [29] V. Gabaudan, R. Berthelot, M.T. Sougrati, P.-E. Lippens, L. Monconduit, L. Stievano, SnSb vs. Sn: improving the performance of Sn-based anodes for K-ion batteries by synergetic alloying with Sb, *J. Mater. Chem. A*. 7 (2019) 15262–15270. doi:10.1039/C9TA03760H.
- [30] J. Zheng, Y. Yang, X. Fan, G. Ji, X. Ji, H. Wang, S. Hou, M.R. Zachariah, C. Wang, Extremely stable antimony–carbon composite anodes for potassium-ion batteries, *Energy Environ. Sci.* 12 (2019) 615–623. doi:10.1039/C8EE02836B.

Conclusion et perspectives

La transition énergétique mondiale a conduit à une augmentation considérable du nombre de batteries sur le marché notamment en raison du stockage stationnaire des énergies renouvelables et du développement des véhicules électriques. Les batteries Li-ion sont les stars de ce marché florissant de par leurs grandes densités d'énergies massique et volumique. Aujourd'hui, suite aux efforts considérables de recherche, la communauté scientifique semble s'accorder sur le fait que les batteries Li-ion sont sur le point d'atteindre leur optimum en termes de densité d'énergie. En parallèle à l'optimisation des performances des batteries Li-ion, les recherches s'orientent vers d'autres systèmes basés sur des éléments abondants et peu coûteux comme les technologies Li-S, Na-ion, Mg-ion *etc.* Après le succès des batteries Na-ion depuis 5 ans et leur prochaine commercialisation, les batteries K-ion montrent aujourd'hui des caractéristiques prometteuses pour le stockage électrochimique de l'énergie.

Ces dernières ont connu un réel engouement au cours des trois dernières années. Le caractère naissant de cette technologie de stockage électrochimique a nécessité un suivi constant et très actif de la littérature tout au long de la thèse. Dans ce contexte, l'investigation de nouveaux matériaux d'électrodes et électrolytes a été primordial pour le développement des batteries K-ion. Deux grandes familles de matériaux d'électrodes négatives ont été étudiées au cours de cette thèse : le carbone sous sa forme allotropique graphite, un matériau d'intercalation, et d'autres éléments du bloc *p* de la classification périodique formant des alliages avec le potassium. Ces deux familles de matériaux d'électrodes présentent des caractéristiques spécifiques et des mécanismes réactionnels bien distincts. Chaque étude a été réalisée en suivant la même méthodologie :

- i) Formulation du matériau d'électrode à partir de poudres commerciales et évaluation du comportement électrochimique du matériau vis-à-vis du potassium. Premiers travaux d'optimisation de la formulation de l'électrode et/ou de l'électrolyte afin d'obtenir une activité électrochimique réversible.
- ii) Etude du mécanisme réactionnel de potassiation/dépotassiation du matériau à l'aide de techniques de caractérisations spécifiques, DRX, Spectroscopie Raman et Mössbauer ^{119}Sn en conditions *operando* et/ou *ex situ*.

Conclusion et perspectives

- iii) Optimisation des performances au travers de la formulation du matériau et de l'électrolyte.
- iv) Comparaison de l'activité électrochimique et du mécanisme réactionnel avec ceux proposés dans la littérature.

Le chapitre 2 a été dédié à l'étude du comportement électrochimique du graphite dans les batteries K-ion. L'influence de la formulation de l'électrode et de l'électrolyte sur les performances électrochimiques a été démontrée en faisant varier un à un certains paramètres (liant, solvant, sel). Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature et des études plus poussées devront être réalisées à l'avenir pour sonder la nature de la SEI dans les différentes conditions de formulation d'électrode et d'électrolyte. L'utilisation d'un électrolyte à base de carbonate conduit à l'intercalation de potassium dans le graphite jusqu'à la composition KC_8 correspondant à une capacité théorique de 279 mAh/g. En pratique, une capacité d'environ 250 mAh/g est obtenue pour de faibles densités de courant avec une formulation d'électrode et d'électrolyte optimale. L'intercalation de potassium dans le graphite par voie électrochimique suit un mécanisme de *staging* similaire à celui observé dans le cas des batteries Li-ion. Ce mécanisme a été mis en évidence à l'aide des caractérisations *operando* de DRX et spectroscopie Raman. L'identification de certains *stages* fait débat dans la littérature et les travaux de cette thèse apportent des informations complémentaires aux premiers résultats publiés. La formation de KC_8 au *stage* I correspondant à une distance interfeuillet de 5,35 Å est confirmée par les deux techniques. Le composé de *stage* II est identifié comme KC_{24} sur la base des mesures DRX. Une validation de ces résultats est en cours grâce à la spectroscopie Raman *operando* (déconvolution des spectres). Des calculs DFT sont également menés afin de simuler des structures K- C_{gr} de différentes compositions et comparer les diffractogrammes et les spectres Raman théoriques correspondants à ces structures avec les résultats expérimentaux.

L'emploi d'un électrolyte à base d'éther avec une concentration en sel standard conduit également à un mécanisme de *staging* avec co-intercalation de complexes $[K-DME]^+$. Cette co-intercalation est caractérisée par une distance interfeuillet de 12,02 Å mesuré par DRX en fin de décharge. L'augmentation de la concentration en sel dans l'électrolyte conduit à une modification de la sphère de solvation des ions potassium. Ainsi, pour une concentration en sel de potassium dans le DME supérieure à 3M, la co-intercalation ne s'opère plus et seule l'intercalation des ions K^+ est observée. Le signal électrochimique est modifié, le potentiel de réaction diminue et la capacité réversible augmente en accord avec l'intercalation de potassium

Conclusion et perspectives

dans le graphite. Ces résultats ont été développés en fin de doctorat et des investigations complémentaires sont prévues afin d'appuyer ces premières observations.

Le chapitre 3 a été dédié aux matériaux formant des alliages avec le potassium. Parmi ces matériaux, l'antimoine et le bismuth forment des alliages riches en potassium. Un mécanisme à 3 électrons est observé, conduisant à la formation de K_3Sb et K_3Bi correspondant à des capacités théoriques de 660 et 384 mAh/g respectivement. Bien que Sb et Bi présentent des diagrammes de phase avec le potassium très comparables, leur activité électrochimique vis-à-vis du potassium est totalement différente. L'utilisation de la DRX *operando* a permis d'identifier la formation de deux intermédiaires réactionnels cristallisés, KBi_2 et K_3Bi_2 , avant la formation de K_3Bi en fin de décharge tandis que la potassiation de l'antimoine fait intervenir un/des intermédiaire(s) amorphe(s) avant la formation de K_3Sb . L'utilisation de techniques de caractérisations avancées utilisant le rayonnement synchrotron comme la spectroscopie d'absorption des rayons X, ou la PDF sont envisagées dans le but d'approfondir le mécanisme réactionnel de potassiation de l'antimoine.

