



HAL
open science

Elaboration de matériaux hybrides pour le stockage de l'énergie et le recyclage de batteries Li-Ion

Marine Cognet

► **To cite this version:**

Marine Cognet. Elaboration de matériaux hybrides pour le stockage de l'énergie et le recyclage de batteries Li-Ion. Matériaux. Université Montpellier, 2019. Français. NNT : 2019MONT064 . tel-02476119

HAL Id: tel-02476119

<https://theses.hal.science/tel-02476119>

Submitted on 12 Feb 2020

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 et Physico-Chimie des Matériaux

École doctorale 459 - Sciences chimiques Balard

Unité de recherche – Institut de Chimie Séparative de Marcoule

Elaboration de matériaux hybrides pour le stockage de l'énergie et le recyclage de batteries Li-ion

Présentée par Marine COGNET

Le 09 septembre 2019

Sous la direction de Julien CAMBEDOUZOU
et Michaël CARBONI

Devant le jury composé de

Béatrice BISCANS, Directeur de recherche, Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse

Nathalie STEUNOU, Professeur, Institut Lavoisier de Versailles

Pascale CHENEVIER, Ing-Chercheur, INAC-CEA

Guillaume MAURIN, Professeur, Institut Charles Gerhardt de Montpellier (Président du Jury)

Caroline MELLOTT-DRAZNIKES, Directeur de recherche, Collège de France

Michaël CARBONI, Ing-Chercheur, ICSM-CEA

Julien CAMBEDOUZOU, Maître de Conférences, Institut Européen des Membranes de Montpellier

Thibaut GUTEL, Ing-Chercheur, CEA Grenoble

Daniel MEYER, Directeur de recherche, ICSM-CEA

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

Encadrant

Directeur de Thèse

Invité

Invité



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier l'Université de Montpellier ainsi que l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule pour avoir financé et accueilli ces travaux de thèse.

Mes remerciements sont également adressés à l'ensemble des membres du jury qui ont accepté de donner de leur temps pour évaluer ces travaux.

Je tiens à remercier mon directeur de thèse Julien Cambedouzou et mon encadrant Michaël Carboni ainsi que le chef d'équipe du LHYS Daniel Meyer pour leur implication et leur soutien tout au long de ces travaux de thèse.

Julien, malgré les nombreuses difficultés rencontrées, ta disponibilité et tes qualités humaines m'ont permis d'avancer dans les meilleures conditions possibles tout au long de ce projet. Ton accompagnement, notamment durant le monitorat, a été très précieux pour moi.

Mika, je ne sais pas trop par où commencer ou pour quoi te remercier en particulier, tellement tu m'as aidée et soutenue pendant ces trois dernières années. Merci de m'avoir fait confiance, de m'avoir poussée à croire en mes idées et tenter des projets que je ne pensais pas réalisables. Merci pour ta bonne humeur et toutes ces sociétés fictives qui n'auront jamais quitté le bar. Je n'aurais pas pu imaginer une meilleure personne pour encadrer cette thèse et avec qui partager ces années à l'ICSM.

Dans la « team batterie » il y avait aussi Julie Condomines et Halima Tounkara, merci à vous de m'avoir aidée dans ces travaux. Julie, tu resteras ma première (et meilleure) stagiaire. Halima, merci pour ta bonne humeur et ton dynamisme. Je vous souhaite toute la réussite possible dans vos projets futurs.

Je tiens également à remercier l'ensemble du personnel de recherche, technique et administratif qui ont rendu le quotidien de cette thèse agréable.

Je tiens tout particulièrement à remercier l'ensemble de l'équipe du LHYS. En plus de trois ans, l'équipe a beaucoup évolué, mais je tiens à remercier les thésards et techniciens qui étaient présents à mon arrivée et avec qui j'ai énormément appris au laboratoire ainsi que ceux présents à la fin et qui m'ont supporté pendant ma rédaction. Merci à toutes les personnes qui ont partagé mon bureau au cours de cette thèse (Marj, Alizée et Elisa) et tout particulièrement le « patron » du bureau, Jérôme, qui a toujours été à l'écoute mais aussi disponible pour répondre à mes nombreuses questions durant ces trois années.

A mon arrivée à l'ICSM, il y a surtout eu Marj. Tu as été un de mes piliers durant cette thèse. Ton amitié sans faille et nos soirées vin sont des éléments qui m'ont permis de tenir le coup, nos fous rires comme nos larmes resteront à jamais dans ma mémoire. Je te souhaite le meilleur du meilleur parce que tu le mérites, tout simplement.

Merci à mes amis, de Toulouse ou d'ailleurs, et plus particulièrement Maëlle et les *filles*, qui ont toujours été présents dans les bons comme dans les mauvais moments.

Un grand merci à mes parents qui m'ont permis de réaliser cette thèse dans les meilleures conditions possibles, qui m'ont toujours soutenue au fil des années et sans qui je ne serais pas là où j'en suis aujourd'hui.

Et enfin une pensée particulière pour Lucas, merci pour ton soutien infaillible malgré ta propre thèse à gérer.

Sommaire Général

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART.....	5
1. Généralités sur les batteries	6
1.1 Fonctionnement.....	6
1.2 Historique.....	7
1.3 Futurs systèmes et alternatives au lithium.....	10
2. Batteries Li-ion.....	14
2.1 Matériaux d'électrode positive.....	16
2.2 Matériaux d'électrode négative.....	21
3. Les Metal-Organic Frameworks	24
3.1 Généralités	24
3.2 Synthèse.....	30
3.3 Applications	32
Références bibliographiques.....	38
CHAPITRE 2 : MATERIAUX D'ELECTRODES LI-ION.....	45
Introduction : Utilisation des MOFs pour les batteries	46
1. Modèle Fer-Phosphonate	54
1.1 Synthèse et caractérisations	54
1.2 Caractérisations électrochimiques.....	56
2. Modèle Sulfonates.....	61
2.1 Synthèses et caractérisations.....	61
2.2 Caractérisations électrochimiques.....	64
3. Modèle mixte NMC et ses dérivés	67
3.1 Synthèses et caractérisations.....	67
3.2 Résultats électrochimiques	70
Conclusion	78
Références bibliographiques.....	79

CHAPITRE 3 : RECYCLAGE DE BATTERIES LI-ION83

Introduction : Recyclage des batteries Li-ion	84
1. Elaboration d'une méthode de recyclage	91
1.1 Dissolution des déchets de batteries.....	91
1.2 Etude en fonction de la température.....	93
1.3 Etude en fonction de la quantité de ligand.....	98
1.4 Etude de la méthode en multi-étapes.....	100
1.5 Augmentation des volumes de synthèse.....	106
2. Optimisation de la méthode	109
2.1 Changement des acides de dissolution.....	109
2.2 Changement du solvant.....	111
2.3 Changement du ligand	115
Conclusion.....	121
Références bibliographiques	122

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES125

ANNEXES.....129

S1 : Appareils de caractérisation.....	130
S2 : Protocole détaillé de synthèse du composé Fe-BTP	132
S3 : Protocole d'une pile bouton (LITEN-CEA Grenoble).....	133
S4 : Protocole détaillé de synthèse des MOFs M-BDS et M-Bpy-BDS	134
S5 : Données d'affinement de structure pour le MOF M(BDS)(DMF) ₂	135
S6 : Données d'affinement de structure pour le MOF M(BDS)(Bpy)(DMF) ₂	136
S7 : Protocole détaillé de synthèse du matériau NiMnCo-BTC et de ses dérivés.....	137
S8 : Protocole détaillé de la dissolution	138
S9 : Protocoles détaillés de synthèse des MOFs recyclage	139
S10 : Comparaison du MOF Al avec MIL-96 de référence	140
S11 : Quantités de matériau obtenues en fonction de la température	141
S12 : DRX sur poudre des composés synthétisés dans HCl avec différentes quantités de ligand	142

S13 : Détermination de la quantité optimale de ligand	143
S14 : DRX sur poudre des matériaux synthétisés en multi-étapes.....	144
S15 : DRX sur poudre du résidu inorganique (ATG) dans HNO ₃	145
S16 : Publication sur le MOF Fe.....	146
S17 : Publication sur les MOFs Sulfonâtes	149
S18 : Draft de la publication sur le MOF NiMnCo et ses dérivés	153
S19 : Draft de la publication sur les MOFs issus du recyclage de batteries Li-ion	165

Liste des abréviations

ATG : Analyse thermogravimétrique
BDC : Acide 1,4-benzene-dicarboxylique
BDS : Acide 1,4-benzene-disulfonique
BET : Brunauer, Emmett et Teller
Bpy : 4-4'-Bipyridine
BTC : Acide 1,3,5-benzene-tricarboxylique
BtetraC : Acide 1,2,4,5-benzene-tetracarboxylique
BTP : Acide 1,3,5-benzene-triphosphonique
DMF : N,N-diméthylformamide
DRX : Diffraction des rayons X (sur poudre ou sur mono-cristaux)
EtOH : Ethanol
HKUST : Hong-Kong University of Science and Technology
ICP-OES : Inductively Coupled Plasma- Optical Emission Spectrometry
ICSM : Institut de Chimie Séparative de Marcoule
LCO : Oxyde de cobalt lithié
LFP : Phosphate de fer lithié
LMN : Oxyde de manganèse et nickel lithié
LMO : Oxyde de manganèse lithié
MEB : Microscope à balayage électronique
MIL : Matériaux de l'Institut Lavoisier
MOF : Metal Organic Frameworks
NCA : Oxyde de nickel, cobalt et aluminium lithié
NMC : Oxyde de nickel, manganèse et cobalt lithié
SEI : Solid Electrolyte Interphase

Liste des figures

Figure 1-1 : Schéma général d'une batterie	6
Figure 1-2 : Frise chronologique de l'évolution des différents systèmes de batteries	7
Figure 1-3 : Schéma de fonctionnement d'une batterie Ni-MH	8
Figure 1-4 : Schéma de fonctionnement d'une batterie Li métal avec le risque de formation de dendrites.....	10
Figure 1-5 : Schéma de fonctionnement d'une batterie Li/air	11
Figure 1-6 : Premier prototype de batterie Na-ion développé par le CEA et le CNRS (© V.GUILLY/CEA).....	12
Figure 1-7 : Schéma de fonctionnement d'une batterie Li-ion	14
Figure 1-8 : Ventes de batteries Li-ion en MWh dans le monde entre 2000 et 2017 (Source données : AVICENNE Energy 2018, réf 18).....	15
Figure 1-9 : Coût moyen sur une batterie Li-ion en 2017	16
Figure 1-10 : Demande en tonnes au cours du temps des différents types de cathode	16
Figure 1-11 : Evolution et prévision des différentes formulations des cathodes NMC (Source données : AVICENNE Energy 2017, réf 19).....	18
Figure 1-12 : Représentation des deux phases présentes dans les LMR (©2017, American Chemical Society, réf 29)	19
Figure 1-13 : Images MEB des particules LMR, LMR avec un traitement de surface MgO, LMR avec un traitement de surface TiO ₂ avant et après 30 cycles de charge/décharge (©2019, Wiley, réf 35)	20
Figure 1-14 : Demande en tonnes au cours du temps des différents types d'anodes (Source données : AVICENNE Energy 2016, réf 19).....	21
Figure 1-15 : Schéma des changements morphologiques durant le cyclage dans le silicium (a) mis en forme de film ou de particules (b) sous forme de nanofils (©2008, Nature, ref 38) ...	22
Figure 1-16 : Structures de quelques MOFs connus (Adapté de ©2010, Royal Society of Chemistry).....	24
Figure 1-17 : Schéma de Post Synthetic Exchange avec échange du ligand ou des cations métalliques dans un MOF type UiO-66 (©2016, Wiley, ref 53)	25
Figure 1-18 : (A) Série isostructurale des MOFs UiO-66, UiO-67 et UiO-68 (©2008, American Society of Chemistry, réf 47), (B) Représentation des MOFs de I à XI de la série IRMOF-74 (©2012, Science, réf 61).....	26
Figure 1-19 : Schéma de la stratégie pour former un MOF stable avec un ligand carboxylate (©2018, Wiley, réf 62)	27
Figure 1-20 : Structure d'HKUST-1 avec les différents types de pore représentés par la sphère verte (diamètre 1,4 nm), sphère jaune (diamètre 1,1 nm) et sphère violette (diamètre 0,5 nm) (©2016, Elsevier, réf 65)	28
Figure 1-21 : Structures des MOFs de type UiO-68 dont les clusters sont reliés par 8 ligands (gauche) et 12 ligands (droite) (©2014, Wiley, réf 70).....	29
Figure 1-22 : Structure du MOF MIL-53(Al) (a) en fin de synthèse avec la présence de BDC libre dans les pores, (b) avec la présence de molécule d'eau dans les pores donnant lieu à une contraction du réseau et (c) avec les pores ouverts et vides (©2017, Wiley, réf 73).....	30

Figure 1-23 : Schéma représentant les différentes méthodes pour synthétiser des MOFs (©2012, American Chemical Society, réf 51)	31
Figure 1-24 : Schéma montrant l'influence du pH du milieu de synthèse sur la cristallinité du MOF final (©2011, American Chemical Society, réf 76)	31
Figure 1-25 : Production de MOFs de manière solvothermale à BASF (gauche) et par mécano-chimie chez MOF Technologies (droite)	32
Figure 1-26 : Exemples de domaines d'applications des MOFs (©2013, The Royal Society of Chemistry, réf 79)	33
Figure 1-27 : Projet EcoFuel Asia Tour réalisé en 2007 (©2015, Royal Society of Chemistry, réf 81)	34
Figure 1-28 : (a) Structure de KAUST-7 et SIFSIX-3-Ni, (b) Adsorption de gaz pur ou en mélange et (c) Mesure calorimétrique de l'adsorption des gaz (©2018, Wiley, réf 83)	35
Figure 1-29 : Différentes voies pour l'extraction avec des MOFs	36
Figure 1-30 : Schéma du MIL-125 avec certains de ces ligands de type BDC-NH ₂ et l'effet de la proportion de ce ligand sur l'activité photocatalytique du MOF (©2017, American Society of Chemistry, réf 91)	36
Figure 2-1 : Illustration de l'application possible des MOFs ainsi que de leurs dérivés et leurs composites pour le stockage de l'énergie (© 2019, Elsevier, réf 6)	46
Figure 2-2 : Capacité spécifique du MOF à différentes densité de courant en fonction du nombre de cycle, efficacité coulombique et schéma de l'insertion du lithium dans le MOF Mn-BTC (©2015, American Chemical Society, réf 11)	47
Figure 2-3 : (a) Taille des particules des différents matériaux (b) Schémas des mécanismes électrochimiques pour le MOF Co en comparaison du MOF Cu (©2018, American Chemical Society, réf 12)	48
Figure 2-4 : (a) Structure de MOF MIL-53-Fe, nombre de lithium inséré en fonction du potentiel, (b) capacité spécifique du matériau, (c) pourcentage de la capacité en fonction de la vitesse de balayage (©2007, Wiley, réf 14)	49
Figure 2-5 : Stratégie de formation des α -Fe ₂ O ₃ , image du matériau et capacité spécifique à différentes vitesses en fonction du nombre de cycles (©2012, American Chemical Society, réf 17)	50
Figure 2-6 : Schéma représentant la stratégie de synthèse du carbone poreux dopé N (©2014, Nature Publishing, réf 19)	51
Figure 2-7 : Stratégie de synthèse de LFP/C _{ZIF-8} et performances électrochimique du matériau comparé au LFP simple (©2018, Springer Berlin Heidelberg, réf 20)	51
Figure 2-8 : Schéma des différents modèles de MOFs synthétisés dans le chapitre 2	53
Figure 2-9 : (A) Cliché au microscope électronique à balayage et (B) diffractogramme RX du matériau Fe	55
Figure 2-10 : (A) Analyse thermogravimétrique et (B) mesure de la quantité d'azote adsorbée du MOF Fe	56
Figure 2-11 : Schéma d'une pile bouton	57
Figure 2-12 : Mesure du potentiel en fonction du temps	57
Figure 2-13 : (A) Trois premiers cycles de charge/décharge et (B) capacité spécifique et efficacité coulombique en fonction du nombre de cycles	58

Figure 2-14 : Capacité spécifique du carbone Super P seul en fonction du nombre de cycles	59
Figure 2-15 : Vues de la structure cristallographique du MOF Mn(BDS)(DMF) ₂	61
Figure 2-16 : Vues de la structure cristallographique des MOFs M(BDS)(Bpy)(DMF) ₂	63
Figure 2-17 : MEB des MOFs M(BDS)(Bpy)(DMF) ₂ avec M=Co (A), Ni (B) et Mn (C)	64
Figure 2-18 : Trois premiers cycles de charge/décharge (A) et capacité spécifique en fonction du nombre de cycles (B) des trois MOFs M-BDS-Bpy	65
Figure 2-19 : Images MEB du composé NiMnCo (A), de l'oxyde NiMnCo (B) et du matériau réduit NiMnCo (C)	68
Figure 2-20 : Diffractogrammes des matériaux (A) et analyses thermogravimétriques (B)	69
Figure 2-21 : Spectres IR du ligand et du matériau mixte	70
Figure 2-22 : Premiers cycles de charge/décharge (A) et capacité spécifique en fonction du nombre de cycles (B) des trois matériaux mixtes	71
Figure 2-23 : Courbes galvanostatiques des piles utilisées pour les analyses ex situ du matériau NiMnCo (A) et de l'oxyde (B)	73
Figure 2-24 : Analyses DRX ex situ des piles du MOF NiMnCo (A) et de l'oxyde (B)	74
Figure 2-25 : Images MEB de l'électrode avec l'oxyde avant cyclage (haut) et après cyclage (bas)	75
Figure 2-26 : Images MEB de l'électrode avec le matériau hybride avant et après cyclage	76
Figure 3-1 : Producteurs de batteries Li-ion dans le monde et projets annoncés (Source : AVICENNE Energy 2017)	85
Figure 3-2 : Procédé de recyclage par pyrométallurgie (Source : Tytgat 2011, Umicore 2013)	86
Figure 3-3 : Exemple de procédé par hydrométallurgie (©2013, Elsevier)	87
Figure 3-4 : Schéma du procédé de recyclage LithoRec II (©2016, Wiley)	88
Figure 3-5 : Schéma de la méthode de recyclage par précipitation de MOF (©2018, Elsevier)	89
Figure 3-6 : Déchets de batteries broyées et composition approximative fournie	91
Figure 3-7 : Concentration en métaux des dissolutions de batterie	92
Figure 3-8 : Métaux présents dans les matériaux formés à différentes températures	93
Figure 3-9 : DRX sur poudre des différents matériaux synthétisés dans HCl (A), dans HNO ₃ (B) et du MIL-96 simulé (réf 15) (C)	94
Figure 3-10 : Structure du MOF MIL-96 (©American Chemical Society, 2017, réf 15)	95
Figure 3-11 : ATG (A) et BET (B) des MOFs Al synthétisés à 90 °C	96
Figure 3-12 : Images MEB du MOF Al formé dans HCl (A) et dans HNO ₃ (B)	97
Figure 3-13 : Image au microscope optique des cristaux observés (A) ainsi que leur structure résolue par DRX monocristaux (B)	98
Figure 3-14 : Métaux présents dans les matériaux formés avec différentes quantités de ligand	99
Figure 3-15 : (A) DRX sur poudre des différents MOFs synthétisés dans HNO ₃ avec différentes quantités de ligand, apparition de pics signalés par (*) et (B) du MIL-96 simulé	100
Figure 3-16 : Métaux présents dans les matériaux formés durant les différentes étapes	101
Figure 3-17 : DRX sur poudre (A) des composés synthétisés formés à la 2 ^{ème} étape et (B) du MOF HKUST-1 simulé de référence	102

Figure 3-18 : (A) ATG des composés obtenus en 2 ^{ème} étape et (B) Comparaison des DRX sur poudre du résidu inorganique obtenu en ATG de la deuxième étape dans HCl avec un oxyde référencé.....	104
Figure 3-19 : Images MEB du composé formé dans HCl (A) et dans HNO ₃ (B).....	105
Figure 3-20 : Schéma de la méthode de recyclage par précipitations successives de MOFs .	105
Figure 3-21 : ATG (A) et clichés MEB des MOFs synthétisé dans HNO ₃ en plus grande quantité à 90°C (B) et à 70 °C (C).....	107
Figure 3-22 : Proportions des métaux présents dans le matériau formé en plus grande quantité à 70 °C dans HNO ₃	108
Figure 3-23 : Proportions des métaux présents dans les matériaux formés dans H ₂ SO ₄ :H ₂ O ₂ (A) et leur DRX sur poudre (B).....	110
Figure 3-24 : ATG (A) et cliché MEB (B) du MOF Al synthétisé dans H ₂ SO ₄ :H ₂ O ₂	111
Figure 3-25 : DRX sur poudre des matériaux formés avec moins de DMF dans HCl (A) et dans HNO ₃ (B) et MIL-96 simulé (C).....	112
Figure 3-26 : Proportions des métaux présents dans les matériaux formés avec moins de DMF	113
Figure 3-27 : Métaux présents (A) et DRX sur poudre (B) des matériaux formés avec d'autres solvants dans HNO ₃	114
Figure 3-28 : Proportions des métaux présents dans les matériaux formés avec le BDC (A), leur DRX sur poudre (B) et les diffractogrammes du MOF MIL-53 forme ouverte et fermée (C)	115
Figure 3-29 : ATG (A) et cliché MEB des MOFs synthétisé avec le BDC dans HCl (B) et dans HNO ₃ (C)	116
Figure 3-30 : Mesures d'adsorption de gaz pour les matériaux synthétisés avec le BDC	117
Figure 3-31 : Photo des cristaux obtenus avec la bipyridine dans HNO ₃ (A) et vue de la structure selon [001] (B) et selon [010] (C) les atomes de Cu sont représenté en bleu, ceux d'O en rouge, ceux de N en bleu ciel et enfin les C en noir	118
Figure 3-32 : Proportions des métaux présents dans les matériaux formés avec la bipyridine (A) et leur DRX sur poudre (B).....	119
Figure 3-33 : Proportions des métaux présents dans les matériaux formés avec le BtetraC (A) et leur DRX sur poudre (B).....	120

Liste des tableaux

Tableau 1-1 : Différents types de batteries et leurs grandeurs caractéristiques.....	8
Tableau 1-2 : Caractéristiques des batteries X-ion selon la nature de l'élément X ¹⁰	12
Tableau 1-3 : Caractéristiques des batteries Li-ion commerciales en fonction de la nature de leur électrode positive.....	17
Tableau 2-1 : Présentation de différents MOFs et dérivés de MOFs pouvant être utilisés pour les batteries (© 2014, Elsevier Inc, réf 1).....	52
Tableau 2-2 : Distances interatomiques dans le composé Mn(BDS)(DMF) ₂	62
Tableau 2-3 : Distances interatomiques dans les composés M(BDS)(Bpy)(DMF) ₂	63
Tableau 3-1 : Pourcentage massique et rendement de dissolution des différents métaux.....	92
Tableau 3-2 : Concentration en g.L ⁻¹ des solutions de dissolution en fonction des acides utilisés	109

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Le stockage de l'énergie est devenu un enjeu mondial et un défi majeur. En effet, depuis les années 1980, la consommation mondiale annuelle de pétrole est devenue supérieure aux quantités des nouveaux gisements découverts¹. Il est donc nécessaire de se tourner vers d'autres sources d'énergies, comme les énergies renouvelables, et de développer des technologies pour le stockage de ces énergies afin de mieux gérer ces ressources mais aussi pour réduire l'impact de notre développement sur notre environnement. Les efforts pour réduire la consommation de pétrole se sont portés sur les transports, notamment *via* le développement de véhicules électriques et donc de batteries.

Si les batteries Lithium-ion (Li-ion) sont maintenant répandues pour les applications portables comme les ordinateurs et les téléphones mobiles, et commencent à se développer à plus grande échelle pour les véhicules électriques, il existe néanmoins des limitations pour des applications destinées au stockage de surplus de production d'énergie¹. De plus, les coûts de certains éléments comme le cobalt (un des constituants utilisés dans les électrodes de batteries) et le lithium sont amenés à augmenter même si à l'heure actuelle, il n'est pas encore économiquement intéressant de recycler ces éléments. Le recyclage des batteries Li-ion pose aussi de nombreux problèmes techniques de par la variabilité et la complexité de leurs compositions mais aussi écologiques à cause de la toxicité des métaux qu'elles contiennent.

Les procédés actuels ne sont pas économiquement intéressants pour les industriels du secteur de l'énergie et seulement 50 % du poids des batteries Li-ion sont aujourd'hui recyclées comme stipulé par la directive européenne 2006/66/CE. Le recyclage est aussi devenu un enjeu géopolitique. En effet, un recyclage plus important des batteries Li-ion et donc l'utilisation de cette « mine urbaine » pourrait permettre une dépendance moins prononcée vis-à-vis de l'Asie et permettre la production de batteries Li-ion en Europe. Pour augmenter la rentabilité des procédés, les produits obtenus en sortie de recyclage doivent être le plus possible des matériaux à haute valeur ajoutée.

Les travaux de thèse ont ainsi porté sur l'utilisation de matériaux hybrides (type MOF pour *Metal Organic Frameworks*) en tant que matériaux d'électrode pour le stockage électrochimique de l'énergie ainsi que le recyclage de batterie Li-ion (Figure). Les questions auxquelles cette thèse tentera de répondre sont : quel va être le comportement électrochimique de différents matériaux hybrides comportant différentes fonctionnalités et différents métaux ? et la précipitation de matériaux hybrides valorisables est-elle possible dans des solutions multi-métalliques complexes (dissolution de batteries Li-ion) ?

Un état de l'art portant sur les généralités et les enjeux restants des batteries Li-ion ainsi que sur la chimie et les différentes applications possibles des MOFs sera présenté dans le chapitre 1 de ce manuscrit.

Un objectif de ces travaux de thèse est donc la formation de différents matériaux hybrides pour des applications en tant que matériau d'électrode de batteries Li-ion afin de répondre à notre première question. Les tests électrochimiques ont été réalisés en partenariat avec le LITEN (Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Energies nouvelles et les Nanomatériaux)

du CEA Grenoble. Pour cela, trois types de modèles, ont été développés, avec des ligands possédant différents types de fonctionnalités (phosphonates, sulfonates et carboxylates) associés à différents métaux de transition (cobalt, nickel, manganèse ou fer). Le choix des métaux a été fait en prenant en compte les éléments disponibles par le recyclage des batteries Li-ion commerciales les plus produites depuis quelques années. Ces résultats seront discutés dans le chapitre 2.

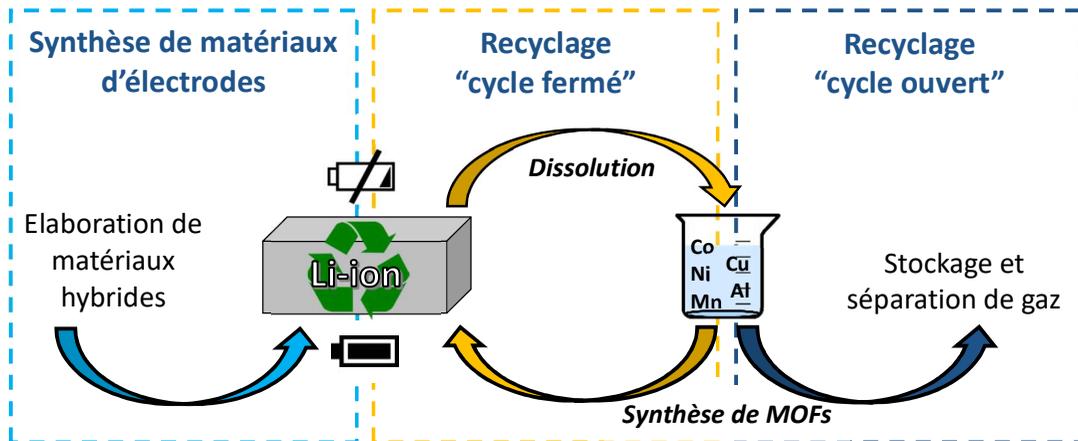


Figure : Schéma représentatif des travaux de thèse

L'autre objectif de cette étude est le développement d'une méthode de recyclage comportant le moins d'étapes possibles entre les déchets de batteries Li-ion et l'obtention de matériaux à forte valeur ajoutée ou directement réutilisables pour des applications de batterie (recyclage avec un cycle de vie fermé) ou d'autres applications (recyclage avec un cycle de vie ouvert). Pour cela, des ligands ont été utilisés pour effectuer de la précipitation sélective des métaux présents dans les solutions multi-métalliques complexes de dissolutions de déchets Li-ion. Cette étude sera une preuve de faisabilité de matériaux hybrides dans ces milieux complexes, les résultats seront présentés dans le chapitre 3 de ce manuscrit.

CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART

1. Généralités sur les batteries

1.1 Fonctionnement

Un accumulateur est un système électrochimique réversible pouvant convertir l'énergie chimique en énergie électrique grâce à des réactions d'oxydoréduction. L'énergie électrique est stockée sous forme d'énergie chimique lorsque le système est en mode accumulateur (le système est en mode charge) puis restituée sous forme d'énergie électrique lorsqu'il se trouve en mode générateur (le système est alors en décharge)². Une batterie est définie en général par l'association de plusieurs accumulateurs.

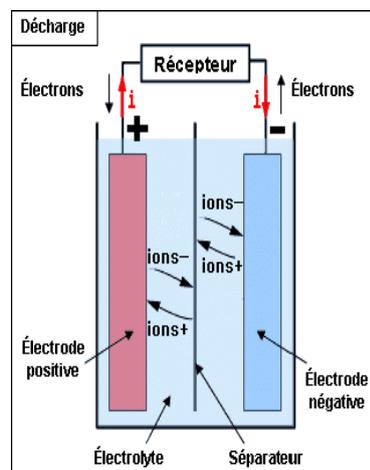


Figure 1-1 : Schéma général d'une batterie
(©ENS Cachan)

Une batterie (souvent indifférenciée avec le terme accumulateur par abus de langage) est composée d'une cathode où se déroule la réduction des métaux et d'une anode pour l'oxydation des métaux, ces électrodes sont imprégnées par un électrolyte pour permettre la conduction ionique. Le séparateur sert à éviter au maximum les court-circuits dans la batterie. Suivant le mode dans lequel se trouve la batterie (accumulateur ou générateur), les noms des électrodes s'inversent (Figure 1-1). Par souci d'homogénéité, la batterie sera toujours considérée en mode générateur (décharge) et la cathode sera toujours l'électrode positive où se déroule la réduction, quelles que soient les conventions utilisées dans les différentes publications citées.

Une batterie est caractérisée par sa force électromotrice (fem), notée ΔE , qui s'exprime en Volts et dépend de la nature des couples d'oxydo-réduction des matériaux présents et de l'avancement de la réaction. Il s'agit de la différence des potentiels de travail des deux électrodes. L'autre grandeur caractéristique est la capacité (Q) exprimée en Coulomb ou plus souvent pour les batteries en Ampère-heure (Ah). Cette grandeur dépend de la nature des couples redox et des quantités de matière des différentes espèces impliquées dans les réactions redox³.

On caractérise et compare usuellement les batteries en utilisant leur énergie spécifique exprimée en Wh.kg^{-1} (ou Wh.L^{-1}). Cette énergie spécifique est le produit de la fem et de la capacité, elle représente la quantité d'énergie pouvant être délivrée par la batterie par unité de masse (ou de volume). On peut également exprimer la capacité spécifique à l'échelle du matériau d'électrode en mAh.g^{-1} , cela représente la charge électrique que le matériau peut fournir d'un état complètement chargé jusqu'à sa décharge complète, par unité de masse. La durée de vie d'une batterie est estimée par sa cyclabilité, c'est-à-dire le nombre moyen de cycles charge/décharge qu'elle peut effectuer avant la perte de plus de 20 % de sa capacité initiale.

1.2 Historique

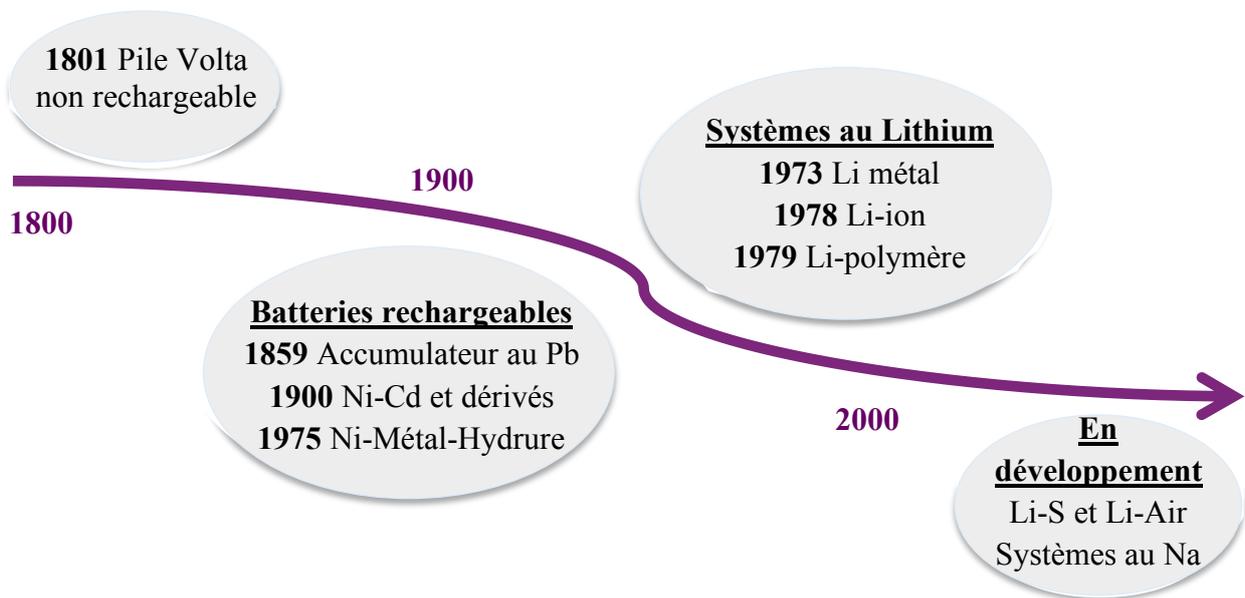


Figure 1-2 : Frise chronologique de l'évolution des différents systèmes de batteries

Les premiers systèmes électrochimiques sont les piles ou systèmes primaires non rechargeables telle que la pile Volta, créée en 1801. Il existe aujourd'hui une grande diversité de piles. Dans la suite de l'état de l'art, nous allons nous focaliser sur les systèmes rechargeables uniquement (Figure 1-2).

Le premier accumulateur, ou batterie par abus de langage, est l'accumulateur au plomb, mis au point par Gaston Planté, chimiste français, en 1859. Cette batterie a pour principal avantage son coût peu élevé ; néanmoins sa faible énergie spécifique (20 à 35 Wh.kg^{-1}) et sa faible cyclabilité (200 à 300 cycles) (Tableau 1-1) ne permettent pas beaucoup d'autres applications qu'un usage dans les véhicules thermiques traditionnels^{2,3}.

Tableau 1-1 : Différents types de batteries et leurs grandeurs caractéristiques

Type	Energie spécifique de la cellule en Wh.kg ⁻¹	Capacité spécifique des matériaux en mAh.g ⁻¹	Fem en V	Cyclabilité
Batterie au Plomb	20-35	9,5	2	200-300
Ni Cd et dérivés (Ni-Fe; Ni-Zn)	50-80	41,7	1,3	>1000
Nickel-Métal Hydrure	80	62,5	1,3	600
Li-métal	200	100	3,5	400-500
Li-Polymère	120	33,3	3,7	300-600
Li-ion	150-250	60-300	3,6	500-2000

Dans les années 1900, les batteries de Nickel-Cadmium (Ni-Cd) sont développées, et plusieurs dérivés apparaissent comme les batteries Nickel-Zinc (Ni-Zn), Nickel-Fer (Ni-Fe) et Nickel-Hydrogène (Ni-H₂), entre autres. Cette génération de batteries commercialisées à partir des années 1940 présente une bien meilleure cyclabilité et une énergie spécifique supérieure en comparaison des batteries au Plomb² (Tableau 1-1). Ces batteries présentent la même cathode d'insertion en nickel et le même électrolyte aqueux (KOH), seule l'anode varie avec les différents types de batteries.

En 1988, la batterie Nickel-Métal Hydrure (Ni-MH), toujours dérivée de la batterie Ni-Cd, pose les bases des batteries Li-ion actuelles en étant constituée de deux électrodes d'insertions (Figure 1-3). En effet, jusqu'à l'invention de cette batterie il y avait toujours un changement d'état d'une des électrodes au cours du fonctionnement de la batterie (par exemple consommation de l'anode en cadmium dans une batterie Ni-Cd, lors de la décharge). La cathode reste la même par rapport aux modèles Ni-Cd, en revanche l'anode est maintenant composée d'un alliage M ayant la capacité d'absorber et de désorber l'hydrogène. Cet alliage est généralement un composé intermétallique de type LaNi₅ ou de type TiNi.

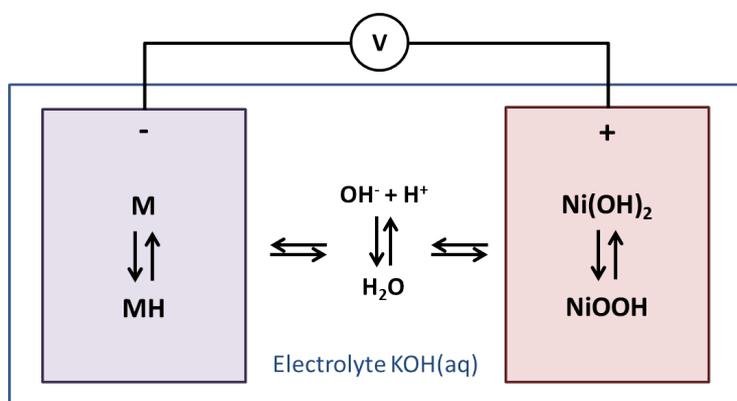


Figure 1-3 : Schéma de fonctionnement d'une batterie Ni-MH

Dans une batterie Ni-MH, les réactions aux électrodes sont, lors de la décharge :

- A l'anode: $x\text{OH}^- + \text{MH}_x (\text{s}) = x\text{H}_2\text{O} + \text{M}(\text{s}) + x\text{e}^-$
- A la cathode: $\text{NiOOH} (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- = \text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{OH}^-$

L'équation de la réaction globale de fonctionnement de la batterie est donc, lors de la décharge : $x\text{NiOOH} (\text{s}) + \text{MH}_x(\text{s}) = \text{M}(\text{s}) + x\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$, qui ne consomme pas de métal (ni M, ni Ni).

Cette technologie est encore commercialisée notamment sous la forme d'accumulateur « bâtons ». Malgré le coût élevé des matériaux constitutifs de l'anode et une énergie spécifique relativement faible (80 Wh.kg^{-1}), ce type de batteries a servi pour la première voiture hybride (Toyota Prius), commercialisée en 1997^{3,4}.

Avec le développement des batteries à électrode d'intercalation, l'idée d'utiliser du lithium, le plus léger des métaux, fait son apparition et permet d'augmenter la fem des batteries. Cela donne naissance dans les années 1970 aux premières batteries lithium-métal. Ces batteries possèdent une anode de lithium métallique, une cathode avec un composé d'insertion tel que MoS_2 et un électrolyte organique contenant un sel de lithium. Le remplacement de l'électrolyte aqueux KOH par une solution organique a été nécessaire car le lithium est un élément qui réagit fortement en présence d'eau.

Lors de la décharge, les réactions se produisant aux électrodes sont :

- À l'anode : $\text{Li}(\text{s}) = \text{Li}^+ + \text{e}^-$ (oxydation du lithium)
- A la cathode : $x\text{Li}^+ + \text{MoS}_2 + x \text{e}^- = \text{MoS}_2\text{Li}_x$ (réduction des ions Li^+ en Li avec insertion dans le composé d'insertion MoS_2)

L'énergie spécifique de ces batteries est plus que doublée par rapport aux modèles précédents (Tableau 1-1). Néanmoins la production et la vente sont arrêtées à la fin des années 1980 pour des problèmes de sécurité rencontrés lors de leur utilisation. En effet, lors de la charge de la batterie, la réduction d'ions Li^+ en Li a lieu au niveau de l'électrode de lithium ; cette réduction pouvait occasionner la formation de dendrites à partir de l'anode en lithium au cours de la charge de la batterie (filaments de lithium, Figure 1-4). Ces dendrites finissaient par toucher la cathode, provoquant un court-circuit et parfois même l'explosion de la batterie au sein de téléphones menant au retrait du marché des batteries produites par *Moli Energy* notamment^{5,6}.

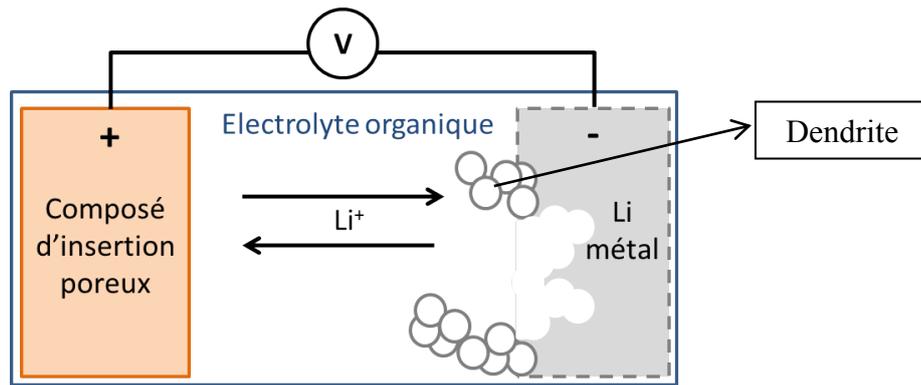


Figure 1-4 : Schéma de fonctionnement d'une batterie Li métal avec le risque de formation de dendrites

Suite à cela, la technologie au lithium ne fût pas abandonnée, bien au contraire ; deux solutions principales pour la sécurité furent développées : la technologie lithium-polymère (Li-Po) et la technologie Li-ion. Les batteries Li-Po sont pratiquement identiques aux batteries lithium métal. En effet, les électrodes ne changent pas et l'anode en métal est conservée. L'électrolyte liquide est quant à lui remplacé par un électrolyte polymère qui limite fortement la formation de dendrites mais qui a le désavantage de limiter la conductivité ionique du lithium d'une électrode à l'autre et donc la puissance de la batterie à température ambiante (Tableau 1-1)⁷. La technologie Li-ion, plus prometteuse en terme d'énergie spécifique et de cyclabilité, représente la plupart des modèles sur le marché actuellement ou en cours de développement. Cependant de nombreux problèmes et limitations technologiques empêchent encore des applications à très large échelle telles que les applications réseaux (stockage du surplus de production d'électricité ou stockage de l'énergie provenant du solaire ou de l'éolien) ou les véhicules.

1.3 Futurs systèmes et alternatives au lithium

Pour améliorer les énergies spécifiques des batteries Li-ion actuelles, de nouveaux systèmes basés sur d'anciennes technologies sont en cours de développement comme les batteries Lithium/air (Li/air) et Lithium/Soufre (Li/S)^{1,3}.

La batterie Li/S est composée notamment d'une anode métallique en lithium et d'une cathode en soufre. Le principal avantage de cette batterie est le remplacement de l'oxyde mixte de la cathode par du soufre, plus léger, plus abondant et donc peu coûteux⁸. Cette batterie possède une énergie spécifique d'environ 500 Wh.kg^{-1} , ce qui est très encourageant mais très éloigné de la valeur théorique attendue (environ 2500 Wh.kg^{-1}). Ce système possède néanmoins de nombreuses limitations comme une faible conductivité électronique, c'est à dire une faible capacité à laisser passer le courant, une grande instabilité liée à des mécanismes de dissolution et de précipitation des espèces actives (dégradation) de la cathode notamment et donc une très faible cyclabilité (seulement 50 cycles pour les tests actuels)⁸.

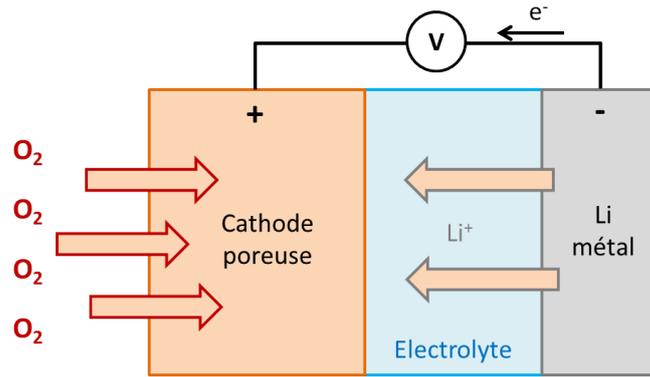


Figure 1-5 : Schéma de fonctionnement d'une batterie Li/air

La batterie Li/air est elle aussi composée d'une anode de lithium métallique et d'une cathode poreuse qui serait capable de réagir avec l'oxygène de l'air pour former lors de la décharge du Li_2O_2 ou du LiOH suivant que le milieu soit aqueux ou non (Figure 1-5). Ce système pourrait avoir un rendement énergétique record (théorique : 3500 Wh.kg^{-1}) et se rapprocher de celui du carburant traditionnel (essence avec un moteur thermique de rendement de 30 % : 2800 Wh.kg^{-1})¹. Les inconvénients sont les sous-produits formés au cours du fonctionnement du système, qui bloquent le mouvement des électrons et diminuent la capacité de stockage effective ; par ailleurs, une limitation importante réside dans le fait que l'air doit être pur, ce qui n'est pas le cas dans la plupart des villes et nécessite donc l'équipement d'un filtre pour pouvoir fonctionner^{1,8}.

Malgré l'émergence de ces nouveaux systèmes prometteurs un problème majeur demeure : l'utilisation du lithium métallique. C'est pourquoi de nombreuses recherches se portent sur les batteries de type X-ion avec d'autres éléments que le lithium.

Le lithium, bien que possédant des avantages en termes de taille et de capacité spécifique, est un élément dont les ressources sont limitées et géographiquement localisé (Triangle du lithium en Amérique du Sud); son coût est donc relativement élevé et son cours ne fera qu'augmenter. De plus, des problèmes de sécurité liés aux batteries Li-ion subsistent⁹. Pour éviter ces problèmes, d'autres éléments plus abondants sont envisagés tel que le sodium (Na), le magnésium (Mg), le potassium (K) ou encore le calcium (Ca) et l'aluminium (Al) car leurs propriétés (Tableau 1-2) peuvent permettre leur utilisation en tant qu'éléments de batteries de type X-ion¹⁰. Si certains systèmes sont encore peu développés comme les batteries K-ion, Ca-ion et Al-ion, d'autres comme les batteries de type Na-ion^{10,11} et Mg-ion^{9,10,12} commencent à fortement se développer.