L'étain et le plomb forment eux des alliages pauvres en potassium impliquant un seul électron et la formation de KSn et KPb pour des capacités théoriques de 226 et 129 mAh/g. La potassiation de l'étain conduit à la formation de phases nanométrique et/ou peu cristallisés, difficilement identifiables par DRX. Pour l'étude de cet élément nous avons utilisé la spectroscopie ^{119}Sn Mössbauer qui permet d'obtenir des informations sur l'environnement local autour des atomes d'étain. La comparaison des paramètres expérimentaux et théoriques obtenus par calculs DFT a permis de confirmer la réaction réversible entre β -Sn et KSn impliquant la formation de K_4Sn_9 lors de la charge. L'utilisation de l'intermétallique SnSb comme électrode négative conduit à une meilleure rétention de capacité comparée à Sn ou Sb pris individuellement. L'activité électrochimique du plomb vis-à-vis du potassium a été démontrée pour la première fois grâce à des mesures de DRX *ex situ* et *operando* qui ont permis d'identifier la formation de $K_{10}Pb_{48}$, K_4Pb_9 et KPb au cours des cycles de charge/décharge. Bien que l'étain et le plomb présentent des capacités gravimétriques limitées, leurs capacités volumétriques supérieures à celle du graphite pourraient présenter un intérêt pour le développement d'électrodes négatives pour les batteries K-ion via des approches composites C/métal.

Parmi les matériaux d'alliages étudiés au cours de cette thèse, l'antimoine est l'élément qui présente les capacités massique et volumique les plus élevées. Nous avons entrepris une étude spécifique de cet élément afin de déterminer l'origine de la perte de capacité dans le but d'augmenter la durée de vie de ces électrodes. Pour cela deux axes ont été étudiés, l'impact de

Conclusion et perspectives

l'électrolyte sur la formation de la SEI et l'influence de la formulation de l'électrode sur les performances de l'antimoine. Au travers d'une première étude de caractérisation de surface, nous avons démontré la forte réactivité du potassium métal vis-à-vis de l'électrolyte même en absence de courant. L'emploi d'électrolytes de natures différentes (sels, solvants, additifs) conduit à des différences significatives sur la durée de vie des électrodes d'antimoine. Concernant la formulation des électrodes, nous avons vu que le carbone utilisé comme additif conducteur jouait aussi un rôle non négligeable sur la tenue en cyclage des électrodes d'antimoine. Ces travaux ont permis de déterminer une formulation optimale d'électrode en utilisant des nanotubes de carbone comme additif conducteur dans la formulation (Sb/CNT/CMC 70/18/12) avec l'électrolyte KFSI (0,8M) EC/DEC.

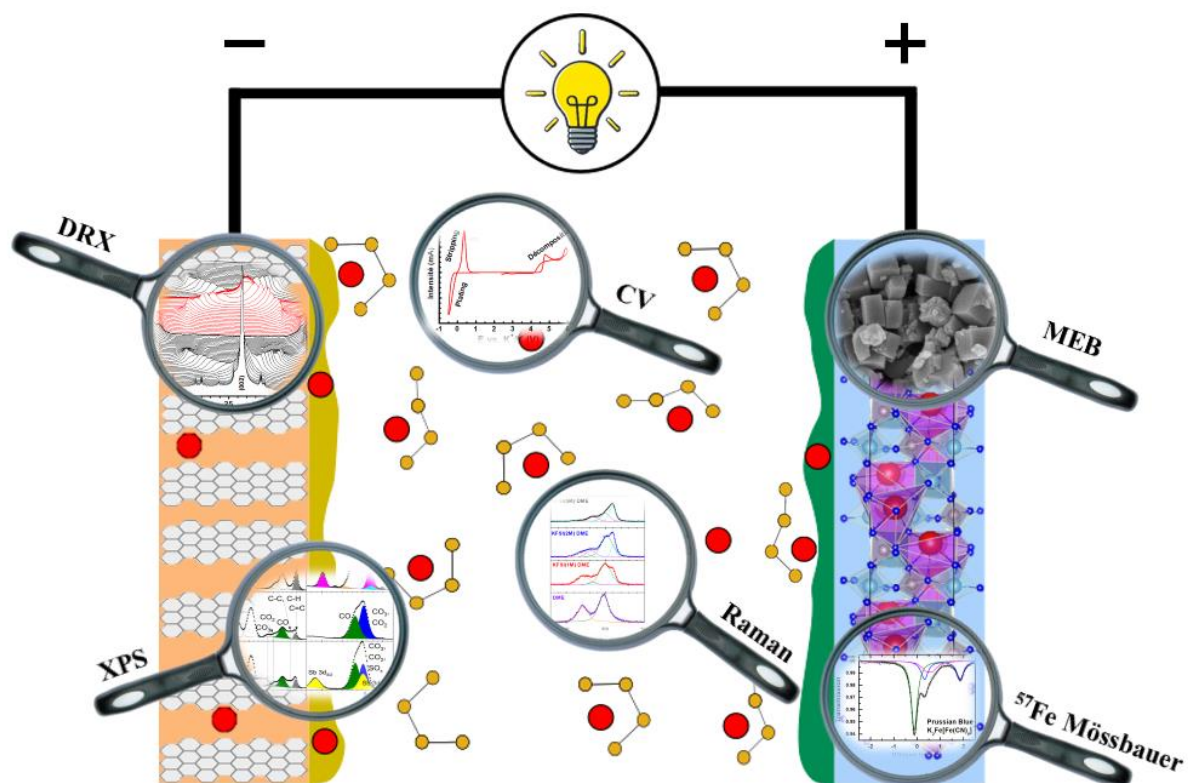
En perspective, concernant les questions toujours en suspens sur les différents mécanismes d'intercalation et de co-intercalation dans le graphite, nous avons entrepris une étude théorique en collaboration avec Fabrice Salles pour la simulation de structures afin d'élucider les mécanismes de diffusion des cations dans le graphite. Pour ce qui est des matériaux d'électrode formant des alliages, il serait intéressant de poursuivre les recherches sur le phosphore et le silicium, qui ont été jusque-là très peu étudiés.

Depuis 3 ans, de nombreux matériaux ont été étudiés comme possibles électrodes pour les batteries K-ion. Les performances du graphite et du *hard carbon* sont prometteuses pour un développement rapide des électrodes négatives. L'activité électrochimique à haut potentiel de certains composés polyanioniques ou bleus de Prusse présente un réel avantage pour les électrodes positives. Quel que soit le type de matériau utilisé, graphite, alliages, nous avons remarqué une forte influence de la formulation de l'électrode et de l'électrolyte sur les performances électrochimiques. La communauté scientifique s'accorde à dire que ces aspects sont primordiaux pour le développement de cette nouvelle technologie de batterie. La forte réactivité du potassium métal utilisé dans les mesures en demi-pile conduit à la formation de couches de SEI complexes, qui restent à ce jour trop peu explorées. Suite à ces observations, une thèse a débuté en octobre 2018 en collaboration avec l'IPREM et l'ICMCB. Le projet, mené par Laure Caracciolo en collaboration entre les trois instituts, vise à étudier la nature de la couche de SEI sur le carbone graphite en demi cellule et pile complète avec différentes solutions électrolytiques. Depuis un an maintenant, nous travaillons ensemble sur l'optimisation d'une électrode positive de phosphate de vanadium, $KVPO_4F$, dans le but de réaliser des piles complètes afin de démontrer la faisabilité de ces systèmes et d'en évaluer les performances. Grâce aux résultats préliminaires de cette thèse, et aux collaborations mises en place, un projet

Conclusion et perspectives

ANR a été accepté et démarrera en Novembre 2019 pour développer ces nouvelles batteries K-ion, avec une attention particulière portée à la stabilité de l'électrolyte, et à l'étude des interfaces électrode/électrolyte.

La figure ci-après illustre les travaux menés au cours de cette thèse sur la caractérisation des matériaux d'électrode, de l'électrolyte et des interfaces.



Contributions scientifiques

Publications scientifiques

- (1) M. Fehse, M. T. Sougrati, A. Darwiche, V. Gabaudan, C. La Fontaine, L. Monconduit, L. Stievano *J.Mater.Chem.A*, 2018, 6, 8724–8734.
- (2) V. Gabaudan, R. Berthelot, Lorenzo Stievano, Laure Monconduit *J. Phys, Chem, C*, 2018, 122, 18266-18273.
- (3) L. Madec, V. Gabaudan, G. Gachot, L. Stievano, L. Monconduit, H. Martinez *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10, 34116-34122.
- (4) V. Gabaudan, L. Monconduit, L. Stievano, R. Berthelot, *Front Energy Res*, 7:46.
- (5) V. Gabaudan, R. Berthelot, L. Stievano, L. Monconduit, *ACS Omega*, 2018, 3, 12195-12200.
- (6) V. Gabaudan, J. Touja, D. Cot, E. Flahaut, L. Stievano, L. Monconduit, *Electrochem com*, 2019, 105, 106493.
- (7) V. Gabaudan, R. Berthelot, M. T. Sougrati, P-E. Lippens, L. Monconduit, L. Stievano, *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7, 15262-15270.

Communications

Oraux

- (1) Division chimie du solide de la SCF, le 08/11/2017 à Montpellier.
- (2) Groupe français d'étude des composés d'insertion, le 27/03/2018 au Touquet.
- (3) Groupe francophone de spectrométrie Mössbauer, le 17/05/2018 à Bordeaux.
- (4) Matériaux 2018, le 22/11/2018 à Strasbourg.
- (5) Mediterranean Conference on the Application of the Mössbauer Effect, le 21/05/2019 à Montpellier.
- (6) Journée de l'électrochimie, le 20/06/2019 à Montpellier

Posters

- (1) Groupe français d'étude des composés d'insertion, le 20/03/2017 à Saint Dié des Vosges.
- (2) International Conference on Sodium ion Batteries, le 12/11/2018 à St Malo.

ANNEXES

GLOSSAIRE

GIEC : groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat

PC : propylène carbonate

EC : éthylène carbonate

DEC : diéthyl carbonate

DMC : diméthyl carbonate

EMC : méthyl éthyl carbonate

DME : diméthyl glycol ou monoglyme

DEGDME : diéthylène glycol diméthyléther ou diglyme

TEGDME : tétraéthylène glycol diméthyléther ou tétraglyme

DOL : dioxolane

FEC : fluoroéthylène carbonate

VC : vinylène carbonate

LiFSI, NaFSI, KFSI : lithium, sodium, potassium bis(fluorosulfonyl)imide

KTFSI : potassium tri(fluoromethanesulfonyl)imide

LCO : LiCoO_2

NMC : $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$

NCA : $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Al}_{1/3}\text{O}_2$

LMO : LiMn_2O_4

LFP : LiFePO_4

LTO : $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

PB (acronyme anglais) : bleu de Prusse

PBA (acronyme anglais) : analogue bleu de Prusse

PTCDA (acronyme anglais) : dianhydride pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique

PAQS (acronyme anglais) : poly(anthraquinonyl sulfide)

CIG : composé d'intercalation du graphite

CNF(acronyme anglais) : nanofibres de carbone

CMCNa : carboxyméthyl cellulose de sodium

PANa (acronyme anglais) : polyacrylate de sodium

PVdF (acronyme anglais) : polyfluorure de vinylidène

CE (acronyme anglais) : efficacité coulombique

ESH : électrode standard à hydrogène

SEI (acronyme anglais) : solid electrolyte interphase

XPS (acronyme anglais) : Spectroscopie de photo électrons X

DRX : diffraction des rayons X

TEM (acronyme anglais) : microscopie électronique à transmission

GITT (acronyme anglais) : galvanostatic intermittent titration technique

PITT (acronyme anglais) : potentiostatic intermittent titration technique

1) Mesures électrochimiques

Les mesures électrochimiques sont réalisées en demi-pile par rapport au potassium métal (référence et contre électrode). L'assemblage de la batterie se fait dans une pile bouton selon le schéma présenté en figure 1. Le séparateur (Whatman GF/D) est imbibé de 100 μL d'électrolyte. Dans certains cas, notamment pour les caractérisations *post mortem*, un séparateur de type Celgard (film de polypropylène) est ajouté entre le séparateur et l'électrode de travail afin de protéger la surface de cette dernière. La pile bouton est assemblée et scellée en boîte à gants à l'aide d'une sertisseuse électrique.

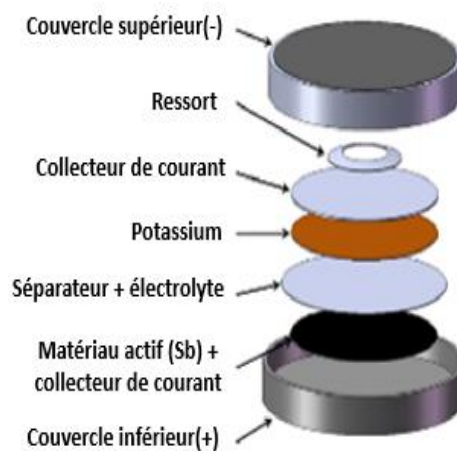


Figure 1 : Schéma de montage d'une pile bouton (montage dit en demi-pile)

Une mesure galvanostatique consiste à suivre l'évolution du potentiel aux bornes de la batterie à courant constant défini au préalable (soit un régime C/n correspondant à la réaction d'une mole de potassium par mole de matériau actif en n heures, soit une densité de courant en mA/g). Un courant négatif est appliqué pour la décharge et inversement un courant positif pour la charge de la batterie avec des limites de potentiel basse et haute respectivement.

Ce mode de mesure permet d'évaluer le nombre de moles de potassium (x) ayant réagi avec le matériau d'électrode mais aussi la capacité (C) :

$$x = \frac{Q}{n \cdot F} = \frac{I \cdot t}{\frac{m}{M} F} = \frac{I \cdot t \cdot M}{26,8 m}$$

$$C = \frac{26,8 \cdot x}{M} \cdot 1000$$

I : intensité du courant (mA)

t : temps (h)

M : masse molaire du matériau actif (g/mol)

m : masse de matière active (g)

F : constante de Faraday (1 F = 96487 C/mol ou A.s/mol soit 26,8 Ah/mol)

C : capacité (mAh/g)

La courbe galvanostatique représente le tracé de l'évolution du potentiel en fonction la capacité ou quantité de potassium (Figure 2). L'allure de la courbe varie en fonction de la nature des réactions se produisant à l'électrode. Une diminution progressive du potentiel est caractéristique d'un système monophasé avec formation d'une solution solide tandis que lorsque le potentiel reste stable (plateau) il y a formation de phases intermédiaires caractéristiques d'un système multiphasé.