Tableau 1-2 : Caractéristiques des batteries X-ion selon la nature de l'élément X¹⁰

Couple	Capacité volumétrique (mAh.mL ⁻¹)	Capacité spécifique (mAh.g ⁻¹)	Potentiel standard de réduction (V vs. ESH)	Rayon ionique (Å)
Li ⁺ / Li	2026	3861	-3,04	0,76
Na ⁺ / Na	1128	1165	-2,71	1,02
K ⁺ / K	591	685	-2,93	1,38
Mg ²⁺ / Mg	3833	2205	-2,37	0,72
Ca ²⁺ / Ca	2073	1337	-2,87	1,00
Zn ²⁺ / Zn	5851	820	-2,20	0,74
Al ³⁺ / Al	8040	2980	-1,67	0,54

Le sodium, environ 1000 fois plus abondant que le lithium et nettement moins coûteux que celui-ci, fait l'objet de nombreuses recherches. Des batteries au sodium pour le stockage de l'énergie existent déjà, notamment dans les parcs éoliens et photovoltaïques. La technologie sodium-soufre nécessite une température de 300°C pour pouvoir fonctionner, ce qui entraîne une perte de rendement non négligeable¹. L'enjeu est donc de développer des batteries Na-ion pouvant fonctionner à température ambiante.

Un autre frein à l'utilisation du sodium dans des batteries Na-ion reste son rayon ionique plus élevé que celui du lithium. En effet, le challenge est de composer des électrodes avec une porosité suffisante pour permettre l'intercalation du sodium et une bonne diffusion des ions au sein de la matrice¹⁰. Néanmoins, sa plus faible capacité est compensée par son faible coût de fabrication. (Tableau 1-2)

Si de nombreux essais sont en cours dans différents laboratoires, le premier prototype de batteries Na-ion, fruit d'une collaboration entre le CEA et le CNRS, a vu le jour en 2015. (Figure 1-6). Ce prototype possède une énergie spécifique correcte, qui peut encore être améliorée, ce qui est encourageant pour l'avenir des batteries Na-ion^{13,14}.



Figure 1-6 : Premier prototype de batterie Na-ion développé par le CEA et le CNRS (© V.GUILLY/CEA)

Comme le sodium, le magnésium est très abondant et a un coût peu élevé. Contrairement au sodium, la taille de l'ion magnésium n'est pas un problème pour la diffusion (Tableau 1-2) car elle est du même ordre de grandeur que celle de l'ion lithium. Un des grands avantages de cet élément est de pouvoir conduire deux charges par atome au lieu d'une pour les éléments Li ou Na, mais sa divalence est également l'inconvénient majeur pour le développement de ces batteries. En effet, sa mobilité est impactée par ses deux charges (liaisons plus fortes entre le métal et la matrice) et les efforts dans le cas des batteries Mg-ion sont dirigés vers de nouvelles formulations d'électrolyte adaptées aux éléments divalents¹².

Cette première partie de l'état de l'art sur les généralités des batteries a servi de base pour l'écriture d'un article de vulgarisation scientifique : Cognet, M. et Carboni, M. « Stockage de l'énergie : évolution des batteries » publié sur le site CultureSciences-Chimie (ENS Eduscol) en 2017.

Comme nous venons de le voir, le marché des batteries rechargeables est en pleine expansion. La transition énergétique qui devra s'effectuer quand les ressources fossiles viendront à manquer nécessite des batteries avec une plus grande durée de vie et pouvant stocker plus d'énergie. Cette demande de plus en plus forte pousse au développement de nouveaux matériaux qui permettraient d'allier sécurité et une plus grande capacité spécifique.

2. Batteries Li-ion

Les batteries Li-ion, contrairement aux batteries à base de nickel, présentent l'avantage de permettre une multitude de possibilités pour les matériaux d'électrodes^{15,16}.

Les travaux de recherche sur les batteries lithium-ion commencent dans les années 1980 et aboutissent à une première commercialisation par *Sony* en 1991. Les premières batteries Li-ion présentent une électrode positive en oxyde de cobalt lithié de type LiCoO_2 (LCO)¹⁷ permettant l'insertion et la désinsertion du lithium, une électrode négative en graphite permettant l'intercalation du lithium et un électrolyte sous forme d'une solution organique contenant un sel de lithium tel que LiPF_6 (Figure 1-7). Il sert au transport des éléments d'une électrode à l'autre. Le lithium est « stocké » dans le graphite de l'électrode négative et se déplace vers l'oxyde lithié lors de son fonctionnement. La batterie est déchargée quand plus aucun ion lithium ne peut circuler dans ce sens. La recharge de la batterie consiste à forcer le mouvement du lithium vers l'électrode négative en inversant la polarité des électrodes.

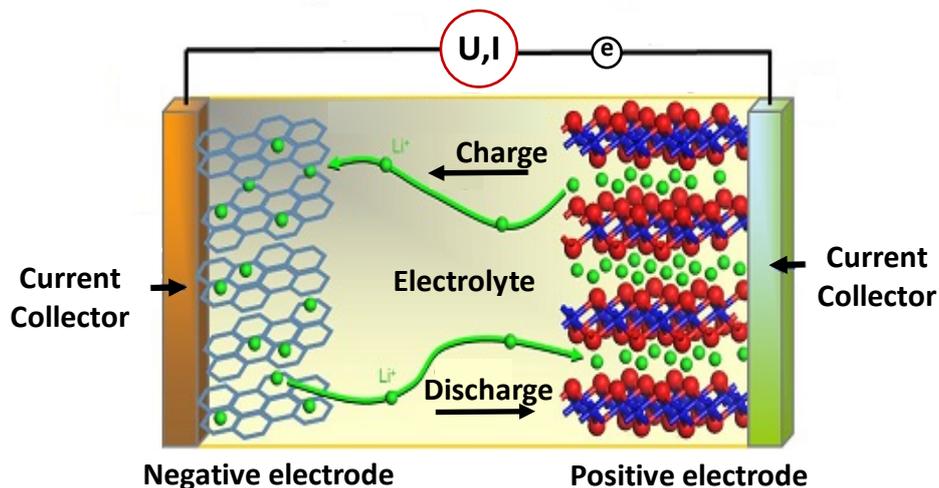


Figure 1-7 : Schéma de fonctionnement d'une batterie Li-ion
(Adapté de ©Johnson Matthey, 2012)

Les réactions se produisant aux électrodes lors de la décharge sont (on prend ici l'exemple d'une cathode modèle en LiMO_2 avec M=métal de transition) :

- À l'électrode négative : $\text{LiC}_6 = 6 \text{ C} + \text{Li}^+ + \text{e}^-$ (le lithium métal piégé dans le graphite est oxydé en ion Li^+ , qui passe dans l'électrolyte).
- A l'électrode positive : $\text{Li}_{1-x}\text{MO}_2 + x \text{Li}^+ + x \text{e}^- = \text{LiMO}_2$ (les ions lithium sont réduits en atomes de lithium et viennent s'insérer dans l'oxyde mixte).

La famille des batteries Li-ion (toutes compositions d'électrode confondues) se retrouve dans de nombreuses applications et a connu une croissance de production exponentielle depuis les années 2000 (Figure 1-8). En effet, la quantité de batteries vendues en 2017 représente une capacité énergétique de plus de 120 GWh soit une multiplication par plus de 60 de celle de l'année 2000 (moins de 2 GWh).

Cette croissance est due majoritairement entre 2000 et 2011 à l'application quasiment exclusive des batteries Li-ion pour les appareils électroniques (téléphones portables et ordinateurs portables).

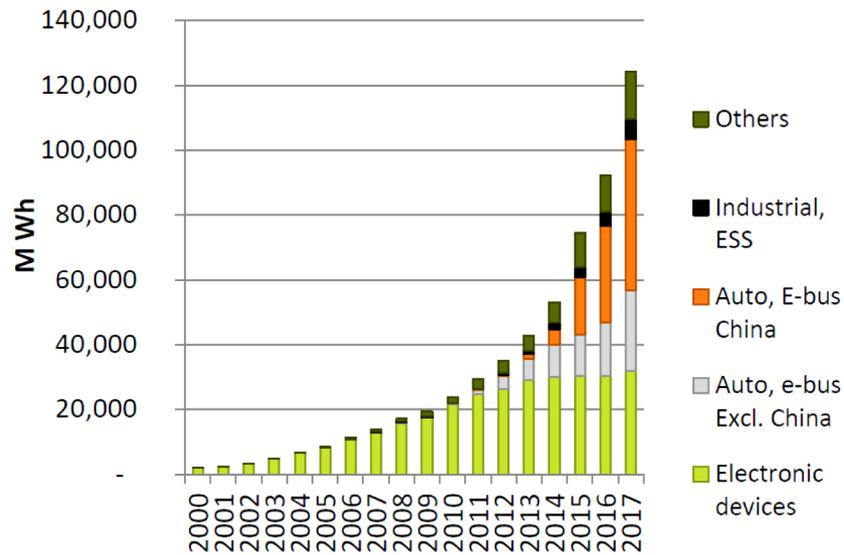


Figure 1-8 : Ventes de batteries Li-ion en MWh dans le monde entre 2000 et 2017
(Source données : AVICENNE Energy 2018, réf 18)

A partir de 2012, les quantités énergétiques dédiées aux équipements électroniques se stabilisent (environ 30 GWh). L'augmentation de la capacité énergétique est due à l'arrivée des véhicules électriques sur le marché. Dès 2015, ce sont les véhicules électriques et plus particulièrement ceux destinés au marché chinois qui représentent la plus grande progression. En 2017, les batteries à destination des véhicules électriques représentent 57 % du parc des batteries Li-ion, les batteries pour les appareils électroniques 26 % et les autres appareils électriques 12 %.¹⁸

Le prix d'une pile Li-ion (format cylindrique nommé *18650*) a considérablement baissé au cours de son développement si le prix était de 2,6 \$ par Wh en 2000, il est en 2017 inférieur à 0,15 \$ par Wh¹⁹. En moyenne, les matériaux bruts composant la batterie représentent plus de la moitié du coût final (57 % en moyenne, Figure 1-9). La cathode représente à elle seule plus d'un quart du coût de la batterie. Les prix des électrodes varient en fonction des métaux qui les composent. Le développement de nouvelles compositions d'électrodes plus performantes et moins coûteuses est donc un des enjeux majeurs pour les batteries Li-ion et l'accessibilité des véhicules électriques⁶.

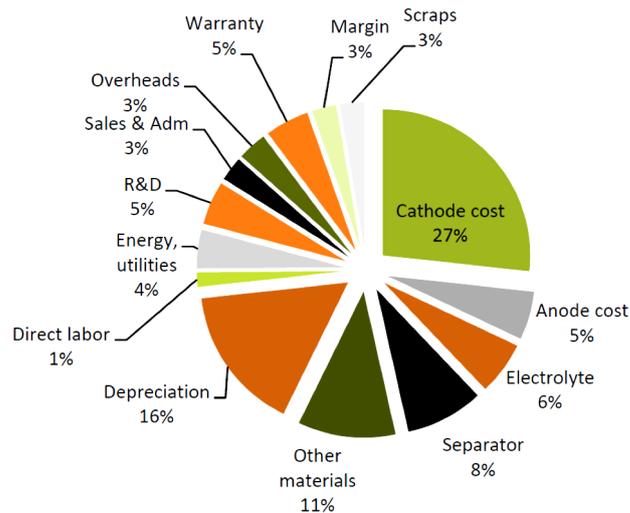


Figure 1-9 : Coût moyen sur une batterie Li-ion en 2017 (Source données : AVICENNE ENERGY 2017, réf 19)

2.1 Matériaux d'électrode positive

On peut observer que la production de matériaux de cathode a été multipliée par quatre entre 2010 (67000 tonnes) et 2017 (plus de 270000 tonnes) (Figure 1-10) ce qui est en accord avec la croissance des utilisations des batteries Li-ion.

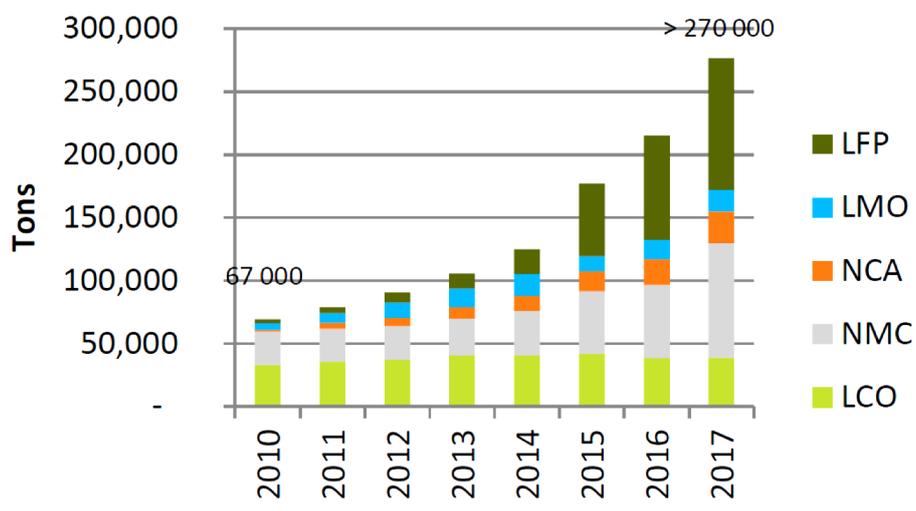


Figure 1-10 : Demande en tonnes au cours du temps des différents types de cathode (Source données : AVICENNE Energy 2018, réf 18)

Comme vu précédemment, la cathode d'oxyde de cobalt lithié (LCO) est la première à avoir été utilisée pour les batteries Li-ion. La production de ce type de cathode est stable au cours du temps et représente en 2017 14 % de la production de cathodes (Figure 1-10). Ce type de batterie Li-ion est principalement utilisé pour les smartphones et les tablettes²⁰. Le cobalt est un métal

relativement cher et toxique, et les modèles de cathode développés depuis le milieu des années 2000 tentent donc de limiter son utilisation en se tournant vers des cathodes basées sur d'autres métaux de transition tel que le nickel ou le manganèse avec LiMnO_2 ²¹ ou LiMn_2O_4 (LMO).

C'est une cathode mixte de nickel, manganèse et cobalt (NMC) qui rencontre un véritable essor durant les années 2000. La catégorie des cathodes NMC est composée d'un ensemble d'oxydes dont les proportions des métaux peuvent varier afin d'obtenir un bon compromis entre stabilité et puissance (Tableau 1-3). Les cathodes de type NMC représentent en 2017 plus de 33 % de la production de cathodes et sont principalement utilisées pour les ordinateurs portables, les véhicules électriques et aussi divers équipements électriques¹⁸ (outils de jardinage ou bricolage,..). Les compositions d'électrodes les plus présentes sur le marché seront détaillées ultérieurement.

Un autre exemple commercial d'oxyde mixte est un mélange d'aluminium, de nickel et de cobalt (NCA) tel que $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ²². Cette cathode est notamment utilisée par les voitures électriques de la marque Tesla depuis le début des années 2010 ou dans certains appareils électroniques. Elle représente 9 % de la production en 2017 (Figure 1-10). La capacité spécifique de ce système est supérieure à celle des NMC mais présente une plus faible stabilité et une durée de vie plus courte²³ (Tableau 1-3). Comme pour les cathodes NMC, les proportions des métaux peuvent varier pour moduler les caractéristiques (modification de la charge en nickel). Pour augmenter la stabilité des cathodes NCA et NMC, ces types de matériau sont mélangés avec des cathodes de type LMO (6 % de la production en 2017 (Figure 1-6)) pour certaines applications et notamment pour les véhicules électriques⁶ (des mélanges NMC/LMO dans des proportions 75/25 sont souvent utilisés).

Tableau 1-3 : Caractéristiques des batteries Li-ion commerciales en fonction de la nature de leur électrode positive

Matériaux de cathodes	Energie spécifique de la cellule en Wh.kg ⁻¹	Capacité spécifique du matériau (théorique/expérimentale) en mAh.g ⁻¹	Fem en V	Cyclabilité
LCO	150-200	274/148	3,6	500-1000
LMO	100-150	285/140	3,7	300-700
NMC	150-220	280/180	3,6-3,7	1000-3000
NCA	200-260	279/200	3,6	500
LFP	90-120	170/165	3,2-3,3	1000-2000

Dernier exemple, les électrodes de type LiFePO_4 (LFP) avec une structure de type olivine se sont développées très rapidement à partir de 2014. Les cathodes LFP sont les plus produites à l'heure actuelle et représentent 38 % du marché en 2017 (Figure 1-6). Malgré des propriétés moins bonnes que celles des autres matériaux présentés auparavant, cette composition du matériau d'électrode confère la meilleure stabilité thermique²⁴ et une bonne cyclabilité à la

batterie (Tableau 1-3). Elles possèdent des applications industrielles où l'encombrement volumique n'est pas problématique. Leur croissance est particulièrement due au choix du gouvernement chinois d'électrifier leur parc de e-bus et e-taxis avec des batteries Li-ion LFP^{18,25}.

Le marché des batteries Li-ion en 2017 est donc basé sur quatre formulations de cathodes : LFP, NMC, LCO et NCA. Les prévisions pour 2025 se basent toujours sur ces quatre formulations à condition qu'aucune autre technologie ne se développe rapidement (batteries Na-ion ou Li-Po...) ¹⁹. Tandis que la présence sur le marché des batteries LFP, LCO et NCA aura tendance à connaître une faible croissance, voire une stagnation, c'est la formulation de type NMC qui devrait équiper la plupart des appareils et véhicules électriques dans le futur. En effet, on sait déjà que la plupart des constructeurs chinois ont annoncé vouloir renouveler leur parc de e-bus et e-taxis entre 2020 et 2025 et d'évoluer vers des cathodes de type NMC¹⁹.

La première cathode NMC à avoir été commercialisée était constituée d'un oxyde mixte $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ (NMC avec des proportions de métaux telles que 1:1:1)²⁶. Cette formulation de cathode représente un bon équilibre entre stabilité, cyclabilité et capacité spécifique (environ 160 mAh.g⁻¹). Pour des raisons de coût et aussi pour augmenter la capacité, la quantité de cobalt a diminué tandis que celle en nickel a augmenté. En 2010, les NMC 1:1:1 et les NMC 5:3:2 (capacité spécifique d'environ 165 mAh.g⁻¹) se partagent le marché des NMC et l'évolution de la composition s'oriente vers une plus forte concentration de nickel avec les NMC 6:2:2 (environ 175 mAh.g⁻¹) et les NMC 8:1:1 (supérieure à 190 mAh.g⁻¹) (Figure 1-11) (Valeurs données par le fournisseur Targray²⁷). Ces cathodes riches en nickel possèdent néanmoins des problèmes de stabilité au cours du cyclage²⁰.

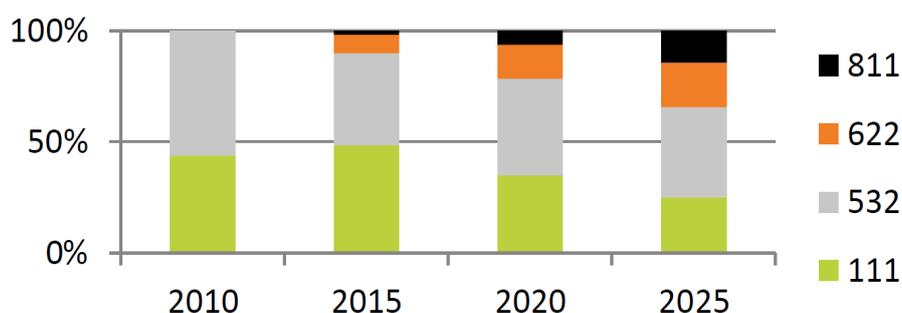


Figure 1-11 : Evolution et prévision des différentes formulations des cathodes NMC (Source données : AVICENNE Energy 2017, réf 19)

En effet, le nickel va permettre d'augmenter la capacité du système mais il va aussi le déstabiliser et causer des problèmes de sécurité (surchauffe de la batterie)²⁰. Le manganèse quant à lui apporte de la stabilité au système et fait diminuer le coût de la batterie mais apporte peu de capacité dans la plupart des cas²³. Le cobalt permet une bonne capacité avec une bonne cyclabilité mais le principal inconvénient à son utilisation est son coût. De plus, son extraction pose des problèmes géopolitiques où deux tiers de sa production proviennent d'un pays relativement instable : la République Démocratique du Congo²⁸.

Le but pour les formulations NMC du futur est donc d'obtenir un système avec la meilleure capacité possible, une stabilité suffisante pour garantir une sécurité d'utilisation et un coût de production maîtrisé pour permettre une application à grande échelle⁶.

Dans le cadre de cette thèse, orientée sur le recyclage de batteries Li-ion, seuls les modèles commerciaux et représentant une part significative du marché actuel sont pertinents à étudier. Néanmoins, il existe aussi de nombreuses recherches et plusieurs pistes envisagées pour les batteries Li-ion du futur.

- Matériaux à plus haut potentiel de travail

Afin d'augmenter les capacités et d'améliorer les performances des batteries Li-ion, il est possible d'augmenter les potentiels de travail de 3,6 V à 5 V. Certains matériaux avec des structures de type spinelle $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ (Dahn, 1997), spinelle inversée LiNiVO_4 (Dahn et al., 1994) ou encore la structure de type olivine LiCoPO_4 (Amine, 2000)⁶ peuvent cycliser à très haut potentiel. Mais la principale limitation à leur développement est l'incompatibilité avec les électrolytes traditionnels qui se dégradent. Une recherche active porte donc sur le développement et la formulation d'électrolytes compatibles avec de hauts potentiels (5 V).

Plus récemment, une classe de matériaux pouvant également cycliser à très haut potentiel connaît un essor, ce sont les cathodes riches en lithium et manganèse (LMR)^{6,29,30}. Ce type de matériau est composé de $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ avec M pouvant être un ou plusieurs métaux parmi Ni, Co et Mn (Figure 1-12). Le point commun de toutes les structures LMR est la présence d'une phase inactive Li_2MnO_3 pouvant être activée à haut potentiel et permettre à ces matériaux d'avoir une capacité spécifique de plus de 250 mAh.g^{-1} . Les LMR ont été publiées pour la première fois par Thackeray et Amine en 2001 mais de nombreux problèmes existent, rendant leur commercialisation difficile²⁹.

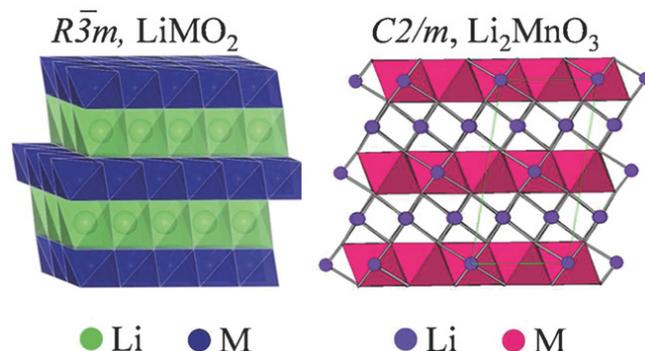


Figure 1-12 : Représentation des deux phases présentes dans les LMR
(©2017, American Chemical Society, réf 29)

En effet, il existe plusieurs mécanismes de détérioration de l'électrode qui entraînent une perte de capacité au cours du cyclage, notamment la formation d'une SEI (Solid Electrolyte Interphase) évolutive au cours du cyclage. La SEI est un phénomène très courant dans les

batteries Li-ion dû à la réaction entre l'électrolyte et des éléments de l'électrode, qui crée une couche à la surface de cette dernière³¹. Ce phénomène peut se produire aussi bien à la cathode qu'à l'anode et peut être plus ou moins gênant. En effet, cette SEI peut être indispensable au bon fonctionnement de la batterie notamment à l'anode où elle aura un rôle de protection de l'électrode. Dans le cas des LMR, la SEI n'est pas stable et réagit en continu ce qui conduit à une perte des performances au cours du cyclage de la batterie. Il existe des formulations d'électrolytes avec des dopants permettant la formation d'une SEI stable et bénéfique sur les capacités de la batterie^{32,33}. Une autre possibilité est le fait d'appliquer un traitement de surface à l'électrode pour limiter la formation de la SEI évolutive afin d'éviter la dégradation de la cathode et donc la perte progressive de capacité spécifique^{23,29}.

- Modifications de surface des électrodes

Une recherche active porte sur le développement de traitements de surface pour augmenter les performances des matériaux d'électrode et limiter les phénomènes de dégradations des électrodes au cours du cyclage^{34,35}.

Xiao et *al.* ont ainsi montré les effets positifs d'une couche de 20 nm d'épaisseur de MgO ou TiO₂ à la surface d'une électrode de type LMR. En plus d'augmenter la capacité spécifique du matériau de 117 mAh.g⁻¹ à 147 mAh.g⁻¹ (MgO) et 138 mAh.g⁻¹ (TiO₂), on peut voir sur les images MEB des matériaux qu'après 30 cycles de charge/décharge les structures sont moins endommagées avec la présence des couches.(Figure 1-13)³⁵

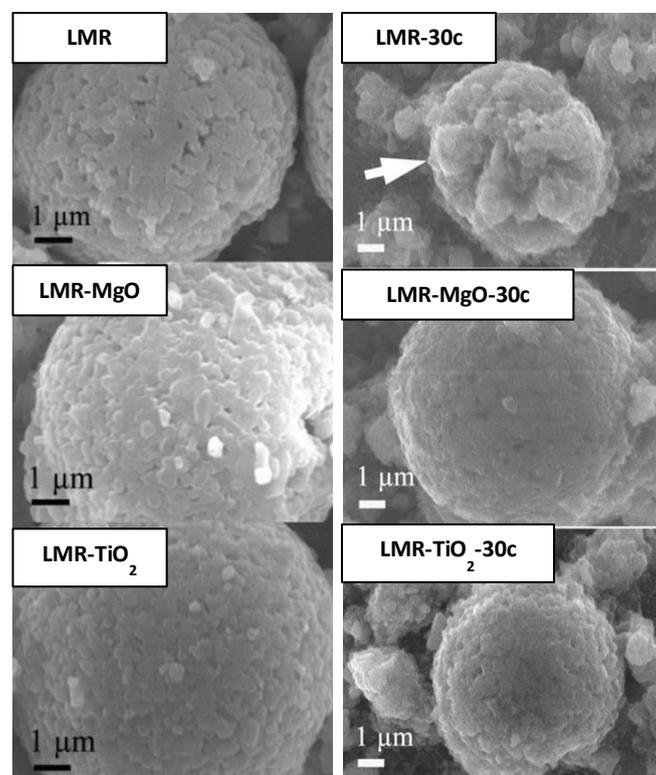


Figure 1-13 : Images MEB des particules LMR, LMR avec un traitement de surface MgO, LMR avec un traitement de surface TiO₂ avant et après 30 cycles de charge/décharge (@2019, Wiley, réf 35)

2.2 Matériaux d'électrode négative

Il existe une plus faible diversité dans les matériaux d'électrodes négatives que ceux d'électrodes positives. En effet, on peut observer qu'en 2016 plus de 95 % de la production d'électrodes négatives sont en graphite (naturel ou artificiel) ou en carbone (Figure 1-14). Le graphite possède une capacité spécifique d'environ 350 mAh.g^{-1} à un faible coût. L'électrode en graphite est connue pour former une SEI protectrice stable qui assure une bonne longévité à la batterie. Ce sont donc les capacités inférieures de l'électrode positive qui sont limitantes dans les batteries Li-ion commerciales actuelles. Cela explique un nombre de compositions moins élevé car il existe moins d'enjeux pour augmenter la capacité spécifique.

Néanmoins depuis 2013, on observe le développement de nouveaux matériaux d'anode basés sur le silicium ou encore l'oxyde de titane lithié (LTO). Ces matériaux d'électrode négative doivent permettre la lithiation et la délithiation avec un changement de volume le plus restreint possible.

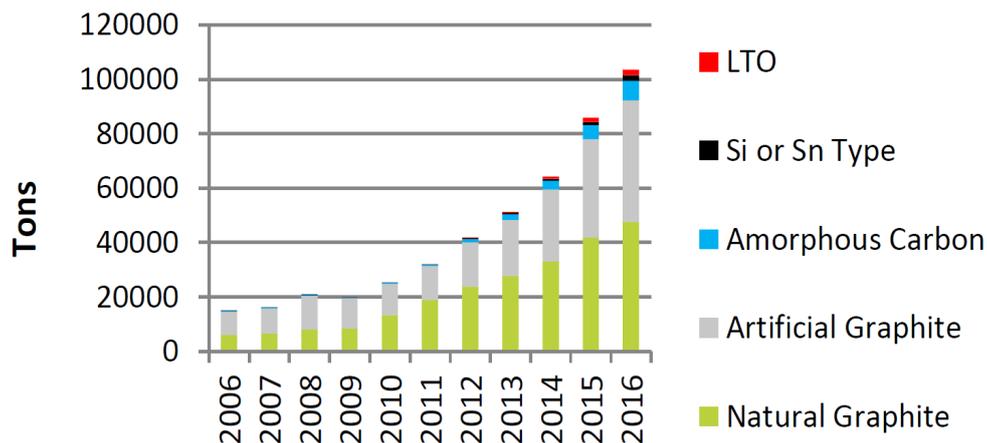


Figure 1-14 : Demande en tonnes au cours du temps des différents types d'anodes
(Source données : AVICENNE Energy 2016, réf 19)

L'électrode LTO de formule $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ présente un changement de volume de seulement 0,2 % lors d'une charge complète ; à titre de comparaison, le changement de volume d'une anode en graphite est de 10 %¹⁵. Les applications restent plutôt limitées à cause de son coût élevé malgré de nombreux avantages comme une durée de vie plus longue, un temps de recharge faible (une dizaine de minutes) et une grande stabilité au cours du temps. En effet, son potentiel de travail (d'environ 1,5 V) évite la formation de la SEI qui peut être responsable d'une limitation de la diffusion des ions lithium dans l'électrode³⁶. Sa capacité spécifique est néanmoins moyenne, entre 150 et 200 mAh.g^{-1} . Les LTO ne représentent que 2 % de la production d'anodes en 2016 (Figure 1-14). Cette formulation associée à une cathode NMC a notamment été utilisée pour la voiture Honda Fit⁶.

Les électrodes négatives basées sur le silicium représentent également 2 % de la production en 2016. Il existe de fortes limitations à son utilisation comme une expansion volumique de 270 % au cours du cyclage¹⁵. Avec une capacité théorique de plus de 3500 mAh.g⁻¹, le silicium reste une alternative intéressante au graphite pour les batteries Li-ion.

Comme nous venons de le voir, les anodes ne sont pas le point limitant pour la capacité des batteries actuelles, mais il existe néanmoins de nombreuses recherches sur de nouveaux matériaux ou sur l'amélioration des matériaux existants. Le contrôle de la morphologie du carbone ou du silicium par exemple sont largement étudiés dans la littérature (nanoparticules, nanofils ou nanotubes...) car cela permettrait d'augmenter les performances des électrodes (capacité spécifique, stabilité et durée de vie)^{5,37}. L'utilisation de nanofils permettrait ainsi d'accommoder l'expansion volumique dû à la lithiation³⁸ (Figure 1-15b). Contrairement à une électrode sous forme de film ou de particules, où les cycles de lithiation/délithiation entraînent des endommagements conséquents de l'électrode (Figure 1-15a).

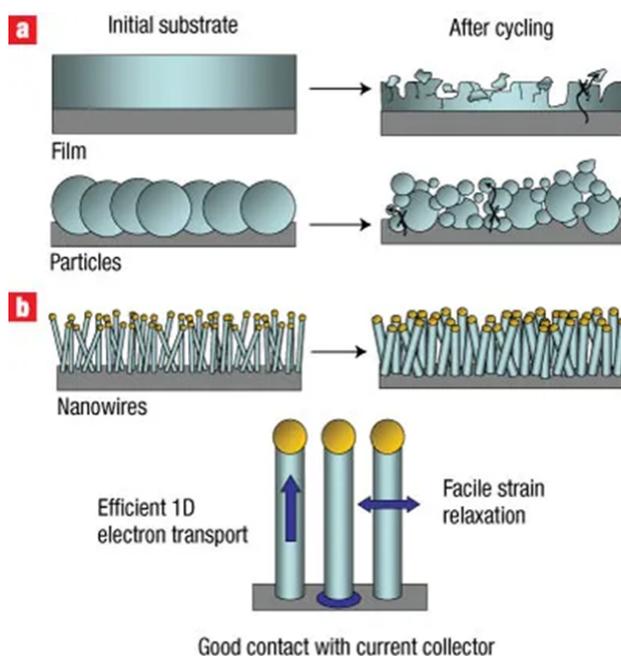


Figure 1-15 : Schéma des changements morphologiques durant le cyclage dans le silicium (a) mis en forme de film ou de particules (b) sous forme de nanofils (@2008, Nature, ref 38)

Le dopage du graphite par des éléments tel que l'azote ou des métaux pour former des matériaux composites est aussi très étudié. Il existe par exemple de nombreuses études sur l'incorporation de particules de CoFe_2O_4 au carbone pour augmenter la capacité spécifique de l'anode.³⁹⁻⁴¹

On peut citer la synthèse de nanoparticules de CoFe_2O_4 associées à du graphène dopé N où une capacité réversible de 1223 mAh.g⁻¹ a pu être observée après 90 cycles⁴². Les auteurs attribuent cette capacité à la bonne dispersion et à l'effet nano des particules semi-conductrices de CoFe_2O_4 de taille comprise entre 4 et 12 nm.

De nouveaux matériaux tels que des composites ou des matériaux hybrides (notamment les MOFs) sont également étudiés pour des applications en tant que matériaux d'électrodes de batteries Li-ion.^{43,44}

En résumé, que ce soit pour les cathodes ou pour les anodes, les recherches actuelles tendent vers une complexification des compositions des électrodes (traitements de surface, dopages, composites...). Cela entraînera donc des difficultés supplémentaires pour le recyclage de ces batteries si elles parviennent à être industrialisées. Le développement de nouvelles générations de batteries Li-ion ou X-ion doit être pensé de façon écoresponsable en prenant en compte la fin de vie et le recyclage de ces batteries dans le cahier des charges.⁵

3. Les Metal-Organic Frameworks

3.1 Généralités

Les Metal-Organic Frameworks (MOFs) sont des matériaux hybrides organiques-inorganiques qui appartiennent à une classe de matériaux relativement récente. En effet, même si ce type de composé est connu et utilisé depuis des siècles (comme le bleu de Prusse), c'est dans les années 1990 que les MOFs ont été introduits sous cette dénomination par Yaghi et al.⁴⁵ et ont connu depuis un véritable essor. La chimie des MOFs est une évolution de la chimie des zéolites, composés poreux purement inorganiques avec des structures et propriétés limitées. La nomenclature des MOFs est d'ailleurs parfois empruntée à celle des zéolites comme pour HKUST qui sont les matériaux développés à partir de 1999 à la *Hong Kong University of Science and Technology*⁴⁶, UiO pour les matériaux développés à *Universitetet i Oslo*⁴⁷ ou encore MIL pour les matériaux développés à l'*Institut Lavoisier à Versailles*⁴⁸. Ces matériaux hybrides organique-inorganiques cristallins s'obtiennent par métallo-assemblage de molécules organiques, appelées ligands, coordonnant des métaux ou clusters de métaux^{44,49}.

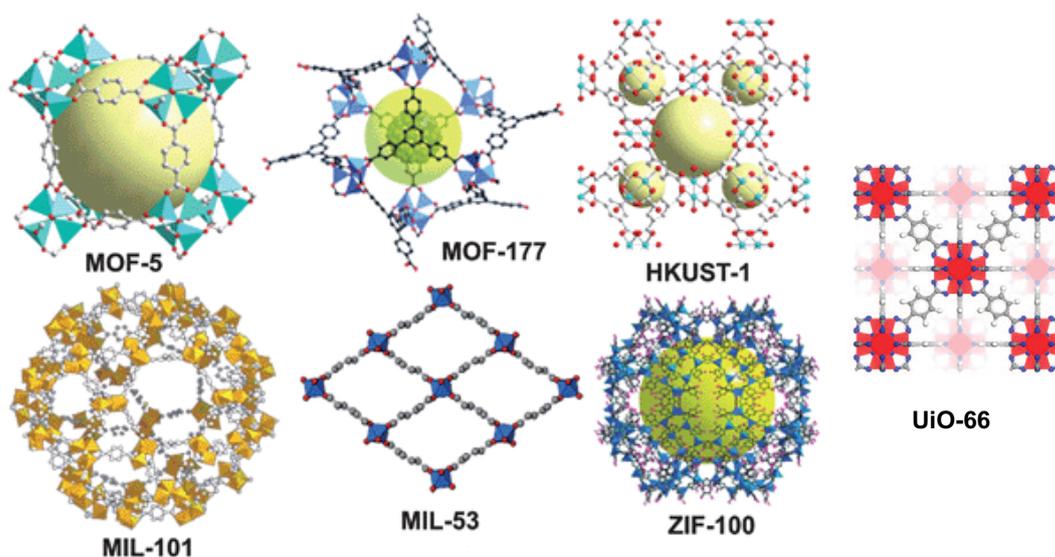


Figure 1-16 : Structures de quelques MOFs connus (Adapté de ©2010, Royal Society of Chemistry)

La structure des MOFs peut être modifiée en changeant ses éléments constitutifs : le ligand ou la nature du centre métallique, ce qui permet d'obtenir une grande variété de structures dépendante de la chimie de coordination du métal avec le ligand (Figure 1-16)^{50,51}. De façon générale, le ligand possède un ou plusieurs cycles aromatiques pour apporter une certaine rigidité à la structure et au minimum deux fonctions complexantes pour permettre de créer l'auto-assemblage. Ces ligands possèdent souvent des fonctions de type carboxylates, comme par exemple l'acide téréphtalique (BDC) et l'acide trimésique (BTC). Il existe néanmoins une grande variété de ligands pouvant être utilisés pour la synthèse de MOFs comme les ligands avec des fonctions imidazolates (famille des ZIFs), phosphonate, sulfonates ou encore amine.

La diversité de matériaux pouvant être synthétisés est augmentée par la possibilité d'utiliser plusieurs ligands ou plusieurs métaux pour la formation d'un même MOF. Il est également possible d'effectuer des réactions chimiques sur le ligand ou les nœuds métalliques après synthèse du matériau. Pour obtenir des MOFs multi-métalliques ou comportant plusieurs types de fonctions chimiques et donc potentiellement polyfonctionnels,⁵² on peut également jouer sur des phénomènes de redissolution-précipitation des MOFs. Cela permet la modification d'un MOF synthétisé telle que la substitution d'éléments constitutifs du matériau (ligands ou métaux), on parle alors de *Post Synthetic Exchange* (PSE)^{53,54,55}. Comme exemple de PSE, on peut citer les travaux de Cohen et *al.* Sur le MOF UiO-66 où l'échange de 76 % du ligand ou de 38 % des Zr par des Ti a pu être réalisé par voie solvothermale⁵⁶ (Figure 1-17).

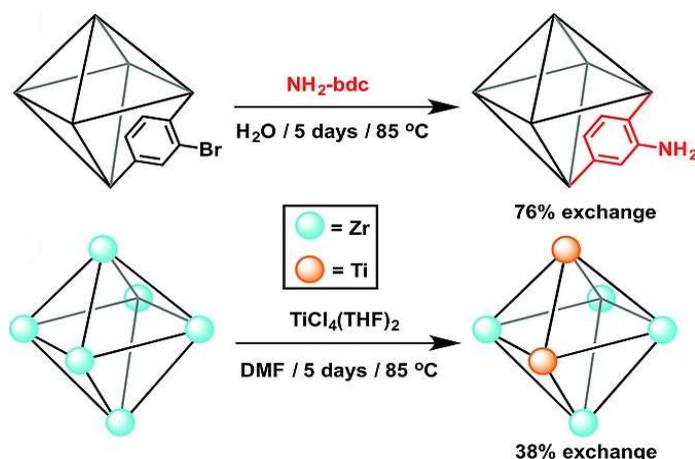


Figure 1-17 : Schéma de Post Synthetic Exchange avec échange du ligand ou des cations métalliques dans un MOF type UiO-66 (@2016, Wiley, ref 53)

Les particularités principales des MOFs sont d'avoir une structure cristalline et une porosité permanente (grand volume vide au sein du matériau représenté par les sphères jaunes sur la Figure 1-16) avec des surfaces spécifiques pouvant dépasser les $7000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.⁵⁷ Cette dernière propriété peut d'ailleurs varier et être modulée en fonction de la longueur du ligand utilisé.⁵⁸ On peut par exemple citer les MOFs UiO-66, UiO-67 et UiO-68 qui possèdent tous les mêmes clusters métalliques composés de zirconium mais dont les ligands carboxyliques possèdent une longueur de chaîne allant d'un à trois cycles aromatiques respectivement (Figure 1-18A)⁴⁷. Cela permet ainsi d'augmenter le volume des pores de $0,45 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pour UiO-66, $1,05 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pour UiO-67 à $1,82 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pour UiO-68 et surtout de faire évoluer les diamètres limitants et maximum de pore : $3,82\text{-}8,03 \text{ \AA}$ (UiO-66), $5,49\text{-}13,09 \text{ \AA}$ (UiO-67) et $9,70\text{-}17,15 \text{ \AA}$ (UiO-68)⁵⁹. On peut également citer la série des IRMOFs, dont les volumes de pore peuvent être modifiés en changeant le ligand tout en conservant la même structure comme pour la série des UiO⁶⁰. Par exemple, la série des IRMOF-74 comprend 11 structures isostructurales différentes, en effet, IRMOF-74-I possède une ouverture de pore de 14 \AA et avec l'augmentation de taille des ligands utilisés, IRMOF-74-XI possède lui une ouverture de pore conséquente de 98 \AA .⁶¹(Figure 1-18B)

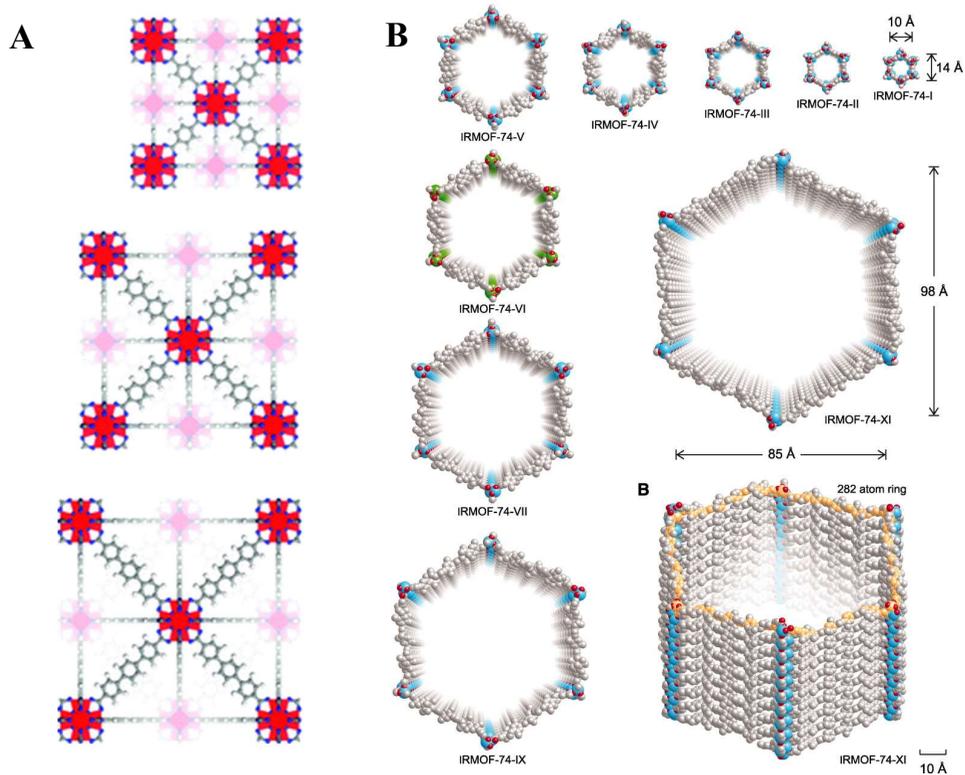


Figure 1-18 : (A) Série isostructurale des MOFs UiO-66, UiO-67 et UiO-68 (@2008, American Society of Chemistry, réf 47), (B) Représentation des MOFs de I à XI de la série IRMOF-74 (@2012, Science, réf 61)

La stabilité de ces matériaux est un paramètre important pour permettre leur utilisation pour diverses applications. On peut notamment étudier leur stabilité chimique et leur stabilité thermique.

- Stabilité chimique et thermique

La stabilité chimique de ce type de matériau est liée à la force de la liaison entre le ligand et le centre métallique. La valence des éléments métalliques joue un rôle important. Dans le cas des ligands carboxylates (base dure), plus la valence du centre métallique sera élevée (acide dur) plus la liaison formée sera forte⁶². Les MOFs composés avec un métal tétravalent de type M^{4+} seront donc plus stables chimiquement que ceux composés de métaux divalents M^{2+} . (Figure 1-19)

En revanche, si le ligand utilisé est une base molle (comme les ligands imidazolates), les liaisons seront alors plus fortes avec des centres métalliques divalents (acides mous)⁶². On peut citer comme exemple le ZIF-8 composé d'un ligand imidazolate et de clusters de zinc.⁶³

La stabilité chimique est également liée au nombre de liaisons cluster-ligands, en effet, plus ce nombre va être grand et plus le MOF sera stable. En effet, toutes les structures de type MOF ne possèdent pas le même nombre de liaisons, ce nombre va dépendre de la géométrie du cluster

métallique et du ligand utilisé. De manière générale, ce nombre de connexion au cluster peut varier entre quatre et douze.⁶⁴

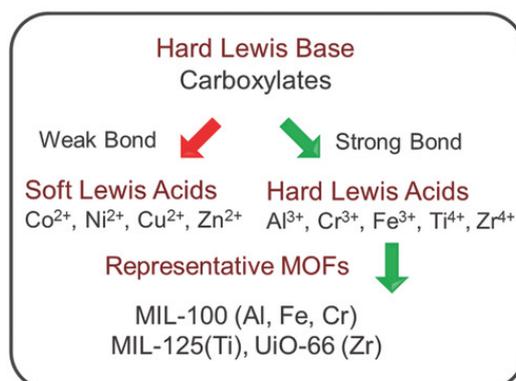


Figure 1-19 : Schéma de la stratégie pour former un MOF stable avec un ligand carboxylate (@2018, Wiley, réf 62)

La stabilité thermique des MOFs est fortement dépendante de la stabilité chimique (force et nombre de liaisons centre métallique-ligand). Plus les liaisons de coordination seront fortes plus le MOF sera stable et sa température de dégradation sera haute.

- Exemple de MOFs

Un grand nombre de MOFs ont été décrit dans la littérature ces 20 dernières années. La structure des matériaux formés sera fortement dépendante du métal utilisé et de son degré d'oxydation mais aussi de la nature du ligand et de son mode de coordination (bidentate, tridentate ...). De plus, certaines structures peuvent accommoder différents ligands ou métaux permettant ainsi de diversifier encore plus le nombre de structure possible.