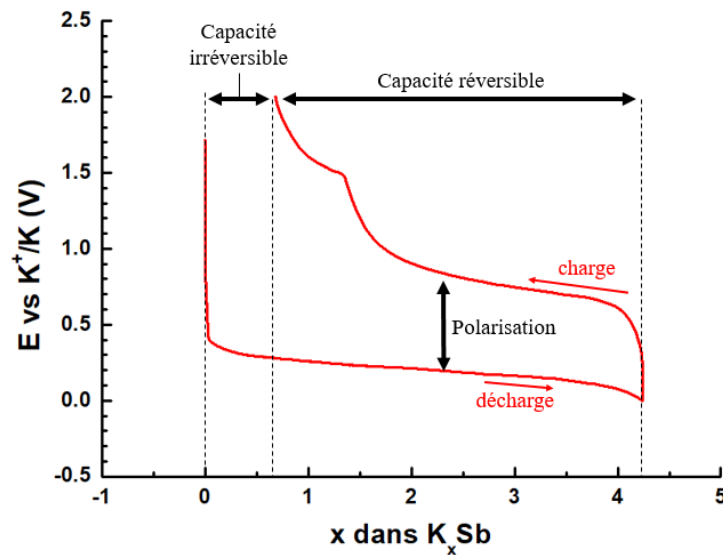


Figure 2 : Illustration d'une courbe galvanostatique obtenue pour une cellule Sb | KFSI (0.8M) EC/DEC | K

Afin de suivre de façon précise l'évolution de la capacité en fonction du nombre de cycle il est commun de calculer la capacité irréversible relative (CIR) et de représenter son cumul en fonction du nombre de cycle.

$$CIR = \frac{C_{Dn} - C_{cn}}{C_{cn}}$$

C_{Dn} : capacité en décharge au cycle n

C_{cn} : capacité en charge au cycle n

2) Techniques de caractérisation

▪ Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode couramment employée dans le domaine des batteries pour caractériser les matériaux et identifier les phases formées au cours de la réaction électrochimique. C'est une technique non destructrice basée sur la diffusion élastique de rayons X (ondes électromagnétiques) par un solide donnant lieu à des interférences avec la matière. L'arrangement périodique des atomes dans un matériau cristallin conduit à une alternance d'interférences constructives et destructives entre les ondes diffusées par les atomes. Une onde constructive est générée lorsque deux plans réticulaires séparés par la distance d sont en condition de diffraction : c'est la loi de Bragg.

$$l \lambda = 2 d_{(00l)} \cdot \sin \theta_{(00l)}$$

l : ordre de la réflexion

θ : angle de diffraction

λ : longueur d'onde des rayons X

d : distance interréticulaire

Les pics de diffraction ont une position en 2θ qui correspond à un plan cristallographique spécifique qui peut être indexé par les indices de Miller (hkl). La mesure des angles et de l'intensité des rayons X permet de remonter aux dimensions de la maille et à son groupe d'espace. Une analyse approfondie permet d'obtenir des informations précises sur la nature et la position des atomes.

▪ Spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer est une technique fondée sur l'émission et l'absorption sans effet de recul de rayons γ par un noyau. Elle permet d'obtenir des informations sur l'environnement local de l'atome (degré d'oxydation, état magnétique, nature des ligands etc.). Les rayons γ sont émis par des noyaux métastables (source) qui passent d'un état excité à un état fondamental. Ils ne peuvent être absorbés que par des noyaux du même isotope se trouvant à un état énergétiquement plus faible. Ainsi, seule une partie des éléments du tableau périodique peut être analysée par cette technique (les éléments les plus étudiés sont le fer et l'étain). La spectroscopie Mössbauer est dépendante de l'état vibratoire du réseau puisque seule une fraction des noyaux est susceptible de subir une transition nucléaire sans effet de recul. Cette fraction est appelée facteur Lamb Mössbauer (f). Il est donc possible de jouer sur le facteur f en diminuant la température pour figer le réseau.

La spectroscopie Mössbauer consiste à exposer un échantillon solide à un faisceau de rayons γ et à détecter l'intensité transmise à travers l'échantillon. La source qui émet un rayonnement d'énergie constante, est placée sur un support oscillant afin de moduler son énergie (effet Doppler). Le spectre Mössbauer représente l'énergie transmise en fonction de la vitesse de la source (figure 3).

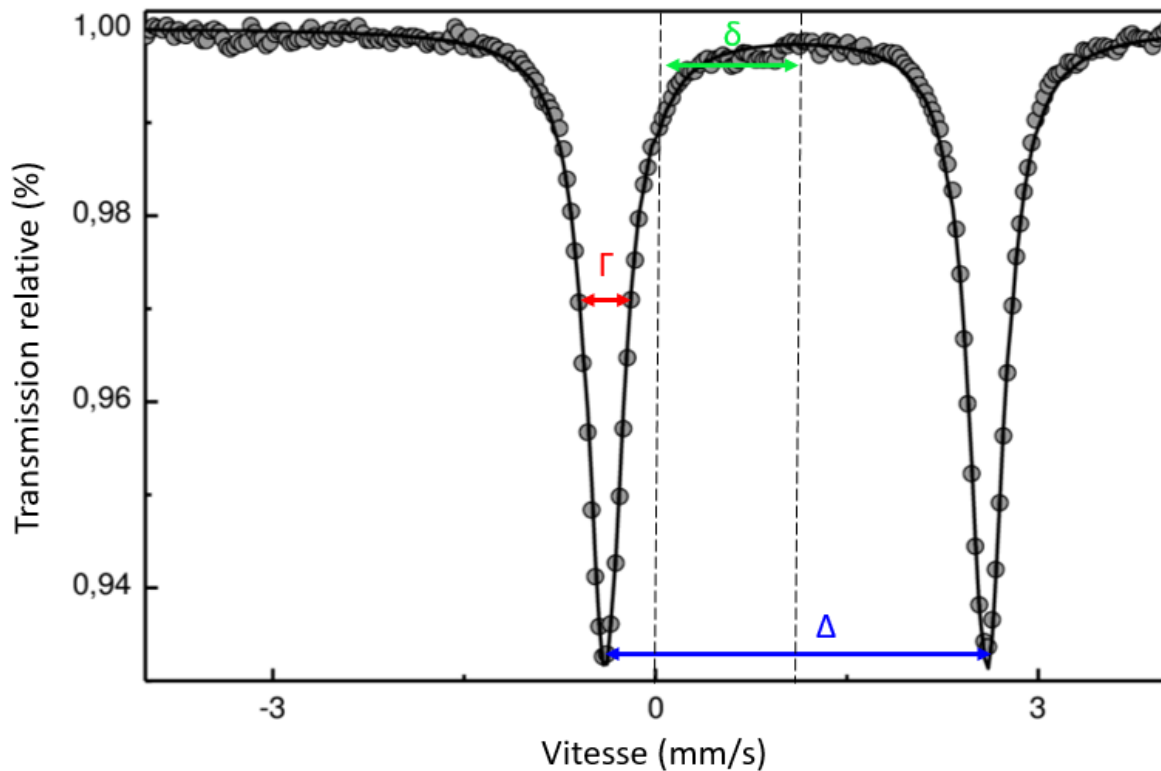


Figure 3 : Exemple de spectre Mössbauer avec les paramètres hyperfins caractéristiques.