Parmi ces MOFs, certains se sont révélés avoir des propriétés structurales très intéressantes avec d'excellentes propriétés de stabilité pour des applications données. Par exemple, HKUST-1 est un matériau composé de BTC et de cluster de cuivre de formule $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ (Figure 1-20).^{46,65} Il est intéressant de noter qu'il est possible de retirer une des molécules d'eau attachée au MOF s'accompagnant d'un changement de couleur du matériau de bleu à pourpre, pour obtenir la forme anhydre du matériau de formule $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_2$. Il présente, sous sa forme activée, une surface spécifique par méthode BET autour de $1800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ plutôt intéressante pour des applications potentielles de stockage de gaz.⁶⁶ Ce matériau formé avec des métaux divalents et des ligands carboxylates ne présente pas une stabilité chimique forte, il est en effet fortement sensible à l'humidité.⁶⁷

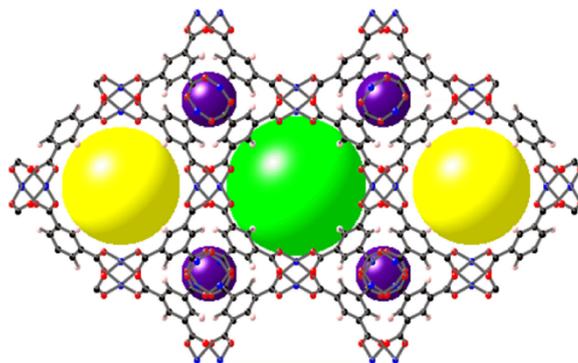


Figure 1-20 : Structure d'HKUST-1 avec les différents types de pore représentés par la sphère verte (diamètre 1,4 nm), sphère jaune (diamètre 1,1 nm) et sphère violette (diamètre 0,5 nm) (@2016, Elsevier, réf 65)

Pour augmenter la stabilité des MOFs on peut utiliser des métaux avec une plus haute valence comme les métaux trivalents (Al^{3+} , Cr^{3+} ...) ou encore tétravalent (Zr^{4+} , Ti^{4+} ...). Par exemple, les MOFs de type UiO-66/67/68, comme décrit précédemment, possèdent une excellente stabilité thermique (jusqu'à 500 °C) grâce à la connexion de 12 liaisons de ligand autour des clusters de zirconium (Zr_6O_8).⁴⁷

Ces matériaux possèdent également une excellente stabilité en milieu aqueux ($\text{pH} < 7$) permettant d'utiliser ces matériaux pour des applications de catalyse, de décontamination ou encore comme détecteur.^{68,69} Si ces matériaux sont autant décrits dans la littérature, c'est principalement grâce à leurs facilités de synthèse et à la possibilité qu'ont ces matériaux de s'adapter à différents ligands isostructuraux (taille différentes comme nous l'avons vu mais aussi aux ligands possédant une fonctionnalité pendante libre) et aux défauts. Ces défauts sont très importants et ont été beaucoup reportés dans la littérature. Ils permettent de faire des modifications sur les MOFs par des techniques de PSE mais surtout de générer des 'trous' au sein de la structure. Ces 'trous' permettent d'augmenter la surface spécifique du matériau, d'augmenter la taille des pores et de permettre de fixer d'autres éléments directement sur le cluster pour fonctionnaliser le MOF ou pour extraire des molécules ou métaux (décontamination).⁶⁴ En effet, des structures de ce matériau de composition $\text{Zr}_6\text{O}_8\text{L}_4$ stable et cristalline ont été synthétisées au lieu de la structure classique $\text{Zr}_6\text{O}_8\text{L}_6$ (Figure 1-21).⁷⁰

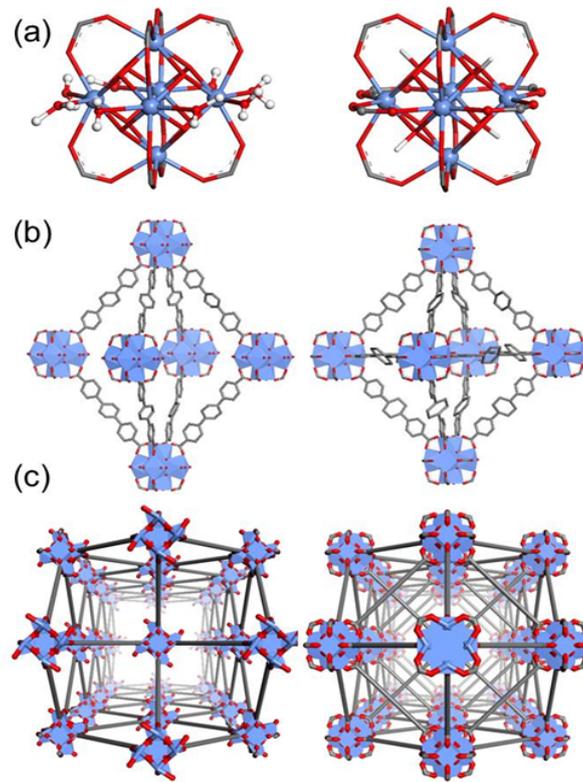


Figure 1-21 : Structures des MOFs de type UiO-68 dont les clusters sont reliés par 8 ligands (gauche) et 12 ligands (droite) (@2014, Wiley, réf 70)

Il existe également des MOFs qui possèdent une structure rigide mais qui ont la capacité de modifier drastiquement leur structure cristallographique par des phénomènes de « respiration ». ^{71,72} Par exemple, le MOF MIL-53(Al) formé par l'association de l'aluminium, du ligand BDC et de groupes hydroxyles pontants a la capacité de faire varier sa structure (Figure 1-22) ⁷³. Ceci conduit à un changement du diamètre de pore, des paramètres de maille élémentaire et de la symétrie de la structure cristalline. Ce phénomène, réversible, s'effectue par des états de solvation différents. En effet ce matériau de formule $[M(OH)(BDC)]$, après synthèse présente au sein de ses cavités des molécules de ligand non-coordinées (Figure 1-22a). L'activation du matériau (par chauffage) permet d'éliminer cet excès de ligand sans changer drastiquement le volume de la maille (de 1440 \AA^3 à 1486 \AA^3) (Figure 1-22c). Par contre, si de l'eau est absorbée dans ces cavités vides, on observe alors un changement structural important avec une contraction du volume de maille à 1012 \AA^3 (Figure 1-22b). Ce phénomène est également observé avec l'adsorption d'autres molécules, comme le CO_2 , le méthane ou encore des alcools, ou une contraction similaire est observée. Ce matériau présente donc une structure métastable (ouverte ou fermée) pouvant servir à plusieurs applications comme l'adsorption de molécules.

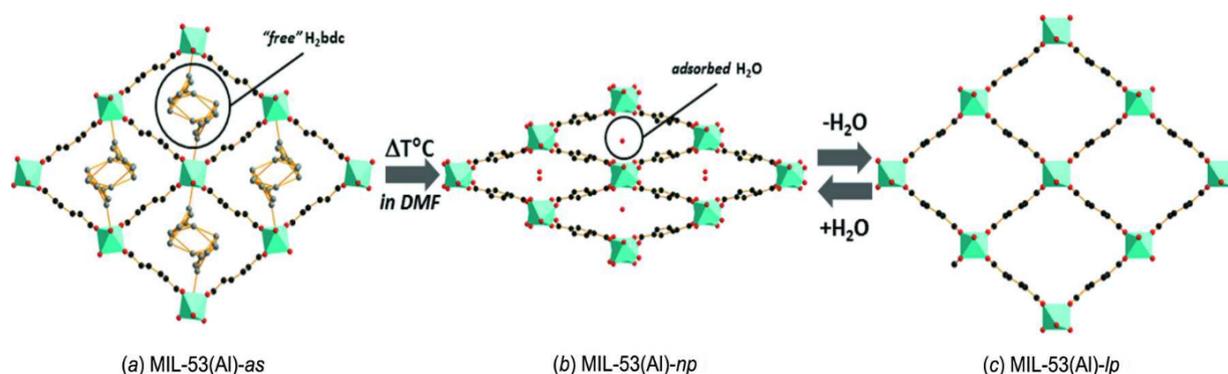


Figure 1-22 : Structure du MOF MIL-53(Al) (a) en fin de synthèse avec la présence de BDC libre dans les pores, (b) avec la présence de molécule d'eau dans les pores donnant lieu à une contraction du réseau et (c) avec les pores ouverts et vides (@2017, Wiley, réf 73)

Plusieurs analogues de MIL-53 peuvent être obtenus en augmentant la taille du ligand tout en gardant la topologie du MOF original mais il a également été reporté que le phénomène de « respiration » est perdu si la taille du ligand est substantiellement modifiée. Par contre, il est observé avec des analogues de MIL-53 composé avec un autre métal que Al. Par exemple dans le cas de MIL-53(Fe) un phénomène de contraction est observé après activation du matériau.⁷¹ De part ces propriétés particulières, un grand nombre de MOFs avec cette topologie sont décrits dans la littérature centrés sur différents métaux ou ligands.

3.2 Synthèse

En ce qui concerne la synthèse des MOFs, la méthode la plus utilisée est la voie solvothermale, les métaux et les ligands sont dissout dans un solvant et le mélange est chauffé pendant une durée déterminée (entre 8h et 72h).⁵¹ Le solvant utilisé est le plus souvent le N,N-diméthylformamide (DMF), solvant classé comme CMR mais qui présente l'avantage de solubiliser la plupart des ligands organiques nécessaire à la synthèse de MOFs. De plus en plus, la voie hydrothermale est développée avec l'utilisation de l'eau comme solvant rendant ainsi possible la synthèse de MOF de façon plus écoresponsable.⁷⁴

D'autres techniques alternatives existent comme les synthèses assistées par micro-ondes, mécano-chimie, électrochimie ou encore par sonochimie^{49,51}(Figure 1-23). Ces techniques permettent souvent de diminuer les temps de réactions à quelques heures voire quelques minutes. La voie mécano-chimique est particulièrement intéressante et de plus en plus de MOFs sont synthétisé par cette méthode car le solvant est pratiquement supprimé et l'énergie nécessaire au mélange et à la formation du matériau est apportée par les chocs d'une ou plusieurs billes dans une enceinte close à l'aide d'un broyeur⁷⁵. Néanmoins, cette technique aboutie souvent à la formation de matériau plus faiblement cristallins.

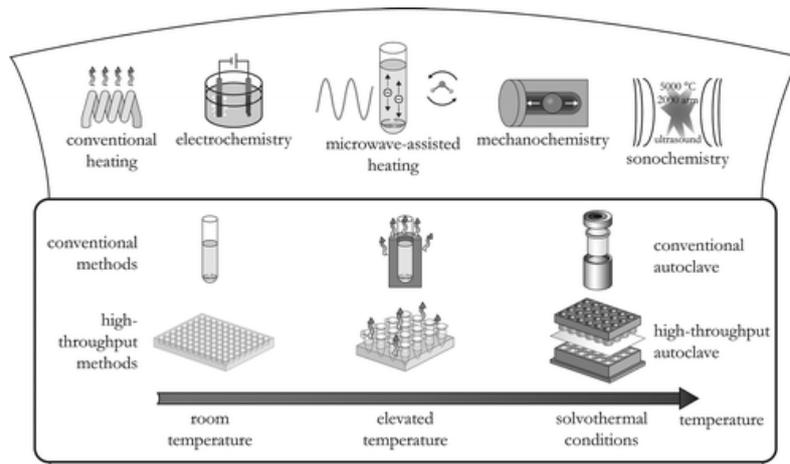


Figure 1-23 : Schéma représentant les différentes méthodes pour synthétiser des MOFs (@2012, American Chemical Society, réf 51)

La cristallinité des MOFs va en effet dépendre de plusieurs paramètres tels que la méthode de synthèse, la température, la concentration et l'ajout ou non de modulateurs. Les modulateurs sont principalement des molécules acides introduites dans le milieu pour ralentir la déprotonation du ligand organique et donc le nombre de points de nucléation formés.⁷⁶

La cristallinité du matériau final sera fortement dépendante de la vitesse de formation et du nombre de points de nucléation. En effet, une déprotonation rapide du ligand organique (pH élevé) va conduire à la formation rapide d'un grand nombre de point de nucléation qui formeront donc un matériau micro cristallin. A l'inverse, une déprotonation lente (ajout de modulateurs acides) va permettre une meilleure nucléation et la formation d'un matériau plus cristallin (Figure 1-24).

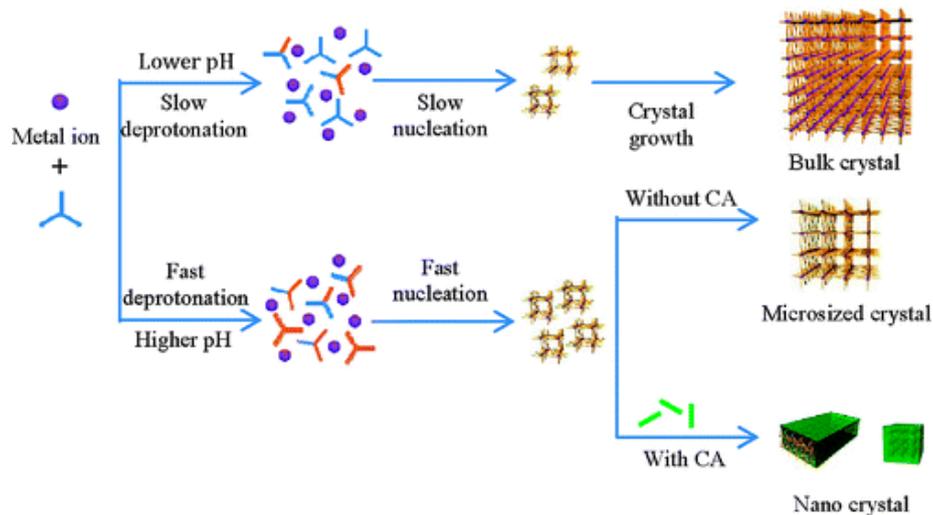


Figure 1-24 : Schéma montrant l'influence du pH du milieu de synthèse sur la cristallinité du MOF final (@2011, American Chemical Society, réf 76)

Le challenge pour la synthèse des MOFs réside dans la possibilité de produire à grande échelle ces matériaux. A l'heure actuelle, malgré l'existence de plusieurs dizaines de milliers de

structures de MOFs répertoriées, peu ont la possibilité d'être produites à plus grande échelle que le gramme. *MOF technologies* et *BASF* sont deux exemples d'entreprises à commercialiser des MOFs. En effet, la synthèse à grande échelle de MOFs est limitée par l'accessibilité du ligand (les acides carboxyliques simples à synthétiser sont en effet à privilégier) mais aussi par l'utilisation de précurseurs métalliques onéreux ainsi que par des conditions de synthèse difficilement industrialisables⁷⁷.

BASF a été le leader dans la fabrication de MOFs à grande échelle avec un procédé électrochimique pour la production de HKUST-1 à partir d'une électrode de cuivre sacrificielle (brevet US8163949B2). Depuis, *BASF* commercialise via Sigma-Aldrich une dizaine de MOFs sous les termes de basolite, comme Basolite A100 : MIL-53 (composé d'aluminium et de BDC) (Figure 1-25 gauche) ou Basolite F300 (composé de fer et de BTC).

Une autre entreprise, *MOF Technologies* a choisi la voie mécano-chimique pour la synthèse de la quinzaine de MOFs disponibles sur son catalogue. Leur procédé breveté (EP1928831 et US8466285) permet la production de MOFs en continu sur des temps beaucoup plus courts avec des quantités de solvant très réduites (Figure 1-25 droite). Dans les deux cas, les matériaux peuvent être vendus sous forme de poudre ou mis en forme de billes ou de granulés, ou encore avec un traitement pour les rendre plus résistants à l'humidité.



Figure 1-25 : Production de MOFs de manière solvothermale à BASF (gauche) et par mécano-chimie chez MOF Technologies (droite)

3.3 Applications

Les MOFs ont des applications similaires aux matériaux poreux traditionnels. En effet, les domaines sont par exemple la catalyse, la séparation des gaz et des métaux, le médical ou bien encore l'énergie^{44,78,79} (Figure 1-26). La grande majorité des MOFs ont été développés pour le stockage de gaz.⁷⁹ Grâce à leur grande surface spécifique et à leur porosité, il est possible de stocker une quantité plus importante de gaz que dans les matériaux de type zéolithe. Les domaines d'applications potentiels des MOFs sont très larges en raison de la diversité des structures qu'il est possible de former⁸⁰, mais peu peuvent vraiment avoir des applications

industrielles. Depuis quelques années, avec la possibilité d'obtenir certains MOFs en grande quantité et de façon commerciale, les recherches sont en train de migrer de la synthèse de nouvelles structures à l'utilisation et à la modification de celles disponibles pour des applications données.

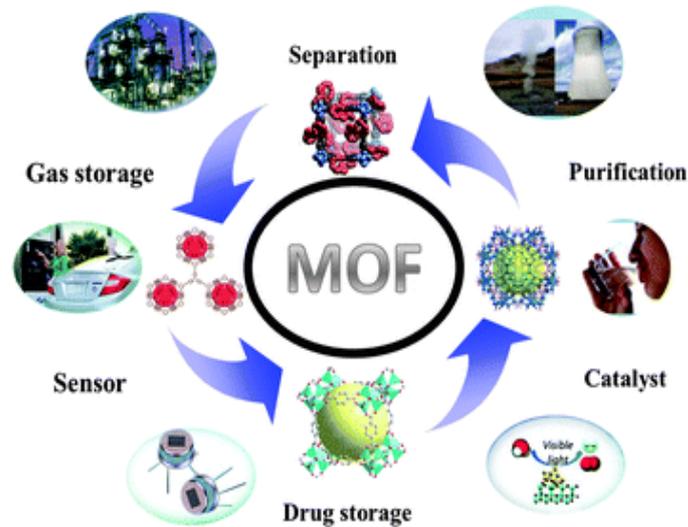


Figure 1-26 : Exemples de domaines d'applications des MOFs
(©2013, The Royal Society of Chemistry, réf 79)

- Stockage de gaz

Un exemple notable de l'utilisation de MOFs pour le stockage de gaz est cette expérimentation réalisée en 2007 en partenariat avec *BASF* : EcoFuel Asia Tour. Ce projet consistait à utiliser de la Basolite C300 (HKUST-1) sous forme de granulés (Figure 1-27a) placés ensuite dans des réservoirs (Figure 1-27b) puis remplis avec du gaz naturel. La présence de MOFs a permis de remplir les conteneurs avec 30 % de plus de gaz naturel qu'un réservoir vide à pression équivalente. Ces réservoirs ont alimenté une voiture de type Volkswagen Caddy (Figure 1-27c) modifiée pour un fonctionnement au gaz naturel lors d'un trajet allant de Berlin jusqu'à Bangkok (Figure 1-27d). Cette expérimentation a permis de démontrer l'avantage de la présence de MOFs pour le stockage de gaz en plus grande quantité sans augmenter la pression à l'intérieur du réservoir ou devoir passer par la liquéfaction du gaz.⁸¹



Figure 1-27 : Projet EcoFuel Asia Tour réalisé en 2007 (©2015, Royal Society of Chemistry, réf 81)

Un système similaire pourrait être envisagé pour le stockage de l'hydrogène avec l'utilisation de la Basolite Z377 (MOF-177) qui permet le remplissage d'un réservoir de 50 L en seulement 5 minutes⁸¹. Industriellement, même si les zéolites restent les matériaux de choix, certains MOFs commencent à intéresser de plus en plus de monde et de nombreux brevets sont déposés notamment pour le stockage, la filtration ou encore la séparation de gaz^{77,81,82}.

- Séparation de gaz

Eddaoudi et *al.* font partie des nombreuses équipes de recherche qui s'intéresse à la formation de MOFs pour la séparation de gaz. Par exemple, les auteurs décrivent la structure du MOF KAUST-7 (constitué d'unité $(\text{NbOF}_5)^{2-}$ aux nœuds et représenté en bleu Figure 1-28-a) isostructurale de SIFSIX-3-Ni (constitué d'unité $(\text{SiF}_6)^{2-}$ et représenté en rose Figure 1-28-a). Si des équivalents de SIFSIX-3-Ni ont montrés la possibilité de séparer un mélange acétylène/éthylène ($\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4$)⁸³, dans cette étude KAUST-7 permet une excellente séparation du mélange propylène/propane ($\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$).⁸⁴ Par le contrôle de la dimension des pores, il est ainsi possible d'adsorber très sélectivement le propylène tandis que le propane, plus volumineux, restera dans le milieu (Figure 1-28-b).

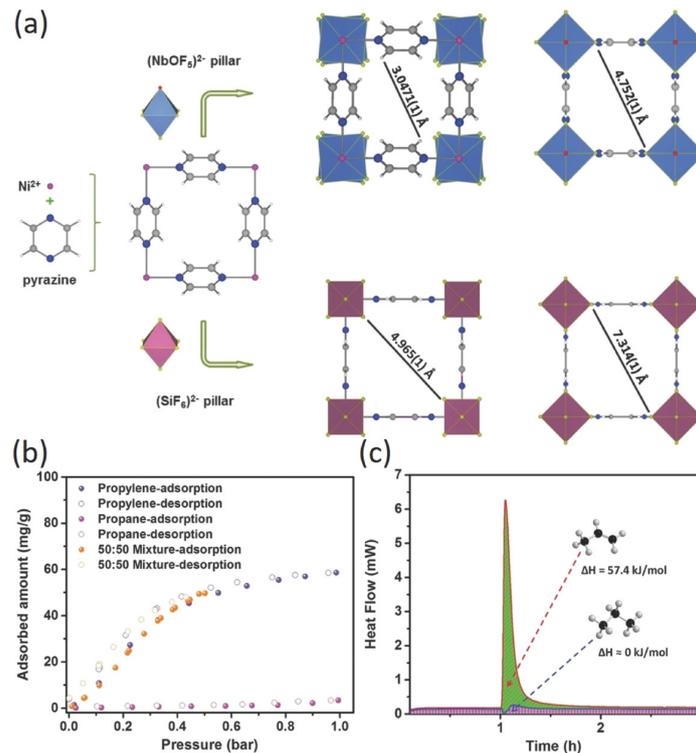


Figure 1-28 : (a) Structure de KAUST-7 et SIFSIX-3-Ni, (b) Adsorption de gaz pur ou en mélange et (c) Mesure calorimétrique de l'adsorption des gaz (@2018, Wiley, réf 83)

- Autres applications

Une autre application largement étudiée pour les MOFs est la séparation de molécules organiques ou de métaux⁸². Les MOFs peuvent ainsi avoir un avantage pour l'environnement et sa dépollution avec la possibilité de capter les polluants organiques^{68,69} ou des métaux toxiques présents dans les eaux⁸⁵.

Pour la séparation des métaux avec des MOFs, il existe plusieurs possibilités : soit l'utilisation de MOF seul ou fonctionnalisé déjà formé soit par précipitation sélective sous forme de MOF par ajout de ligand dans une solution multi-métallique (Figure 1-29). De nombreux exemples sont présents dans la littérature sur la synthèse de MOFs possédant une affinité avec des métaux donnés comme par exemple, l'extraction de l'uranium par un MOF au zirconium fonctionnalisé par des groupements phosphoryles (MOF de type UiO-68)⁸⁶, ou encore l'extraction de l'arsenic par un MOF au zinc (Zn-MOF-74)⁸⁷. La mise en contact d'un ligand avec une forte affinité pour un ou plusieurs métaux pour former des MOFs a été étudiée par le groupe de Yaghi notamment et a abouti à l'incorporation de jusqu'à dix métaux différents dans un même MOF-74⁸⁸. En revanche, l'étude de l'affinité préférentielle d'un ligand vis-à-vis d'un ou plusieurs métaux dans des solutions multi-métalliques est plus rare dans la littérature.

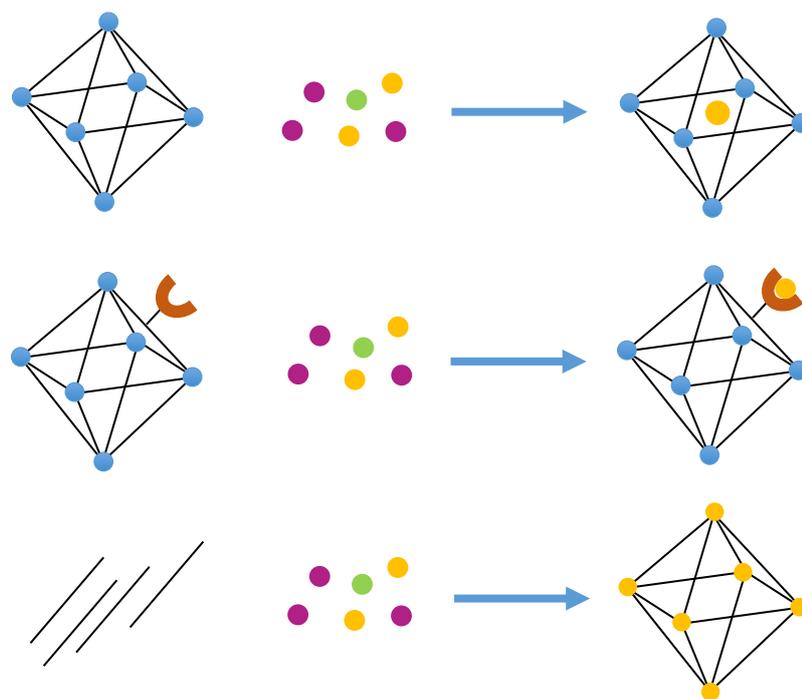


Figure 1-29 : Différentes voies pour l'extraction avec des MOFs

Plus récemment, les MOFs ont également été testés pour des applications dans le domaine de l'énergie^{89,90}. Ce type de matériau a en effet été utilisé pour entre autre la photocatalyse⁹¹, la photothermique⁹² ou encore la réduction du CO₂.⁹³ Le MOF MIL-125, un MOF composé de titane et de ligand BDC, est ainsi très étudié pour ses propriétés en photocatalyse. Par exemple, l'augmentation de la proportion du ligand NH₂-BDC permet l'augmentation de l'activité photocatalytique, à partir de 46 % d'incorporation, l'activité du MOF attend un plateau (Figure 1-30).⁹¹ Plus récemment, les MOFs ont été étudiés comme matériaux ou précurseur de matériaux d'électrodes pour le stockage électrochimique de l'énergie comme les supercondensateurs ou les batteries Li-ion^{94,95}.

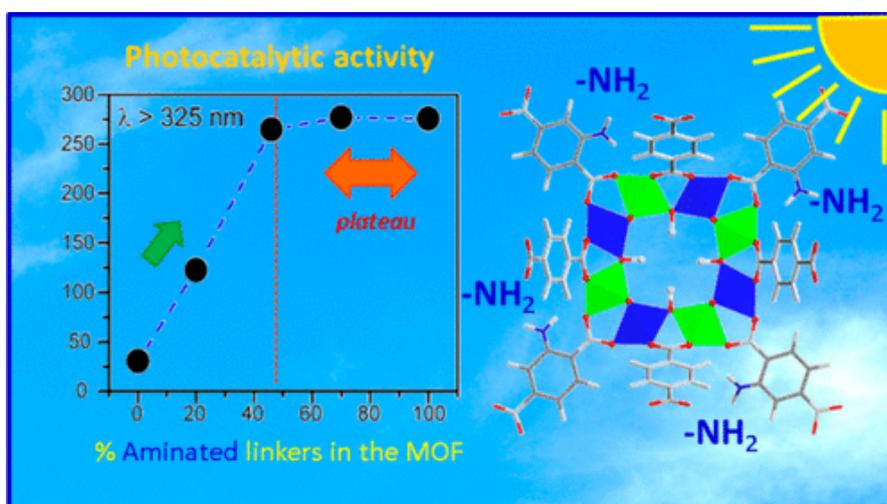


Figure 1-30 : Schéma du MIL-125 avec certains de ces ligands de type BDC-NH₂ et l'effet de la proportion de ce ligand sur l'activité photocatalytique du MOF (©2017, American Society of Chemistry, réf 91)

Pour résumer, les MOFs sont des matériaux intéressants pour de nombreuses applications au vu de la possibilité d'intégrer différentes fonctions et/ou différents métaux au sein d'une structure cristalline et poreuse. Nous verrons par la suite que la force des liaisons métal-ligand, la stabilité du MOF ainsi qu'une valence variable du centre métallique sont des facteurs importants pour le comportement électrochimique du matériau.

Les MOFs, ainsi que leurs dérivés, possédant des applications en tant que matériaux d'électrodes de batteries Li-ion seront détaillés dans l'introduction du Chapitre 2. L'objet de l'étude menée dans le Chapitre 2 est le développement de nouveaux matériaux de batterie Li-ion de type MOF, notamment avec l'utilisation de ligands peu usuels comme par exemple un ligand triphosphonate.

Références bibliographiques

- (1) Tarascon, J. M. Enjeux et Défis Du Stockage Electrochimique de l'énergie, **2014**.
- (2) Joulié, M. Mécanismes de Dissolution de Matériaux Actifs d'électrodes de Type $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ d'accumulateurs Li-Ion En Vue de Leur Recyclage, Ecole Nationale Supérieure de Chimie Montpellier, **2015**.
- (3) Tarascon, J. M. Histoire et Évolution Des Technologies d'accumulateurs, **2011**.
- (4) Nickel-based Batteries Information – Battery University http://batteryuniversity.com/learn/article/nickel_based_batteries (accessed Aug 24, 2016).
- (5) Deng, D. Li-Ion Batteries: Basics, Progress, and Challenges. *Energy Sci. Eng.* **2015**, 3 (5), 385–418. <https://doi.org/10.1002/ese3.95>.
- (6) Li, M.; Lu, J.; Chen, Z.; Amine, K. 30 Years of Lithium-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **2018**, 30 (33), 1800561. <https://doi.org/10.1002/adma.201800561>.
- (7) Li-polymer Battery: Substance or Hype? – Battery University http://batteryuniversity.com/learn/article/the_li_polymer_battery_substance_or_hype (accessed Aug 24, 2016).
- (8) Experimental Rechargeable Batteries – Battery University http://batteryuniversity.com/learn/article/experimental_rechargeable_batteries (accessed Aug 24, 2016).
- (9) Park, M.-S.; Kim, J.-G.; Kim, Y.-J.; Choi, N.-S.; Kim, J.-S. Recent Advances in Rechargeable Magnesium Battery Technology: A Review of the Field's Current Status and Prospects. *Isr. J. Chem.* **2015**, 55 (5), 570–585. <https://doi.org/10.1002/ijch.201400174>.
- (10) Wang, Y.; Chen, R.; Chen, T.; Lv, H.; Zhu, G.; Ma, L.; Wang, C.; Jin, Z.; Liu, J. Emerging Non-Lithium Ion Batteries. *Energy Storage Mater.* **2016**, 4, 103–129. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2016.04.001>.
- (11) Xiang, X.; Zhang, K.; Chen, J. Recent Advances and Prospects of Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **2015**, 27 (36), 5343–5364. <https://doi.org/10.1002/adma.201501527>.
- (12) Saha, P.; Datta, M. K.; Velikokhatnyi, O. I.; Manivannan, A.; Alman, D.; Kumta, P. N. Rechargeable Magnesium Battery: Current Status and Key Challenges for the Future. *Prog. Mater. Sci.* **2014**, 66, 1–86. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.04.001>.
- (13) Batterie sodium-ion: une révolution en marche | CNRS Le journal <https://lejournel.cnrs.fr/articles/batterie-sodium-ion-une-revolution-en-marche> (accessed Aug 25, 2016).
- (14) Bientôt une batterie sodium-ion pour stocker l'énergie? <http://www.observatoire-energies-entreprises.fr/bientot-des-batteries-sodium-ion-pour-stocker-les-energies-renouvelables/> (accessed Aug 25, 2016).
- (15) Nitta, N.; Wu, F.; Lee, J. T.; Yushin, G. Li-Ion Battery Materials: Present and Future. *Mater. Today* **2015**, 18 (5), 252–264. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>.
- (16) Types of Lithium-ion Batteries – Battery University http://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_lithium_ion (accessed Aug 24, 2016).
- (17) Mizushima, K.; Jones, P. C.; Wiseman, P. J.; Goodenough, J. B. Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A New Cathode Material for Batteries of High Energy Density. *Mater. Res. Bull.* **1980**, 15 (6), 783–789. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(80\)90012-4](https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90012-4).
- (18) Pillot, C. Current Status and Future Trends of the Global Li-Ion Battery Market, **2018**.
- (19) Sanders, M. Lithium-Ion Battery Raw Material Supply and Demand 2016 – 2025, **2017**.
- (20) Schipper, F.; Erickson, E. M.; Erk, C.; Shin, J.-Y.; Chesneau, F. F.; Aurbach, D. Review—Recent Advances and Remaining Challenges for Lithium Ion Battery Cathodes: I. Nickel-Rich, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, 164 (1), A6220–A6228. <https://doi.org/10.1149/2.0351701jes>.

- (21) Armstrong, A. R.; Bruce, P. G. Synthesis of Layered LiMnO_2 as an Electrode for Rechargeable Lithium Batteries. *Nature* **1996**, *381* (6582), 499–500. <https://doi.org/10.1038/381499a0>.
- (22) Chen, C. H.; Liu, J.; Stoll, M. E.; Henriksen, G.; Vissers, D. R.; Amine, K. Aluminum-Doped Lithium Nickel Cobalt Oxide Electrodes for High-Power Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2004**, *128* (2), 278–285. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.10.009>.
- (23) Li, W.; Liu, X.; Celio, H.; Smith, P.; Dolocan, A.; Chi, M.; Manthiram, A. Mn versus Al in Layered Oxide Cathodes in Lithium-Ion Batteries: A Comprehensive Evaluation on Long-Term Cyclability. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8* (15), 1703154. <https://doi.org/10.1002/aenm.201703154>.
- (24) Yamada, A.; Chung, S. C.; Hinokuma, K. Optimized LiFePO_4 for Lithium Battery Cathodes. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148* (3), A224. <https://doi.org/10.1149/1.1348257>.
- (25) Du, J.; Ouyang, M.; Wu, X.; Meng, X.; Li, J.; Li, F.; Song, Z. Technological Direction Prediction for Battery Electric Bus under Influence of China's New Subsidy Scheme. *J. Clean. Prod.* **2019**, *222*, 267–279. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.249>.
- (26) Shaju, K. M.; Bruce, P. G. Macroporous $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$: A High-Power and High-Energy Cathode for Rechargeable Lithium Batteries. *Adv. Mater.* **2006**, *18* (17), 2330–2334. <https://doi.org/10.1002/adma.200600958>.
- (27) NMC Powder Cathode for Lithium-ion Batteries (LiNiMnCoO_2) <https://www.targray.com/li-ion-battery/cathode-materials/nmc> (accessed May 7, **2019**).
- (28) La structure traditionnelle du marché du cobalt est bouleversée par les besoins de la mobilité électrique | Minéralinfo <http://www.mineralinfo.fr/ecomine/structure-traditionnelle-marche-cobalt-bouleversée-besoins-mobilite-electrique> (accessed Jun 26, **2019**).
- (29) Nayak, P. K.; Erickson, E. M.; Schipper, F.; Penki, T. R.; Munichandraiah, N.; Adelhelm, P.; Sclar, H.; Amalraj, F.; Markovsky, B.; Aurbach, D. Review on Challenges and Recent Advances in the Electrochemical Performance of High Capacity Li- and Mn-Rich Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8* (8), 1702397. <https://doi.org/10.1002/aenm.201702397>.
- (30) Shi, J.-L.; Xiao, D.-D.; Ge, M.; Yu, X.; Chu, Y.; Huang, X.; Zhang, X.-D.; Yin, Y.-X.; Yang, X.-Q.; Guo, Y.-G.; et al. High-Capacity Cathode Material with High Voltage for Li-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (9), 1705575. <https://doi.org/10.1002/adma.201705575>.
- (31) Birkl, C. R.; Roberts, M. R.; McTurk, E.; Bruce, P. G.; Howey, D. A. Degradation Diagnostics for Lithium Ion Cells. *J. Power Sources* **2017**, *341*, 373–386. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.12.011>.
- (32) Pires, J.; Castets, A.; Timperman, L.; Santos-Peña, J.; Dumont, E.; Levasseur, S.; Tessier, C.; Dedryvère, R.; Anouti, M. Tris(2,2,2-Trifluoroethyl) Phosphite as an Electrolyte Additive for High-Voltage Lithium-Ion Batteries Using Lithium-Rich Layered Oxide Cathode. *J. Power Sources* **2015**, *296*, 413–425. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.07.065>.
- (33) Xu, M.; Tsiouvaras, N.; Garsuch, A.; Gasteiger, H. A.; Lucht, B. L. Generation of Cathode Passivation Films via Oxidation of Lithium Bis(Oxalato) Borate on High Voltage Spinel ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$). *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (14), 7363–7368. <https://doi.org/10.1021/jp501970j>.
- (34) Liang, L.; Sun, X.; Wu, C.; Hou, L.; Sun, J.; Zhang, X.; Yuan, C. Nasicon-Type Surface Functional Modification in Core-Shell $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2@ \text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ Cathode Enhances Its High-Voltage Cycling Stability and Rate Capacity toward Li-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (6), 5498–5510. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b15808>.
- (35) Xiao, B.; Wang, P.; He, Z.; Yang, Z.; Tang, L.; An, C.; Zheng, J. Effect of MgO and TiO_2 Coating on the Electrochemical Performance of Li-Rich Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Energy Technol.* **2019**, ente.201800829. <https://doi.org/10.1002/ente.201800829>.

- (36) Ahn, D.; Xiao, X. Extended Lithium Titanate Cycling Potential Window with near Zero Capacity Loss. *Electrochem. Commun.* **2011**, *13* (8), 796–799. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.05.005>.
- (37) Goriparti, S.; Miele, E.; De Angelis, F.; Di Fabrizio, E.; Proietti Zaccaria, R.; Capiglia, C. Review on Recent Progress of Nanostructured Anode Materials for Li-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2014**, *257*, 421–443. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.103>.
- (38) Chan, C. K.; Peng, H.; Liu, G.; McIlwrath, K.; Zhang, X. F.; Huggins, R. A.; Cui, Y. High-Performance Lithium Battery Anodes Using Silicon Nanowires. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3* (1), 31–35. <https://doi.org/10.1038/nnano.2007.411>.
- (39) Wang, L.; Zhuo, L.; Zhang, C.; Zhao, F. Carbon Dioxide-Induced Homogeneous Deposition of Nanometer-Sized Cobalt Ferrite (CoFe₂O₄) on Graphene as High-Rate and Cycle-Stable Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2015**, *275*, 650–659. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.11.051>.
- (40) Wang, L.; Zhuo, L.; Cheng, H.; Zhang, C.; Zhao, F. Porous Carbon Nanotubes Decorated with Nanosized Cobalt Ferrite as Anode Materials for High-Performance Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2015**, *283*, 289–299. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.02.138>.
- (41) Zhang, M.; Yang, X.; Kan, X.; Wang, X.; Ma, L.; Jia, M. Carbon-Encapsulated CoFe₂O₄/Graphene Nanocomposite as High Performance Anode for Lithium Ion Batteries. *Electrochimica Acta* **2013**, *112*, 727–734. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.09.034>.
- (42) Yao, L.; Deng, H.; Huang, Q.-A.; Su, Q.; Du, X.; Du, G. Facile Synthesis of CoFe₂O₄ Quantum Dots/N-Doped Graphene Composite with Enhanced Lithium-Storage Performance. *J. Alloys Compd.* **2017**, *693*, 929–935. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.148>.
- (43) Combelles, C.; Yahia, M. B.; Pedesseau, L.; Doublet, M.-L. Design of Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries: The Example of Metal–Organic Frameworks. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (20), 9518–9527. <https://doi.org/10.1021/jp1016455>.
- (44) Ke, F.-S.; Wu, Y.-S.; Deng, H. Metal-Organic Frameworks for Lithium Ion Batteries and Supercapacitors. *J. Solid State Chem.* **2015**, *223*, 109–121. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.07.008>.
- (45) Yaghi, O. M.; Li, H. Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (41), 10401–10402. <https://doi.org/10.1021/ja00146a033>.
- (46) Chui, S. S. A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n. *Science* **1999**, *283* (5405), 1148–1150. <https://doi.org/10.1126/science.283.5405.1148>.
- (47) Cavka, J. H.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Guillou, N.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P. A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (42), 13850–13851. <https://doi.org/10.1021/ja8057953>.
- (48) Férey, G.; Latroche, M.; Serre, C.; Millange, F.; Loiseau, T.; Percheron-Guégan, A. Hydrogen Adsorption in the Nanoporous Metal-Benzenedicarboxylate M(OH)(O₂C–C₆H₄–CO₂) (M=Al³⁺, Cr³⁺), MIL-53. *Chem Commun* **2003**, No. 24, 2976–2977. <https://doi.org/10.1039/B308903G>.
- (49) Meek, S. T.; Greathouse, J. A.; Allendorf, M. D. Metal-Organic Frameworks: A Rapidly Growing Class of Versatile Nanoporous Materials. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (2), 249–267. <https://doi.org/10.1002/adma.201002854>.
- (50) Janiak, C.; Vieth, J. K. MOFs, MILs and More: Concepts, Properties and Applications for Porous Coordination Networks (PCNs). *New J. Chem.* **2010**, *34* (11), 2366. <https://doi.org/10.1039/c0nj00275e>.

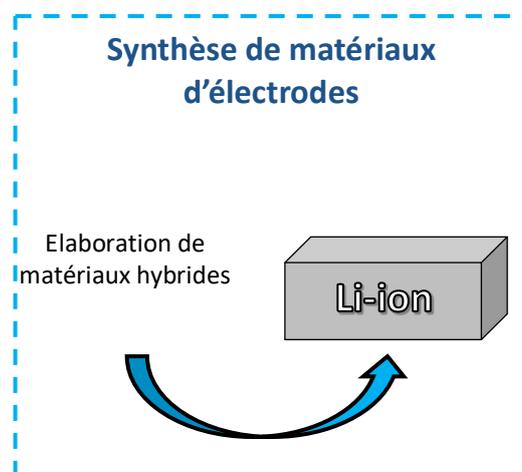
- (51) Stock, N.; Biswas, S. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (2), 933–969. <https://doi.org/10.1021/cr200304e>.
- (52) Abednatanzi, S.; Derakhshandeh, P. G.; Depauw, H.; Coudert, F.-X.; Vrielinck, H.; Voort, P. V. D.; Leus, K. Mixed-Metal Metal–Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48* (9), 2535–2565. <https://doi.org/10.1039/C8CS00337H>.
- (53) Marshall, R. J.; Forgan, R. S. Postsynthetic Modification of Zirconium Metal-Organic Frameworks: Postsynthetic Modification of Zirconium Metal-Organic Frameworks. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016* (27), 4310–4331. <https://doi.org/10.1002/ejic.201600394>.
- (54) Navarro Amador, R.; Carboni, M.; Meyer, D. Sorption and Photodegradation under Visible Light Irradiation of an Organic Pollutant by a Heterogeneous UiO-67–Ru–Ti MOF Obtained by Post-Synthetic Exchange. *RSC Adv.* **2017**, *7* (1), 195–200. <https://doi.org/10.1039/C6RA26552A>.
- (55) Kim, M.; Cahill, J. F.; Fei, H.; Prather, K. A.; Cohen, S. M. Postsynthetic Ligand and Cation Exchange in Robust Metal–Organic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (43), 18082–18088. <https://doi.org/10.1021/ja3079219>.
- (56) Kim, M.; Cahill, J. F.; Su, Y.; Prather, K. A.; Cohen, S. M. Postsynthetic Ligand Exchange as a Route to Functionalization of ‘Inert’ Metal–Organic Frameworks. *Chem Sci* **2012**, *3* (1), 126–130. <https://doi.org/10.1039/C1SC00394A>.
- (57) Farha, O. K.; Eryazici, I.; Jeong, N. C.; Hauser, B. G.; Wilmer, C. E.; Sarjeant, A. A.; Snurr, R. Q.; Nguyen, S. T.; Yazaydin, A. Ö.; Hupp, J. T. Metal–Organic Framework Materials with Ultrahigh Surface Areas: Is the Sky the Limit? *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (36), 15016–15021. <https://doi.org/10.1021/ja3055639>.
- (58) Lu, W.; Wei, Z.; Gu, Z.-Y.; Liu, T.-F.; Park, J.; Park, J.; Tian, J.; Zhang, M.; Zhang, Q.; Gentle III, T.; et al. Tuning the Structure and Function of Metal–Organic Frameworks via Linker Design. *Chem Soc Rev* **2014**, *43* (16), 5561–5593. <https://doi.org/10.1039/C4CS00003J>.
- (59) Al-Jadir, T. M.; Siperstein, F. R. The Influence of the Pore Size in Metal–Organic Frameworks in Adsorption and Separation of Hydrogen Sulphide: A Molecular Simulation Study. *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, *271*, 160–168. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.06.002>.
- (60) Eddaoudi, M. Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage. *Science* **2002**, *295* (5554), 469–472. <https://doi.org/10.1126/science.1067208>.
- (61) Deng, H.; Grunder, S.; Cordova, K. E.; Valente, C.; Furukawa, H.; Hmadeh, M.; Gandara, F.; Whalley, A. C.; Liu, Z.; Asahina, S.; et al. Large-Pore Apertures in a Series of Metal-Organic Frameworks. *Science* **2012**, *336* (6084), 1018–1023. <https://doi.org/10.1126/science.1220131>.
- (62) Yuan, S.; Feng, L.; Wang, K.; Pang, J.; Bosch, M.; Lollar, C.; Sun, Y.; Qin, J.; Yang, X.; Zhang, P.; et al. Stable Metal-Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Applications. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (37), 1704303. <https://doi.org/10.1002/adma.201704303>.
- (63) Lee, Y.-R.; Jang, M.-S.; Cho, H.-Y.; Kwon, H.-J.; Kim, S.; Ahn, W.-S. ZIF-8: A Comparison of Synthesis Methods. *Chem. Eng. J.* **2015**, *271*, 276–280. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.02.094>.
- (64) Wang, H.; Dong, X.; Lin, J.; Teat, S. J.; Jensen, S.; Cure, J.; Alexandrov, E. V.; Xia, Q.; Tan, K.; Wang, Q.; et al. Topologically Guided Tuning of Zr-MOF Pore Structures for Highly Selective Separation of C6 Alkane Isomers. *Nat. Commun.* **2018**, *9* (1), 1745. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04152-5>.

- (65) Worrall, S. D.; Bissett, M. A.; Hill, P. I.; Rooney, A. P.; Haigh, S. J.; Attfield, M. P.; Dryfe, R. A. W. Metal-Organic Framework Templated Electrodeposition of Functional Gold Nanostructures. *Electrochimica Acta* **2016**, *222*, 361–369. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.187>.
- (66) Chen, Y.; Mu, X.; Lester, E.; Wu, T. High Efficiency Synthesis of HKUST-1 under Mild Conditions with High BET Surface Area and CO₂ Uptake Capacity. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* **2018**, *28* (5), 584–589. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2018.08.002>.
- (67) Álvarez, J. R.; Sánchez-González, E.; Pérez, E.; Schneider-Revueltas, E.; Martínez, A.; Tejada-Cruz, A.; Islas-Jácome, A.; González-Zamora, E.; Ibarra, I. A. Structure Stability of HKUST-1 towards Water and Ethanol and Their Effect on Its CO₂ Capture Properties. *Dalton Trans.* **2017**, *46* (28), 9192–9200. <https://doi.org/10.1039/C7DT01845B>.
- (68) Navarro Amador, R.; Cirre, L.; Carboni, M.; Meyer, D. BTEX Removal from Aqueous Solution with Hydrophobic Zr Metal Organic Frameworks. *J. Environ. Manage.* **2018**, *214*, 17–22. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.02.097>.
- (69) Sini, K.; Bourgeois, D.; Idouhar, M.; Carboni, M.; Meyer, D. Metal–Organic Framework Sorbents for the Removal of Perfluorinated Compounds in an Aqueous Environment. *New J. Chem.* **2018**, *42* (22), 17889–17894. <https://doi.org/10.1039/C8NJ03312A>.
- (70) Carboni, M.; Lin, Z.; Abney, C. W.; Zhang, T.; Lin, W. A Metal-Organic Framework Containing Unusual Eight-Connected Zr-Oxo Secondary Building Units and Orthogonal Carboxylic Acids for Ultra-Sensitive Metal Detection. *Chem. - Eur. J.* **2014**, *20* (46), 14965–14970. <https://doi.org/10.1002/chem.201405194>.
- (71) Alhamami, M.; Doan, H.; Cheng, C.-H. A Review on Breathing Behaviors of Metal-Organic-Frameworks (MOFs) for Gas Adsorption. *Materials* **2014**, *7* (4), 3198–3250. <https://doi.org/10.3390/ma7043198>.
- (72) Parent, L. R.; Pham, C. H.; Patterson, J. P.; Denny, M. S.; Cohen, S. M.; Gianneschi, N. C.; Paesani, F. Pore Breathing of Metal–Organic Frameworks by Environmental Transmission Electron Microscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (40), 13973–13976. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b06585>.
- (73) Giovine, R.; Volkringer, C.; Trébosc, J.; Amoureux, J.-P.; Loiseau, T.; Lafon, O.; Pourpoint, F. NMR Crystallography to Probe the Breathing Effect of the MIL-53(Al) Metal–Organic Framework Using Solid-State NMR Measurements of ¹³C–²⁷Al Distances. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2017**, *73* (3), 176–183. <https://doi.org/10.1107/S2053229616017915>.
- (74) Lee, Y.-R.; Kim, J.; Ahn, W.-S. Synthesis of Metal-Organic Frameworks: A Mini Review. *Korean J. Chem. Eng.* **2013**, *30* (9), 1667–1680. <https://doi.org/10.1007/s11814-013-0140-6>.
- (75) Klimakow, M.; Klobes, P.; Thünemann, A. F.; Rademann, K.; Emmerling, F. Mechanochemical Synthesis of Metal–Organic Frameworks: A Fast and Facile Approach toward Quantitative Yields and High Specific Surface Areas. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (18), 5216–5221. <https://doi.org/10.1021/cm1012119>.
- (76) Guo, H.; Zhu, Y.; Wang, S.; Su, S.; Zhou, L.; Zhang, H. Combining Coordination Modulation with Acid–Base Adjustment for the Control over Size of Metal–Organic Frameworks. *Chem. Mater.* **2012**, *24* (3), 444–450. <https://doi.org/10.1021/cm202593h>.
- (77) Yilmaz, B.; Trukhan, N.; Müller, U. Industrial Outlook on Zeolites and Metal Organic Frameworks. *Chin. J. Catal.* **2012**, *33* (1), 3–10. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(10\)60302-6](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(10)60302-6).

- (78) Ameloot, R.; Aubrey, M.; Wiers, B. M.; Gómora-Figueroa, A. P.; Patel, S. N.; Balsara, N. P.; Long, J. R. Ionic Conductivity in the Metal-Organic Framework UiO-66 by Dehydration and Insertion of Lithium Tert-Butoxide. *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19* (18), 5533–5536. <https://doi.org/10.1002/chem.201300326>.
- (79) Chaemchuen, S.; Kabir, N. A.; Zhou, K.; Verpoort, F. Metal–Organic Frameworks for Upgrading Biogas via CO₂ Adsorption to Biogas Green Energy. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (24), 9304. <https://doi.org/10.1039/c3cs60244c>.
- (80) Kirchon, A.; Feng, L.; Drake, H. F.; Joseph, E. A.; Zhou, H.-C. From Fundamentals to Applications: A Toolbox for Robust and Multifunctional MOF Materials. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47* (23), 8611–8638. <https://doi.org/10.1039/C8CS00688A>.
- (81) Silva, P.; Vilela, S. M. F.; Tomé, J. P. C.; Almeida Paz, F. A. Multifunctional Metal–Organic Frameworks: From Academia to Industrial Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (19), 6774–6803. <https://doi.org/10.1039/C5CS00307E>.
- (82) Zhao, X.; Wang, Y.; Li, D.-S.; Bu, X.; Feng, P. Metal-Organic Frameworks for Separation. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (37), 1705189. <https://doi.org/10.1002/adma.201705189>.
- (83) Cui, X.; Chen, K.; Xing, H.; Yang, Q.; Krishna, R.; Bao, Z.; Wu, H.; Zhou, W.; Dong, X.; Han, Y.; et al. Pore Chemistry and Size Control in Hybrid Porous Materials for Acetylene Capture from Ethylene. *Science* **2016**, *353* (6295), 141–144. <https://doi.org/10.1126/science.aaf2458>.
- (84) Cadiou, A.; Adil, K.; Bhatt, P. M.; Belmabkhout, Y.; Eddaoudi, M. A Metal-Organic Framework-Based Splitter for Separating Propylene from Propane. *Science* **2016**, *353* (6295), 137–140. <https://doi.org/10.1126/science.aaf6323>.
- (85) Feng, M.; Zhang, P.; Zhou, H.-C.; Sharma, V. K. Water-Stable Metal-Organic Frameworks for Aqueous Removal of Heavy Metals and Radionuclides: A Review. *Chemosphere* **2018**, *209*, 783–800. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.114>.
- (86) Carboni, M.; Abney, C. W.; Liu, S.; Lin, W. Highly Porous and Stable Metal–Organic Frameworks for Uranium Extraction. *Chem. Sci.* **2013**, *4* (6), 2396–2402. <https://doi.org/10.1039/C3SC50230A>.
- (87) Abu Tarboush, B. J.; Chouman, A.; Jonderian, A.; Ahmad, M.; Hmadeh, M.; Al-Ghoul, M. Metal–Organic Framework-74 for Ultratrace Arsenic Removal from Water: Experimental and Density Functional Theory Studies. *ACS Appl. Nano Mater.* **2018**, *1* (7), 3283–3292. <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b00501>.
- (88) Wang, L. J.; Deng, H.; Furukawa, H.; Gándara, F.; Cordova, K. E.; Peri, D.; Yaghi, O. M. Synthesis and Characterization of Metal–Organic Framework-74 Containing 2, 4, 6, 8, and 10 Different Metals. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (12), 5881–5883. <https://doi.org/10.1021/ic500434a>.
- (89) Li, S.-L.; Xu, Q. Metal–Organic Frameworks as Platforms for Clean Energy. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6* (6), 1656. <https://doi.org/10.1039/c3ee40507a>.
- (90) Liang, Z.; Qu, C.; Guo, W.; Zou, R.; Xu, Q. Pristine Metal-Organic Frameworks and Their Composites for Energy Storage and Conversion. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (37), 1702891. <https://doi.org/10.1002/adma.201702891>.
- (91) Chambers, M. B.; Wang, X.; Ellezam, L.; Ersen, O.; Fontecave, M.; Sanchez, C.; Rozes, L.; Mellot-Draznieks, C. Maximizing the Photocatalytic Activity of Metal–Organic Frameworks with Aminated-Functionalized Linkers: Substoichiometric Effects in MIL-125-NH₂. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (24), 8222–8228. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b02186>.
- (92) Xiao, J.-D.; Jiang, H.-L. Metal–Organic Frameworks for Photocatalysis and Photothermal Catalysis. *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52* (2), 356–366. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00521>.

- (93) Li, R.; Zhang, W.; Zhou, K. Metal-Organic-Framework-Based Catalysts for Photoreduction of CO₂. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (35), 1705512. <https://doi.org/10.1002/adma.201705512>.
- (94) Wang, L.; Han, Y.; Feng, X.; Zhou, J.; Qi, P.; Wang, B. Metal–Organic Frameworks for Energy Storage: Batteries and Supercapacitors. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *307*, 361–381. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.09.002>.
- (95) Xu, G.; Nie, P.; Dou, H.; Ding, B.; Li, L.; Zhang, X. Exploring Metal Organic Frameworks for Energy Storage in Batteries and Supercapacitors. *Mater. Today* **2017**, *20* (4), 191–209. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2016.10.003>.

CHAPITRE 2 : MATERIAUX D'ELECTRODES LI-ION



Introduction : Utilisation des MOFs pour les batteries Li-ion

L'utilisation des MOFs dans les batteries bien que récente se développe rapidement dans la communauté scientifique. Les MOFs ont été utilisés dans différents types de batteries comme les batteries Li-ion¹, les super-condensateurs² mais aussi les batteries Na-ion³ et même les batteries Li-S ou Li-air⁴. En plus d'avoir des applications dans différents types de batteries, on peut utiliser les MOFs dans plusieurs de leurs éléments constitutifs. En effet, on retrouve des MOFs en tant que matériaux de cathodes ou d'anodes, mais aussi en tant qu'électrolytes solides ou encore comme séparateur⁵.

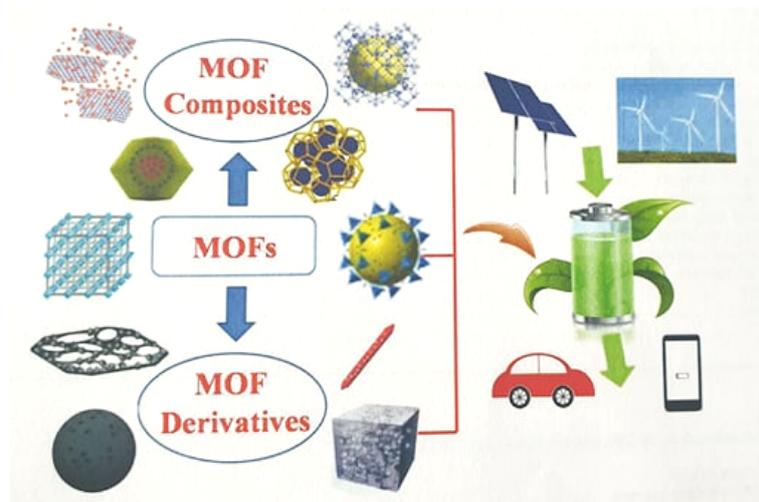


Figure 2-1 : Illustration de l'application possible des MOFs ainsi que de leurs dérivés et leurs composites pour le stockage de l'énergie (© 2019, Elsevier, réf 6)

Les MOFs peuvent être utilisés en tant que tels dans les batteries ou servir de précurseurs de matériaux inorganiques (Figure 2-1) après une conversion thermique.⁶ Suivant le type de traitement appliqué, il est en effet possible de former l'oxyde⁷, le carbure ou un matériau mixte (oxy-carbure) correspondant, tout en gardant une partie de l'organisation du MOF initial⁸. Chacune de ces formes peut avoir un intérêt pour ce type d'application. Par exemple, des carbures et des carbonitrures (des MXene comme Ti_2AlC ou V_2AlC) ont montré des résultats intéressants en tant que matériau d'électrode d'intercalation pour les batteries Li-ion⁹.

- MOFs en tant que matériaux d'électrodes

Les principales limitations à l'application des MOFs pour le stockage de l'énergie est leur stabilité au cours du temps pendant les cycles de charge/décharge ainsi qu'une faible électroconductivité. On peut en effet craindre une déstructuration partielle ou complète du MOF, qui est constitué de liaisons de coordination faibles. Un autre inconvénient est que souvent les MOFs sont utilisés comme matériaux d'anode car peu sont capables de cycliser à haut potentiel (supérieur à 3V). Ceci dit, leur organisation cristalline et la possibilité de pouvoir

introduire des métaux aux comportements rédox connus ou des ligands électroactifs, restent les atouts majeurs de ces matériaux pour ce type d'application. De plus, la porosité des MOFs est aussi un atout pour la circulation du lithium et l'accommodation au changement de volume dû à leur insertion au sein de la structure.⁶

Le premier MOF à avoir été utilisé en tant que matériau d'anode est le MOF-177 en 2006¹⁰. Ce MOF composé de clusters de zinc associés au ligand H₃BTB (Tris(4-carboxyphenyl)benzene) a révélé se décomposer dès le premier cycle en particules de zinc métalliques. D'après les auteurs, le stockage du lithium s'effectue par des réactions de conversion avec une dégradation irréversible du MOF qui entraîne une chute de la capacité spécifique de 400 mAh.g⁻¹ à 105 mAh.g⁻¹ dès le deuxième cycle¹⁰. Malgré des résultats électrochimiques faibles, ces travaux ont ouvert la voie à de nombreuses utilisations de MOFs en tant que matériaux d'anode.

Un exemple plus récent peut être trouvé dans les travaux de Maiti et al., qui ont synthétisé un MOF à base de manganèse et d'acide trimesique¹¹. Ce MOF Mn-BTC a révélé une capacité spécifique de près de 700 mAh.g⁻¹ avec une densité de courant de 103 mA.g⁻¹ après 100 cycles de charge/décharge. Ce comportement est expliqué par les fonctions carboxylates du BTC qui permettraient l'insertion et la désinsertion des ions lithium sans participation du centre métallique (Figure 2-2). Soutenu par des analyses ex-situ à différentes étapes du cyclage, les auteurs estiment que les réactions du stockage du lithium ne sont pas des réactions de conversions et que l'intégrité du MOF pourrait ainsi être maintenue¹¹.

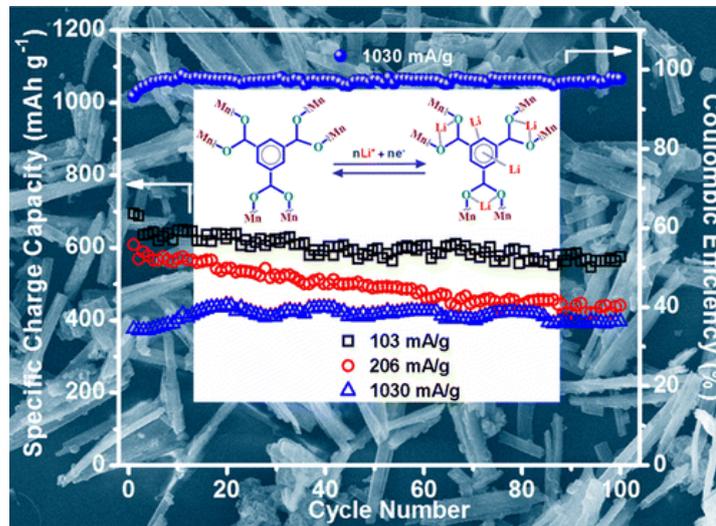


Figure 2-2 : Capacité spécifique du MOF à différentes densité de courant en fonction du nombre de cycle, efficacité coulombienne et schéma de l'insertion du lithium dans le MOF Mn-BTC (©2015, American Chemical Society, réf 11)

Dans une récente étude, différents matériaux ont été synthétisés avec le même ligand organique et des cations métalliques différents (Co, Ni, Mn, Fe, Cu et Zn) puis testés électrochimiquement en tant que matériaux d'anode.¹² Les auteurs ont proposé les mécanismes électrochimiques des matériaux comme étant réversible ou non selon les métaux. En effet, la taille des particules aurait une grande influence sur ces mécanismes. Si les particules sont petites (inférieures à 5

nm), les mécanismes de réduction des centres métalliques et du ligand sont réversibles. A l'inverse, dans le cas de particules plus grandes (comme le CuTP supérieures à 15 nm), il se produit des phénomènes d'agrégation des centres métalliques rendant impossible l'oxydation de ses derniers. Ce phénomène conduit donc à une réduction irréversible du matériau et à une diminution de la capacité spécifique de ces matériaux (Figure 2-3). Ainsi CuTP, ZnTP et MnTP ont des capacités spécifiques inférieures à 700 mAh.g⁻¹ après 50 cycles à bas potentiel tandis que les capacités spécifiques de FeTP, NiTP et CoTP sont supérieures à 1100 mAh.g⁻¹.¹²

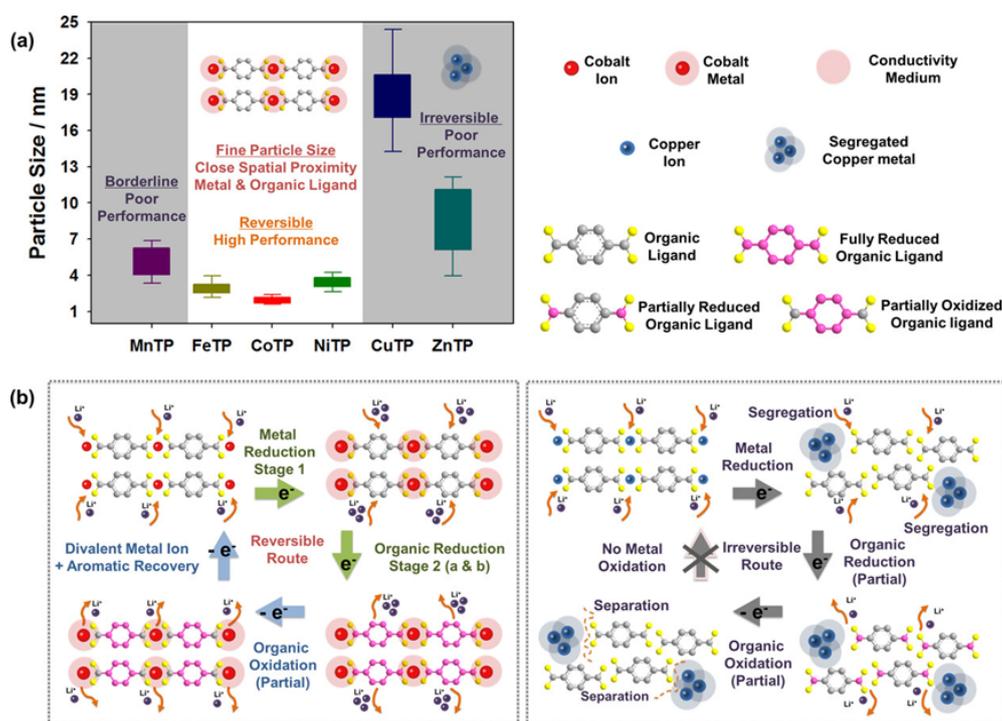


Figure 2-3 : (a) Taille des particules des différents matériaux (b) Schémas des mécanismes électrochimiques pour le MOF Co en comparaison du MOF Cu (@2018, American Chemical Society, réf 12)

Si les travaux portant sur les MOFs en tant qu'anode sont nombreux, ceux rapportant une application en tant que cathode sont plus rares. Le premier exemple disponible dans la littérature est celui portant sur les travaux de Tarascon et al. en 2007¹³. Dans ce cas, le MOF MIL-53-Fe (Fe^{III}(OH)_{0.8}F_{0.2}(BDC).H₂O) a été synthétisé et une capacité réversible et stable jusqu'à 50 cycles de 70 mAh.g⁻¹ a été observée. Cette faible capacité est expliquée, par les auteurs, par le faible nombre de lithium (0,6) inséré par unité formulaire de MOF ainsi que la faible densité du matériau formé¹⁴ (Figure 2-4). La structure du MOF serait maintenue au cours du cyclage et l'insertion du lithium au sein de la structure serait possible grâce au changement de l'état d'oxydation d'une partie des Fe pour obtenir Li_xFe^{II}_xFe^{III}_{1-x}(OH)_{0.8}F_{0.2}(BDC).¹⁴

Les MOFs à base de fer sont, depuis ces dernières années, les plus étudiés pour des applications en tant que cathode de batteries Li-ion. Les MOFs Fe présentent, en effet, de nombreux avantages liés à la possibilité de valence mixte et stable du fer ainsi que la possibilité de suivre l'état d'oxydation du fer au cours du cyclage par analyse Mössbauer¹⁴.

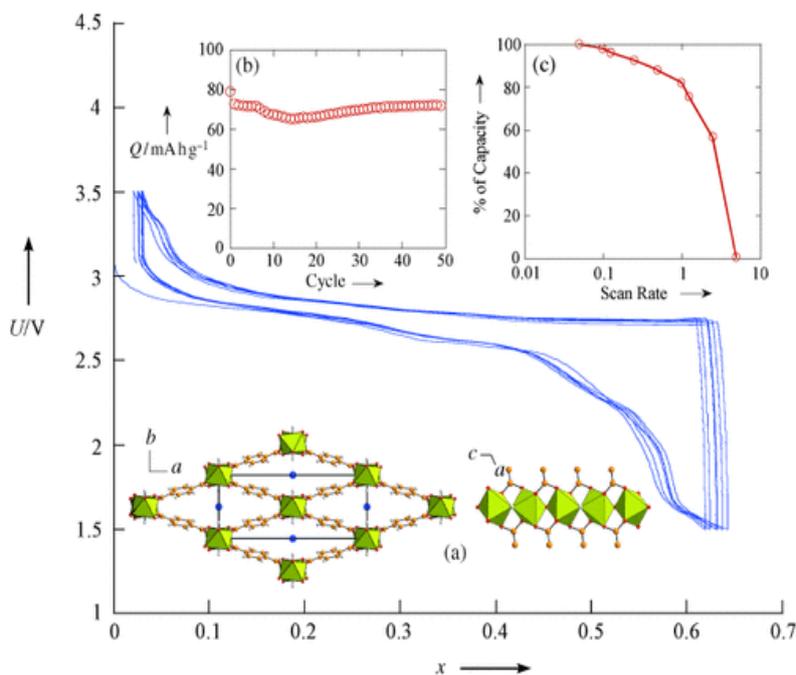


Figure 2-4 : (a) Structure de MOF MIL-53-Fe, nombre de lithium inséré en fonction du potentiel, (b) capacité spécifique du matériau, (c) pourcentage de la capacité en fonction de la vitesse de balayage (@2007, Wiley, réf 14)

La littérature permet donc de définir deux familles de mécanismes de cyclage pour les MOFs : les mécanismes de conversion et ceux d'insertion.

- Dans les mécanismes de conversion, la première réduction du matériau conduit à la destruction souvent irréversible du réseau cristallin du MOF et la formation de particules métalliques. Ensuite, les capacités spécifiques du matériau obtenues seront dues au cyclage des particules et/ou du ligand organique. On peut néanmoins aussi avoir la reformation du MOF à chaque cycle et observer un mécanisme de conversion réversible.
- Si la structure du MOF est conservée au cours du cyclage, on se trouve alors dans le cas, de mécanismes d'insertion. Cela signifie que le matériau est capable d'accueillir l'insertion du lithium au sein de sa structure soit par un changement d'état d'oxydation des métaux présents soit par interaction entre le lithium et les fonctions présentes dans le ligand organique.

Seuls les MOFs qui possèdent un mécanisme de type insertion vont pouvoir cycliser à haut potentiel et être utilisés en tant que matériaux de cathode. Les structures doivent donc posséder des sites redox (cations métalliques à valence variable et/ou ligands organiques avec des groupements redox).¹⁵

- Utilisation de dérivés de MOFs

Les MOFs peuvent également servir de précurseurs à des matériaux inorganiques (Figure 2-1) et plusieurs systèmes obtenus par conversion thermique de MOFs ont révélé des capacités électrochimiques intéressantes^{7,16}.

Cho et al. ont ainsi choisi d'utiliser le MOF MIL-88-Fe ($\text{Fe}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}(\text{BDC})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), comme template pour la synthèse de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ poreux par conversion thermique sous atmosphère inerte puis sous air¹⁷ (Figure 2-5). Ce matériau composé de clusters de nanoparticules de Fe_2O_3 de taille inférieure à 20 nm a révélé une capacité spécifique de 911 mAh.g^{-1} après 50 cycles à un courant de 0,2 A.g^{-1} supérieure à la capacité du matériau Fe_2O_3 non organisé (Figure 1-5). Cette augmentation de la capacité est attribuée, selon les auteurs, à la nanostructuration du matériau et à la présence de porosité.¹⁷

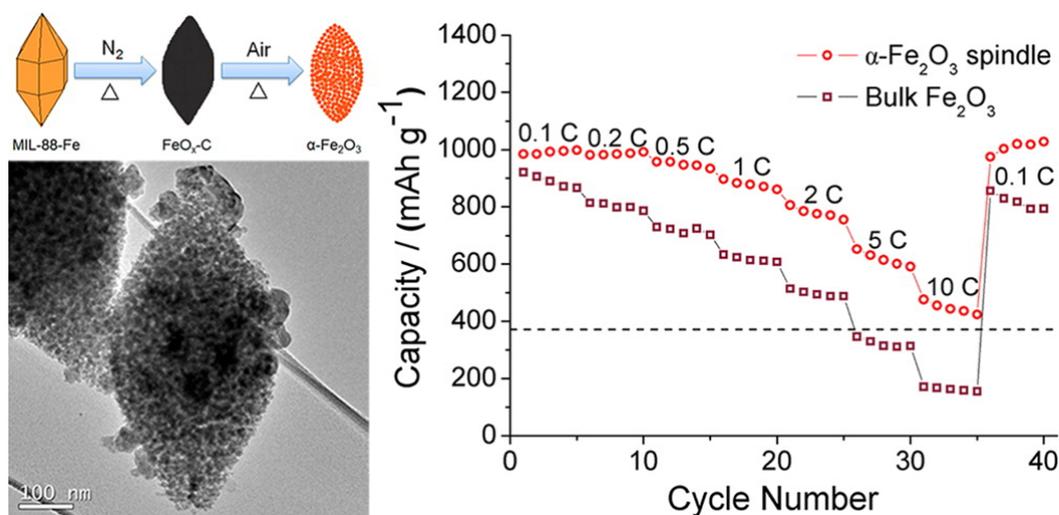


Figure 2-5 : Stratégie de formation des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, image du matériau et capacité spécifique à différentes vitesses en fonction du nombre de cycles (©2012, American Chemical Society, réf 17)

Plus récemment, Maiti et al. ont préparé un oxyde mixte de nickel et manganèse nanostructuré par conversion thermique à 800 °C d'un MOF Ni/Mn-BTC¹⁸. Cet oxyde organisé possède une capacité spécifique de 621 mAh.g^{-1} après 200 cycles à une densité de courant de 126 mA.g^{-1} également supérieure à la capacité spécifique attendu pour l'oxyde mixte Ni/Mn.

Les MOFs peuvent également servir comme précurseur de carbone poreux dopé, comme par exemple, la conversion de ZIF-8 (MOF composé de Zn et de ligand imidazolate) sous atmosphère inerte.¹⁹ Le matériau obtenu est un carbone dopé N et microporeux (Figure 2-6). Ce matériau a révélé d'excellentes propriétés électrochimiques avec une capacité spécifique de 2132 mAh.g^{-1} à 100 mA.g^{-1} après 50 cycles.¹⁹ Ces performances sont attribuées par les auteurs au dopage du matériau par l'azote à hauteur de 17,72 % en masse ainsi que la porosité.

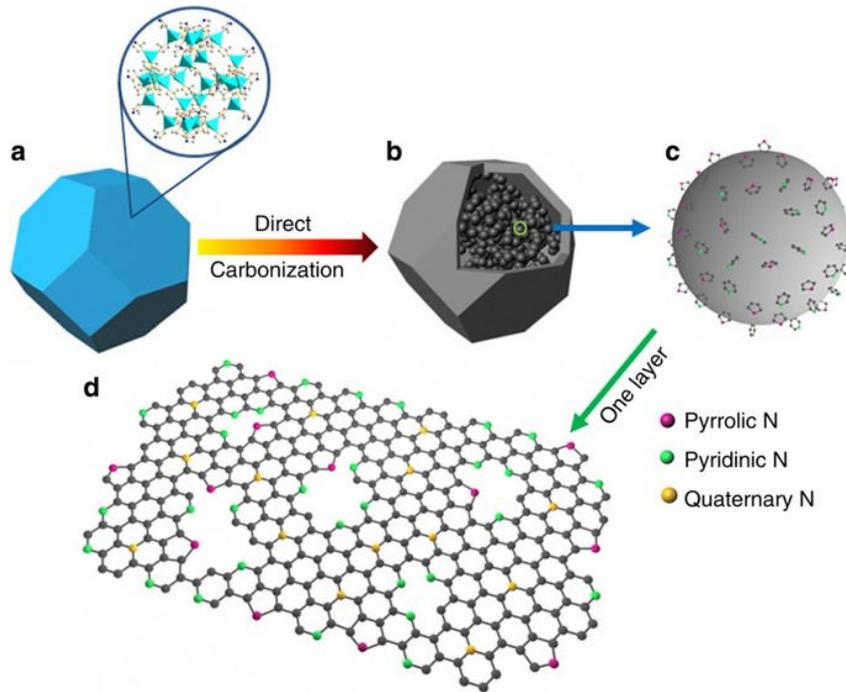


Figure 2-6 : Schéma représentant la stratégie de synthèse du carbone poreux dopé N (@2014, Nature Publishing, réf 19)

- Utilisation de composite à base de MOFs

Certains MOFs peuvent aussi être utilisés en association avec un autre matériau pour former un composite. Dans l'exemple suivant, des particules de batterie commerciale (type LFP) ont servi de base pour la croissance de ZIF-8 à leur surface, le traitement thermique du matériau a permis l'obtention d'une couche de 10 nm de carbone dopé N poreux²⁰ (Figure 2-7).

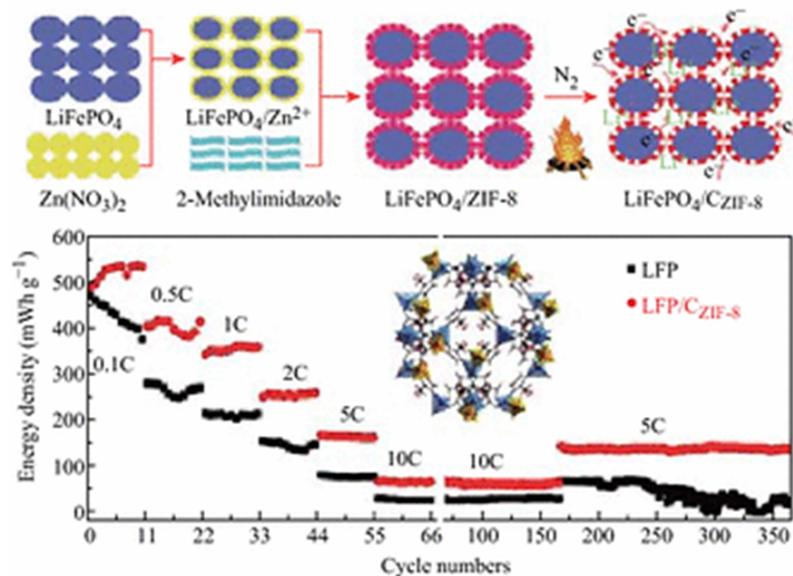


Figure 2-7 : Stratégie de synthèse de LFP/CZIF-8 et performances électrochimique du matériau comparé au LFP simple (@2018, Springer Berlin Heidelberg, réf 20)

La présence de cette couche de carbone dérivée de ZIF-8 permet ainsi d'augmenter la densité énergétique du matériau traditionnel LFP à haut potentiel (Figure 2-7).

Comme le montre le Tableau 2-1, la tendance montre que les MOFs à base de fer ou de zinc sont plus étudiés. Si les capacités spécifiques des MOFs comme matériaux d'anode sont plus qu'encourageantes, celles pour les cathodes n'ont pas encore égalé les 180 mAh.g⁻¹ de la batterie NMC commerciale. Un effort de recherche est donc nécessaire pour trouver un matériau de type MOFs avec de bonnes capacités spécifiques.

Tableau 2-1 : Présentation de différents MOFs et dérivés de MOFs pouvant être utilisés pour les batteries (© 2014, Elsevier Inc, réf 1)

MOFs or MOF-derived materials for LIBs.					
MOFs	Sample	Rate (C or mA g ⁻¹)	CC/DC (mA h g ⁻¹)	RC (mA h g ⁻¹)	Cycle number
Cathode					
MIL-53	MIL-53(Fe)	C/40	77/80	71	50
MIL-53	MIL-53(Fe)_quinone ₁	C/10	77.5/93	73	8
MIL-68	MIL-68(Fe)	C/50	31/40	32	12
MIL-136	MIL-136(Ni)	10 C	-	10	50
MOPOF	K _{2.5} (VO) ₂ (HPO ₄) ₂ (C ₂ O ₄)	40	81/62	70	60
MOPOF	Li ₂ [(VO) ₂ (HPO ₄) _{1.5} (PO ₄) _{0.5} (C ₂ O ₄)]	12.5	78/55	80	25
Anode					
MOF-177	MOF-177	50	110/425	-	2
Zn ₃ (HCOO) ₆	Zn ₃ (HCOO) ₆	60	693/1344	560	60
Co ₃ (HCOO) ₆	Co ₃ (HCOO) ₆	60	870/1720	390	60
Zn _{1.5} Co _{1.5} (HCOO) ₆	Zn _{1.5} Co _{1.5} (HCOO) ₆	60	930/1570	450	60
Mn-LCP	Mn(tbdc)(4,4'-bpy)(H ₂ O) ₂	50	610/1807	390	50
Co ₂ (OH) ₂ BDC	Co ₂ (OH) ₂ BDC	50	1005/1385	650	100
Matrix for LIBs					
MIL-100(Cr)	MIL-100(Cr)/S@155-50%C	C/10	820/1100	600	50
ZIF-8	S@ZIF-8	C/10	1140/1160	510	100
DJT-23	Ni ₆ (BTB) ₄ (BP) ₃ /S@155	C/10	820/689	611	200
ZIF-8	Zn ₂ SnO ₄ /ZIF-8 (10 min)	500	369.2/1125.7	349	20
ZIF-8	Zn ₂ SnO ₄ /ZIF-8 (20 min)	500	342.3/1023.3	265.7	20
ZIF-8	Zn ₂ SnO ₄ /ZIF-8 (30 min)	500	279.5/1027.6	177.8	20
Precursors for LIBs					
MOG	MOX-C/S	400	1570/1508	623	20
MOG	MOA-C/S	400	1430/1700	830	20
Co ₂ (NDC) ₃	Co ₂ O ₄	50	838.5/1118	965	50
MIL-88(Fe)	α-Fe ₂ O ₃	500	940/1372	911	50
PB	Fe ₂ O ₃ @550	200	930/1290	871	30
Fe ₄ [Fe(CN) ₆]	Multiple-shelled Fe ₂ O ₃	200	917/1473	650	30
Fe ₄ [Fe(CN) ₆]	Fe ₂ O ₃ /SnO ₂	200	904/1751	500	100
MIL-53-(Fe)	α-Fe ₂ O ₃	100	1024/1487	1024	40
HKUST-1	CuO	100	486/1208	470	100
HKUST-1	CuO/Cu ₂ O	100	513/727	740	250
MOF-199	CuO	100	538/1208	538	40
IRMOF-1	ZnO	75	1590/2300	1150	50
ZnMn ₂ -ptcda	ZnMn ₂ O ₄	60	730/1277	502	30

CC: Charge capacity, DC: discharge capacity, RC: reversible capacity, MOPOF: metal organic-phosphate open frameworks.

- Objectifs de l'étude

Dans ce chapitre, nous avons choisi de tester trois différents modèles de MOFs en associant différents métaux de transition avec des ligands electro-actifs ou non (Figure 2-8). Le choix des métaux a été fait avec une vision du recyclage des batteries Li-ion actuelles et de leur disponibilité dans la « mine urbaine ». En effet, dans le chapitre 1, il a été vu que les deux types de batteries les plus produites durant ces dernières années sont les NMC et les LFP. Les métaux potentiellement disponibles lors du recyclage de ces batteries Li-ion seront donc le nickel, le manganèse, le cobalt et le fer.

Au vu de la littérature des MOFs pour matériaux de cathode, le premier modèle synthétisé sera à base de fer. Le ligand utilisé sera l'acide 1,3,5-benzène triphosphonique (BTP) où les liaisons phospho du ligand forment avec le métal un MOF plus stable qu'avec des ligands de type carboxylate. Ce matériau est inspiré des batteries Li-ion de type LFP.

Pour le deuxième modèle synthétisé, une combinaison de deux ligands (l'acide 1,4-benzène disulfonique (BDS) et la 4-4'-bipyridine (Bpy)) va être associée aux métaux de transition traditionnels des batteries NMC (nickel ou manganèse ou cobalt). Les MOFs formés auront ainsi plusieurs centres potentiellement électro-actifs : les centres métalliques mais aussi les ligands bipyridine.

Le dernier modèle développé sera inspiré des cathodes NMC, avec coordination des trois métaux (nickel, manganèse et cobalt), dans des proportions 1:1:1, par le ligand BTC. Dans ce cas-ci, le composé synthétisé sera également converti pour tester ces équivalents inorganiques (oxyde et réduit).

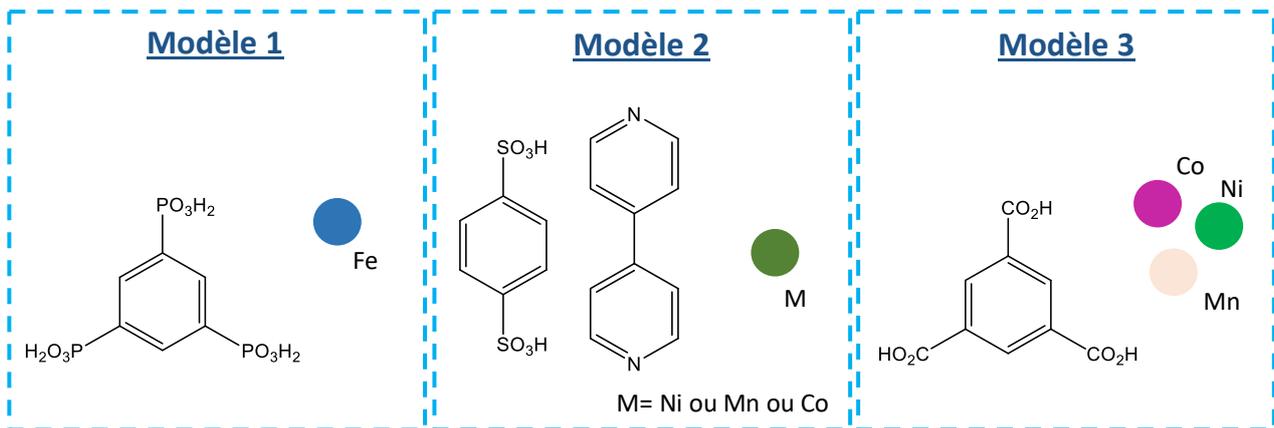


Figure 2-8 : Schéma des différents modèles de MOFs synthétisés dans le chapitre 2

1. Modèle Fer-Phosphonate

Le premier matériau que nous avons choisi de développer est un matériau de type organo-phosphate de fer. Il est souvent plus difficile de cristalliser des matériaux comportant des groupements phosphonates car contrairement aux ligands de type carboxylate, la coordination du métal peut se faire sur trois positions différentes. Cela ajoute un degré de liberté supplémentaire lors de la mise en forme et donc une plus grande difficulté pour obtenir un matériau organisé et cristallin.

Par contre, l'avantage principal de ces ligands est de former des liaisons de coordination plus fortes que dans le cas de l'utilisation de ligands carboxylates ; les matériaux formés sont généralement plus stables chimiquement et thermiquement. Nous avons choisi d'utiliser le ligand BTP pour former un matériau avec du fer. Une précédente étude avec ce ligand pour la précipitation sélective en milieu aqueux de métaux issus du recyclage²¹, a révélé la possibilité de former des matériaux stables avec ce ligand et des métaux de transition. L'association de ce ligand avec le fer en fait un matériau hybride imitant un composé inorganique répandu pour les systèmes Li-ion : les LFP. Comme pour son homologue inorganique, ce matériau permet d'éviter l'utilisation de métaux toxiques et plus coûteux comme le cobalt et le nickel. De plus, les MOFs fer sont largement étudiés pour leur application potentielle en tant que cathode de batterie Li-ion. L'association avec un ligand phosphonate pourrait permettre d'apporter une plus grande stabilité pendant le cyclage.

1.1 Synthèse et caractérisation

Le matériau a été synthétisé avec un équivalent de ligand BTP (ligand synthétisé selon un protocole publié²¹) et un équivalent de FeCl_2 dans du DMF. Cette étape se déroule en boîte à gants sous atmosphère contrôlée pour éviter l'hydrolyse du fer. La synthèse s'effectue dans une bombe Parr à 150°C pendant 72h (Protocole détaillé en annexe S2). Le matériau obtenu se présente sous la forme d'une poudre verte. Cette dernière est ensuite lavée avec du DMF (3 fois) puis de l'éthanol (3 fois) avant d'être séchée dans une étuve à 40 °C. D'autres conditions de synthèse ont été testées pour essayer de cristalliser le matériau, notamment à plus basse température ou avec l'ajout de modulateurs acides (comme l'acide acétique ou l'acide trifluoroacétique) pour réduire la vitesse de formation du matériau, mais sans résultats satisfaisants.

Le composé synthétisé a été caractérisé par différentes techniques comme l'analyse thermogravimétrique (ATG), la diffraction des rayons X sur poudre (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et l'adsorption d'azote (méthode BET) pour connaître respectivement la pureté, la cristallinité, la morphologie et la surface spécifique du matériau obtenu (Appareils utilisés en annexe S1).

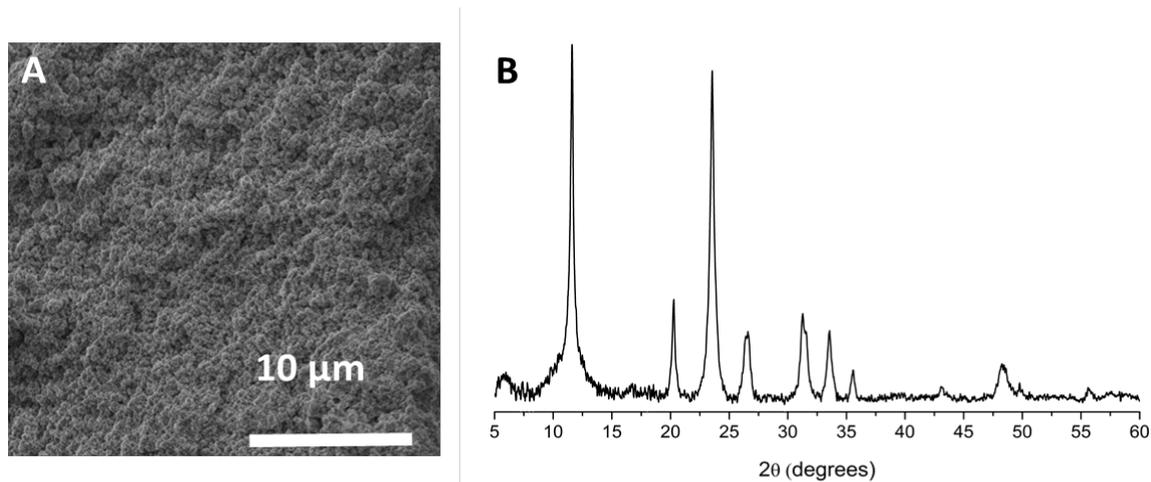


Figure 2-9 : (A) Cliché au microscope électronique à balayage et (B) diffractogramme RX du matériau Fe

Le matériau obtenu semble être sous la forme de petites particules agrégées (Figure 2-9A), ceci a été observé pour toutes les conditions de synthèse testées. Pour observer la morphologie de ce composé il faudrait effectuer une analyse TEM. Le diffractogramme RX sur poudre (Figure 2-9B) du composé synthétisé est cristallin mais présente potentiellement plusieurs phases. En effet, malgré des pics intenses, ces derniers sont plutôt larges et parfois dédoublés (comme à 32 °) indiquant la présence plusieurs phases cristallines.

Très peu de structures MOFs basées sur l'utilisation d'un ligand tri-phosphonate ont été publiées. Les matériaux sont composés généralement de Zinc²² ou de Zirconium. Ce dernier, obtenu avec le ligand BTP, possède un diffractogramme proche de celui de notre matériau avec comme dans notre cas une cristallinité moyenne et une structure non résolue²³.

L'analyse thermogravimétrique (Figure 2-10A) montre une grande stabilité thermique du matériau au-delà de 400 °C démontrant la forte liaison entre le centre métallique et les fonctions phosphonates. On observe une perte de masse totale de 26 %, ce qui est plus faible que la moyenne pour un MOF formé à partir de ligand à fonction carboxylique. En effet, dans notre cas on forme lors de la calcination un dérivé phosphate au lieu d'un dérivé de type oxyde. Le poids du composé final sera donc plus important et la perte de masse relativement plus faible. La perte de masse observée avant 430 °C à hauteur de 8 % est associée aux différents solvants, molécules d'eau liée et/ou molécules de DMF. La partie organique se dégrade à partir de 430 °C et représente une perte de masse d'environ 18 %. Une analyse DRX a été effectuée sur les résidus en fin d'ATG. Une reconnaissance de phase, avec un logiciel de base de données, permet de déterminer que le composé final est Fe(PO₃). Le matériau de départ serait donc de formule Fe₃(BTP).3H₂O, et les pertes de masses observées seraient bien en accord avec les calculs théoriques, indiquant la grande pureté du matériau formé.

Si on considère cette formule pour le composé, le fer se trouve à l'état d'oxydation (II).

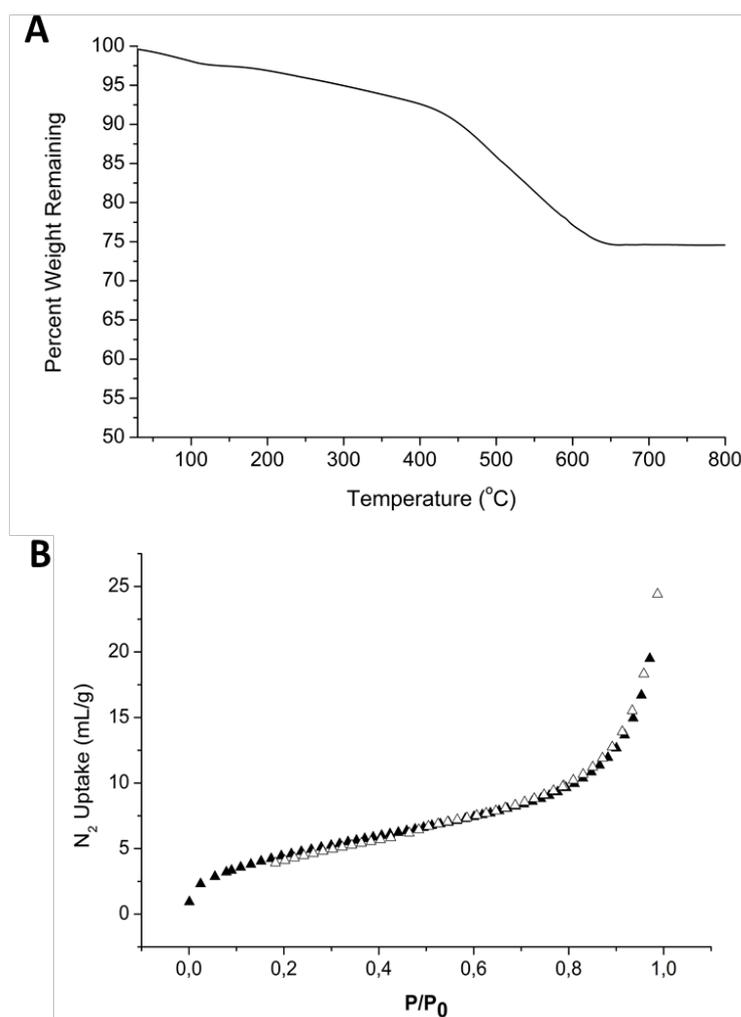


Figure 2-10 : (A) Analyse thermogravimétrique et (B) mesure de la quantité d'azote adsorbée du MOF Fe

La surface spécifique du matériau obtenue par méthode BET est très faible environ $15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Figure 2-10B). Les isothermes de type II suggère que le matériau est principalement composé de macropores ou peu poreux. Ce résultat est en accord avec les difficultés de synthèses de matériaux à porosité organisée avec des ligands phosphonates. Au vu de cette surface spécifique faible et de la présence de plusieurs phases visibles en DRX, notre matériau ne peut donc pas être qualifié de MOF.