Le spectre est caractérisé par 4 paramètres hyperfins qui permettent d'obtenir des informations sur la structure du matériau :

Le déplacement isomérique δ

L'éclatement quadripolaire Δ

La largeur à mi-hauteur Γ

L'interaction magnétique H (dans certains cas seulement).

▪ Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive basée sur l'interaction des photons diffusés par un échantillon suite à son interaction avec un faisceau de lumière monochromatique. La grande majorité des photons incidents est diffusée de façon élastique (Diffusion Rayleigh) à la même fréquence que l'onde excitatrice mais une infime partie des

photons est diffusée sous forme inélastique avec perte d'énergie (diffusion Raman Stokes) ou avec gain d'énergie (Raman anti Stokes). La différence d'énergie entre le photon incident et le photon diffusé est égale à l'énergie du mode de vibration. Un spectre Raman représente l'intensité du rayonnement diffusé en fonction de la différence de fréquence avec le faisceau incident. Cette technique permet d'obtenir des informations sur l'environnement local, l'organisation du matériau ou de la molécule. Dans le domaine des batteries, c'est une technique de choix pour l'étude des matériaux d'électrode (identification structurale) mais aussi des électrolytes (évolution des molécules de solvant et du sel).

▪ Spectroscopie de photo électrons X

La spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS) est une technique d'analyse d'extrême surface (<10nm). Un rayonnement incident appartenant au domaine des rayons X vient bombarder l'échantillon et permettre l'éjection d'un électron des couches de cœur ou de valence, appelé alors photoélectron. Ces derniers sont collectés et analysés. L'application de la loi de la conservation de l'énergie permet de relier l'énergie cinétique du photoélectron E_{cin} à l'énergie de liaison E_l .

$$E_l = h \cdot \nu - E_{cin}$$

h : constante de Planck (J.s)

ν : fréquence de la radiation (s^{-1})

C'est cette énergie de liaison E_l qui est intéressante, car elle est sensible à l'environnement chimique de l'atome considéré. Si on considère deux atomes d'électronégativité différentes liés (ou dans un même environnement chimique), on sait que la probabilité de présence des électrons autour de l'atome le moins électronégatif diminue, donc le potentiel positif créé autour de ce même atome augmente. Il devient plus difficile d'éjecter un électron de cet atome : l'énergie cinétique du photoélectron diminue, donc son énergie de liaison augmente. Sur un spectre photo-électronique, ce phénomène est caractérisé par un déplacement chimique des positions de pic de cœur. L'analyse en haute résolution des pics de cœur permet d'obtenir des informations sur l'environnement chimique des atomes, les degrés d'oxydation et de déterminer la composition élémentaire de la surface d'un matériau.

Les mesures XPS *post mortem* sur les électrodes d'antimoine présentées dans le chapitre 3 ainsi que l'interprétation des spectres ont été réalisés par Lénaïc Madec (IPREM).

3) Produits chimiques utilisés au cours de la thèse

Tableau 1 : Détails et références des produits utilisés au cours de la thèse.

	Produit	Fournisseur	Pureté (%)	Spécificités
Métaux	Sb	Alfa Aesar	99.5	325 mesh
	Bi	Sigma Aldrich	> 99.99	granulé
	Pb	Sigma Aldrich	> 99	325 mesh
	Sn	Alfa Aesar	99.5	100 mesh
	Sn	Sigma Aldrich	> 99	< 150 nm
Carbones	Graphite SLP6	Timcal	-	BET = 15 m ² /g
	Super P	Alfa Aesar	99	BET = 62 m ² /g
	Carbon black C65	Timcal	-	BET = 65 m ² /g
	VGCF	Showa Denko	-	BET = 15 m ² /g
Liants	CMC	Sigma Aldrich	-	Mw = 250 000
	PAA	Sigma Aldrich	-	Mw = 450 000
	PVDF	SOLEF	-	-
Solvants	EC	Alfa aesar	> 99	Anhydre
	DEC	Sigma Aldrich	> 99	Anhydre
	PC	Sigma Aldrich	> 99.7	Anhydre
	DMC	Sigma Aldrich	> 99	Anhydre
	DME	Sigma Aldrich	99.5	Anhydre
	DEGDME	Sigma Aldrich	99.5	Anhydre
	NMP	Sigma Aldrich	99.5	Anhydre
Additifs	FEC	Alfa Aesar	98	-
	VC	Sigma Aldrich	99	-
	TAP		94	-
Sels	KPF ₆	Sigma Aldrich	99	-
	KFSI	Solvionic	> 99.5	-
	KTFSI	Solvionic	99.5	-
	K metal	Sigma Aldrich	99.5	Cubes

4) Préparation des électrodes

La formulation des électrodes diffère selon les matériaux actifs utilisés mais aussi selon le type de mesures visées. Ainsi pour la formulation d'électrodes carbonées, nous avons décidé de ne pas ajouter d'additif conducteur afin de mesurer exclusivement la contribution du carbone étudié. La formulation choisie pour l'étude du graphite dans le chapitre 2 est graphite/liant (90/10). Pour les matériaux d'alliage du chapitre 3, la formulation suivante est utilisée : MA/CB/VGCF/CMC (70/9/9/12). Cette formulation est issue d'une étude spécifique sur plusieurs matériaux de conversion [1]. Dans certains cas, pour les caractérisations *in situ* et *ex situ*, une formulation autosupportée est utilisée. Pour cela, le pourcentage massique de carbone et de liant sont inversés comme suit MA/CB/VGCF/CMC (70/6/6/18).

La préparation des électrodes se fait en plusieurs étapes selon le protocole suivant

- 1) Pesée des poudres (matière active, additif carboné, liant)
- 2) Mélange intime des poudres à l'aide d'un mortier.
- 3) Ajout du solvant (NMP si liant PVdF, eau si liant CMC)
- 4) Mélange au broyeur planétaire selon les conditions suivantes : Broyeur = Fritsch Pulverisette P7, vitesse de rotation = 500 tours/min, temps = 1h, atmosphère = air si CMC, argon pour PVdF.
- 5) Dépôt de l'encre sur une feuille de cuivre ou d'aluminium. Pour la formulation autosupportée, l'encre est déposée sur un film de poly(téréphtalate d'éthylène). L'encre est étalée selon la technique *docteur blade* à une hauteur de 200 μm .
- 6) Séchage pendant 1 jour minimum à l'air puis 8h à 80°C sous vide dynamique.
- 7) Découpage des électrodes classiquement au diamètre 12.7 mm.