1.2 Caractérisations électrochimiques

En partenariat avec le LITEN du CEA Grenoble, le matériau a ensuite été testé pour déterminer ses propriétés électrochimiques sous la forme d'une pile bouton. Le système est monté en demi-pile avec une contre électrode de lithium métallique (Figure 2-11). Notre matériau n'étant pas pré-lithié, l'électrode de lithium métallique sert également d'apport de lithium ; notre composé fonctionne alors comme un matériau d'électrode négative. L'électrode de travail est composée du matériau actif, de carbone Super P (additif commercial) pour la conductivité du mélange et

d'un liant (PVdF) dans un ratio massique 40:40:20. Le mélange est ensuite enduit sur une feuille métallique adaptée au potentiel (aluminium ou cuivre). Pour éviter le contact entre les deux électrodes, on introduit des séparateurs imprégnés d'électrolyte contenant un sel de lithium (protocole détaillé annexe S3).

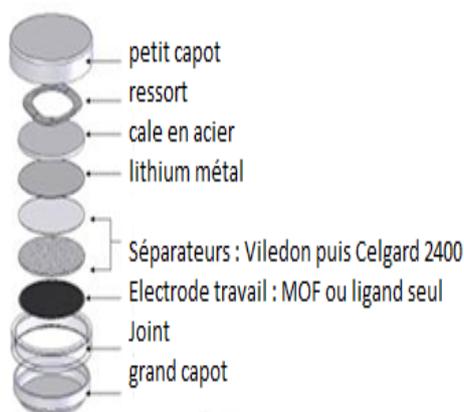


Figure 2-11 : Schéma d'une pile bouton

La demi-pile a été testée électrochimiquement à bas potentiel sur feuille de cuivre (0,1-3 V vs Li^+/Li) mais aussi à haut potentiel sur feuille d'aluminium (3-4,5 V vs Li^+/Li). Malheureusement, tous les tests à haut potentiel ont été infructueux et aucune réaction électrochimique n'a pu être observée à haut potentiel. Comme vu dans l'introduction de ce chapitre, le mécanisme mis en jeu pour ce composé n'est donc pas un mécanisme d'insertion, cela peut être expliqué par le fait que le fer se trouve à l'état d'oxydation II et non III. Seuls les tests à bas potentiel ont donné lieu à des résultats exploitables et on peut donc supposer que le mécanisme électrochimique de ce matériau sera un mécanisme de conversion. La courbe du potentiel en fonction du temps (Figure 2-12) montre une bonne stabilité de notre matériau au cours du temps et un cyclage régulier entre 0,1 et 3 V vs Li^+/Li sans présence de court-circuit.

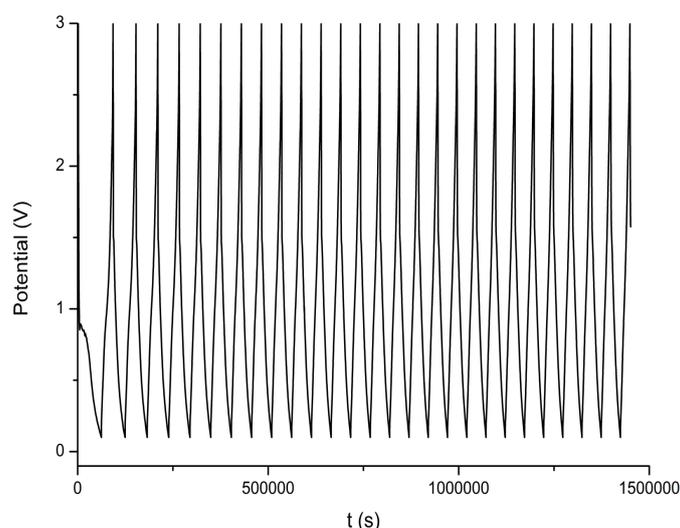


Figure 2-12 : Mesure du potentiel en fonction du temps

Les tests de cyclage galvanostatique du matériau Fe ont été réalisés à un courant de 80 mA.g^{-1} pour étudier la réversibilité et la stabilité des réactions électrochimiques au cours du cyclage. Dans notre système en demi-pile, la décharge est associée à l'insertion du lithium au sein de l'électrode de travail tandis que la charge représente la désinsertion du lithium.

Les trois premiers cycles de charge/décharge ont été tracés (Figure 2-13A). Le premier cycle montre un phénomène en grande partie irréversible de forte capacité (1350 mAh.g^{-1}) avec un plateau à $0,85 \text{ V}$ qui peut correspondre à la compilation de plusieurs phénomènes. Le premier pourrait être lié à l'insertion du lithium au sein de notre matériau. En effet, ce dernier n'étant pas pré-lithié, il y a une consommation excessive de la contre-électrode en lithium pour l'insertion de Li dans notre matériau. La seconde pourrait être la formation d'une couche de passivation durant le premier cycle à la surface de notre électrode (SEI pour Solid Electrolyte Interphase). Ce phénomène est largement rapporté dans la littérature et est même observé dans les batteries commerciales sur l'électrode de graphite²⁴. Il correspond à la réduction de l'électrolyte à la surface de l'électrode à bas potentiel de travail²⁵. Enfin, il pourrait aussi s'agir

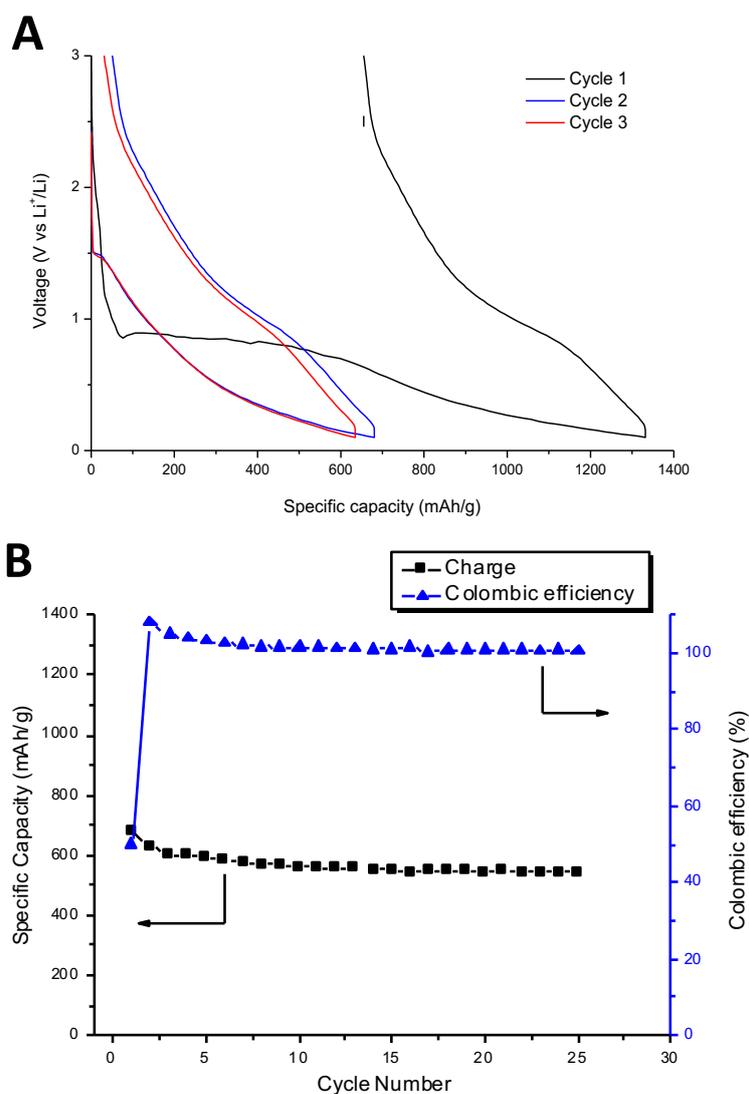


Figure 2-13 : (A) Trois premiers cycles de charge/décharge et (B) capacité spécifique et efficacité coulombique en fonction du nombre de cycles

d'un changement structural lié à la réduction de notre matériau et à la formation de particules de fer métallique, ou d'un changement induit par l'insertion des ions lithium. Au deuxième et troisième cycle, ce phénomène irréversible n'est plus observé et la totalité de la capacité spécifique du matériau est cette fois-ci réversible à chaque cycle de charge/décharge avec une capacité supérieure à 600 mAh.g^{-1} à bas voltage ($<1,5 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$).

Le matériau Fe a montré une capacité spécifique très stable au cours du processus de charge/décharge (Figure 2-13B) avec des valeurs de plus de 550 mAh.g^{-1} après 25 cycles. L'efficacité coulombique est d'environ 50 % au premier cycle, ce qui pourrait s'expliquer par la formation de la couche de passivation. Lors des 26 cycles suivants elle est proche de 100 % (Figure 2-13B).

La capacité du carbone Super P seul a été mesurée (Figure 2-14). En charge (c'est-à-dire en désinsertion du lithium de l'électrode de travail) on peut observer une capacité de 180 mAh.g^{-1} stable jusqu'au sixième cycle. Ensuite la capacité du carbone Super P décroît rapidement avec le nombre de cycles. On peut estimer que sa contribution à la capacité totale du matériau sera comprise entre 100 et 120 mAh.g^{-1} (Figure 2-14) au 15^{ème} cycle. La capacité spécifique réelle du matériau Fe synthétisé serait d'environ 450 mAh.g^{-1} en retirant la capacité du carbone Super P. En comparaison, la capacité spécifique du graphite utilisé dans les batteries Li-ion commerciales qui actuellement est d'environ 350 mAh.g^{-1} .

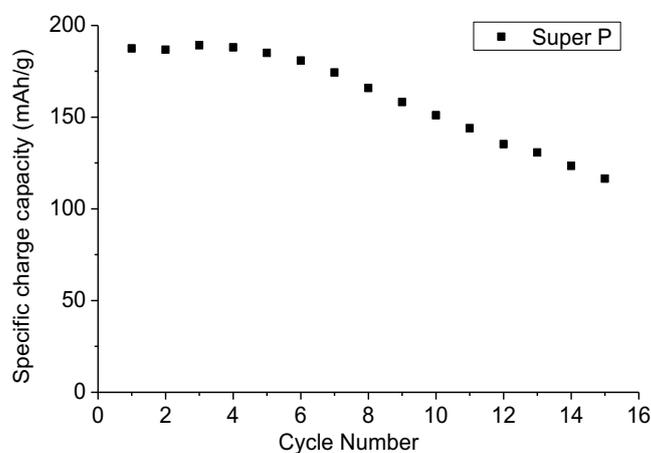


Figure 2-14 : Capacité spécifique du carbone Super P seul en fonction du nombre de cycles

L'utilisation d'un ligand aux fonctions phosphonates avec du fer a permis l'obtention d'un matériau très stable thermiquement grâce à la force des interactions phosphonate-fer. Ce matériau, s'est révélé un bon matériau d'anode. En effet, bien que la capacité spécifique soit de plus de 450 mAh.g^{-1} (550 mAh.g^{-1} avec le carbone Super P) et stable après plus de 25 cycles, le potentiel moyen de fonctionnement de notre matériau est trop bas pour une utilisation en tant que cathode. Ces performances doivent donc être comparées à celle du graphite dans les batteries Li-ion traditionnelles. De plus, la forte capacité irréversible observée au premier cycle,

associée à la formation d'une couche de passivation et/ou la destruction de notre matériau Fe, est un phénomène qu'il faut minimiser le plus possible et essayer de comprendre. Dans ce modèle, on suppose que seuls les centres métalliques redox contribuent aux performances électrochimiques car le ligand ne possède pas de propriétés électrochimiques spécifiques. Ces travaux sur ce composé ont donné lieu à une publication dans le *Journal of the Electrochemical Society* (Annexe S16)²⁶. Une autre possibilité serait de développer un modèle de MOF plus organisé et cristallin où le ligand et le centre métallique participent aux performances électrochimiques du matériau.

2. Modèle Sulfonates

Le deuxième modèle élaboré est l'association d'un ligand encore une fois moins usuel (il présente des fonctions sulfonates) avec des métaux de transition traditionnels des batteries NMC (le nickel, le manganèse ou le cobalt). Ces ligands sont utilisés car ils sont connus pour former des matériaux cristallins avec des métaux de transition. Dans un second temps, un second ligand structurant potentiellement électro-actif a été introduit afin d'essayer d'augmenter les capacités électrochimiques des MOFs formés.

2.1 Synthèses et caractérisations

Dans un premier temps, trois matériaux ont été synthétisés à partir d'un équivalent de ligand BDS (protocole du ligand publié²⁷) et d'un équivalent de métal (Co ou Ni ou Mn) à 120 °C pendant 48 h. Ils ont été lavés au DMF puis séchés à l'éthanol et mis dans une étuve à 40 °C (Protocole détaillé en annexe S4). Comme dans le cas de l'utilisation de ligands phosphonates, on a une augmentation du degré de liberté de la coordination du ligand au métal lors de la formation des MOFs comparé aux ligands carboxylates.

Après différents essais de modes opératoires, la cristallisation d'un des matériaux à base de manganèse a été possible dans des conditions fortement diluées et à basse température de chauffage. Des monocristaux nommés Mn(BDS) de couleur beige ont été obtenus, et leur analyse en DRX sur monocristaux a permis leur résolution structurale.

La structure du MOF Mn(BDS) (Figure 2-15) peut se décrire dans un système triclinique avec un groupe d'espace P1. La formule du MOF obtenue par l'affinement des paramètres est Mn(BDS)(DMF)₂. Les paramètres d'affinement de la structure sont disponibles en annexe S5.

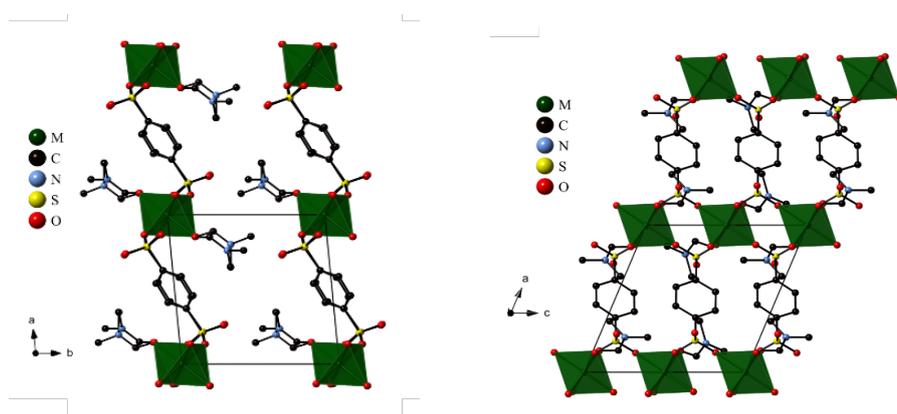


Figure 2-15 : Vues de la structure cristallographique du MOF Mn(BDS)(DMF)₂

Dans cette structure, il y a deux types d'atomes de Mn. Ces deux atomes sont au centre d'un octaèdre composé d'atomes d'oxygène. Quatre de ces atomes appartiennent aux fonctions sulfonates du BDS et les deux autres proviennent du DMF (solvant de la synthèse). La

différence entre les deux types de manganèse réside dans l'orientation des molécules de DMF positionnées en configuration *trans* suivant l'axe b.

La structure complète du matériau est donc composée d'octaèdres de MnO₆ liés par le ligand BDS sur l'axe a et par un pont d'un groupement sulfonate suivant l'axe c. Le MOF Mn(BDS)(DMF)₂ cristallise donc sous forme de feuillets dans le plan ac, s'empilant le long de l'axe b, et seulement séparés par les interactions faibles des molécules de DMF.

Tableau 2-2 : Distances interatomiques dans le composé Mn(BDS)(DMF)₂

Mn1 - O	Distances (Å)	Mn2-O	Distances (Å)
Mn1 – O7 (x 2)	2,1467(11)	Mn2 – O2 (x 2)	2,1831(10)
Mn1 – O6 (x 2)	2,1623(11)	Mn2 – O8 (x 2)	2,1704(11)
Mn1 – O2 (x 2)	2,1831(10)	Mn2 – O4 (x 2)	2,1868(11)

Les longueurs de liaisons sont présentées dans le Tableau 2-2. Une structure similaire du Mn(BDS)(DMF)₂ a déjà été publiée²⁸. Dans notre cas, nous avons choisi de doubler le volume de maille à cause des configurations des molécules de DMF et de nos affinements.

La structure obtenue révèle que le DMF sert d'espaceur entre deux feuillets. Nous avons choisi, au cours de la synthèse, d'ajouter un autre ligand potentiellement électro-actif en plus du BDS afin de prendre la place des molécules de DMF pour augmenter l'espace entre les feuillets et participer aux réactions électrochimiques des matériaux. Les synthèses ont donc été réalisées avec 1 équivalent de BDS, 1 équivalent de 4-4'bipyridine et 1 équivalent de métal dans le DMF à 120 °C pendant 48 h (Protocole détaillé en annexe S4). La bipyridine est un composé utilisé pour les tests de batterie Li-ion de type polymère. La cristallisation de tous les MOFs à cette fois-ci été possible dans des conditions plus diluées et à plus basse température que les synthèses de poudres. Des cristaux rose foncé (Co), verts (Ni) et blanc-rosé (Mn) ont été obtenus et la résolution structurale sur monocristaux des trois matériaux avec la bipyridine (Bpy) a été faite.

Les trois composés sont isostructuraux et sont de formule M(BDS)(Bpy)(DMF)₂ avec M représentant le Co, Ni ou le Mn (Figure 2-16). Les MOFs cristallisent dans un système orthorhombique de groupe d'espace Pbc_a. Les paramètres d'affinement de la structure ainsi que les données cristallographiques complètes se trouvent en annexe S6.

Comme dans le cas précédent, le métal M se trouve au centre d'un octaèdre. Mais contrairement au MOF sans bipyridine, la sphère de coordination du métal est formée par quatre oxygènes et deux azotes. Deux oxygènes appartiennent à des molécules de DMF et les deux autres sont fournis par les fonctions sulfonates du BDS. Les deux atomes d'azotes sont quant à eux apportés par des molécules de bipyridine.

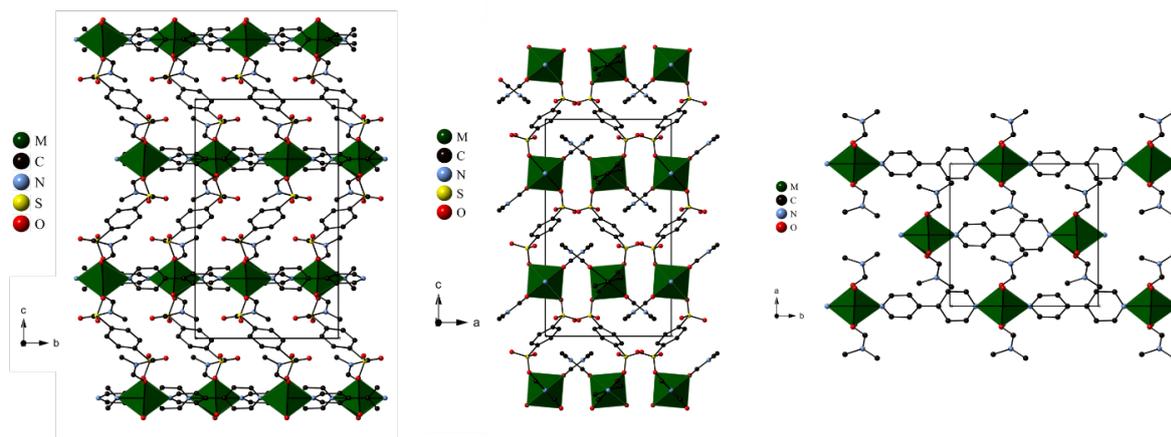


Figure 2-16 : Vues de la structure cristallographique des MOFs $M(\text{BDS})(\text{Bpy})(\text{DMF})_2$

La structure de ce MOF consiste donc en des octaèdres MO_4N_2 connectés par les molécules de bipyridine selon l'axe b pour former des chaînes. Les octaèdres sont aussi connectés par des molécules de BDS selon l'axe c . Enfin, les molécules de DMF sont orientées selon l'axe a et permettent d'espacer les chaînes MO_4N_2 -Bipyridine. On peut observer que la présence de la bipyridine ne permet plus à un seul groupement sulfonate de ponter plusieurs M comme dans le cas précédent. Cela est sûrement dû à l'éloignement des octaèdres induit par la bipyridine, mais aussi au fait que les molécules de DMF participent encore à la sphère de coordination du métal malgré la présence de la bipyridine.

Les longueurs de liaisons $M\text{-O}$ et $M\text{-N}$ avec $M=\text{Co}$, Ni ou Mn sont présentées dans le Tableau 2-3.

Tableau 2-3 : Distances interatomiques dans les composés $M(\text{BDS})(\text{Bpy})(\text{DMF})_2$

	Mn	Co	Ni
M - O3 (x 2)	2,180(3)	2,1017(12)	2,0739(11)
M - O2 (x 2)	2,206(3)	2,1381(11)	2,1063(11)
M - N2	2,236(5)	2,116(2)	2,0646(19)
M - N3	2,282(5)	2,169(2)	2,1158(19)

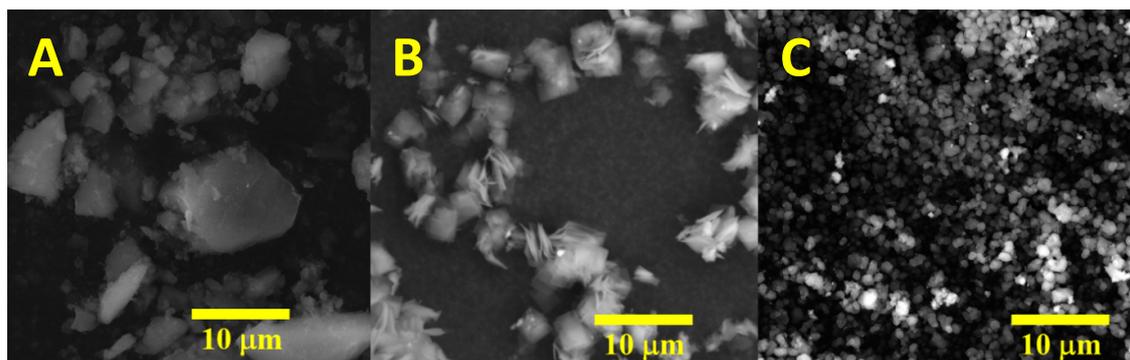


Figure 2-17 : MEB des MOFs M(BDS)(Bpy)(DMF)₂ avec M=Co (A), Ni (B) et Mn (C)

Les images MEB réalisées sur les MOFs M(BDS)(Bpy) révèlent une morphologie de type feuillets pour le MOF Ni (Figure 2-17B). Dans les cas des matériaux Co et Mn, il semblerait que les composés soient sous la forme de particules agglomérées (Figure 2-17A et 2-17C). Les agrégats formés par le MOF Co sont plus grands (entre 5 et 10 µm) que ceux du MOF Mn (environ 1 µm). Pour déterminer la morphologie exacte des différents matériaux, il faudrait réaliser des analyses complémentaires et notamment du TEM.

2.2 Caractérisations électrochimiques

Les matériaux M(BDS)(Bpy)(DMF)₂ avec M = Co^{II}, Ni^{II} ou Mn^{II} ont été testés électrochimiquement comme précédemment. Comme dans le cas précédent, les cyclages à haut potentiel (3 - 4,5 V vs Li⁺/Li) n'ont pas donné de résultats concluants et seuls ceux effectués à plus bas potentiel (0,1 - 3 V vs Li⁺/Li) sont présentés. Les trois MOFs seront donc aussi qualifiés comme des matériaux d'électrode négative et leurs mécanismes électrochimiques sont des mécanismes de type « conversion ».

Les trois premiers cycles de charge/décharge ont été tracés pour nos différents MOFs (Figure 2-18A). Le premier cycle de chaque matériau présente une fois encore de très fortes capacités en réduction : 1200 mAh.g⁻¹ pour le MOF Ni, 1050 mAh.g⁻¹ pour le MOF Co et plus de 950 mAh.g⁻¹ pour le MOF Mn. On observe que ces capacités sont à plus de la moitié irréversibles et ne se retrouvent pas lors des deuxièmes et troisièmes cycles avec des capacités de 380 mAh.g⁻¹ pour le MOF Ni, 500 mAh.g⁻¹ pour celui au Co et 360 mAh.g⁻¹ pour celui au Mn à bas voltage (<1,5 V vs Li⁺/Li) lors du deuxième cycle. On suppose que les mêmes phénomènes se produisent et notamment la formation d'une couche de passivation à la surface des électrodes de travail (SEI) ainsi que la réduction de nos matériaux sous forme de particules métalliques, comme observé lors des tests du FeBTP.

Dans le cas présent, on observe que les capacités de nos matériaux décroissent plus rapidement et se stabilisent à plus basse capacité que pour le MOF Fe, 350 mAh.g⁻¹ pour le MOF Co et environ 250 mAh.g⁻¹ pour les MOFs Ni et Mn après 50 cycles de charge/décharge (Figure 2-18B). Le carbone Super P est de nouveau responsable d'une partie des capacités observées pour

nos MOFs. Il est donc difficile d'attribuer des capacités spécifiques significatives aux MOFs Ni et Mn. Le MOF Co possède quant à lui une capacité spécifique réelle mais plutôt faible.

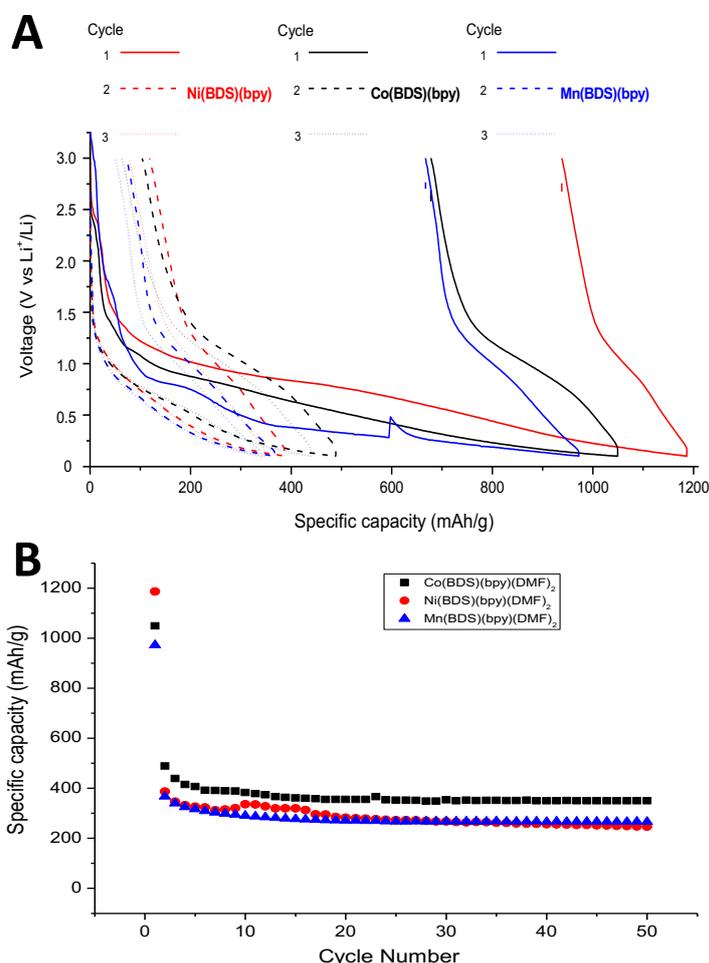


Figure 2-18 : Trois premiers cycles de charge/décharge (A) et capacité spécifique en fonction du nombre de cycles (B) des trois MOFs M-BDS-Bpy

Le comportement électrochimique de la bipyridine n'est pas retrouvé dans cet exemple, on peut donc penser que les fonctions sont bloquées par les coordinations avec les métaux des MOFs et que peu de flexibilité existe au sein de ces matériaux. La destruction des structures pourrait également expliquer les faibles capacités observées si une partie des centres métalliques se retrouvent inaccessibles. De plus, en combinant plusieurs ligands, les masses molaires des composés formés ont augmenté, sans pour autant apporter plus de capacité (plus de matière « morte »). Les valeurs de capacité spécifiques sont donc plus faibles car elles dépendent de la quantité de matériau utilisée pour former l'électrode.

Un matériau similaire de type [Ni(4,4'-bpyridine)(tfbdc)(H₂O)₂] précédemment publié a montré des capacités similaires à celle de nos MOFs avec des capacités de 406 mAh.g⁻¹ après 50 cycles de charge/décharge à bas voltage²⁹.

Dans cette partie, des MOFs composés d'un ligand, présentant des fonctions sulfonates, associé aux métaux de transitions traditionnels des batteries NMC (nickel, manganèse ou cobalt) ainsi

que la bipyridine pour une stratégie d'empilement de feuillets, ont été cristallisés. Ce modèle M-bipyridine-sulfonate est organisé et cristallin, mais son comportement électrochimique est inférieur au modèle précédent fer-phosphonate en terme de capacité.

Bien que comparable à la littérature, les performances électrochimiques de ce modèle se sont révélées faibles. En effet, les MOFs Mn et Ni n'ont pas montré de capacités significatives tandis que pour le MOF Co, une capacité de 350 mAh.g^{-1} (dont 2/5 de contribution due au carbone Super P) a été observée après 50 cycles de charge/décharge à bas potentiel.

Il semblerait que seuls les centres métalliques participent aux performances électrochimiques globales. La formation de la couche de passivation est toujours observée au premier cycle.

Entre les deux modèles étudiés, la stabilité du matériau semble donc être plus importante pour le cyclage que son organisation cristalline. Ces travaux sur les matériaux de type sulfonates ont donné lieu à une publication dans *Materials Letters* (Annexe S17)³⁰.

Le but pour le prochain modèle est d'utiliser des ligands plus traditionnels et commerciaux de type carboxylate. Il pourrait être intéressant de convertir les MOF afin de limiter la « matière morte » (du point de vue électrochimique) au sein de notre matériau et d'essayer de cycliser à plus haut potentiel.

3. Modèle mixte NMC et ses dérivés

Des travaux ont récemment été menés au sein du laboratoire sur le recyclage des batteries Li-ion de type NMC dans des conditions simulantes de solution de déchets (solution contenant du Ni, du Mn et du Co en proportion 1:1:1). Le but était de pouvoir précipiter sélectivement, ou ensemble sous forme de MOFs, les principaux métaux présents dans les déchets de cathode de batteries NMC afin de former dans cette solution des matériaux potentiellement à forte valeur ajoutée. Cette étude s'est intéressée à la formation de matériaux dans des conditions solvothermales³¹ avec des ligands usuels et commerciaux tels que le BDC et le BTC. Un résultat marquant, obtenu avec le BTC, a permis d'obtenir un matériau capable de stabiliser l'intégralité des métaux présents en solution pour former un composé multi-métallique pouvant avoir un intérêt pour des applications électrochimiques. Nous nous sommes intéressés à déterminer les capacités électrochimiques de ce matériau ainsi que les dérivés oxyde et du matériau réduit obtenus après conversion thermique sous air ou atmosphère inerte.

3.1 Synthèses et caractérisations

Le matériau NiMnCo(BTC) ou matériau mixte a donc été synthétisé avec trois équivalents de ligand et un équivalent de chaque sel de métal. La synthèse se fait dans le DMF à 120 °C pendant 48 h selon les conditions optimisées précédemment déterminées.³¹ Le matériau obtenu se présente sous la forme d'une poudre rose homogène qui est lavée au DMF puis à l'éthanol et enfin séchée dans une étuve à 40 °C. Ce matériau a également été converti à 1000 °C sous air et sous atmosphère inerte pour obtenir les équivalents oxyde et réduit. La montée en température s'effectue en 10h et la température cible est maintenue pendant 2h (protocoles détaillés en annexe S7).

Les MOFs peuvent en effet être utilisés en tant que précurseurs pour obtenir des espèces inorganiques. L'avantage de passer par l'étape du MOF est d'obtenir un matériau organisé et poreux, car souvent les caractéristiques du MOF sont partiellement conservées une fois converti en oxyde ou carbure^{32,33}. Cette pré-organisation du MOF pourrait permettre une application en tant qu'électrodes, voire d'augmenter la capacité spécifique par rapport à l'oxyde mixte obtenu par voie classique. Le matériau réduit sert quant à lui de référence. Jusqu'ici, il a été observé, dans nos différents tests, un possible effondrement de la structure de nos matériaux au cours du cyclage via des mécanismes de conversion, on peut donc se poser la question de la pertinence d'utiliser des matériaux hybrides en tant que matériaux d'électrodes. Les deux équivalents inorganiques permettront donc de savoir si vraiment seuls les métaux présents participent à la capacité spécifique du matériau testé ou si un matériau de type MOF présente un avantage pour les capacités ou la stabilité au cours du cyclage.

Les matériaux ont été caractérisés par différentes techniques comme ATG, DRX et MEB. Malheureusement, les résultats des analyses BET ne sont pas concluants pour le matériau hybride mixte et ne montrent pas de surface spécifique significative. Ceci est probablement dû

à un effondrement de la structure du matériau lors de la préparation de l'échantillon pour analyse (vide poussé et haute température pour un dégazage préalable du composé). Le matériau NiMnCoBTC ne peut donc pas être qualifié de MOF.

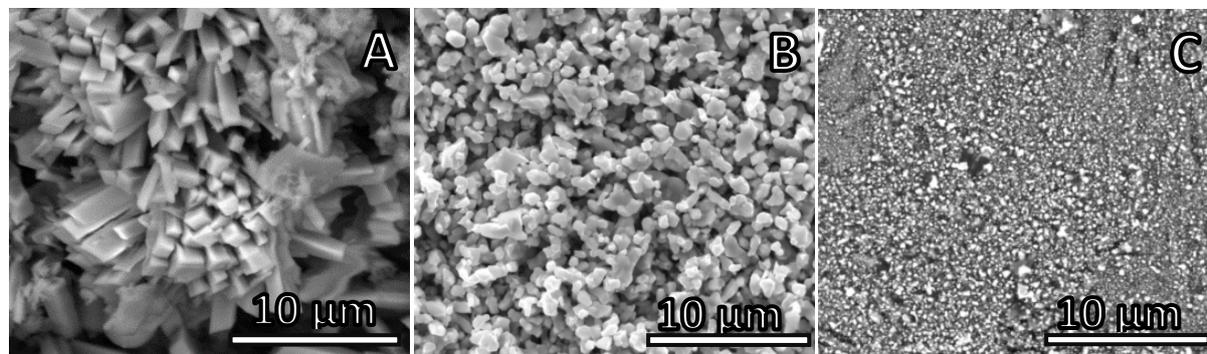


Figure 2-19 : Images MEB du composé NiMnCo (A), de l'oxyde NiMnCo (B) et du matériau réduit NiMnCo (C)

Le matériau mixte se présente majoritairement sous la forme de bâtonnets d'environ 10 µm de long (Figure 2-19A). Ce type de morphologie est homogène au sein de l'échantillon et est en accord avec les précédentes recherches³¹. Le cliché MEB de l'oxyde (Figure 2-19B) montre des particules régulières d'environ 1 µm en conservant une certaine organisation contrairement au matériau réduit (Figure 2-19C). En effet, ce dernier est uniquement composé de très petites particules peu régulières et non homogènes. Il faudrait effectuer une analyse TEM sur l'échantillon réduit pour connaître sa morphologie précise.

Le diffractogramme du composé NiMnCo (Figure 2-20A) montre une bonne cristallinité du matériau synthétisé. De plus, le diffractogramme correspond bien à celui obtenu auparavant par notre équipe, l'étude précédente n'avait cependant pas déterminée la structure du composé ou indexé les pics³¹. Le diffractogramme de l'oxyde correspond lui à un oxyde mixte de formule CoNiMnO_4 dont la structure est de type cubique avec un groupe d'espace $\text{Fd-}3\text{m}$ d'après les auteurs³⁴. Le dédoublement de certains pics pourrait être expliqué par la présence d'une autre phase cristalline et notamment la phase NiO présente à 37 ° et 43 ° (ICDD : 01-089-7390). En ce qui concerne le matériau converti sous atmosphère inerte, aucune structure existante ne peut lui être comparée et on ne peut que supposer que nous avons bien formé un matériau réduit mixte. Aucun pic d'oxyde ne peut être observé sur le diffractogramme, ce qui suggère qu'il n'y a pas eu de pollution d'air lors de la conversion.

Les analyses ATG ont été réalisées sous air et sous atmosphère inerte (Figure 2-20B). Le profil ATG de la décomposition du composé en oxyde montre une bonne stabilité du matériau. Aucune perte de masse n'est observée avant 160 °C. Entre 160 °C et 285 °C, on observe deux pertes de masse de 20 % au total attribuées à la présence de solvant (eau liée et/ou molécules de DMF). La destruction de la partie organique du matériau représente 45 % de perte de masse et s'effectue en deux étapes entre 285 °C et 450 °C. Les résidus inorganiques représentent 35 % de la masse initiale de composé synthétisé. Les résultats obtenus sont donc en accord avec la

dégradation d'un matériau de formule $\text{NiMnCo}(\text{BTC})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (ou $\text{NiMnCo}(\text{BTC})_2 \cdot x\text{DMF} \cdot (7-4x)\text{H}_2\text{O}$ si présence de DMF) sous forme d'oxyde.

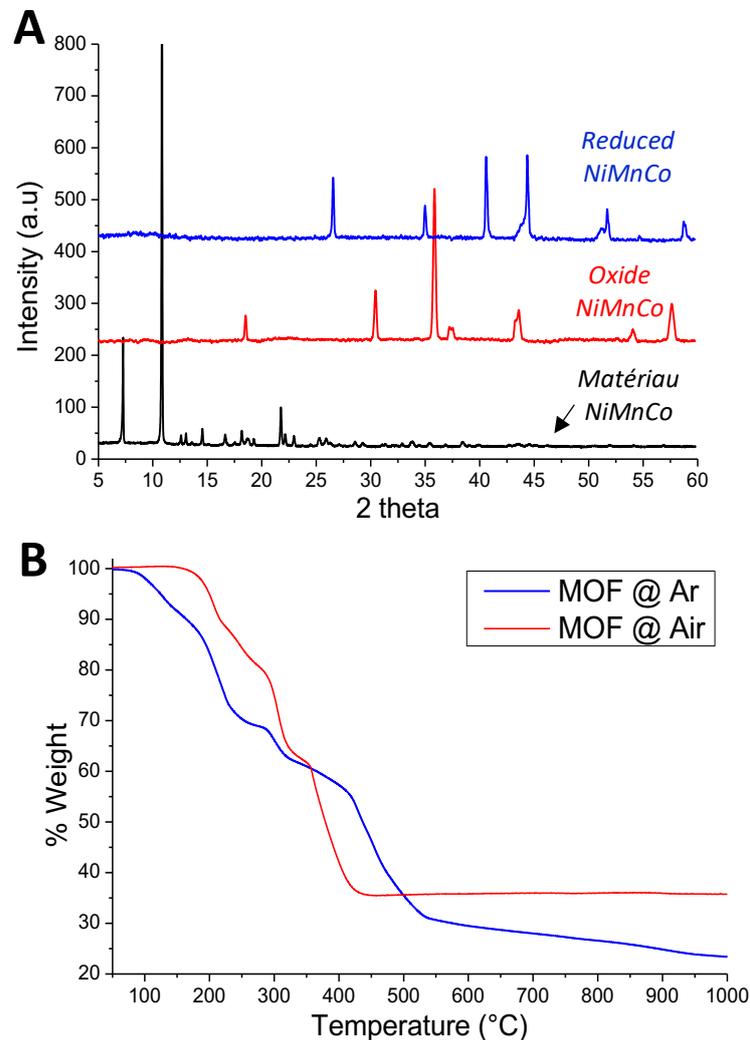


Figure 2-20 : Diffractogrammes des matériaux (A) et analyses thermogravimétriques (B)

Le profil de dégradation du composé sous atmosphère inerte est plutôt similaire au précédent. Mais cette fois-ci, les pertes de masse commencent à plus basse température (100 °C) peut-être dues à la présence de molécules d'eau en plus grande quantité et moins liées. Entre 100 °C et 285 °C, on observe donc 30 % de pertes de masse liées aux solvants (molécules d'eau et/ou molécules de DMF). Comme sous air, la dégradation de la partie organique commence à partir de 285 °C et se poursuit jusqu'à 550 °C. Elle se produit donc plus lentement et représente 40 % de perte de masse. Une différence de comportement se produit entre 550 °C et 1000 °C, où on peut observer une perte de masse lente de 7 %. Ceci pourrait s'expliquer par une diffusion de la chaleur différente sous atmosphère inerte ou par la perte progressive d'un excès de carbone pour former un composé NiMnCoC_x (avec x évoluant de 10 à 6 avec la température : carbonisation). Bien qu'il soit plus difficile de déterminer les formules brutes des composés,

les résultats observés sont en accord avec la dégradation d'un matériau de formule $\text{NiMnCo}(\text{BTC})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{NiMnCo}(\text{BTC})_2 \cdot x\text{DMF} \cdot (9-4x)\text{H}_2\text{O}$ sous forme d'un matériau réduit.

Comme évoquer précédemment, aucune analyses d'adsorption de gaz n'ont donné de valeurs significatives et plusieurs protocoles de dégazage des échantillons ont été testés mais aucun n'a permis de pouvoir obtenir une valeur de surface spécifique par la méthode BET. Il est possible que le matériau formé ne soit pas stable en l'absence de solvants. De nouvelles mesures d'adsorption après échange lent de solvant seront réalisées pour tenter d'obtenir les valeurs de surface spécifique de ce matériau NiMnCo.

Pour s'assurer de la formation d'un matériau, on a décidé de vérifier la coordination du ligand BTC par spectroscopie infrarouge (Figure 2-21). On observe ainsi la disparition des bandes caractéristiques du groupement carboxylique ($\nu_{\text{OH}}=3066 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_{\text{C=O}}=1690 \text{ cm}^{-1}$) présentes sur le spectre du BTC. De plus, sur le spectre du matériau synthétisé sont observées les vibrations caractéristiques de COO^- à 1608 cm^{-1} , 1432 cm^{-1} et 1369 cm^{-1} .

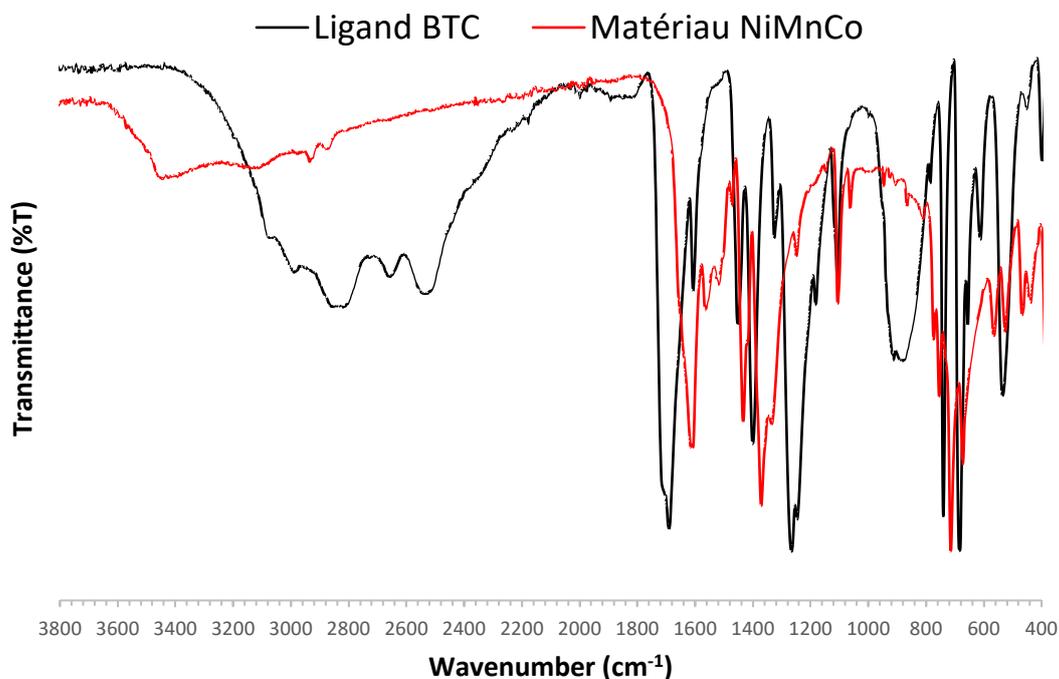


Figure 2-21 : Spectres IR du ligand et du matériau mixte

3.2 Résultats électrochimiques

Les tests électrochimiques des matériaux hybride, oxyde et réduit ont été effectués avec le même protocole de demi-pile bouton que pour les composés synthétisés précédents. Comme dans les cas précédents, les cyclages à haut potentiel (3 - 4,5 V vs Li^+/Li) n'ont pas donné de résultats concluants et seuls ceux effectués à plus bas potentiel (0,1 - 3 V vs Li^+/Li) sont présentés. Les mécanismes sont donc une nouvelle fois des mécanismes de conversion et non d'insertion. Le fait que l'oxyde mixte ne cycle pas à haut potentiel est un peu surprenant car la

stabilité de la partie organique du MOF était censée être le point limitant pour un fonctionnement à haut potentiel ainsi que l'état d'oxydation des métaux (II). On peut supposer que c'est la structure de l'oxyde synthétisé (cubique-spinelle et non lamellaire comme l'oxyde NMC commercial) qui ne serait pas stable et se dégraderait à haut potentiel. Les trois matériaux seront donc une fois encore assimilés à des matériaux d'électrode négative.

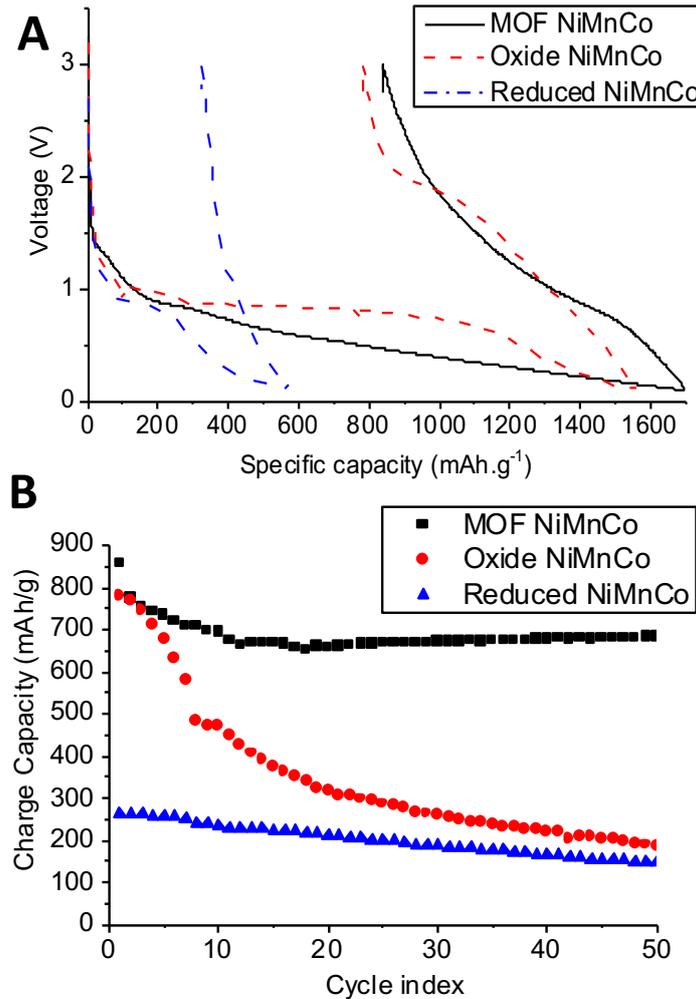


Figure 2-22 : Premiers cycles de charge/décharge (A) et capacité spécifique en fonction du nombre de cycles (B) des trois matériaux mixtes

Les tests de cyclage galvanostatique des trois matériaux ont été réalisés à une densité de courant de 15 mA.g⁻¹ pour étudier la réversibilité et la stabilité des réactions électrochimiques lors des cycles de charge/décharge.

Le premier cycle de charge/décharge a été tracé pour chacun de nos matériaux (Figure 2-22A). De fortes capacités spécifiques ont été mesurées pour le MOF (1700 mAh.g⁻¹ avec un potentiel moyen de 0,5 V) et pour l'oxyde (1550 mAh.g⁻¹ avec un important plateau à 1 V) lors de la première lithiation. Le matériau réduit possède quant à lui une capacité au premier cycle plus faible (600 mAh.g⁻¹). Dans les trois cas, la majorité de la capacité spécifique est observée pour des potentiels inférieurs à 1 V. Les capacités à la première désinsertion du lithium (ici capacité

en charge) sont comme dans les modèles précédents largement inférieures à celles de la lithiation : 860 mAh.g⁻¹ pour le MOF, 800 mAh.g⁻¹ pour l'oxyde et enfin 250 mAh.g⁻¹ pour le matériau réduit. Ce dernier n'a donc aucune capacité spécifique significative en comparaison de celle du carbone Super P (200 mAh.g⁻¹ à la première délithiation). La formation d'une couche de passivation avec la réduction de l'électrolyte à la surface de notre électrode serait donc une fois de plus présente.

La différence de comportement électrochimique entre le MOF et son oxyde correspondant s'accroît avec le nombre de cycles indiquant une différence entre ces deux matériaux (Figure 2-22B). Tandis que la capacité du matériau réduit, déjà faible, continue de diminuer avec le nombre de cycles (170 mAh.g⁻¹ après 50 cycles), indiquant que ce matériau ne présente aucune activité électrochimique. L'oxyde présente des capacités intéressantes jusqu'au troisième cycle, mais à partir de là on peut observer un effondrement de la capacité pour ce matériau au fur et à mesure des cycles pour atteindre une capacité de 190 mAh.g⁻¹ après 50 cycles assimilable à celle du carbone Super P. En ce qui concerne le matériau hybride, après avoir légèrement diminué, la capacité spécifique se stabilise au douzième cycle et est maintenue à une valeur de 690 mAh.g⁻¹ jusqu'à la fin du cyclage (50 cycles).

Ces résultats sont intéressants car les trois systèmes possèdent les mêmes métaux (Co, Ni et Mn). Jusqu'à maintenant, seuls les centres métalliques semblaient jouer un rôle dans les performances électrochimiques. On voit ici que l'environnement des centres métalliques est aussi important. Le système hybride présenterait donc des avantages qui permettraient une meilleure stabilité et donc le maintien de la capacité au cours des cycles de charge/décharge contrairement au comportement instable de l'oxyde correspondant.

Afin de comprendre les différences de comportement électrochimique de ces deux matériaux, des analyses de DRX ex-situ ont été réalisées sur des piles avant et après cyclage. Plusieurs piles ont été préparées : trois différentes pour le MOF et deux différentes pour l'oxyde. Pour le composé hybride, la première pile a été analysée après la lithiation, la deuxième après un cycle entier et la troisième après les 50 cycles (Figure 2-23A). Pour l'oxyde, la première pile a été analysée après un cycle entier et la deuxième après les 50 cycles (Figure 2-23B)

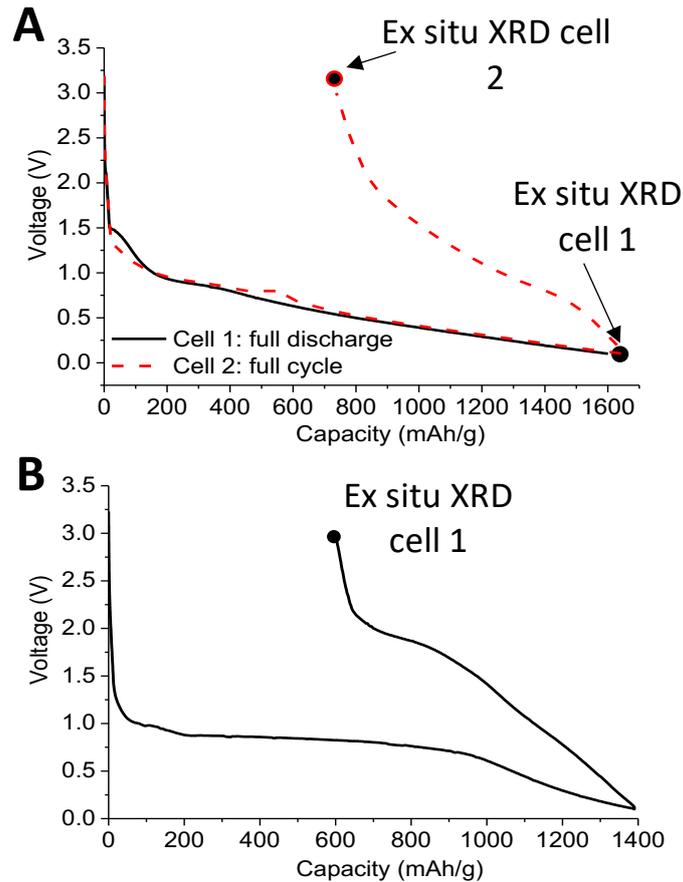


Figure 2-23 : Courbes galvanostatiques des piles utilisées pour les analyses ex situ du matériau NiMnCo (A) et de l'oxyde (B)

Pour faciliter la comparaison des résultats des diagrammes de DRX ex-situ et prendre en compte le signal du film de Kapton® (utilisé lors de la mesure pour éviter l'oxydation de la pile avec l'air), une électrode témoin pour chaque matériau a aussi été analysée. Sur l'électrode témoin, les astérisques permettent d'indexer les pics du matériau initial, le pic très intense à 43° est dû à la feuille de cuivre utilisée pour la fabrication de l'électrode (Figure 2-24A). On peut voir que les pics du composé NiMnCo sont visibles malgré le signal intense du film de Kapton® entre 12° et 25° , et malgré la faible quantité de matériaux actifs utilisés dans les piles. De plus, cela signifie également que la structure cristalline du matériau synthétisé a résisté à la préparation de l'électrode et notamment à l'étape de calandrage qui se déroule à une pression de 7 tonnes.cm^{-2} . Après le cyclage, les piles ont été démontées et l'électrode de travail a été récupérée pour être analysée.

Sur les trois analyses effectuées sur les électrodes du matériau hybride après le cyclage, plus aucun pic du matériau n'est visible et cela dès la première lithiation. On peut donc en déduire que la structure cristalline du composé n'est pas maintenue. Il se produit donc une amorphisation ou une destruction de notre matériau.

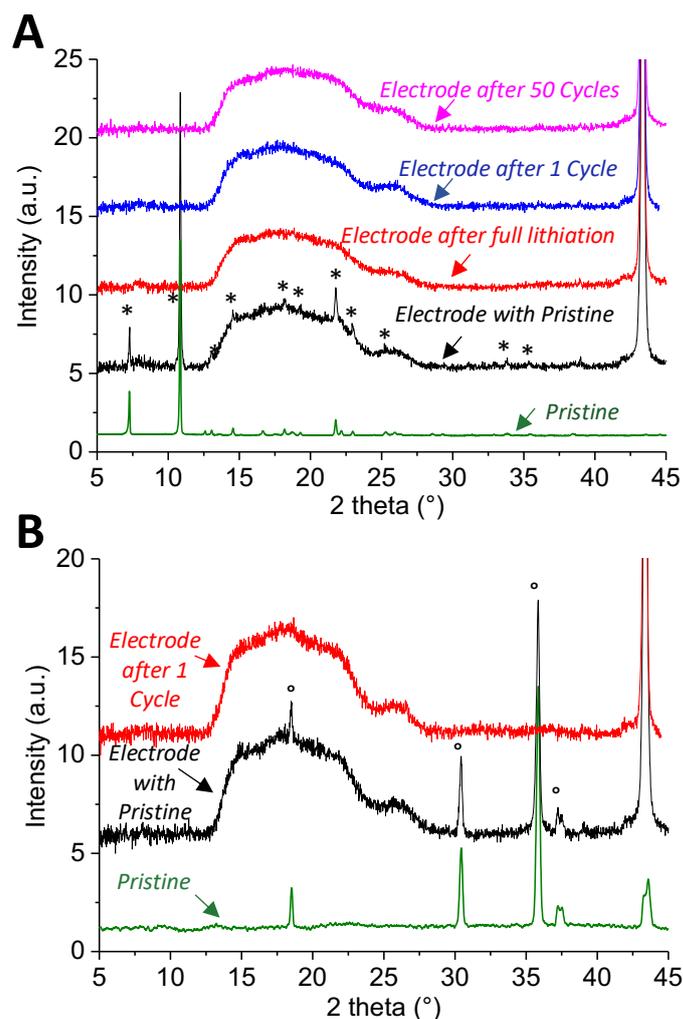


Figure 2-24 : Analyses DRX ex situ des piles du MOF NiMnCo (A) et de l'oxyde (B)

Une démarche similaire a été menée avec des électrodes de l'oxyde NiMnCo (Figure 2-24B). Ces électrodes présentent le même comportement que le matériau hybride. On retrouve bien la structure cristalline de l'oxyde après préparation de l'électrode témoin. Après le premier cycle, plus aucune cristallinité de l'électrode n'est observable. Comme dans le cas précédent, on peut supposer qu'une réaction de conversion a eu lieu (destruction de l'oxyde ou amorphisation) ou que la couche de passivation a induit une amorphisation.

Les équations électrochimiques du matériau hybride, après conversion au 1^{er} cycle, seraient donc potentiellement pour l'exemple du cobalt comme démontré précédemment³⁵ :

- (A l'électrode de travail) : $\text{CoO} + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{O} + \text{Co}$
- (A la contre électrode) : $2\text{Li} \rightleftharpoons 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^-$

Ces analyses ex-situ seraient donc en accord avec l'hypothèse de l'existence d'une réaction de conversion à la première lithiation pour les deux matériaux NiMnCo (composé hybride et oxyde correspondant). Pour ce type de mécanisme, la première lithiation entraîne certainement la

réduction du matériau actif sous la forme de nanoparticules métalliques, ici de cobalt, de nickel et/ou de manganèse. Or, si les deux matériaux sont censés subir la même réduction, on a vu précédemment que leurs comportements électrochimiques au cours des cycles de charge/décharge sont très différents. En effet, le MOF a montré une meilleure stabilité au cours du cyclage que l'oxyde. Ces matériaux possèdent pourtant les mêmes ratios de métaux et aucune capacité n'est attribuée au ligand organique, leurs capacités devraient donc être comparables (comme lors des 3 premiers cycles).

On peut donc supposer que c'est grâce à la partie organique que le maintien de la capacité est possible, peut-être par une pseudo stabilisation des nanoparticules métalliques formées lors du premier cycle par le BTC. En effet, dans le cas de l'oxyde, les nanoparticules formées sont proches les unes des autres (seulement séparées par un oxygène) et on peut supposer qu'au cours du cyclage, il va se produire une coalescence de ces nanoparticules et donc une perte rapide de la capacité du matériau³⁶. Dans le cas du matériau hybride, les nanoparticules seront donc séparées par l'acide trimesique et la coalescence sera évitée, rendant le cyclage possible et stable au cours du temps. Il pourrait aussi s'agir d'un phénomène de réversibilité à l'état solide comme discuté précédemment et récemment démontré¹². Les auteurs ont ainsi mis en évidence la stabilisation de nanoparticules de métaux (Co, Fe et Ni notamment) par des ligands organiques évitant l'agglomération des nanoparticules et permettant l'obtention de capacités spécifique supérieures à 1000 mAh.g⁻¹. Les auteurs avancent aussi la reformation des matériaux après déinsertion du lithium¹².

Pour savoir si ce mécanisme est réellement applicable à notre étude, des analyses MEB ont été réalisées sur les électrodes avant et après cyclage (Figure 2-25 et Figure 2-26).

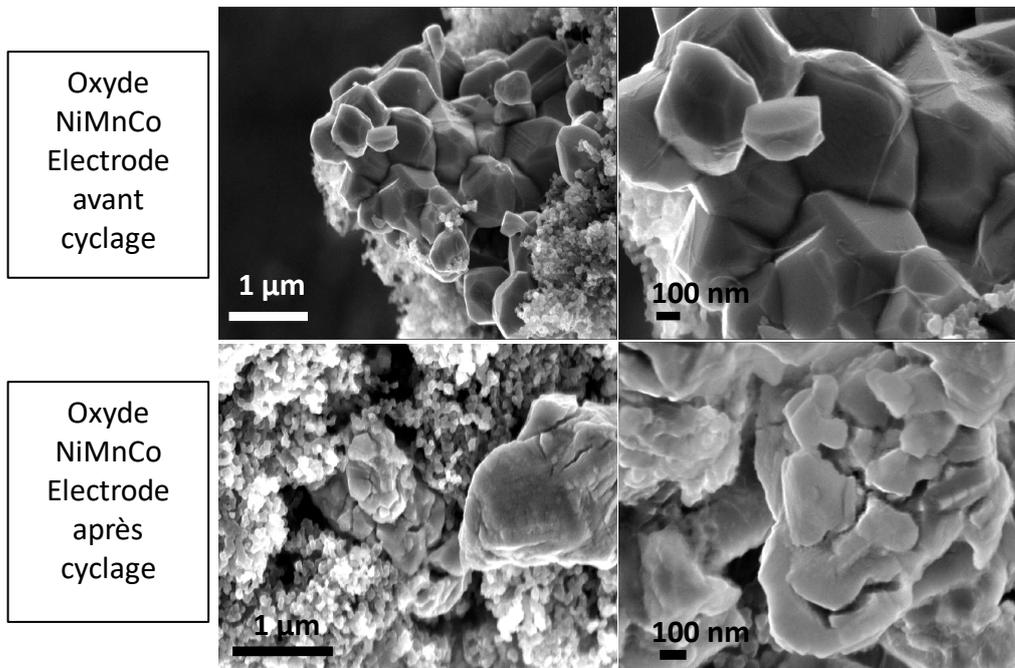
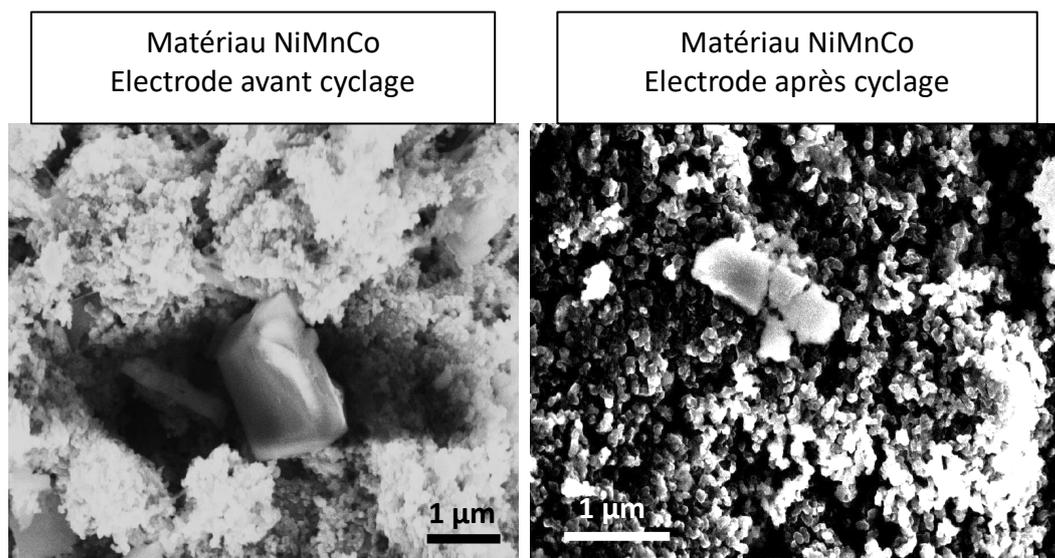


Figure 2-25 : Images MEB de l'électrode avec l'oxyde avant cyclage (haut) et après cyclage (bas)

Pour le cas de l'oxyde, on distingue sur les images avant cyclage les particules de 500 nm à 1 μm d'oxyde au milieu des autres composants de l'encre (carbone SP et le liant PVdF)(Figure 2-25 haut). En revanche, après le cyclage, on observe sur les images MEB un fort endommagement des particules qui semblent fissurées (Figure 2-25 bas). L'endommagement de l'électrode peut donc potentiellement confirmer l'hypothèse de mécanisme de conversion irréversible avec destruction de la structure de l'oxyde qui entraîne ensuite une perte de la capacité spécifique.

Pour le matériau hybride, les images MEB ne sont pas autant explicites (Figure 2-26). En effet, avant le cyclage on peut observer les particules de matériau hybride au milieu de l'encre. Par contre, sur l'image après cyclage on ne distingue plus les grosses particules du matériau hybride et il semble que l'échantillon soit exclusivement composé de petites particules agglomérées ou non. L'électrode après cyclage charge fortement et l'image ne permet donc pas de confirmer la destruction de la structure et la formation de petites particules métalliques. Des caractérisations supplémentaires seraient nécessaires et notamment l'observation par TEM de nos échantillons après le cyclage pour confirmer ou non la présence de particules métalliques.



Dans cette partie, un matériau mixte composé d'un ligand aux fonctions carboxylates associé aux trois métaux de transitions traditionnels des batteries NMC (nickel, manganèse et cobalt dans des proportions 1:1:1) a été synthétisé, ainsi que deux dérivés (l'oxyde et le matériau réduit correspondant).

La comparaison des performances électrochimiques des trois composés de ce modèle ont permis de mettre en lumière un avantage du composé synthétisé par rapport à son oxyde. En effet, le matériau NiMnCo a montré une capacité spécifique stable de 690 mAh.g^{-1} à 50 cycles tandis que l'oxyde a perdu la majorité de sa capacité à 20 cycles et que celle du matériau réduit était indifférenciable de celle du carbone Super P. Les analyses DRX ex-situ après cyclage ont permis d'émettre l'hypothèse de l'existence d'un mécanisme de conversion des matériaux à la

première lithiation par la formation de nanoparticules métalliques. Les nanoparticules formées seraient alors stabilisées par le ligand organique BTC et leur coalescence serait donc évitée. Cette pré-organisation cristalline du matériau hybride semble donc présenter des avantages pour le cyclage électrochimique. Cette étude a permis l'écriture d'une publication, actuellement en cours de soumission (Annexe S18).

Conclusion

Dans cette première partie, différents modèles de MOFs ont été synthétisés et leurs performances électrochimiques sous forme de demi-pile ont été mesurées.

Le premier matériau synthétisé est composé de fer et d'un ligand phosphonate. Ce composé a montré un comportement électrochimique intéressant avec une capacité spécifique propre de plus de 450 mAh.g^{-1} stable pendant 25 cycles de charge/décharge. Néanmoins le potentiel de travail est trop bas et ce matériau est donc qualifié comme un matériau d'anode.

Ensuite, des MOFs composés de cobalt, nickel ou manganèse ont été formés avec l'association de deux ligands (BDS et Bpy). Les structures de ces matériaux, résolues par DRX monocristaux, sont de type pseudo-lamellaire avec la bipyridine servant d'espaceur entre les feuillets. Les capacités électrochimiques de ces MOFs se sont avérées beaucoup plus faibles dans ce cas-ci (inférieures à 250 mAh.g^{-1} après 50 cycles de charge/décharge) et encore une fois à bas potentiel seulement.

Enfin, un composé tri-métallique (contenant du cobalt, du nickel et du manganèse) a été obtenu par association avec du BTC. Ce matériau a été converti par traitement thermique pour obtenir son équivalent oxyde (sous air) et réduit (sous atmosphère inerte). Ces trois matériaux ont montré des comportements électrochimiques très différents, pas de capacité pour le matériau réduit, une rapide décroissance de la capacité au cours du cyclage pour l'oxyde et une capacité élevée et stable au cours du cyclage pour le matériau hybride (environ 590 mAh.g^{-1} après 50 cycles de charge/décharge). De plus, des analyses post-mortem des piles ont permis de montrer que les structures, ne se conservaient pas au cours du cyclage.

Pour les trois modèles, il faudrait envisager de lithier les matériaux (c'est à dire, d'insérer du lithium dans les structures de nos matériaux après leur synthèse) et de mener des études complémentaires pour comprendre les mécanismes de cyclage des différents matériaux. De plus, les fortes capacités irréversibles observées aux premières lithiation sont un problème, cela peut être dû à la formation d'une SEI à la surface de l'électrode ou l'existence d'un mécanisme de conversion du MOF avec la destruction de ce dernier ou encore une combinaison de ces deux phénomènes.

Dans ce chapitre, les matériaux de type MOF ont donc montré un intérêt en tant que matériau de batterie. La possibilité envisagée pour la suite, notamment grâce à la possibilité de former un matériau tri-métallique contenant les métaux traditionnels des batteries NMC, serait de former ce type de matériau directement dans des solutions de dissolution de batteries Li-ion. Cela pourrait permettre de combiner le recyclage de batteries usagées et la formation de nouveaux matériaux pour le stockage de l'énergie dans un même procédé et donc de fermer le cycle de vie de la batterie Li-ion en peu d'étapes de recyclage.

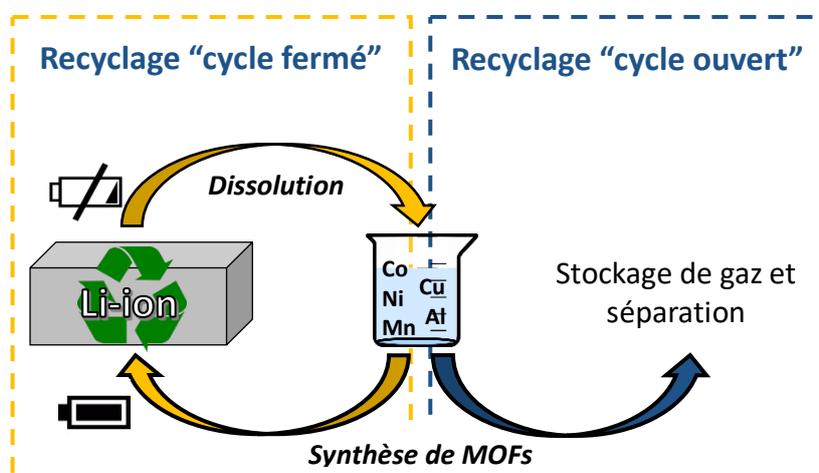
Références bibliographiques

- (1) Ke, F.-S.; Wu, Y.-S.; Deng, H. Metal-Organic Frameworks for Lithium Ion Batteries and Supercapacitors. *J. Solid State Chem.* **2015**, *223*, 109–121. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.07.008>.
- (2) Xu, G.; Nie, P.; Dou, H.; Ding, B.; Li, L.; Zhang, X. Exploring Metal Organic Frameworks for Energy Storage in Batteries and Supercapacitors. *Mater. Today* **2017**, *20* (4), 191–209. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2016.10.003>.
- (3) Sava Gallis, D. F.; Pratt III, H. D.; Anderson, T. M.; Chapman, K. W. Electrochemical Activity of Fe-MIL-100 as a Positive Electrode for Na-Ion Batteries. *J Mater Chem A* **2016**. <https://doi.org/10.1039/C6TA03943J>.
- (4) Wu, D.; Guo, Z.; Yin, X.; Pang, Q.; Tu, B.; Zhang, L.; Wang, Y.-G.; Li, Q. Metal-Organic Frameworks as Cathode Materials for Li-O₂ Batteries. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (20), 3258–3262. <https://doi.org/10.1002/adma.201305492>.
- (5) Liu, C.; Li, F.; Ma, L.-P.; Cheng, H.-M. Advanced Materials for Energy Storage. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (8), E28–E62. <https://doi.org/10.1002/adma.200903328>.
- (6) Zhang, L.; Liu, H.; Shi, W.; Cheng, P. Synthesis Strategies and Potential Applications of Metal-Organic Frameworks for Electrode Materials for Rechargeable Lithium Ion Batteries. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *388*, 293–309. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.02.030>.
- (7) Xia, W.; Mahmood, A.; Zou, R.; Xu, Q. Metal-Organic Frameworks and Their Derived Nanostructures for Electrochemical Energy Storage and Conversion. *Energy Env. Sci* **2015**. <https://doi.org/10.1039/C5EE00762C>.
- (8) Zhong, Y.; Xia, X.; Shi, F.; Zhan, J.; Tu, J.; Fan, H. J. Transition Metal Carbides and Nitrides in Energy Storage and Conversion. *Adv. Sci.* **2016**, *3* (5), 1500286. <https://doi.org/10.1002/advs.201500286>.
- (9) Naguib, M.; Come, J.; Dyatkin, B.; Presser, V.; Taberna, P.-L.; Simon, P.; Barsoum, M. W.; Gogotsi, Y. MXene: A Promising Transition Metal Carbide Anode for Lithium-Ion Batteries. *Electrochem. Commun.* **2012**, *16* (1), 61–64. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.01.002>.
- (10) Wang, L.; Han, Y.; Feng, X.; Zhou, J.; Qi, P.; Wang, B. Metal–Organic Frameworks for Energy Storage: Batteries and Supercapacitors. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *307*, 361–381. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.09.002>.
- (11) Maiti, S.; Pramanik, A.; Manju, U.; Mahanty, S. Reversible Lithium Storage in Manganese 1,3,5-Benzenetricarboxylate Metal–Organic Framework with High Capacity and Rate Performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (30), 16357–16363. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b03414>.
- (12) Lee, H. H.; Lee, J. B.; Park, Y.; Park, K. H.; Okyay, M. S.; Shin, D.-S.; Kim, S.; Park, J.; Park, N.; An, B.-K.; et al. Coordination Polymers for High-Capacity Li-Ion Batteries: Metal-Dependent Solid-State Reversibility. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (26), 22110–22118. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b04678>.
- (13) Zhao, Y.; Song, Z.; Li, X.; Sun, Q.; Cheng, N.; Lawes, S.; Sun, X. Metal Organic Frameworks for Energy Storage and Conversion. *Energy Storage Mater.* **2016**, *2*, 35–62. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2015.11.005>.
- (14) Férey, G.; Millange, F.; Morcrette, M.; Serre, C.; Doublet, M.-L.; Grenèche, J.-M.; Tarascon, J.-M. Mixed-Valence Li/Fe-Based Metal–Organic Frameworks with Both Reversible Redox and Sorption Properties. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (18), 3259–3263. <https://doi.org/10.1002/anie.200605163>.
- (15) Liang, Z.; Qu, C.; Guo, W.; Zou, R.; Xu, Q. Pristine Metal-Organic Frameworks and Their Composites for Energy Storage and Conversion. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (37), 1702891. <https://doi.org/10.1002/adma.201702891>.

- (16) Zhong, M.; Kong, L.; Li, N.; Liu, Y.-Y.; Zhu, J.; Bu, X.-H. Synthesis of MOF-Derived Nanostructures and Their Applications as Anodes in Lithium and Sodium Ion Batteries. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *388*, 172–201. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.02.029>.
- (17) Xu, X.; Cao, R.; Jeong, S.; Cho, J. Spindle-like Mesoporous α -Fe₂O₃ Anode Material Prepared from MOF Template for High-Rate Lithium Batteries. *Nano Lett.* **2012**, *12* (9), 4988–4991. <https://doi.org/10.1021/nl302618s>.
- (18) Maiti, S.; Pramanik, A.; Dhawa, T.; Sreemany, M.; Mahanty, S. Bi-Metal Organic Framework Derived Nickel Manganese Oxide Spinel for Lithium-Ion Battery Anode. *Mater. Sci. Eng. B* **2018**, *229*, 27–36. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.018>.
- (19) Zheng, F.; Yang, Y.; Chen, Q. High Lithium Anodic Performance of Highly Nitrogen-Doped Porous Carbon Prepared from a Metal-Organic Framework. *Nat. Commun.* **2014**, *5* (1), 5261. <https://doi.org/10.1038/ncomms6261>.
- (20) Xu, X.; Qi, C.; Hao, Z.; Wang, H.; Jiu, J.; Liu, J.; Yan, H.; Suganuma, K. The Surface Coating of Commercial LiFePO₄ by Utilizing ZIF-8 for High Electrochemical Performance Lithium Ion Battery. *Nano-Micro Lett.* **2018**, *10* (1), 1. <https://doi.org/10.1007/s40820-017-0154-4>.
- (21) Perez, E.; Andre, M.-L.; Navarro Amador, R.; Hyvrard, F.; Borrini, J.; Carboni, M.; Meyer, D. Recovery of Metals from Simulant Spent Lithium-Ion Battery as Organophosphonate Coordination Polymers in Aqueous Media. *J. Hazard. Mater.* **2016**, *317*, 617–621. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.06.032>.
- (22) Taylor, J. M.; Mah, R. K.; Moudrakovski, I. L.; Ratcliffe, C. I.; Vaidhyanathan, R.; Shimizu, G. K. H. Facile Proton Conduction via Ordered Water Molecules in a Phosphonate Metal–Organic Framework. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (40), 14055–14057. <https://doi.org/10.1021/ja107035w>.
- (23) Luca, V.; Tejada, J. J.; Vega, D.; Arrachart, G.; Rey, C. Zirconium(IV)–Benzene Phosphonate Coordination Polymers: Lanthanide and Actinide Extraction and Thermal Properties. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (16), 7928–7943. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b00954>.
- (24) Nitta, N.; Wu, F.; Lee, J. T.; Yushin, G. Li-Ion Battery Materials: Present and Future. *Mater. Today* **2015**, *18* (5), 252–264. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>.
- (25) Birkl, C. R.; Roberts, M. R.; McTurk, E.; Bruce, P. G.; Howey, D. A. Degradation Diagnostics for Lithium Ion Cells. *J. Power Sources* **2017**, *341*, 373–386. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.12.011>.
- (26) Cognet, M.; Gutel, T.; Peralta, D.; Maynadié, J.; Carboni, M.; Meyer, D. Communication—Iron(II)-Benzene Phosphonate Coordination Polymers as an Efficient Active Material for Negative Electrode of Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164* (12), A2552–A2554. <https://doi.org/10.1149/2.1231712jes>.
- (27) Mietrach, A.; Muesmann, T. W. T.; Christoffers, J.; Wickleder, M. S. Sulfonic Acid Analogs of Terephthalic and Trimesic Acid as Linkers in Metal-Organic Frameworks – Synthesis of Thermally Robust MOFs. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009* (35), 5328–5334. <https://doi.org/10.1002/ejic.200900914>.
- (28) Zitzer, C.; Muesmann, T. W. T.; Christoffers, J.; Schwickert, C.; Pöttgen, R.; Wickleder, M. S. 1,2,4,5-Benzenetetrakisulfonic Acid and 1,4-Benzenedisulfonic Acid as Sulfo Analogues of Pyromellitic and Terephthalic Acids for Building Coordination Polymers of Manganese. *CrystEngComm* **2014**, *16* (48), 11064–11077. <https://doi.org/10.1039/C4CE01618A>.
- (29) Shi, C.; Wang, X.; Gao, Y.; Rong, H.; Song, Y.; Liu, H.-J.; Liu, Q. Nickel Metal-Organic Framework Nanoparticles as Electrode Materials for Li-Ion Batteries and Supercapacitors. *J. Solid State Electrochem.* **2017**, *21* (8), 2415–2423. <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3591-6>.

- (30) Cagnet, M.; Gutel, T.; Gautier, R.; Le Goff, X. F.; Mesbah, A.; Dacheux, N.; Carboni, M.; Meyer, D. Pillared Sulfonate-Based Metal-Organic Framework as Negative Electrode for Li-Ion Batteries. *Mater. Lett.* **2019**, *236*, 73–76. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.10.082>.
- (31) Perez, E.; Navarro Amador, R.; Carboni, M.; Meyer, D. In-Situ Precipitation of Metal–Organic Frameworks from a Simulant Battery Waste Solution. *Mater. Lett.* **2016**, *167*, 188–191. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.12.129>.
- (32) Ma, Y.; Ma, Y.; Geiger, D.; Kaiser, U.; Zhang, H.; Kim, G.-T.; Diemant, T.; Behm, R. J.; Varzi, A.; Passerini, S. ZnO/ZnFe₂O₄/N-Doped C Micro-Polyhedrons with Hierarchical Hollow Structure as High-Performance Anodes for Lithium-Ion Batteries. *Nano Energy* **2017**, *42*, 341–352. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.11.030>.
- (33) Tang, J.; Salunkhe, R. R.; Liu, J.; Torad, N. L.; Imura, M.; Furukawa, S.; Yamauchi, Y. Thermal Conversion of Core–Shell Metal–Organic Frameworks: A New Method for Selectively Functionalized Nanoporous Hybrid Carbon. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (4), 1572–1580. <https://doi.org/10.1021/ja511539a>.
- (34) Zhao, H.; Liu, L.; Hu, Z.; Sun, L.; Han, S.; Liu, Y.; Chen, D.; Liu, X. Neutron Diffraction Analysis and Electrochemical Performance of Spinel Ni(Mn_{2-x}Co_x)O₄ as Anode Materials for Lithium Ion Battery. *Mater. Res. Bull.* **2016**, *77*, 265–270. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.01.049>.
- (35) Poizot, P.; Laruelle, S.; Grugeon, S.; Dupont, L.; Tarascon, J.-M. Nano-Sized Transition-Metal Oxides as Negative-Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Nature* **2000**, *407* (6803), 496–499. <https://doi.org/10.1038/35035045>.
- (36) Wang, M.; Ma, Y.; Jiang, J.; Huang, Y.; Li, X.; Zheng, J.; Qin, C.; Yan, P.; Cao, G. Hierarchical Microspheres of Aggregated Silicon Nanoparticles with Nanometre Gaps as the Anode for Lithium-Ion Batteries with Excellent Cycling Stability. *ChemElectroChem* **2019**, *6* (4), 1139–1148. <https://doi.org/10.1002/celec.201801405>.

CHAPITRE 3 : RECYCLAGE DE BATTERIES LI-ION



Introduction : Recyclage des batteries Li-ion

Comme pour d'autres modes de stockage électrochimique (pile alcaline et batterie au plomb par exemple), le recyclage des batteries Li-ion a été rendu obligatoire depuis 2006 au travers d'une directive européenne. Cette norme implique des quantités minimales de collecte (45 % minimum) mais aussi de récupération des composants de la batterie (50 % en masse minimum)¹. De plus, avec l'augmentation des quantités de batteries produites, la quantité de déchets va suivre la même tendance dans quelques années². On observe aussi une augmentation des volumes de batteries auparavant dédiées aux appareils électroniques et dorénavant utilisées dans les véhicules électriques (masse de plusieurs centaines de kilos par voiture). Une tonne de déchets est ainsi obtenue avec trois ou quatre batteries de véhicule électrique (type Renault Zoé) contre plusieurs dizaines de milliers de batterie de smartphones.

La disponibilité de certains métaux et composants pourrait ralentir la croissance du secteur des batteries Li-ion. Beaucoup estiment, en effet, les quantités de métaux utilisés pour la production de batterie comme critique, notamment le cobalt ou le lithium³. A l'opposé, d'autres pensent que les quantités de métaux disponibles sont suffisantes pour assurer une production de batteries jusqu'au basculement vers d'autres formulations ou vers un système d'économie circulaire plus développé⁴. Par exemple, la quantité en cobalt dans les batteries ne fait que diminuer au profit du nickel, ou encore le développement de batterie nouvelles technologies comme les batteries Na-ion ou Mg-ion en remplacement du lithium.

Plus que la peur de la pénurie de certains métaux, c'est l'aspect géopolitique lié à la production de ces derniers qui inquiète les industriels du secteur. En effet, les réserves de cobalt se trouvent par exemple à 50 % en République Démocratique du Congo, et c'est ce pays qui produit actuellement plus de 60 % du cobalt à l'échelle mondiale⁴. De récentes augmentations des taxes ont d'ailleurs fait augmenter le cours de ce métal³.

Le lithium se trouve quant à lui majoritairement dans le « triangle du lithium » en Amérique du Sud (Argentine-Bolivie-Chili)⁵ mais c'est l'Australie qui est à l'heure actuelle l'un des plus gros producteurs mondiaux⁴.

En plus de l'origine des métaux, on assiste surtout à un monopole de production des batteries Li-ion par l'Asie (plus de 97 % de la production mondiale en 2017)⁶ (Figure 3-1). En effet, la production de batteries est largement localisée en Chine, au Japon et en Corée. L'Europe et l'Amérique du Nord notamment veulent leur propre pôle de production de batteries Li-ion pour les véhicules électriques⁶. De nombreux projets sont en effet en cours d'implantation en Europe suivant l'exemple de l'implantation en 2017 de l'usine géante de Tesla aux Etats-Unis pour la production de batteries à destination des véhicules de sa marque⁶. Les batteries usagées deviennent donc alors une « mine urbaine », rendant tous les éléments constitutifs d'une batterie à disposition.

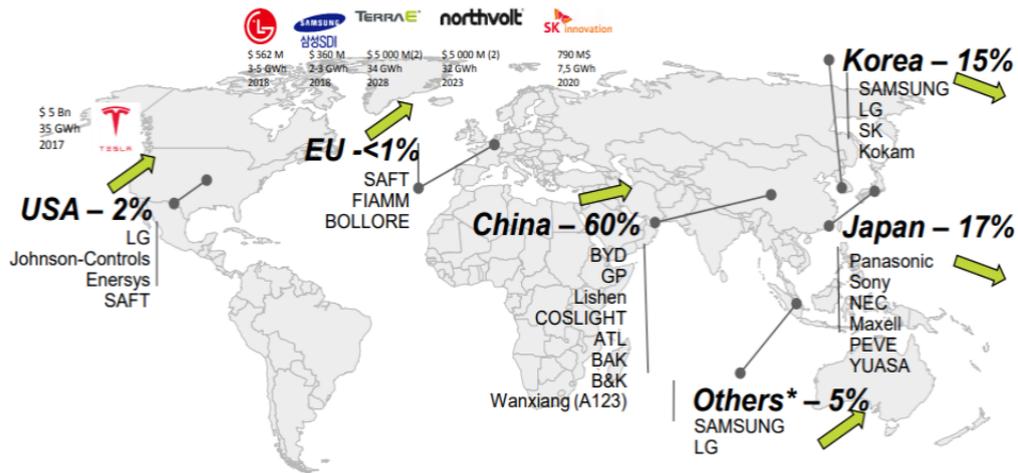


Figure 3-1 : Producteurs de batteries Li-ion dans le monde et projets annoncés (Source : AVICENNE Energy 2017)

Le développement d'un système de collecte, recyclage et production semble s'amorcer avec des partenariats entre fabricants de véhicules, recycleurs et producteurs de matériaux de batteries.

Les principales problématiques du recyclage de batterie Li-ion sont actuellement la collecte (hors véhicule électrique où le constructeur récupère la batterie usagée), la diversité des formulations nécessitant souvent un pré-tri, mais aussi la rentabilité des procédés de recyclage où les batteries recyclées restent plus chères que des batteries fabriquées à partir de matériaux bruts. Néanmoins, la rentabilité peut augmenter et le procédé peut être évalué « hors coût » si la législation en vigueur impose un plus gros effort aux industriels pour développer le recyclage.

Les techniques de recyclage se divisent en deux grandes catégories : les procédés pyrométallurgiques et les procédés hydrométallurgiques^{7,8}. Dans les deux cas des prétraitements sont nécessaires, comme effectuer une décharge des batteries, un broyage ou un démontage suivi d'un tri des différents composants.

Un procédé de type pyrométallurgique pour le recyclage des batteries Li-ion se caractérise par une étape de traitement thermique entre 1200 °C et 1450 °C où beaucoup de composants de la batterie tels que les plastiques et l'électrolyte sont détruits. Cette méthode de recyclage permet de récupérer les éléments les plus lourds sous forme d'un alliage incluant le cobalt, le cuivre ou encore le nickel. L'alliage doit ensuite subir des purifications dans le but de séparer les différents métaux^{2,7}. D'autres métaux tels que le manganèse, l'aluminium ou le lithium se retrouvent dans le laitier (ou *slag*) mélangé entre autre à du silicium.

Les avantages d'un tel procédé sont la capacité de traiter de grandes quantités de déchets de batteries et de pouvoir mélanger plusieurs compositions de batteries. De plus, le cobalt, le nickel et le cuivre peuvent être récupérés avec de bons rendements. Enfin, ce type de procédé est bien connu et est déjà développé à l'échelle industrielle en Europe.

Cette technique possède néanmoins des inconvénients, comme la perte de beaucoup de constituants de la batterie (surtout le lithium très difficile à séparer du *slag*), permettant tout

juste d'atteindre les 50 % de récupération imposés par la directive européenne. La nécessité de traiter les gaz de la fonderie ou encore une faible rentabilité sont également des limitations au procédé.

Umicore, un des leaders du recyclage en Europe, utilise ce type de procédés pour recycler les batteries Li-ion (Figure 3-2). Bien que ce procédé est basé sur de la pyroméallurgie en première étape de traitement, on remarque qu'il nécessite la combinaison de plusieurs étapes de séparations complexes pour récupérer au maximum les éléments contenus dans la batterie (lixiviations, extraction par solvant ou encore oxydation).

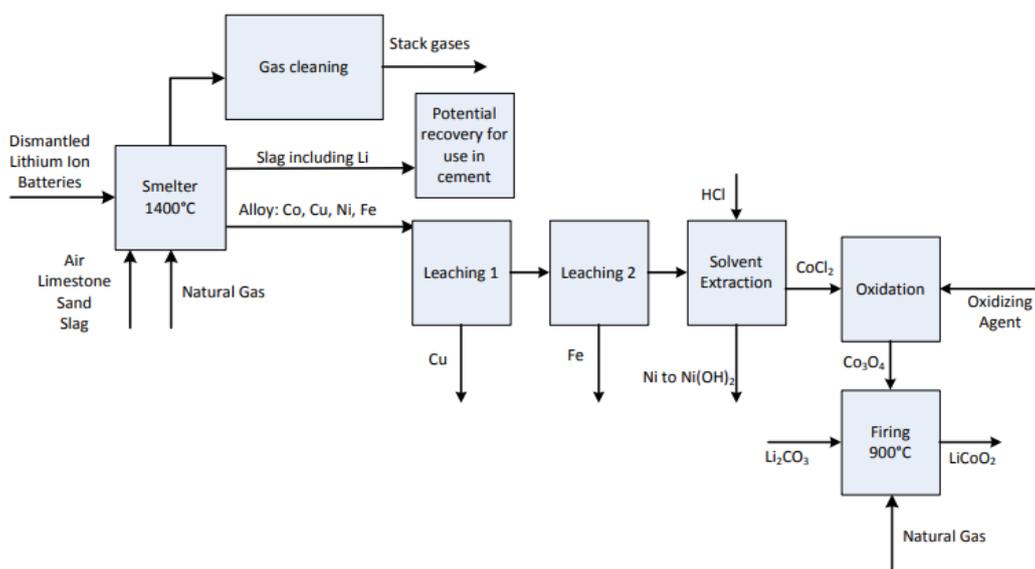


Figure 3-2 : Procédé de recyclage par pyroméallurgie (Source : Tytgat 2011, Umicore 2013)

L'autre famille de procédés est celle des procédés de type hydro- qui se caractérisent par une étape de traitement acide pour la dissolution des différents éléments de la batterie. Cette méthode de recyclage permet de récupérer plus efficacement les métaux que dans le cas des procédés pyro-. Contrairement au broyage de la batterie entière pour les procédés pyro-, ici les batteries sont démontées et les différents composants sont isolés (anode, cathode ...) pour être traités séparément. Dans le cas de la cathode, elle est broyée avec un solvant pour permettre la dissolution du liant et la séparation des oxydes métalliques de la feuille d'aluminium. Ces oxydes sont ensuite dissous dans des acides forts pour ensuite être précipités de manière sélective et successive sous forme de sels de métaux par des agents précipitants avec une bonne pureté pour chacun des métaux.

Les avantages de tels procédés sont des rendements de récupération de métaux plus élevés que dans les procédés pyro- (de 80 % à 95 % suivant les éléments) et aussi la possibilité de récupérer certains métaux sous la forme de sels pouvant servir directement à la synthèse de nouveaux matériaux d'électrodes. Enfin, ce type de procédé profite de similitudes techniques avec les procédés miniers et donc d'une bonne connaissance des différentes étapes (dissolution, précipitation sélective ...).

Néanmoins, il faut connaître la composition de la batterie et trier les batteries par type pour que les rendements soient bons contrairement aux procédés pyro-. De plus, cette technique utilise beaucoup de solvants, d'acides et d'agents précipitants qui ont un coût et qui nécessitent d'être retraités ensuite. Ainsi la rentabilité de tels procédés est actuellement discutable limitant son industrialisation.

Comme exemple de procédé hydro- nous pouvons citer celui de Li et al. (Figure 3-3) où la dissolution de la cathode a été réalisée avec des acides faibles (acide citrique, l'acide malique ou encore l'acide aspartique)⁹ dans le but de rendre le procédé plus industrialisable. A noter ici que la méthode est effectuée sur des cathodes de type LCO où il n'y a donc pas la nécessité de séparer les différents métaux comme dans le cas des NMC. Ce procédé demande moins d'étapes complexes que dans celui d'Umicore, mais il nécessite un prétraitement important en amont avant la dissolution des éléments.

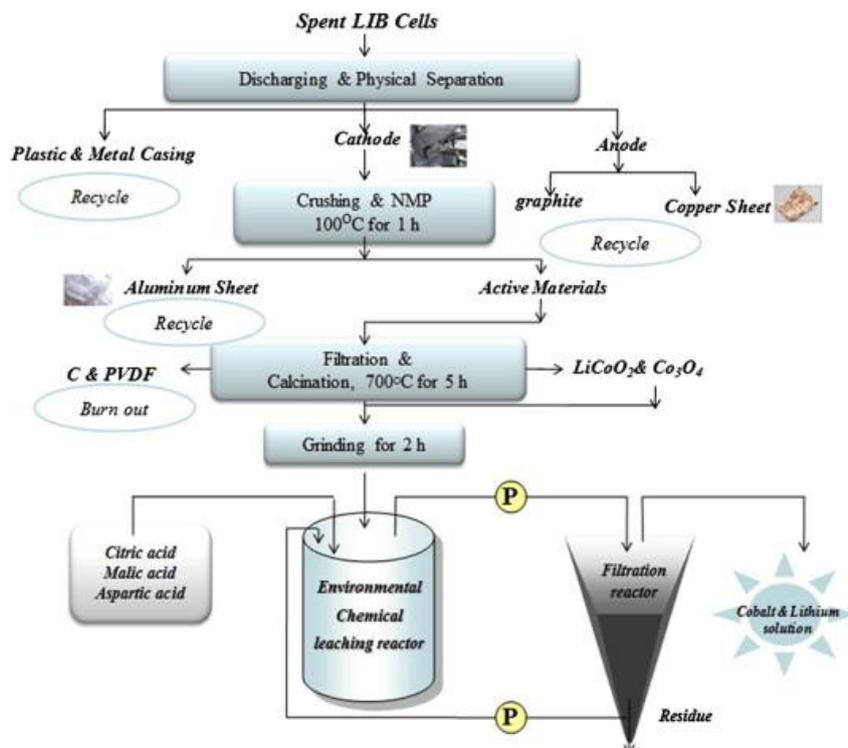


Figure 3-3 : Exemple de procédé par hydrométallurgie (©2013, Elsevier)

De nos jours, les procédés hydro- se trouvent le plus souvent à l'échelle pilote même si de nombreux projets se développent en Europe et que certaines entreprises possèdent des installations à l'échelle industrielle en Amérique du Nord (comme *Toxco*) avec une approche mixte (pré-traitements physiques plus poussés et hydro-).