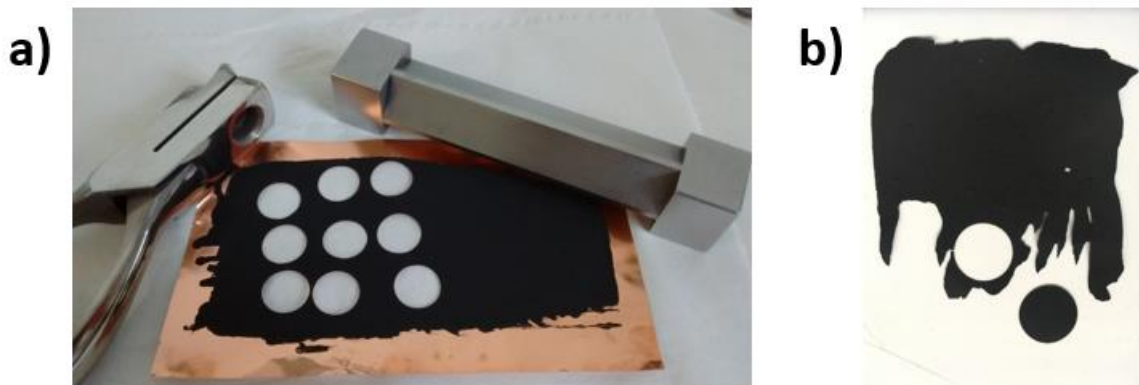


Figure 4 : a) Electrodes supportées sur un collecteur de cuivre, b) électrodes autosupportées.

5) Préparation des électrolytes

L'électrolyte est composé d'un sel de potassium dissout dans un solvant organique. Au cours de la thèse plusieurs électrolytes ont été utilisés. Les électrolytes sont préparés en boite à gant par dissolution d'une quantité de sel dans un certain volume de solvant évalué au préalable pour une certaine concentration. La concentration en sel dans l'électrolyte notée M , est donnée en moles par litre de solvant. Les solvants et les sels sont utilisés sans prétraitement (séchage). La figure 5 présente les différences de solubilité des sels KPF_6 et $KFSI$ dans les solvants de type carbonate.

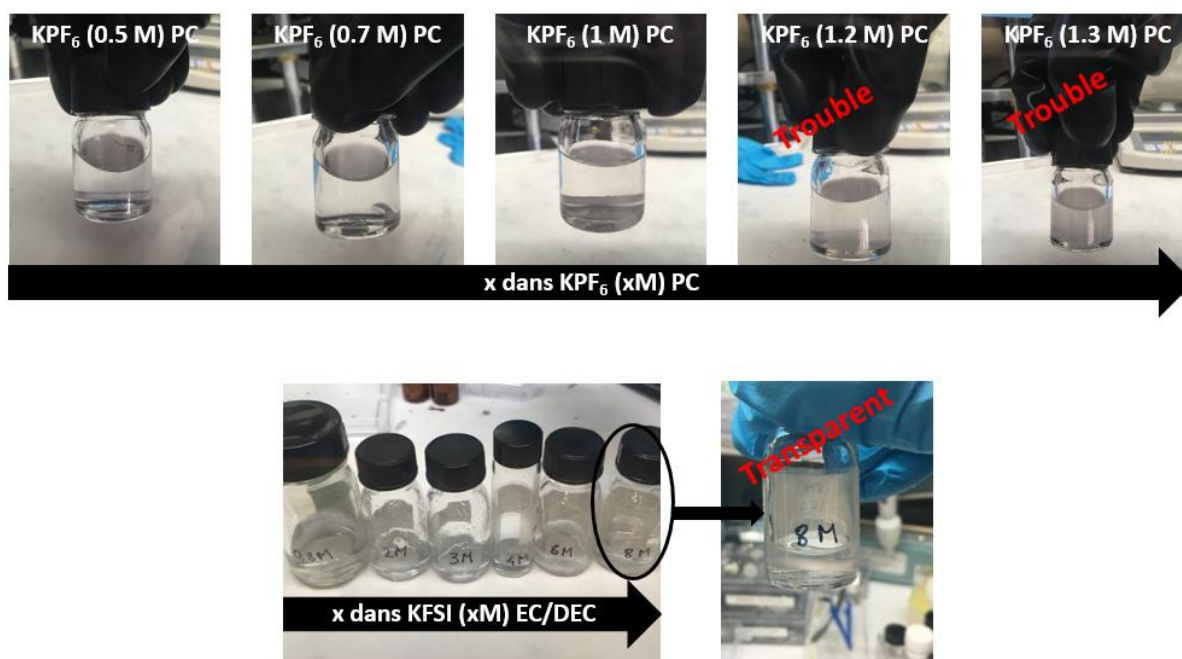


Figure 5 : Dissolution de KPF_6 et $KFSI$ dans les solvants de type carbonate.

Parfois l'électrolyte est composé d'un mélange de plusieurs solvants, dans ce cas le ratio est donné en proportions volumiques. Lorsque des additifs sont utilisés, la quantité est donnée en pourcentage volumique par rapport au volume de solvant.

6) Cellules *in situ*

Les cellules électrochimiques *in situ* sont utilisées pour caractériser les composants des batteries (électrodes et électrolytes) par des techniques comme les spectroscopies d'absorption X, Raman, Mössbauer ou la DRX. Lorsque le système électrochimique est à l'arrêt on parle de mesure *in situ*, tandis que lorsqu'il est en fonctionnement (cyclage) on parle d'*operando*. Au laboratoire, ces cellules ont été adaptées à différentes techniques de caractérisation. Elles peuvent être utilisées en réflexion (piston plein) comme pour les mesures DRX, Raman et infrarouge ou en transmission (piston creux) pour les mesures Mössbauer et absorption X. La batterie est assemblée à l'intérieur de la cellule, l'électrode de travail est placée sur la fenêtre et la contre électrode/électrode de référence est positionnée sur le piston isolé du corps de la cellule par un film de PET.

Les mesures *operando* sont de plus en plus développées dans le domaine des batteries et de nombreux efforts sont réalisés pour développer de nouvelles applications à des techniques de caractérisations avancées.