La tendance actuelle est au développement d'un cycle de vie fermé de la batterie avec une réutilisation quasiment totale de tous les composants¹⁰. L'avantage des procédés hydro- est de pouvoir se rapprocher au mieux du recyclage total des batteries. Par exemple, avec le procédé

LithoRec II, procédé à l'échelle du pilote depuis 2015, qui permet de réutiliser les métaux mais aussi le graphite ou encore l'électrolyte par des prétraitements plus complexes (Figure 3-4¹¹). *LithoRec II* est un projet Allemand de 2012 qui réunit une dizaine de partenaires (universités, fabricants de matériaux d'électrodes ou encore constructeurs automobiles tels que Volkswagen ou Audi). Depuis 2017, ce pilote a été amélioré de façon à pouvoir recycler les batteries de manière écoresponsable.

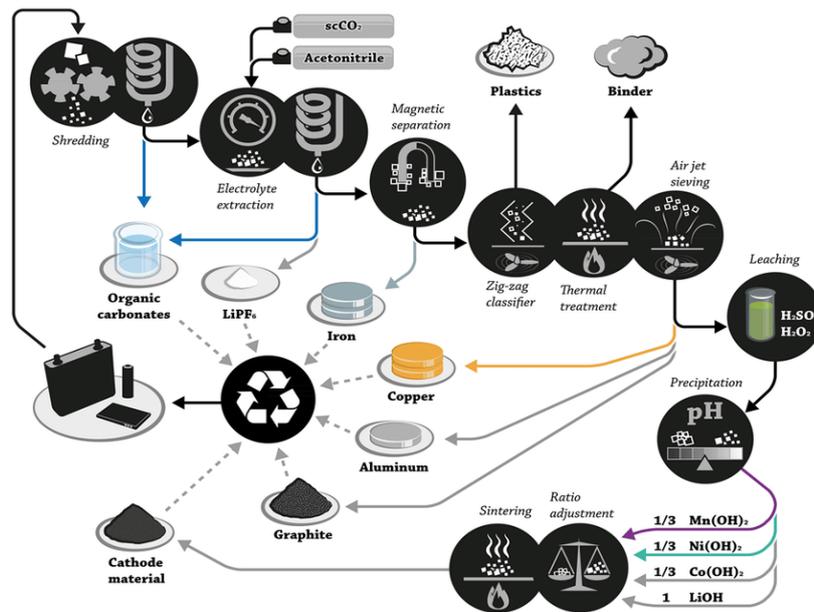


Figure 3-4 : Schéma du procédé de recyclage LithoRec II (©2016, Wiley)

Aux Etats-Unis de nouvelles approches, hors hydro- ou pyro-, se développent à l'échelle du pilote, avec des procédés majoritairement basés sur des traitements mécaniques et physiques appelés procédés directs. Notamment, *OnTo Technologies* avance la possibilité de réutiliser directement des cathodes de batteries usées sans dissolution ou traitement thermique. Seuls des procédés physiques sont utilisés et après une re-lithiation de ces dernières, les performances d'origine seraient récupérées¹². Les avantages de ce type d'approches seraient une réutilisation plus directe des matériaux recyclés, ce qui augmenterait potentiellement la rentabilité et permettrait des rendements de récupération très élevés. Il y a néanmoins peu de recul sur ce type de procédés et comme dans le cas des procédés hydro-, les compositions des batteries doivent être connues et les batteries pré-triées.

Cette rapide description des procédés du recyclage des batteries Li-ion permet de se rendre compte que la diminution du nombre d'étapes, avec un minimum de traitements pour reformuler de nouvelles électrodes sont des points clés pour le développement d'un procédé efficace et rentable. En effet, les étapes de fabrication d'une électrode sont, 1-l'extraction des métaux, 2-leur transformation sous forme de sels de métaux, 3-la fabrication du matériau d'électrode et enfin 4-son assemblage. Un procédé de recyclage pyro- permet d'éviter la première étape d'extraction des métaux, alors qu'un procédé de recyclage hydro- forme directement des sels

de métaux et permet donc d'éviter les deux premières étapes. Les procédés directs eux permettent de se placer directement à la dernière étape avec des matériaux réutilisables ne nécessitant plus qu'à être assemblés dans une nouvelle batterie (évitant les 3 premières étapes).

Nous venons de voir au travers de ces trois exemples qu'un procédé de recyclage de batteries Li-ion nécessite un nombre important d'étapes et que les recherches actuelles se portent sur la réduction des étapes ou la combinaison des différents procédés pour augmenter la rentabilité du procédé et permettre son application à grande échelle. Une possibilité intéressante dans ce domaine serait de séparer les éléments directement sous la forme de matériaux à haute valeur ajoutée, comme formuler directement des matériaux d'électrode dans des solutions de dissolution de batteries ou des matériaux pour des applications de pointe.

Récemment, des MOFs ont été utilisés dans le contexte de recyclage des piles alcalines par Vellingiri et al.¹³. Après dissolution des piles alcalines, un ligand organique est ajouté à cette solution et permet de précipiter le zinc sous la forme d'un matériau valorisable, MOF-5 (Figure 3-5). Cette approche s'apparente à un recyclage avec un cycle de vie ouvert où l'application des matériaux formés ne sera pas la même que celle d'origine.

La méthode décrite dans cette étude, bien que novatrice, possède des inconvénients comme la nécessité de faire précipiter le manganèse et le fer au préalable, pour isoler le zinc en solution, ou encore l'utilisation de grandes quantités de solvants¹³. De plus, le MOF obtenu par recyclage ne possède pas les mêmes caractéristiques que le MOF-5 de référence (problèmes de cristallinité notamment).



Figure 3-5 : Schéma de la méthode de recyclage par précipitation de MOF (©2018, Elsevier)

C'est un des rares exemple de la formation de MOFs dans des déchets de piles/batteries. Aucune études ne se sont pour le moment intéressées à la formation de MOFs dans des déchets multi-métalliques de batteries Li-ion (type NMC).

- Objectifs

Nous nous sommes intéressés à élaborer une méthode de recyclage basée sur la formation de MOFs des déchets de batteries Li-ion. A la différence de l'étude sur les piles alcalines, où seul le zinc est en solution au moment de la formation du MOF, nous souhaitons développer une méthode de formation de MOFs dans une solution de dissolution totale, sans prétraitement et contenant plusieurs métaux en solutions (dissolution de batterie NMC). Une méthode hydrométallurgique va être préférée dans la suite de notre étude au vu de la possibilité d'obtenir de meilleurs rendements de récupération des éléments mais aussi pour la possibilité de venir former des matériaux à forte valeur ajoutée directement dans les dissolutions de déchets de batteries Li-ion. Suivant les matériaux formés, on pourra potentiellement fermer le cycle de vie de la batterie ou valoriser ces matériaux pour d'autres applications. En effet, dans le Chapitre 2 de ce manuscrit, nous avons vu qu'un matériau contenant du nickel, du manganèse et du cobalt (type NMC 1:1:1) possédait une activité électrochimique intéressante une fois assemblé sous forme de pile. L'obtention de ce type de matériaux en utilisant des broyats de batteries pourrait permettre de développer un cycle court de recyclage des batteries.

1. Elaboration d'une méthode de recyclage

1.1 Dissolution des déchets de batteries

Contrairement aux recherches de la partie précédente, on utilisera ici des broyats issus de déchets réels de batterie Li-ion. Ces broyats, fournis par un industriel, proviennent de batteries ayant probablement une application pour les véhicules électriques. Il s'agit de déchets LMN (lithium, manganèse, nickel) avec une très forte proportion de manganèse et une très faible de cobalt. Ces déchets n'ont subi aucun traitement en dehors de leur broyage (Figure 3-6 gauche). Ils contiennent donc du plastique, du carbone, les séparateurs et les collecteurs (composés d'aluminium et de cuivre) en plus des métaux composants la cathode (Li, Mn, Ni et Co). Un guide des pourcentages massiques en éléments a été fourni par la société propriétaire des déchets (Figure 3-6 droite). On y voit que les éléments les plus présents sont le cuivre, le manganèse et l'aluminium. Les masses de métaux représentent 47 % à 66 % de la masse totale des broyats. Le plastique, le carbone et les éléments polymères ou organiques représentent le reste (34 à 53 %) de la masse des déchets.



***Estimation d'éléments attendus
fournis par l'industriel :***

Cu	18-25 %
Al	10-15 %
Ni	2,5-3,5 %
Mn	14-17 %
Co	0,6-1 %
Li	1,5-2 %
F	0,5-2 %
P	0,2-0,5 %

Figure 3-6 : Déchets de batteries broyées et composition approximative fournie

Ces broyats ont été dissous dans des solutions d'acides (concentration massique de 16 %) afin de faire passer les métaux en solution. Deux types de solutions acides ont été utilisées, la première composée d'acide chlorhydrique et la seconde avec de l'acide nitrique. Cette étape de dissolution permet également de trier le plastique qui va flotter à la surface de la solution ainsi que le carbone qui pourra être récupéré par centrifugation de la solution. Plusieurs dissolutions ont été effectuées pour chaque acide afin d'éviter des anomalies de concentrations d'éléments dues à la grande hétérogénéité de nos déchets. Les dissolutions ont été réalisées à température ambiante pendant 24 h avec un rapport Solide/Liquide de 10 % (Protocole détaillé en annexe S8).

Les solutions ont été analysées par ICP-OES afin de quantifier les différents métaux présents (Figure 3-7). On observe que le métal prédominant est le manganèse avec 16 g.L⁻¹ pour la dissolution par l'acide chlorhydrique et un peu plus faible avec 11 g.L⁻¹ pour la dissolution par

l'acide nitrique. Cette différence peut s'expliquer par le milieu très oxydant de l'acide nitrique qui pourrait former des oxydes de manganèse insolubles dans ce milieu et qui auraient été séparés en même temps que le carbone par centrifugation.

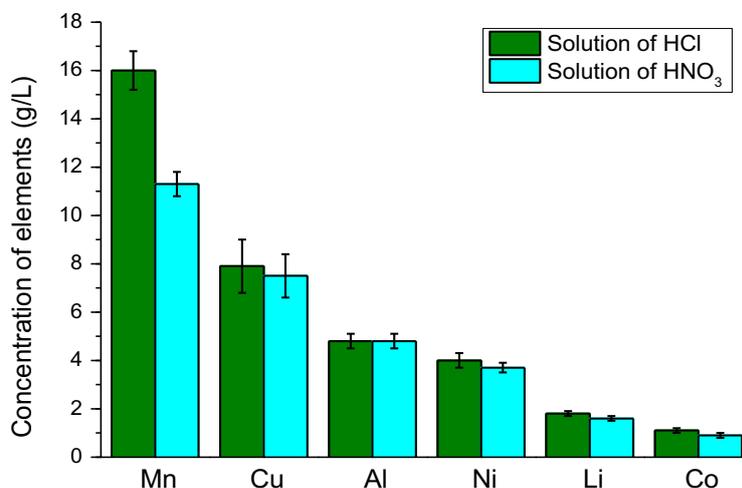


Figure 3-7 : Concentration en métaux des dissolutions de batterie

Les autres éléments sont obtenus en concentrations relativement équivalentes quel que soit l'acide utilisé. On observe que malgré l'hétérogénéité des broyats, les dissolutions sont relativement répétables hormis pour le cuivre. On peut supposer ici que les morceaux de cuivre massif dans les déchets sont à l'origine de plus grands écarts lors des différentes dissolutions. On observe également que le rendement de dissolution est proche de 100 % pour les éléments constitutifs de la cathode (Li, Ni, Mn et Co) tandis que les pourcentages de dissolution des collecteurs sont plus faibles (Tableau 3-1). En effet, l'aluminium n'est dissous qu'à 38 % et le cuivre à 36 % environ. La dissolution totale des éléments peut être expliquée par le fait que l'aluminium et le cuivre servent de catalyseur à la dissolution de Li, Ni, Mn et Co comme publié par Joulié et al. précédemment¹⁴, mais que rien ne catalyse la dissolution de Cu et Al en retour.

Tableau 3-1 : Pourcentage massique et rendement de dissolution des différents métaux

Acide de la dissolution	Mn		Cu		Al		Ni		Li		Co	
	HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃
Pourcentage massique observé dans les déchets (%)	16,0 ± 0,8	11,3 ± 0,5	7,9 ± 1,1	7,5 ± 0,9	4,8 ± 0,3	4,8 ± 0,3	4,0 ± 0,3	3,7 ± 0,2	1,8 ± 0,1	1,6 ± 0,1	1,1 ± 0,1	0,9 ± 0,1
Pourcentage de dissolution observé (%)	≈ 100	≈ 73	≈ 37	≈ 35	≈ 38	≈ 38	≈ 100	≈ 100	≈ 100	≈ 100	≈ 100	≈ 100

Les deux solutions obtenues par dissolution dans HCl et HNO₃ vont être utilisées pour les études de précipitations sélectives. Les différents paramètres étudiés vont être la température, la quantité de ligand mais aussi la possibilité de réaliser plusieurs étapes de précipitation successivement. L'étape de dissolution n'était pas le but de l'étude et n'a donc pas été étudiée plus en détail.

1.2 Etude en fonction de la température

Le premier paramètre pour la précipitation des métaux sous forme de MOFs à avoir été testé est la température. Les synthèses ont été réalisées entre 30 °C et 100 °C par intervalle de 10 °C. Nous avons choisi d'utiliser le ligand BTC (cf Chapitre 2) comme agent précipitant. Celui-ci est dissous dans du DMF et la solution de dissolution de batterie a été ajoutée. Le mélange est ensuite chauffé pendant 24 h et après refroidissement les poudres formées sont isolées, lavées puis séchées (Protocole détaillé en annexe S9).

Les synthèses réalisées en dessous de 70 °C n'ont pas donné lieu à la formation de précipités. A partir de cette température, des poudres blanches sont observées aussi bien avec la solution de dissolution obtenue par HCl que celle obtenue avec HNO₃. Ces poudres ont été analysées par ICP-OES, après dissolution dans une solution de piranha (Annexe S9), afin de connaître les concentrations en métaux présents.

On peut observer avec les résultats de l'ICP-OES, que les poudres sont majoritairement composées d'aluminium (Figure 3-8). On observe également que plus la température de synthèse augmente et plus la quantité d'autres métaux présents dans le matériau augmente. Par exemple à 100 °C, la poudre est composée à 15 % d'autres métaux que l'aluminium en utilisant la solution de dissolution obtenue avec HCl (11 % dans les mêmes conditions en utilisant la

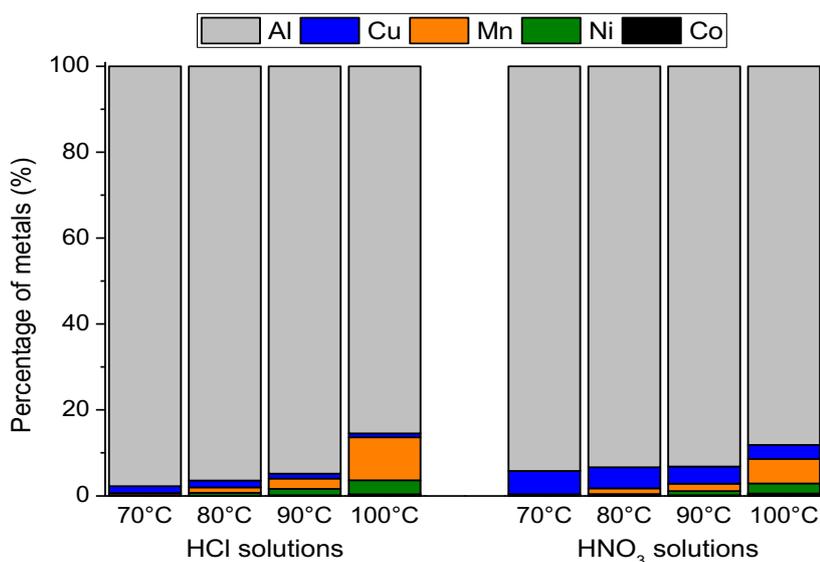


Figure 3-8 : Métaux présents dans les matériaux formés à différentes températures

solution de dissolution dans HNO_3). Dans l'ensemble, les poudres obtenues avec la solution de dissolution d' HCl ont tendance à être plus concentrées en aluminium que celle obtenues dans la solution de dissolution d' HNO_3 . Les analyses des surnageants de synthèse par ICP-OES ont montré que pour une température de 90 °C plus de 90 % de l'aluminium présent dans les solutions de dissolution a été précipité.

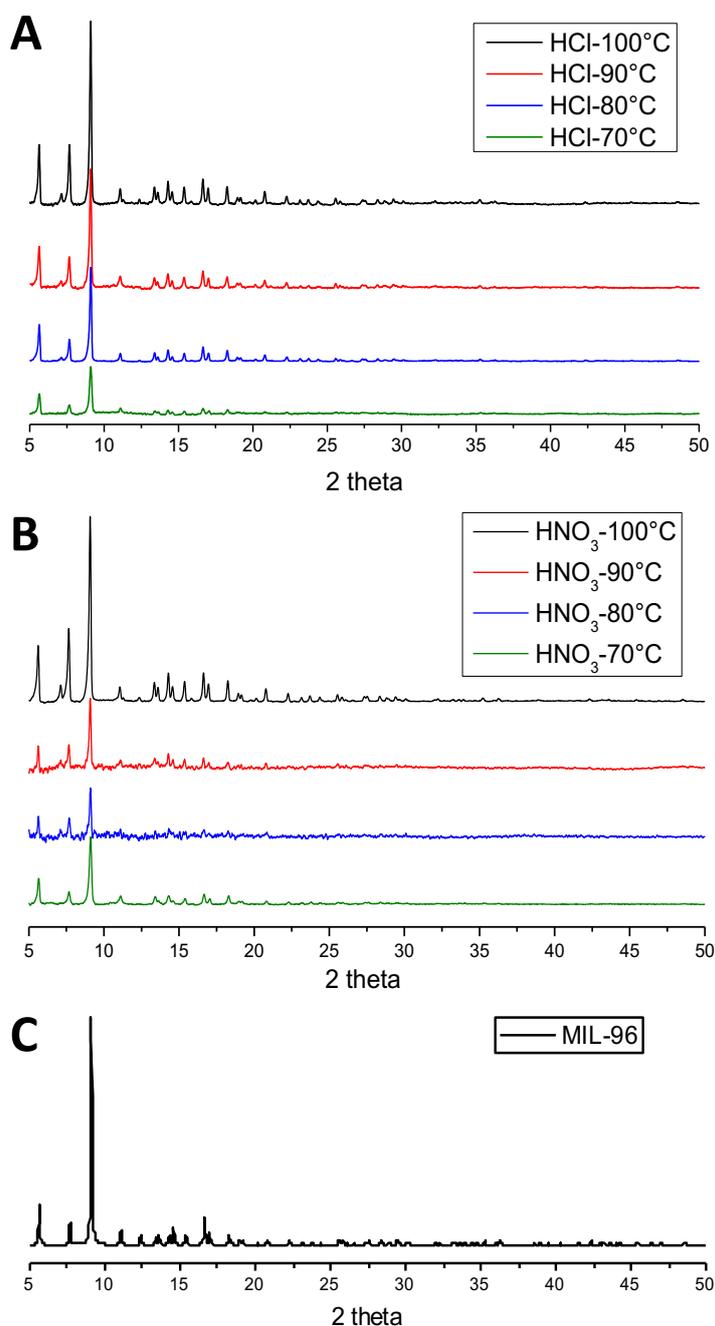


Figure 3-9 : DRX sur poudre des différents matériaux synthétisés dans HCl (A), dans HNO_3 (B) et du MIL-96 simulé (réf 15) (C)

Les diffractogrammes des poudres montrent que les matériaux formés sont cristallins (Figure 3-9). On peut également observer que les diffractogrammes sont tous similaires quelle que soit la température de synthèse, indépendamment de la composition en métaux des poudres ou encore de la solution d'acide utilisée. On peut donc en déduire que c'est l'aluminium qui prédomine et guide la structure des matériaux formés. Les autres métaux sont donc, soit des substitutions, soit des insertions sans influence notable sur la structure. On peut aussi envisager que ces métaux se trouvent sous la forme de particules amorphes.

Ces diffractogrammes correspondent à une structure cristalline publiée : MIL-96, composée de BTC et d'aluminium (Figure 3-9C)¹⁵ (Comparaison plus détaillée en S10). Cette phase est décrite pour la première fois par Loiseau *et al.* en 2006¹⁶. Les auteurs ont résolu la structure de MIL-96 par DRX sur monocristaux et RMN solide, la formule déterminée pour le composé est alors de $\text{Al}_{12}\text{O}(\text{OH})_{18}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Al}_2(\text{OH})_4)\text{BTC}_6 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. La structure décrite possède quatre sites Aluminium différents. Une étude plus récente de cette structure, résolue par DRX sur monocristaux avec un synchrotron, a révélé la présence de seulement trois sites Al différents avec pour formule : $\text{Al}_{12}\text{O}(\text{OH})_{18}(\text{H}_2\text{O})_5[\text{BTC}]_6 \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ ¹⁵. La structure est par ailleurs toujours décrite comme l'association de deux unités ; la première est composée de trois Al équivalents coordonnés aux molécules de BTC et à un $\mu_3\text{-O}$, la seconde unité est un anneau composé de 18 Al (Figure 3-10).

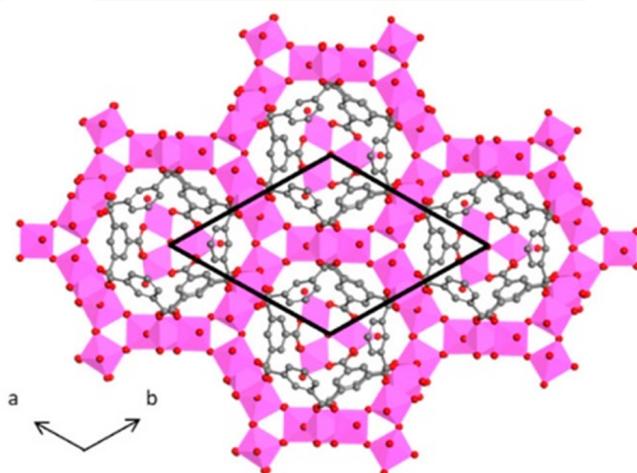


Figure 3-10 : Structure du MOF MIL-96 (@American Chemical Society, 2017, réf 15)

De plus, les conditions de synthèse sont en accord avec l'obtention de la phase MIL-96 qui se forme dans une plage de pH entre 1 et 3¹⁷. Elles ne correspondent pas à la formation des autres phases également composées de BTC et d'aluminium, qui possèdent des plages de pH très acides et plus restreintes : MIL-100 (pH entre 0,5 et 0,7) et MIL-110 (pH entre 0 et 0,3)¹⁷.

Les quantités de MOFs obtenues sont présentées en annexe S11. La température optimale observée pour obtenir le MOF en grande quantité (44,5 mg dans HCl et 48,2 mg dans HNO₃)

et avec une bonne sélectivité (plus de 90 % d'aluminium) est de 90 °C. Les MOFs synthétisés à cette température sont analysés par ATG et adsorption de gaz (Figure 3-11).

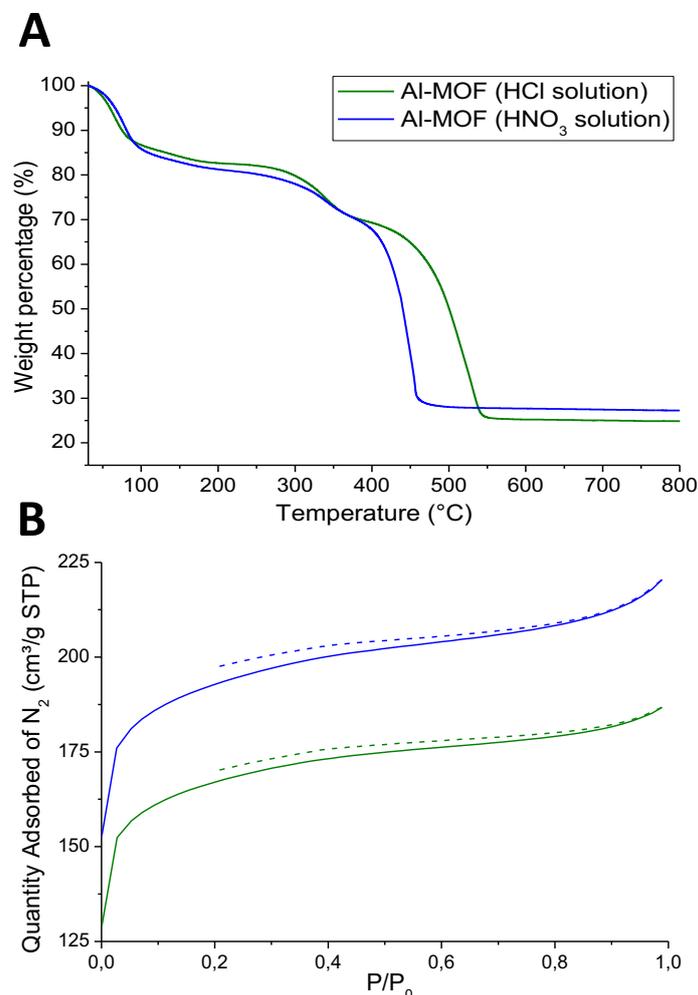


Figure 3-11 : ATG (A) et BET (B) des MOFs Al synthétisés à 90 °C

L'analyse ATG va nous permettre de vérifier la pureté des matériaux formés dans une solution multi-métallique issue de déchets de batteries, par rapport à la phase MIL-96 synthétisée seule en déterminant les quantités d'organique et d'inorganique présentes dans le matériau. La formule de MIL-96, précédemment publiée, déterminée avec une analyse structurale du MOF (diffraction sur mono-cristaux) est $\text{Al}_{12}\text{O}(\text{OH})_{18}(\text{H}_2\text{O})_5\text{BTC}_6 \cdot 29\text{H}_2\text{O}^{15}$. Le MIL-96 se dégrade en Al_2O_3 avec un résidu théorique calculé représentant 24,5 % de la masse initiale.

Pour le MOF Al obtenu avec la dissolution dans HNO_3 , on observe la perte de molécules d'eau libres avant 200 °C (19 %) puis la décomposition du MOF à partir de 300 °C jusqu'à 480 °C avec la perte des groupements OH fortement liés et la dégradation du ligand organique (53 %). Le résidu inorganique Al_2O_3 représente 27,9 % de la masse initiale du MOF (Figure 3-11A). On peut donc en déduire que le MOF est pur malgré les conditions de synthèse en milieu multi-métallique, et que le MOF synthétisé est simplement plus hydraté que le MIL-96 de référence.

La formule proposée pour le MOF Al avec la dissolution HNO_3 est donc : $\text{Al}_{12}\text{O}(\text{OH})_{18}(\text{H}_2\text{O})_3\text{BTC}_6 \cdot 27\text{H}_2\text{O}$.

En ce qui concerne le MOF Al synthétisé après dissolution dans HCl, le comportement est relativement similaire malgré quelques différences (Figure 3-11A). Le processus est encore une fois une perte de masse en deux temps. La première perte de masse associée aux solvants libres représente 17 % et correspond à 27 H_2O . La seconde observée entre 300 °C et 570 °C correspond à la décomposition du MOF (57 % de perte de masse observée). Ici on peut supposer la présence de molécules de DMF liées, qui se dégradent après 300°C et qui explique une perte de masse plus élevée que le MIL-96 de référence. Le résidu inorganique Al_2O_3 ne représente que 25,3 % de la masse initiale du MOF. La formule proposée pour le MOF Al avec la dissolution HCl est : $\text{Al}_{12}\text{O}(\text{OH})_{18}(\text{H}_2\text{O})_3\text{BTC}_6 \cdot 3\text{DMF} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$.

Pour les analyses d'adsorption d'azote, les MOFs Al ont subi une activation avant analyse afin de vider les cages des MOFs au maximum selon un protocole publié¹⁷. Ce traitement consiste à placer le MOF dans du DMF et à chauffer pendant 4 h à 150 °C afin d'éliminer des résidus de ligand, puis à récupérer la poudre et effectuer un traitement (12 h, 100 °C) dans l'eau pour éliminer le DMF des pores. Enfin, les matériaux sont dégazés à 80 °C sous vide pendant 24 h avant l'analyse. Les deux isothermes observées sont de type I. On peut observer que la quantité de gaz adsorbée par le MOF Al issu de la dissolution dans HNO_3 est plus importante que celle du MOF Al issu de la dissolution dans HCl (Figure 3-11B). La surface spécifique calculée par la méthode BET des matériaux est de 623 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (dans HCl) et 718 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (dans HNO_3). Ces valeurs sont équivalentes à celles obtenues dans la littérature pour le MOF MIL-96 (625 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)¹⁸.

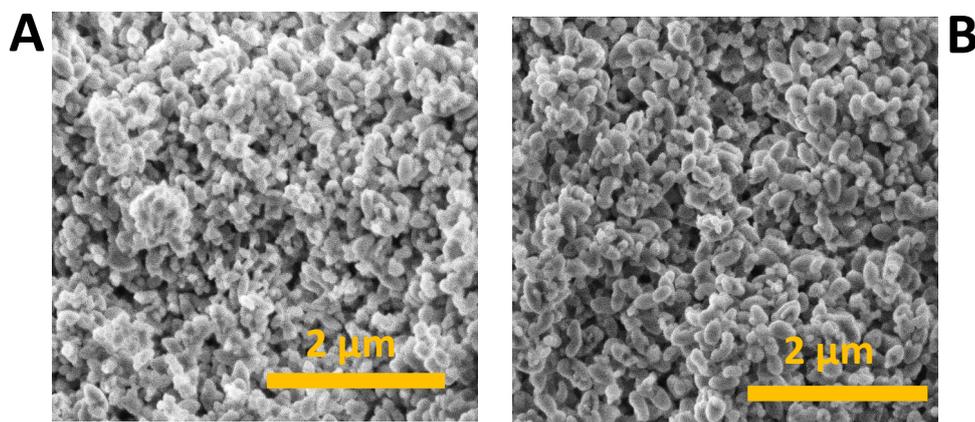


Figure 3-12 : Images MEB du MOF Al formé dans HCl (A) et dans HNO_3 (B)

Une morphologie régulière et homogène est observée par MEB (Figure 3-12), quel que soit l'acide utilisé, avec une morphologie de type particule allongée. Cette morphologie est différente de la morphologie de type aiguille souvent observée pour le MIL-96¹⁹, même si cette phase peut aussi posséder une morphologie d'hexagone ou encore de bâtonnets à section hexagonale¹⁵. La morphologie peut également être influencée par les solvants présents dans le milieu de synthèse²⁰. La température de synthèse plus faible dans le cas de nos matériaux (90

°C contre environ 200 °C dans la littérature) peut également influencer la croissance des grains. On observe également que la taille des particules est légèrement plus faible dans le cas du MOF HCl (environ 250 nm) que du MOF HNO₃ (environ 350 nm).

Ces résultats ont permis de démontrer qu'il était possible d'obtenir un MOF composé d'aluminium connu (le MIL-96) avec une bonne pureté et des propriétés proches du matériau de référence à partir de déchets de batteries sans prétraitement des solutions de dissolution des déchets. De plus, cela a permis de déterminer que la température de synthèse sera de 90 °C pour le reste de l'étude.

1.3 Etude en fonction de la quantité de ligand

Le deuxième paramètre de la synthèse de MOFs à avoir été testé est la quantité de ligand. Les synthèses ont été réalisées en utilisant entre 10 et 40 mg de BTC, par intervalle de 10 mg. Comme précédemment, le ligand est dissous dans du DMF et 1 mL de la solution de dissolution a ensuite été ajouté. Les mélanges ont été chauffés à 90 °C pendant 24h puis les poudres ont été lavées et séchées (Protocole détaillé en annexe S9).

Toutes les conditions ont mené à la précipitation d'une poudre fine blanche sauf dans HNO₃ avec des quantités de ligand de 30 et 40 mg, où des cristaux bleus ont été observés en plus de la poudre blanche (Figure 3-13A – grossissement x60). Ces cristaux bleus ont pu être isolés puis analysés en diffraction sur monocristaux et la structure a été résolue (Figure 3-13B). Cette structure est très proche de la structure de HKUST-1, un MOF de formule Cu₃BTC₂²¹. Dans notre cas, la détermination de la position de tous les atomes a été difficile à cause de la présence de molécules d'eau très mobiles. Notre structure cristalline, de type cubique, a été résolue avec des paramètres de maille tels que a=b=c=26,337 proche de la littérature (a=b=c=26,303).

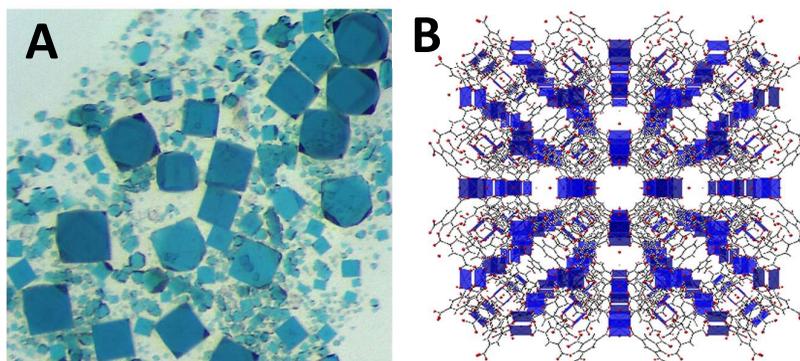


Figure 3-13 : Image au microscope optique des cristaux observés (A) ainsi que leur structure résolue par DRX monocristaux (B)

Comme précédemment, les poudres ont été analysées par ICP-OES. On observe que plus la quantité de ligand ajoutée augmente, plus la proportion des métaux autres que l'aluminium augmente également (Figure 3-14). De plus, on observe également que dans les deux cas, même avec une petite quantité de ligand (10 mg) il y a co-précipitation d'une partie des autres métaux. La phase MIL-96 ne peut donc pas être obtenue avec une sélectivité supérieure à 95 %. En théorie, la quantité idéale de BTC à introduire par rapport à la quantité d'aluminium présente en solution pour obtenir le MOF MIL-96 serait de 16 mg. On peut donc en déduire qu'il faudra nécessairement une quantité de ligand supérieure pour précipiter tout l'aluminium en une seule fois.

Avec la dissolution dans HCl, la proportion des autres métaux atteint au maximum 18 % pour l'essai avec 40 mg de ligand. Le second métal le plus présent pour chaque essai est le manganèse. Dans le cas de la dissolution dans HNO₃, c'est le cuivre qui est le second métal le plus présent après l'aluminium. On observe plus de co-précipitation qu'avec HCl, avec une proportion d'autres métaux de plus de 30 % (pour 30 mg et 40 mg de BTC). Cette forte présence de cuivre observée après dissolution dans HNO₃ correspond bien à l'observation de cristaux bleus identifiés comme HKUST-1.

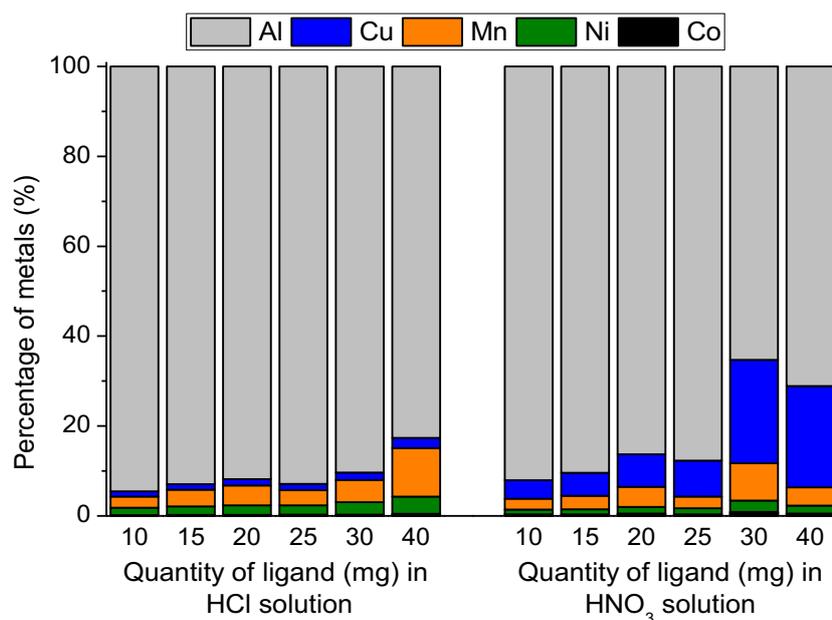


Figure 3-14 : Métaux présents dans les matériaux formés avec différentes quantités de ligand

Les diffractogrammes des poudres obtenues avec la dissolution dans HCl sont identiques à celui de MIL-96 (Annexe S12), ce qui montre que les autres métaux précipités n'ont pas d'influence sur la cristallinité des MOFs formés. Ils se trouvent soit sous forme amorphe, soit à l'intérieur des cavités du MOF ou bien il peut aussi s'agir de substitution.

Dans le cas de la dissolution dans HNO₃, on retrouve bien le pattern de MIL-96 entre 10 et 25 mg de BTC ajouté, puis à partir de 30 mg, on observe l'apparition de nouveaux pics, notamment à 6°, 7° et 12° (Figure 3-15).

Ces pics correspondent aux cristaux bleus de HKUST-1 observés dans ces conditions²².

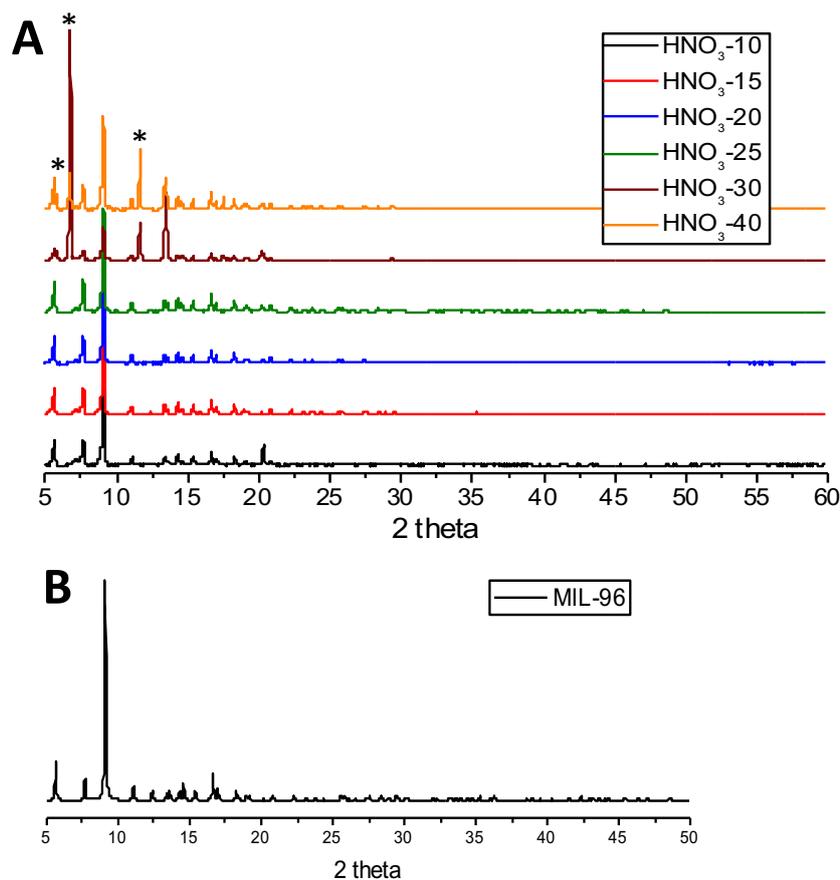


Figure 3-15 : (A) DRX sur poudre des différents MOFs synthétisés dans HNO₃ avec différentes quantités de ligand, apparition de pics signalés par (*) et (B) du MIL-96 simulé

Cette étude nous a permis de comprendre que pour déterminer la quantité de BTC la plus adéquate dans notre cas, il faut trouver l'équilibre entre la quantité de MOF obtenu (Annexe S13), la bonne sélectivité de précipitation de l'aluminium et éviter une trop grande proportion d'autres métaux. La quantité de BTC optimale pour la suite de notre étude sera donc de 20 mg.

1.4 Etude de la méthode en multi-étapes

La température de synthèse et la quantité de ligands optimale pour la première précipitation totale de l'aluminium ayant été déterminées, nous allons maintenant étudier la possibilité de former d'autres MOFs en deuxième et troisième précipitation tout en gardant les mêmes conditions de synthèse.

Les synthèses ont été réalisées avec 20 mg de BTC dissous dans du DMF puis l'ajout d'1 mL de solution de dissolution. Le mélange a été chauffé à 90 °C pendant 24 h. En fin de synthèse, les poudres sont isolées et lavées. Les surnageants auxquels sont rajoutés 20 mg de BTC sont mis de nouveau à chauffer pendant 24 h à 90 °C pour une deuxième étape de précipitation. Ce protocole est répété à l'identique pour une troisième étape de précipitation.

A la première étape, on observe la précipitation d'une poudre blanche, correspondant au MIL-96 comme précédemment décrit. A la deuxième étape de précipitation, une différence entre les acides est observée, en effet, une poudre blanche précipite dans le cas d'HCl tandis qu'une poudre bleue précipite pour HNO₃. La troisième étape de précipitation est similaire à la deuxième, bien que les quantités de poudres obtenues soient bien inférieures à celles de la deuxième.

Comme précédemment, les poudres ont tout d'abord été analysées par ICP-OES. Les résultats de la première étape sont bien comparables aux résultats précédents (Figure 3-16). A la deuxième étape, on observe la précipitation d'autres métaux, le manganèse et le nickel pour HCl tandis que pour HNO₃ ce sont le manganèse et le cuivre qui précipitent majoritairement. Dans les deux cas, une grande proportion de manganèse précipite (65 % dans HCl et 50 % dans HNO₃). Contrairement à la première étape de précipitation sélective pour l'aluminium, on retrouve une proportion non négligeable d'un second métal (25 % de nickel dans HCl et 35 % de cuivre dans HNO₃) en plus du manganèse. On peut émettre plusieurs hypothèses : il peut y avoir la précipitation d'un ou plusieurs MOFs avec la présence d'autres matériaux (impuretés ou oxydes) ou encore la précipitation de MOFs mixtes où différents métaux sont intégrés dans la structure. La forte proportion de manganèse est en accord avec la composition de nos broyats de batteries qui en contiennent beaucoup.

Les troisièmes étapes pour chaque acide sont comparables aux résultats de la deuxième étape.

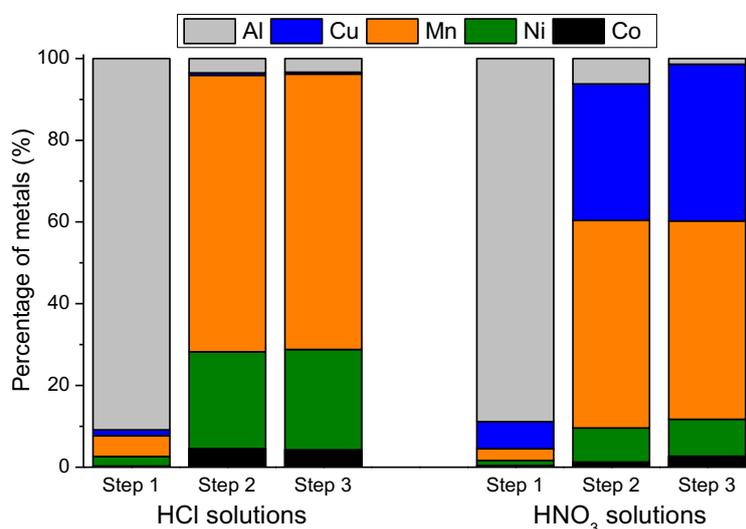


Figure 3-16 : Métaux présents dans les matériaux formés durant les différentes étapes

Les diffractogrammes des poudres montrent une bonne cristallinité des matériaux formés lors de cette deuxième étape de précipitation (Figure 3-17A). Les matériaux formés en troisième étape possèdent les mêmes diffractogrammes que ceux de la deuxième ce qui confirme que les synthèses 2 et 3 aboutissent aux mêmes matériaux (Annexe S14).

Dans le cas d'HCl, on observe peu de pics et aucun pic d'oxydes. Cela signifie donc que nous sommes peut-être en présence d'un matériau mixte et que les impuretés - s'il y en a - sont amorphes et ne sont donc pas visibles en diffraction sur poudre. Les pics observés ne correspondent à aucune structure publiée. En effet, même si des matériaux mixtes composés de manganèse et de nickel ont été synthétisés, le matériau formé est peu cristallin²³. (Figure 3-17A)

Dans le cas d'HNO₃, l'identification est plus simple. En effet, les pics observés correspondent à ceux de la structure HKUST-1 de référence^{21,22,24} (Figure 3-17B). Même si le cuivre n'est pas le métal présent majoritairement dans la poudre formée dans HNO₃, c'est bien un composé Cu qui cristallise. Les hypothèses envisagées sont comme précédemment la présence d'impuretés amorphes, ou alors une substitution partielle des éléments cuivre sans changement structural. Dans les deux cas, c'est l'ATG qui va permettre de savoir s'il y a une co-précipitation d'impuretés en même temps que les matériaux.