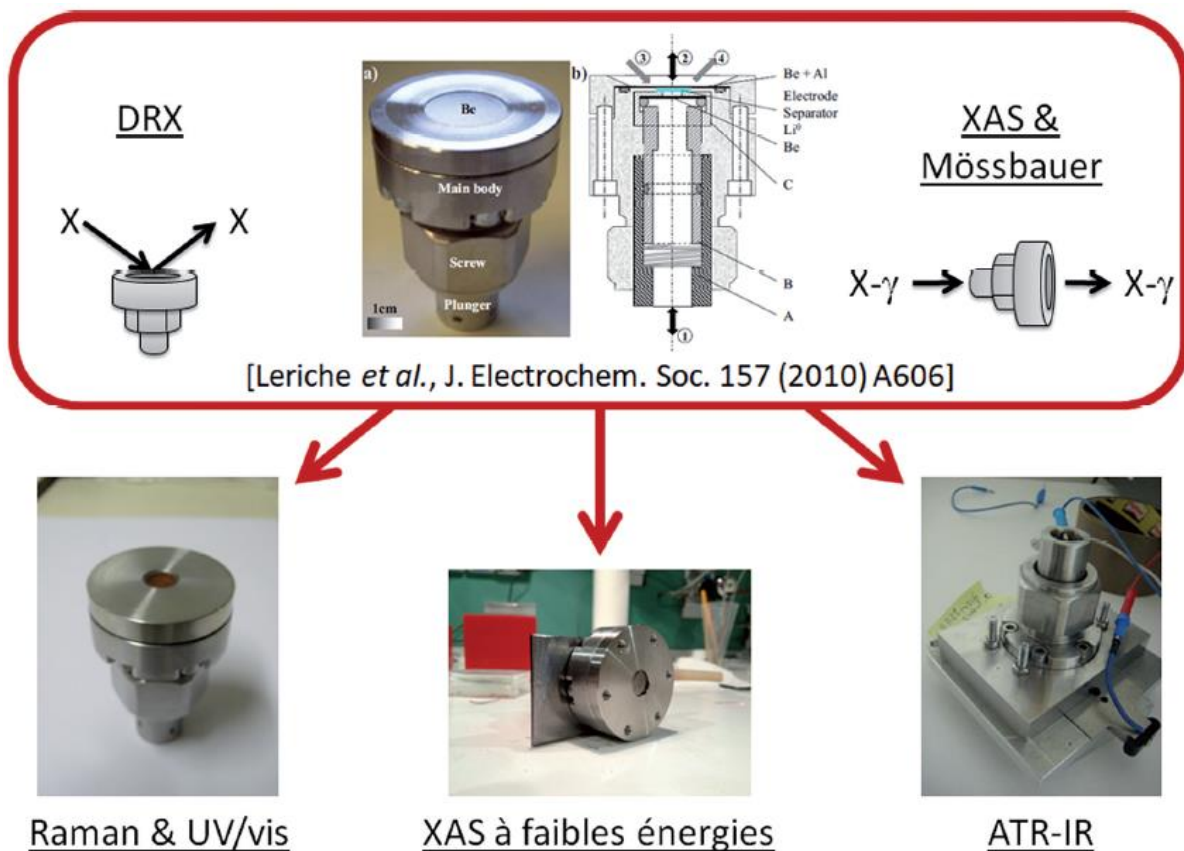


Figure 6 : Schéma et images des cellules *in situ* [3].

7) Détails chapitre II

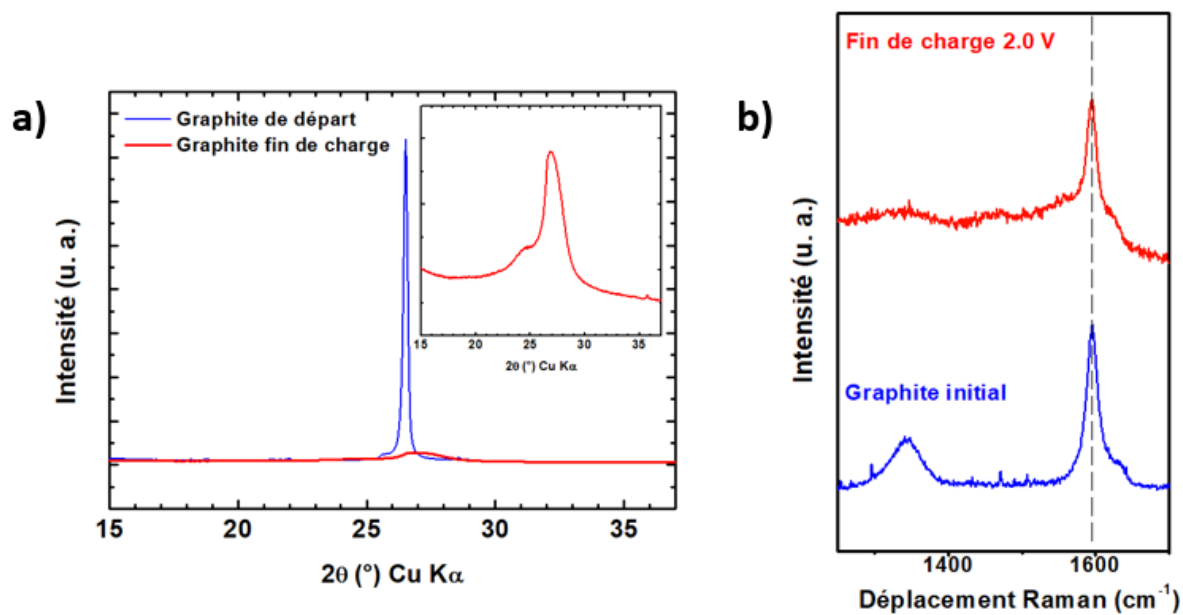


Figure 7 : Comparaison du graphite initial et du graphite en fin de charge :
a) diffractogrammes de rayons X, b) Spectres Raman.

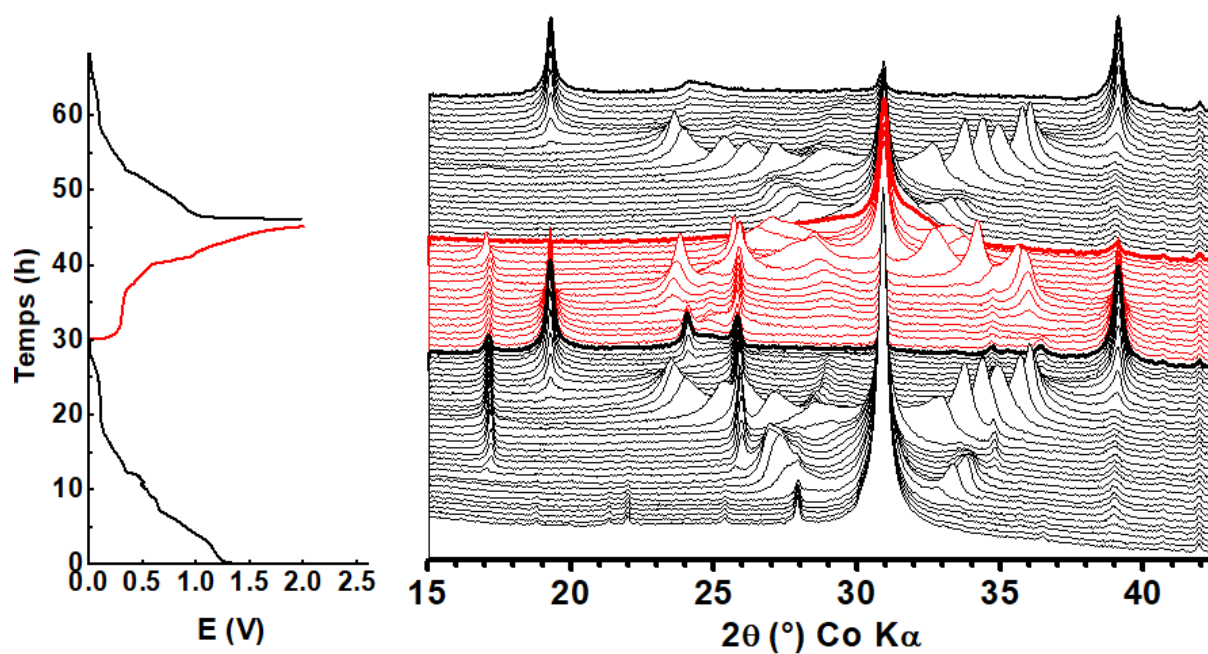


Figure 8 : DRX *operando* réalisé sur une cellule graphite | KFSI(3M) DME | K

8) Détails chapitre III

Les synthèses des phases K-Sn ont été réalisées à partir de mélanges stœchiométriques de poudre d'étain et de potassium métal placés dans un tube en acier scellé en boîte à gant par soudure à l'arc. Le tube est ensuite placé dans un four à moufle chauffé à 900°C pendant 24 heures puis 300°C pendant 3 jours avant de subir une trempe à l'eau. Les synthèses par broyage mécanique au SPEX 8000 (haute énergie, bleu) ou au FRITSCH (planétaire, rouge) conduisent à la formation de phases très peu cristallisées à la différence de la synthèse haute température (noir). Le recuit à 300°C pendant 3 jours d'une poudre synthétisée par broyage permet d'augmenter la cristallinité (orange).

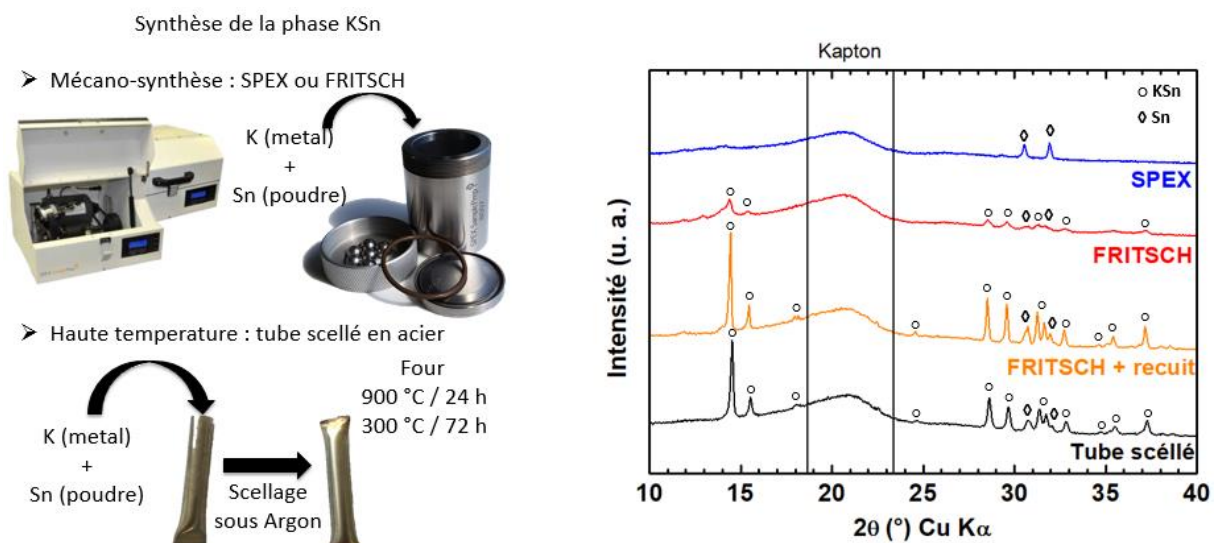


Figure 9: Schéma de synthèse de la phase KSn par broyage à bille ou tube scellé. DRX des poudres obtenues selon les différents protocoles de synthèse.

La synthèse haute température permet d'obtenir de façon majoritaire la phase KSn avec une impureté de Sn. Les essais avec un excès de 5 % en masse de potassium n'ont pas permis d'obtenir la phase KSn pure à 100 %.

Les tentatives de synthèse des autres composés définis K_2Sn , KSn_2 , K_2Sn_3 et K_4Sn_{23} donnés par le diagramme binaire K-Sn n'ont pas permis d'aboutir à l'obtention de phases pures.

Recherche et développement de matériaux d'électrode négative pour batteries K-ion.

L'utilisation massive de batteries Li-ion au cours des deux dernières décennies a poussé les chercheurs de la communauté scientifique à s'intéresser à des systèmes alternatifs basés sur des éléments abondants et peu coûteux. Parmi ces nouveaux systèmes, les batteries Na-ion sont rapidement passées de simples prototypes de laboratoire à des systèmes sur le point d'être commercialisés. Plus récemment, l'intérêt de la communauté des batteries s'est porté sur l'utilisation du potassium. Cet élément présente des atouts non négligeables pour le développement de batteries à haute densité d'énergie et de puissance en raison du faible potentiel standard du couple K^+/K (vs. ESH) et des faibles énergies de désolvatation des ions K^+ dans les solvants organiques usuels.

Les travaux de cette thèse ont été dédiés à l'étude des mécanismes réactionnels de potassiation/dépotassiation de matériaux d'électrodes négatives. La compréhension des mécanismes qui régissent le fonctionnement des batteries est essentielle pour le développement de ces dernières. Elle permet aussi de prévenir des défaillances et de guider les recherches sur l'optimisation des matériaux d'électrode et d'électrolyte.

Pour cela, deux grandes familles de matériaux d'électrodes négatives ont été étudiées au cours de cette thèse : les matériaux carbonés et plus spécifiquement le graphite, et les matériaux d'alliages à base d'éléments du bloc *p* de la classification périodique comme l'antimoine, le bismuth, le plomb et l'étain. L'emploi de différentes techniques de caractérisation en conditions *ex situ* et *operando* a permis d'obtenir de nouvelles informations approfondies sur les mécanismes réactionnels de ces matériaux dans les batteries K-ion. Enfin, les formulations de l'électrode et de l'électrolyte ont été identifiées comme points clés pour l'optimisation des performances du graphite et des matériaux d'alliages.

Même si la recherche sur les batteries K-ion reste encore au stade fondamental, ces premiers résultats sont prometteurs et laissent entrevoir un possible avenir de ces batteries pour le stockage de l'énergie d'applications stationnaires.

Mots clés :

Batterie K-ion, électrode négative, graphite, intercalation, alliages, *operando* DRX

Research and development of negative electrode materials for K-ion batteries.

During the last two decades, the massive use of Li-ion batteries led the scientific research community to focus on alternatives systems based on low cost and abundant elements. Among these new systems, Na-ion batteries grew rapidly from the laboratory scale to reach a real commercial application. More recently, the research community focused on the interest of potassium. This element present significant assets for the development of high energy density and high power density batteries because of the low standard potential of K^+/K redox couple (vs. SHE) and low desolvation energies of K^+ ions in conventional organic solvents.

This thesis was focused on the electrochemical reaction mechanism of negative electrode materials in K-ion batteries. The understanding of the reaction mechanisms occurring during cycling is essential for the battery development, it allows preventing the failure and optimise the electrode materials and electrolytes.

In that way, two distinct materials for negative electrodes were studied during the thesis: carbonaceous materials, more specially graphite and alloy type materials from the *p* block of the periodic table such as antimony, bismuth, lead and tin. The use of different characterizations in *operando* and *ex situ* conditions allowed obtaining new insights on the reaction mechanism of these electrode materials in K-ion batteries. Finally, the electrode and electrolyte formulations were identified as a key point for the performance optimisation of graphite and alloy materials.

Even if the research on K-ion batteries are still in its infancy, the first results are promising and suggest a possible future solution for the energy storage for stationary applications.

Keywords :

K-ion batteries, negative electrode, graphite, intercalation, alloys, *operando* XRD.