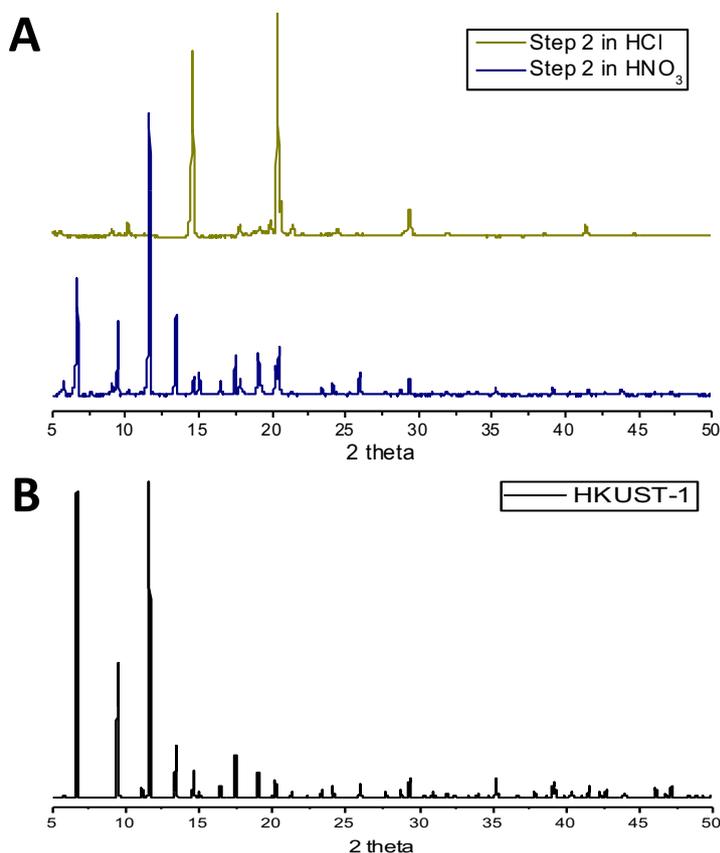


Figure 3-17 : DRX sur poudre (A) des composés synthétisés formés à la 2^{ème} étape et (B) du MOF HKUST-1 simulé de référence

L'analyse du produit obtenu dans HCl montre un processus de dégradation en trois temps (Figure 3-18A). Entre 105 °C et 180 °C, une perte de masse de 4 % est observée suivie entre 180 °C et 270 °C d'une perte de 31 %. Ces deux phénomènes sont sûrement associés à la perte d'eau et de DMF. Enfin à partir de 270 °C, une troisième perte de masse de 31 % est observée

et correspondrait à la destruction d'un matériau hybride. En fin d'analyse, le résidu inorganique représente 34 % de la masse initiale.

Une DRX sur poudre des résidus a montré la présence d'un oxyde de type NiMn_2O_4 (Figure 3-18B). Si on suppose que la formule du matériau de départ est $\text{NiMn}_2\text{BTC}_2 \cdot 4\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ alors on devrait observer des pertes de masse successives de 4 %, 32 % et 38 % pour finir avec un résidu représentant 25 %. Cette formule n'est donc pas en accord avec l'ATG et on peut donc supposer que le résidu inorganique plus important est dû à la présence d'impuretés amorphes. En se basant sur les résultats ICP, ces impuretés seraient composées de manganèse, sous la forme MnCl_2 ou MnO_2 . Ces impuretés, pouvant être piégées à l'intérieur des cavités du matériau, n'évolueraient quasiment pas au cours de la montée en température. Avec cette hypothèse, la formule serait alors $\text{NiMn}_2\text{BTC}_2 \cdot 4\text{DMF} \sim 2 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MnCl}_2$ et on aurait des pertes de masse de 3,5 % (4 % observé pour l'eau), 28 % (31 % observé pour le DMF), 34 % (31 % observé pour la dégradation du matériau), et un résidu inorganique de 34,5 % (34 % observé). Cette formule contenant des impuretés de manganèse est donc plus cohérente avec les différentes analyses réalisées mais cela reste une hypothèse sans caractérisations supplémentaires.

L'analyse du produit obtenu dans HNO_3 montre un processus de dégradation en plusieurs étapes (Figure 3-18A). Jusqu'à 160 °C, une perte de masse de 12 % est observée suivie entre 160 °C et 210 °C d'une perte de 12 % ; ces deux phénomènes étant sûrement associés à la perte des solvants (eau et DMF, respectivement). Enfin, la dégradation d'un MOF en deux parties est observée, à partir de 220 °C avec une perte de masse de 29 % et à partir de 297 °C avec une perte de 32%. En fin d'analyse, le résidu inorganique représente 32 % de la masse initiale.

Une DRX sur poudre des résidus a mis en évidence la présence de plusieurs oxydes dont CuO et des oxydes mixtes Cu-Ni-Mn (Annexe S15).

Avec la DRX, on sait que la phase cristalline HKUST-1 est présente ; la formule proposée doit également respecter les proportions obtenues par ICP-OES, soit un atome de nickel pour quatre de cuivre et six de manganèse. La présence de manganèse peut s'expliquer comme dans le cas précédent, par la présence d'impuretés amorphes de type MnO_2 ou $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$. De plus, au vu du profil ATG, on peut envisager la présence d'un autre matériau et notamment le composé Ni-Mn qui précipite dans HCl . Il est en effet possible que ce deuxième matériau précipite sans complètement cristalliser à cause de la différence de milieu de synthèse et ne soit donc pas visible sur le diffractogramme.

Avec ces différentes hypothèses, la formule serait alors $\text{NiMn}_2\text{BTC}_2 \cdot 4/3(\text{Cu}_3\text{BTC}_2) \cdot 4(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot 4\text{DMF} \sim 19\text{H}_2\text{O}$. Les différentes pertes de masse seraient alors de 12 % (12 % observé pour l'eau), 11 % (12 % observé pour le DMF), 32 % (29 % observé pour la dégradation du MOF Cu) et 13 % (15 % observé pour la dégradation du MOF Ni-Mn). Le résidu inorganique serait alors de 32 % (32 % observé) et composé d'un mélange de CuO , $\text{Cu}(\text{Mn}_{0.78}\text{Ni}_{0.252})_2\text{O}_4$, $\text{Cu}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (Annexe S15). Encore une fois, la formule proposée reste une hypothèse avancée et le matériau nécessite plus de caractérisations pour déterminer la nature des espèces présentes.

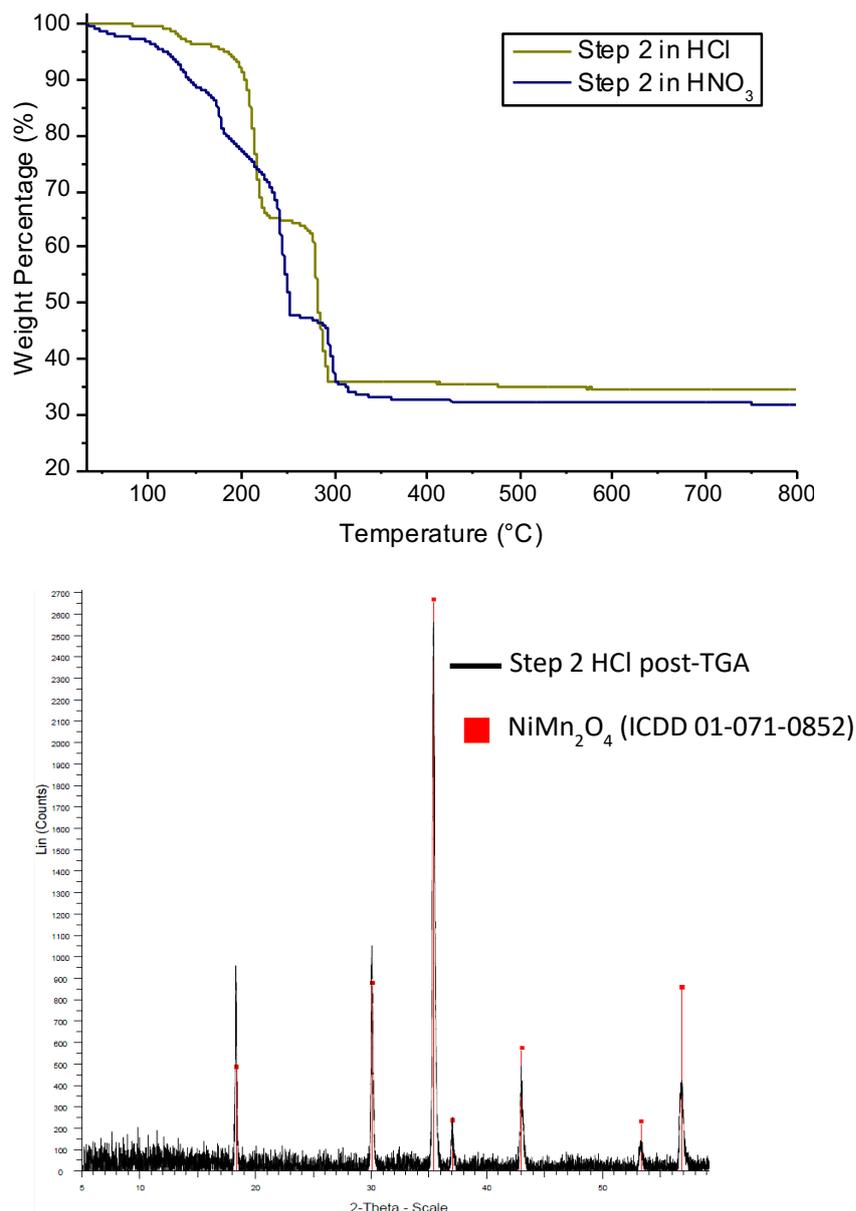


Figure 3-18 : (A) ATG des composés obtenus en 2^{ème} étape et (B) Comparaison des DRX sur poudre du résidu inorganique obtenu en ATG de la deuxième étape dans HCl avec un oxyde référencé

En ce qui concerne la morphologie des matériaux formés, les clichés MEB sont bien différents suivant les acides (Figure 3-19). Le matériau Ni-Mn est homogène et se présente sous la forme de petits cubes d'environ 1 μm qui s'agglomèrent pour former des plaquettes (Figure 3-19A). Les impuretés de manganèse, si elles existent, ne sont pas différenciables au MEB. Le cliché MEB de la poudre obtenue dans HNO₃ montre en revanche une hétérogénéité de l'échantillon (Figure 3-19B). En effet, si la morphologie prédominante est celle de polygones multi-facettés, on peut aussi voir des cubes ou des amas d'aiguilles. Les polygones sont sûrement HKUST-1, en effet on a observé cette morphologie lors de l'obtention des cristaux dans l'étude précédente. Le MOF HKUST-1 peut quant à lui présenter plusieurs morphologies suivant les conditions de synthèse et les ions présents en solutions²⁵. Le cliché MEB met donc en évidence la présence de différentes phases au sein du composé qui a précipité.

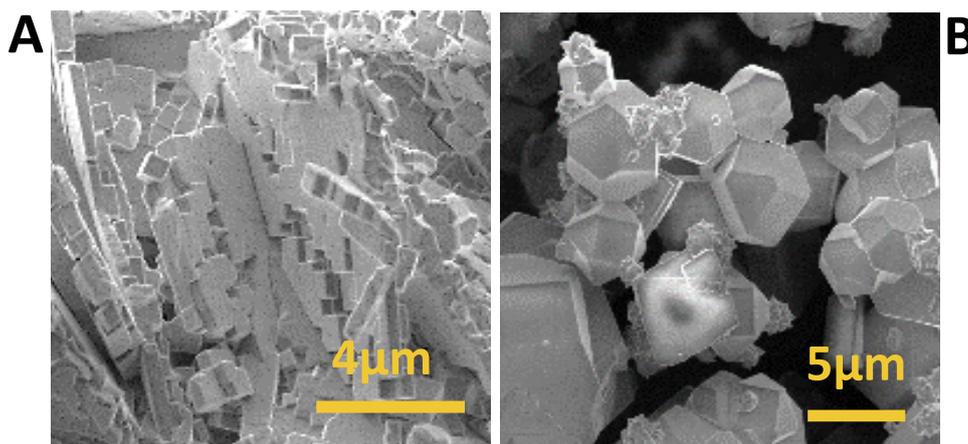


Figure 3-19 : Images MEB du composé formé dans HCl (A) et dans HNO₃ (B)

En ce qui concerne les analyses d'adsorption de gaz, plusieurs protocoles de dégazage des échantillons ont été testés mais aucun n'a permis de pouvoir obtenir une valeur d'absorption. En effet, le matériau synthétisé dans HNO₃ a changé de couleur au cours du dégazage passant de bleu clair à noir. Il est possible que les structures des deux matériaux formés ne soient pas stables en l'absence de solvant et que les structures collapsent. De nouvelles mesures d'adsorption après échange lent de solvant seront réalisées pour tenter d'obtenir les valeurs de surface spécifique de ces deux matériaux.

En conclusion, on obtient donc une méthode pour la précipitation de métaux sous forme de MOF dans une solution de dissolution de broyats de batteries Li-ion. La preuve de concept de ce procédé est illustrée Figure 3-20. Cette méthode a notamment permis la précipitation de MIL-96 avec une bonne pureté et des propriétés identiques à celles du matériau de référence. De plus, on peut supposer que dans le cas d'HCl, si nos broyats étaient des NMC 1:1:1, contenant plus de cobalt, et non des LMN, il serait alors possible d'obtenir, en deuxième étape de précipitation, le matériau NiMnCo (et pas simplement le MOF Ni-Mn) possédant un intérêt électrochimique comme vu dans le Chapitre 2.

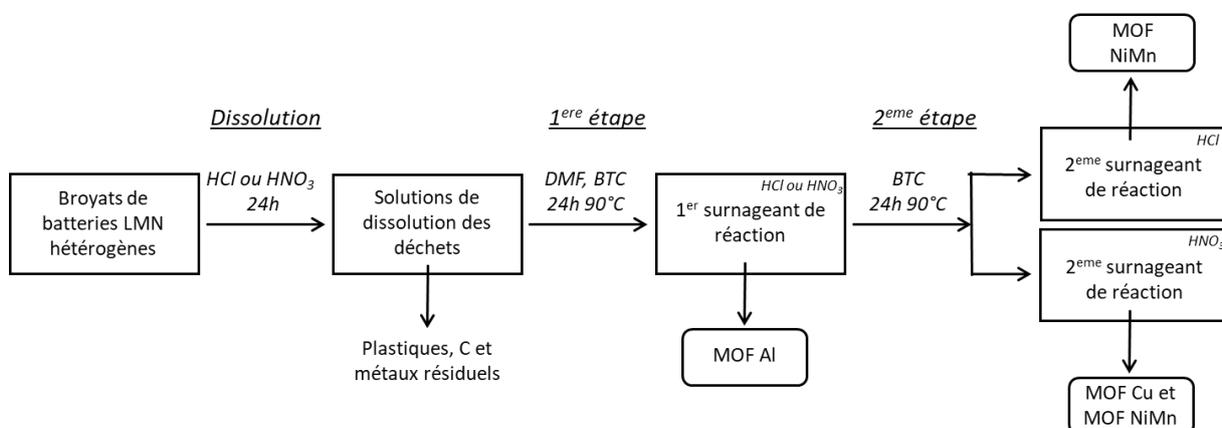


Figure 3-20 : Schéma de la méthode de recyclage par précipitations successives de MOFs

1.5 Augmentation des volumes de synthèse

L'augmentation de volume des synthèses dans HCl et HNO₃ a été réalisée dans des conditions identiques à la méthode de référence avec des quantités de réactifs multipliées par 100. En effet, 100 mL de solution de dissolution (15 g de déchets) ont été utilisés ainsi que 2 g de BTC dissous dans 100 mL de DMF. Des précipités semblables à ceux des tests précédents ont été obtenus.

Dans le cas d'HCl, on obtient 4,45 g de MOF Al en première étape de précipitation puis 3,51 g de matériau Ni-Mn en deuxième étape. Les analyses sont similaires à l'étude précédente en termes de composition, cristallinité et pureté. La seule différence mineure est l'augmentation de la proportion de manganèse dans les matériaux formés aussi bien en première qu'en deuxième étape.

Dans le cas d'HNO₃, les quantités de MOF obtenues sont un peu plus importantes avec 4,81 g de MOF Al puis 4,79 g du composé Cu/Mn. Si la première étape est bien en accord avec les études précédentes, le MOF formé à la deuxième étape possède cependant des différences au niveau de la pureté et de la morphologie notamment. En effet, l'ATG obtenue montre un résidu inorganique bien plus important (41 % obs contre 32 % précédemment), on a donc la présence de plus d'impuretés (Figure 3-21A). On peut également observer que la morphologie de polygone multi-facetté a également disparu au profit d'amas et de blocs sans géométrie particulière (Figure 3-21B). On peut émettre l'hypothèse qu'en augmentant la quantité de produit à traiter, on a une précipitation plus rapide qui entraîne plus d'impuretés au manganèse notamment.

Pour essayer de limiter ce phénomène dans le cas de HNO₃, la deuxième étape de précipitation a été réalisée à 70 °C au lieu de 90 °C. On observe un changement au niveau de la couleur de la poudre précipitée ; le matériau formé à 70 °C est bien plus bleu que celui formé à 90 °C. Par contre, on récupère légèrement moins de quantité de poudre en abaissant la température, soit 4,12 g au lieu de 4,79 g à 90 °C. Les analyses confirment que le fait d'avoir abaissé la température a bien limité la précipitation d'impuretés et le résidu inorganique obtenu en ATG, par exemple, est proche de celui attendu (31 % obs contre 32 % attendu) (Figure 3-21A).

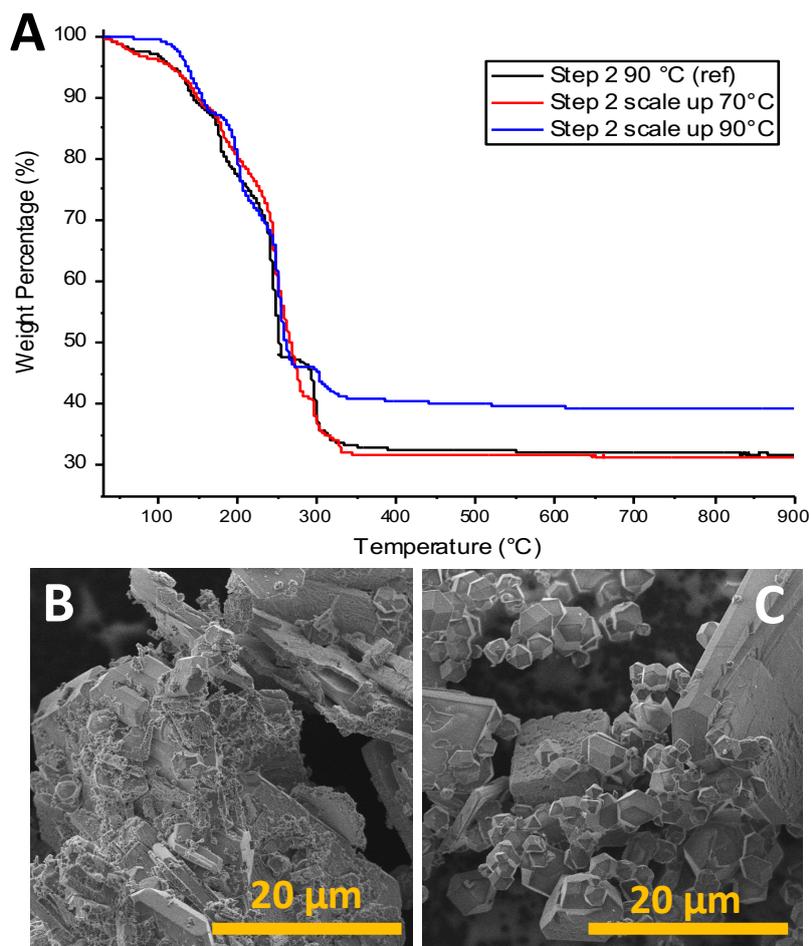


Figure 3-21 : ATG (A) et clichés MEB des MOFs synthétisé dans HNO_3 en plus grande quantité à 90°C (B) et à 70 °C (C)

La morphologie du matériau synthétisé est également proche de celle observée précédemment avec présence de polygones multi-facettés dans tout l'échantillon (Figure 3-21C). De plus, il est intéressant de noter que la composition du composé formé à 70 °C a évolué par rapport à celle obtenue pour celui synthétisé à 90 °C. En effet, on peut observer une diminution de la proportion de manganèse dans le matériau en faveur du cuivre (Figure 3-22).

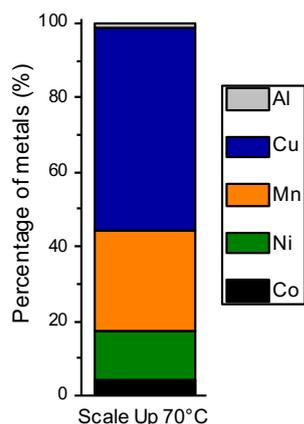


Figure 3-22 : Proportions des métaux présents dans le matériau formé en plus grande quantité à 70 °C dans HNO₃

Cette étude nous a donc permis de montrer la possibilité d'obtenir plusieurs grammes de MOFs par synthèse dans des solutions de déchets multi-métallique tout en conservant de bonnes propriétés. De plus, le fait d'avoir abaissé la température durant les synthèses sur de plus grandes quantités de déchet semblerait améliorer la pureté et la sélectivité des matériaux formés. Une étude complémentaire sur les températures de synthèse et l'influence sur les compositions durant les synthèses en grande quantité semble donc intéressante.

On va maintenant chercher à optimiser cette méthode notamment pour rendre le procédé plus adapté pour l'industrie (changement d'acide ou substitution du DMF) et tester d'autres ligands connus dans la chimie des MOFs pour comparer les précipitations suivant le ligand utilisé.

2. Optimisation de la méthode

2.1 Changement des acides de dissolution

La première étude d'optimisation consiste à utiliser d'autres acides de dissolution des déchets de batteries pour réduire le coût du procédé. Deux acides vont être testés, l'acide sulfurique, couramment utilisé par les industriels, et le jus de citron qui permettrait, selon la littérature, la dissolution totale du nickel, manganèse, cobalt et lithium sans dissoudre l'aluminium et le cuivre et donc de réaliser ainsi une première séparation lors de la dissolution²⁶.

Le protocole avec le jus de citron sera le même que celui publié par Pant et al., le mélange jus de citron et déchets est chauffé à 90 °C à reflux pendant 1 h²⁶. Une expérience a également été réalisée avec du concentré de citron à reflux mais aussi avec le protocole utilisé dans le cas d'HCl et d'HNO₃, soit 24 h à température ambiante. L'acide sulfurique a été utilisé seul (avec un rapport volumique H₂SO₄ : H₂O de 1 : 5) ou avec de l'eau oxygénée en complément (rapport volumique H₂SO₄ : H₂O₂ : H₂O de 1 : 0,3 : 5). Cet acide est utilisé fréquemment dans le secteur industriel car son coût est souvent faible. Les solutions de dissolution obtenues sont vertes dans les cas avec le citron, opaque avec le jus et plutôt limpide avec le concentré, et bleues avec H₂SO₄. Les solutions ont été analysées par ICP-OES pour déterminer les concentrations des différents métaux en solution.

Tableau 3-2 : Concentration en g.L⁻¹ des solutions de dissolution en fonction des acides utilisés

	Mn	Cu	Al	Ni	Li	Co
HCl (ref)	16,0	7,9	4,8	4,0	1,8	1,1
HNO₃ (ref)	11,3	7,5	4,8	3,7	1,6	0,9
Citron 90°C	6,1	1,7	1,7	0,5	0,6	0,2
C.Citron 90°C	8,5	2,6	2,0	0,6	0,9	0,3
C.Citron	11,8	6,4	2,4	0,4	1,1	0,3
H₂SO₄	5,0	1,9	3,7	2,8	1,3	0,6
H₂SO₄:H₂O₂	15,0	7,0	4,7	3,8	1,7	1,0

On peut tout d'abord observer que les dissolutions dans le jus ou le concentré de citron possèdent des concentrations inférieures aux dissolutions de référence de la méthode dans HCl et HNO₃ (Tableau 3-2). De plus, les concentrations des éléments Ni, Mn et Co sont inférieures à ce qui est attendu et même si les concentrations d'Al et de Cu sont faibles il y a quand même eu une dissolution partielle de ces éléments contrairement à ce qui était attendu au vu de la littérature. Le jus ou concentré de citron ne semblent donc pas adaptés pour substituer les acides forts dans notre méthode.

Dans le cas de l'acide sulfurique, on peut observer que l'ajout d' H_2O_2 est déterminant pour obtenir de bons rendements de dissolution. En effet, dans ces conditions, les concentrations obtenues pour les différents métaux sont comparables avec HCl et HNO_3 . Le manganèse possède une concentration plus élevée qu'avec HNO_3 avec $15\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ se rapprochant du comportement d'HCl qui était le meilleur acide de dissolution dans la première partie de l'étude.

On va donc utiliser la solution de dissolution $H_2SO_4 : H_2O_2$ pour voir s'il y a possibilité de former les mêmes MOFs en utilisant le même protocole que précédemment ($90\text{ }^\circ\text{C}$, 24 h avec 20 mg de BTC pour 1 mL de solution de dissolution). Dans ce cas-ci, aucune précipitation n'est visible au bout de 24 h, il est nécessaire d'attendre 48 h avant d'observer la formation d'une poudre. Mais il est à noter que cette précipitation est moins répétable dans le temps. En effet, dans certains cas le matériau se forme au bout de 36 h ou 48 h et dans quelques cas aucune précipitation de matériaux n'est observée sans explications particulières. Dans les cas où une précipitation a été observée, la poudre est isolée et le surnageant est utilisé pour effectuer une seconde synthèse après ajout de ligands.

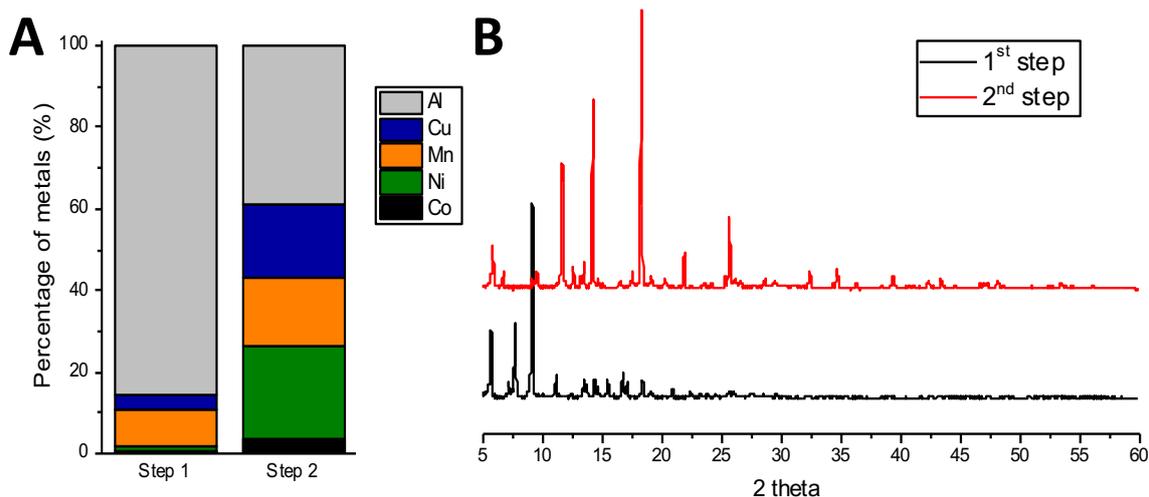


Figure 3-23 : Proportions des métaux présents dans les matériaux formés dans $H_2SO_4:H_2O_2$ (A) et leur DRX sur poudre (B)

On peut observer que la première précipitation donne bien le matériau cristallin MIL-96 (Figure 3-23B) même si on observe une co-précipitation de métaux plus importante que dans les cas précédents (Figure 3-23A). La première étape de précipitation semble donc comparable à celles observées avec HCl et HNO_3 . En ce qui concerne la deuxième précipitation, on observe un comportement différent avec la précipitation de tous les métaux y compris l'aluminium (représentant 40 %). Même si le matériau obtenu est cristallin, aucune sélectivité n'est observée pour cette deuxième étape (20 % de Cu, 15 % de Mn et 20 % de Ni). Ce matériau ne sera donc pas analysé plus en détails.

La température de dégradation du MOF obtenu en première précipitation est observée à 380 °C est cohérente avec la formation de MIL-96 (Figure 3-24A). Le résidu inorganique final représente 32 % de la masse initiale ce qui est plus élevé que précédemment (25 % dans HCl et 28 % dans HNO₃) mais qui reste proche de la littérature (28,6 %). Ceci s'explique par la présence d'autres métaux comme observé par ICP-OES. De plus, on peut observer par MEB une hétérogénéité de la poudre formée (Figure 3-24B). En effet, en plus des particules de type « grain de riz » caractéristique de MIL-96 dans nos conditions de synthèse, on observe également des particules sphériques.

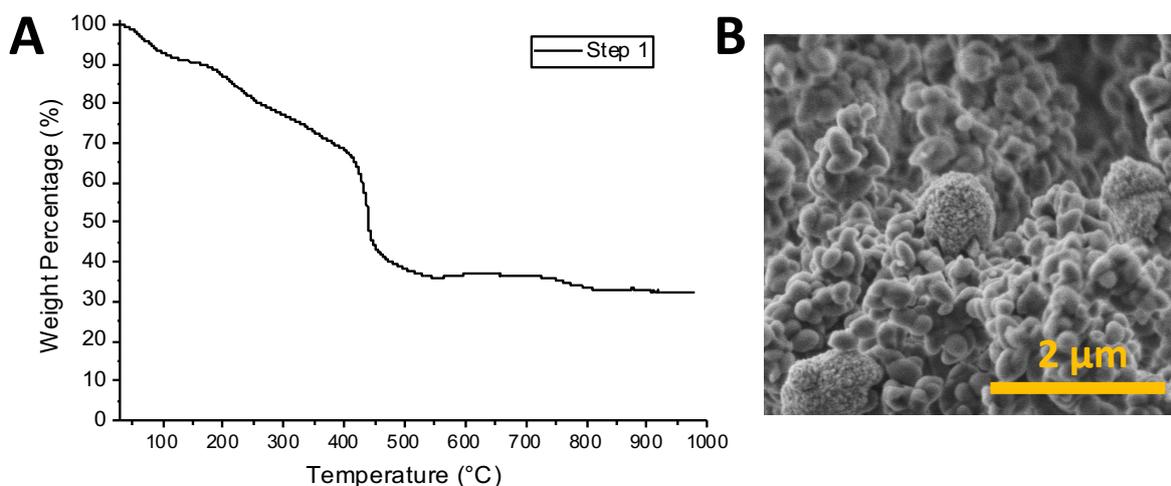


Figure 3-24 : ATG (A) et cliché MEB (B) du MOF Al synthétisé dans H₂SO₄:H₂O₂

Nous venons de voir que la méthode mise en place n'est que partiellement transposable dans H₂SO₄:H₂O₂. En effet, même si l'on obtient bien MIL-96 à la première étape de précipitation, celui-ci présente une pureté réduite. Des analyses complémentaires devraient être réalisées pour déterminer la nature exacte de ces impuretés. De plus, dans les conditions testées, une deuxième précipitation sélective n'est pas possible. Si une méthode de précipitation sous forme de MOFs avec cet acide devait être développée, il faudrait changer des paramètres de précipitation.

2.2 Changement des solvants

Dans un premier temps, les synthèses dans HCl et HNO₃ vont être réalisées avec des quantités de DMF moins importantes. Dans un second temps, d'autres solvants seront utilisés pour essayer de remplacer le DMF.

- Diminution de la quantité de DMF

Dans la méthode actuelle, pour former les matériaux hybrides on ajoute autant de DMF que de solution d'acide. Différents essais sont donc effectués avec 40 %, 30 %, 20 %, 10 % et enfin 0 % de DMF pour voir si cela a une influence sur le procédé développé.

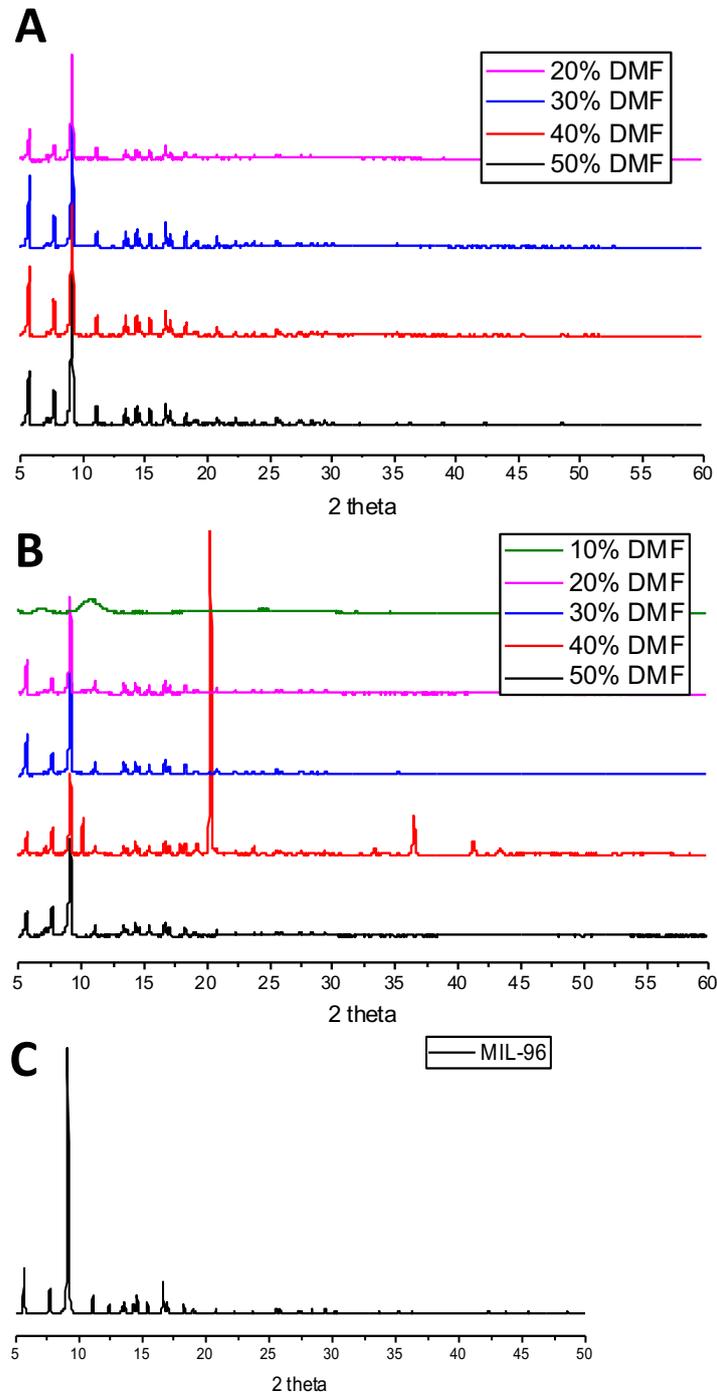


Figure 3-25 : DRX sur poudre des matériaux formés avec moins de DMF dans HCl (A) et dans HNO₃ (B) et MIL-96 simulé (C)

Dans le cas d'HCl, des matériaux ont précipité de 50 à 20 % de volume de DMF. Il faut noter que le rendement de la synthèse à 20 % est très faible, on ne récupère en effet que 4 mg de MOF contrairement aux autres où l'on récupère environ 40 mg de poudre. Dans les quatre conditions, on peut observer que la quantité de DMF utilisée ne semble pas avoir d'impact sur le matériau formé car on retrouve bien le diffractogramme de MIL-96 et tous les matériaux formés sont bien cristallins (Figure 3-25A et Figure 3-25C).

Dans le cas d'HNO₃, on a observé des précipités de 50 % à 10 % de DMF. A 10 % de DMF, on observe avec la DRX sur poudre qu'on a la formation d'un matériau majoritairement amorphe qui est possiblement du ligand (Figure 3-25B). Une anomalie s'est produite lors de l'essai à 40 % avec une perte de solvant au cours de la synthèse et l'apparition possible d'oxydes (quantité de poudre récupérée supérieure à 60 mg). On peut supposer que sans cette perte de solvant on aurait bien obtenu MIL-96 sans les pics supplémentaires notamment observés à 10 °, 20 ° et 37 °. Pour les synthèses avec 30 et 20 %, on obtient bien le diffractogramme de MIL-96 dans les quantités atténuées (environ 45 mg de MOF).

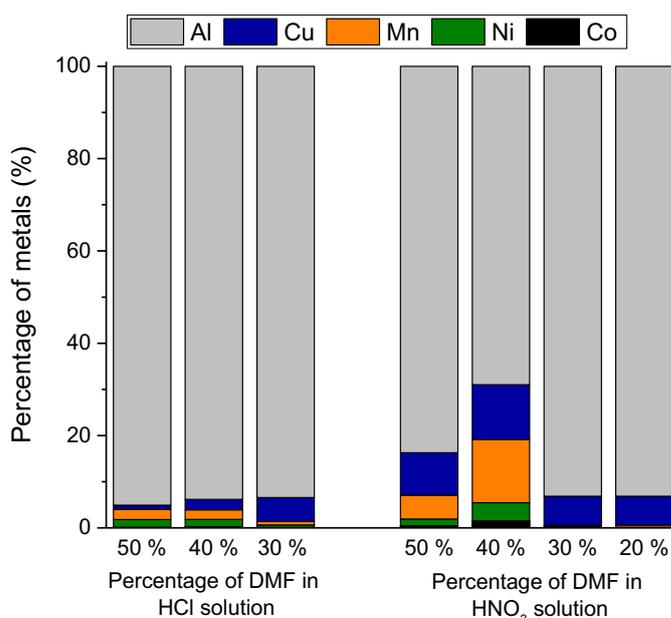


Figure 3-26 : Proportions des métaux présents dans les matériaux formés avec moins de DMF

Les proportions de métaux présents dans les différents MOFs sont en accord avec la formation de MIL-96(Al) (Figure 3-26). Les matériaux synthétisés dans HCl présentent une meilleure pureté que celle de matériaux obtenus dans HNO₃. L'anomalie observée sur les DRX est bien visible, avec une proportion de métaux autre que l'aluminium plus importante pour l'essai à 40 % de DMF dans HNO₃.

En conclusion, on peut donc diminuer la quantité de DMF à 30 % (au lieu de 50 %) dans le milieu sans grand impact sur la cristallinité, la composition ou encore le rendement de MIL-96.

- Substitution du DMF par d'autres solvants

Des solvants usuels ont été utilisés pour essayer de remplacer le DMF pour la synthèse de MOFs sachant que l'ajout de solvant organique est indispensable pour la formation des matériaux. En effet, il n'a pas été possible de précipiter des MOFs directement dans la solution acide de dissolution à 90 °C sans ajout d'un solvant organique pour dissoudre préalablement le ligand. Les solvants à avoir été testés sont l'éthanol, le méthanol, le toluène, l'acétonitrile mais aussi des mélanges éthanol/eau (volume 1:1) et méthanol/eau (volume 1:1) qui permettent de solubiliser le BTC. Au bout de 24 h, seul deux conditions permettent la formation d'un précipité. Les différents essais sont alors remis à chauffer pour 24 h supplémentaires mais aucune évolution n'est observée. Les poudres obtenues dans les cas de l'éthanol dans HNO₃ et éthanol/eau dans HNO₃ ont été analysées.

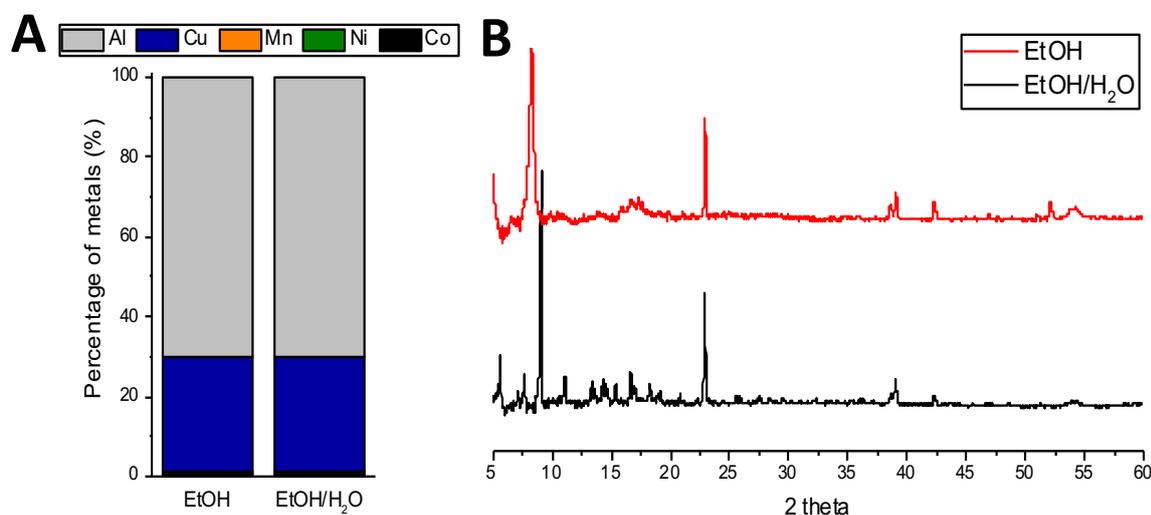


Figure 3-27 : Métaux présents (A) et DRX sur poudre (B) des matériaux formés avec d'autres solvants dans HNO₃

On peut observer que le matériau obtenu dans éthanol/eau est proche de MIL-96 même s'il y a la présence de pics supplémentaires à 23 °, 38 ° et 39 ° notamment (Figure 3-27B). Le diffractogramme du matériau obtenu dans l'éthanol est lui totalement différent et semble moins cristallin que les matériaux obtenus précédemment. De plus, on peut observer une grande proportion de cuivre (env 30 %) dans les matériaux obtenus même si le métal majoritairement présent est bien l'aluminium et représente environ 70 % de l'ensemble des métaux (Figure 3-27A).

Ces différents essais n'ont pas été concluants pour trouver une alternative à l'utilisation du DMF. D'autres essais sont nécessaires afin d'optimiser cette synthèse. Par exemple, si on augmentait la température vers 150 °C ou plus on aurait peut-être de nouveau la formation de MOFs dans ce type de milieu.

2.3 Changement de ligands

Dans cette partie, nous allons essayer d'autres ligands organiques connus pour former des MOFs avec les métaux présents en solution dans les trois solutions acides de dissolution (HCl, HNO₃ et H₂SO₄:H₂O₂). Les ligands utilisés sont le BDC, le BtetraC (Acide 1,2,4,5-benzène tetracarboxylique) et la bipyridine (utilisée précédemment pour la synthèse de matériaux d'électrodes).

- Utilisation du BDC

Le BDC est dissous dans du DMF, puis 1 mL des différentes solutions d'acides sont ajoutées. Les mélanges sont chauffés pendant 24 h à 90 °C. Dans tous les cas, des poudres blanches sont obtenues et après lavage et séchage de celles-ci vont être analysées.

Quel que soit l'acide utilisé pour la synthèse, le métal le plus présent est comme dans le cas du BTC, l'aluminium (Figure 3-28A). On peut observer que les matériaux obtenus dans HCl (98 % d'Al) et HNO₃ (95 % d'Al) sont plus sélectifs pour la précipitation de l'aluminium que dans H₂SO₄:H₂O₂ (72 % d'Al). La sélectivité du BDC vis-à-vis de l'aluminium est par ailleurs plus importante que celle obtenue dans l'étude précédente avec l'utilisation de BTC.

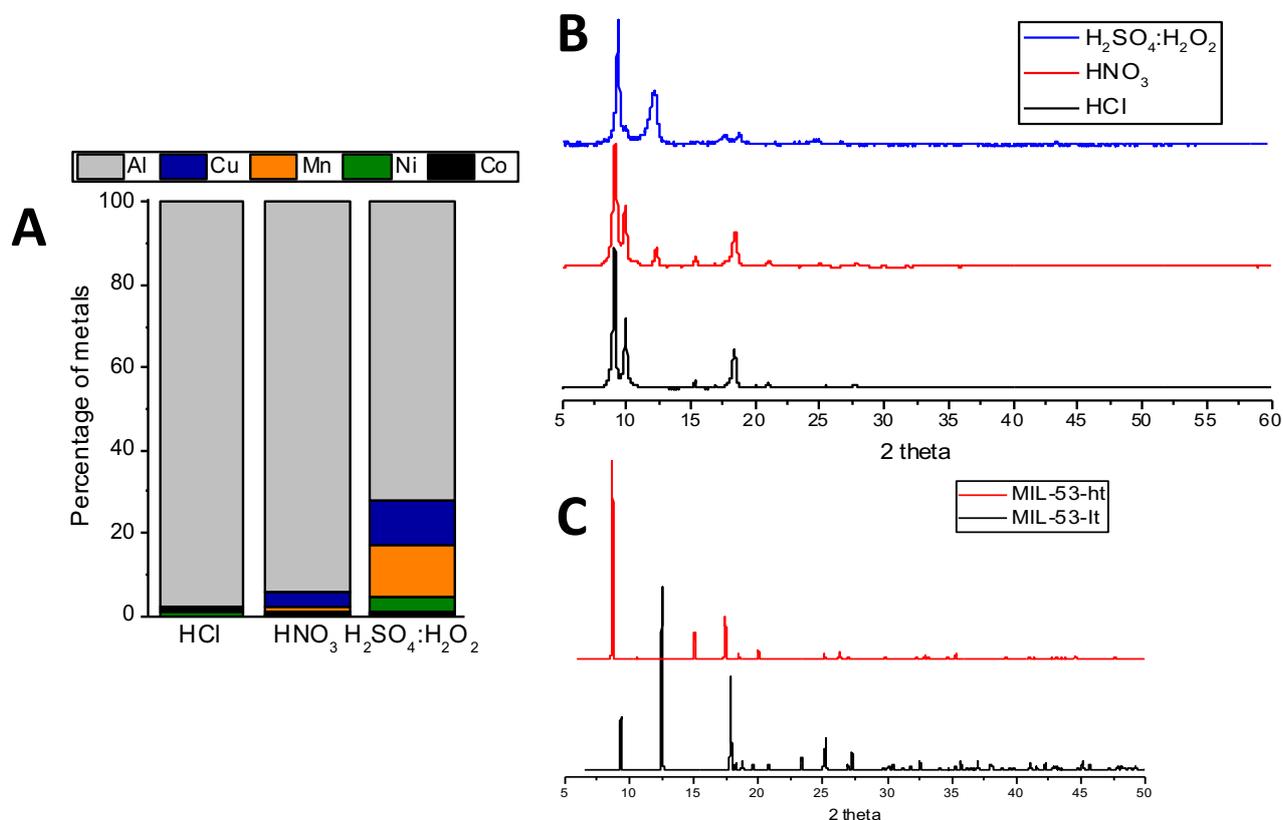


Figure 3-28 : Proportions des métaux présents dans les matériaux formés avec le BDC (A), leur DRX sur poudre (B) et les diffractogrammes du MOF MIL-53 forme ouverte et fermée (C)

Les diffractogrammes sur poudre des matériaux obtenus avec HCl et HNO₃ sont assez similaires et présentent peu de pics (Figure 3-28B) tandis que celui obtenu avec la solution de dissolution dans H₂SO₄ :H₂O₂ est différent. Les matériaux synthétisés dans les deux acides de référence de la méthode semblent légèrement plus cristallins que celui formé dans H₂SO₄ :H₂O₂. De plus, le diffractogramme observé est proche de ceux de MIL-53(Al)^{27,28} (Figure 3-28C), un MOF souvent étudié dans la littérature. L'obtention de composés peu cristallins est cohérente avec la littérature et la difficulté de bien cristalliser le MIL-53²⁸⁻³⁰ dans des conditions solvothermales classiques, sans autres métaux en solution. Comme vu précédemment, par des phénomènes de respiration, le MOF MIL-53 possède deux formes (ouverte et fermée). Dans notre cas, il semblerait que les deux phases soient présentes. Au vu du peu de sélectivité pour précipiter Al et de la faible cristallinité du matériau obtenu dans H₂SO₄ :H₂O₂, ce matériau ne sera pas caractérisé plus en détail par la suite.

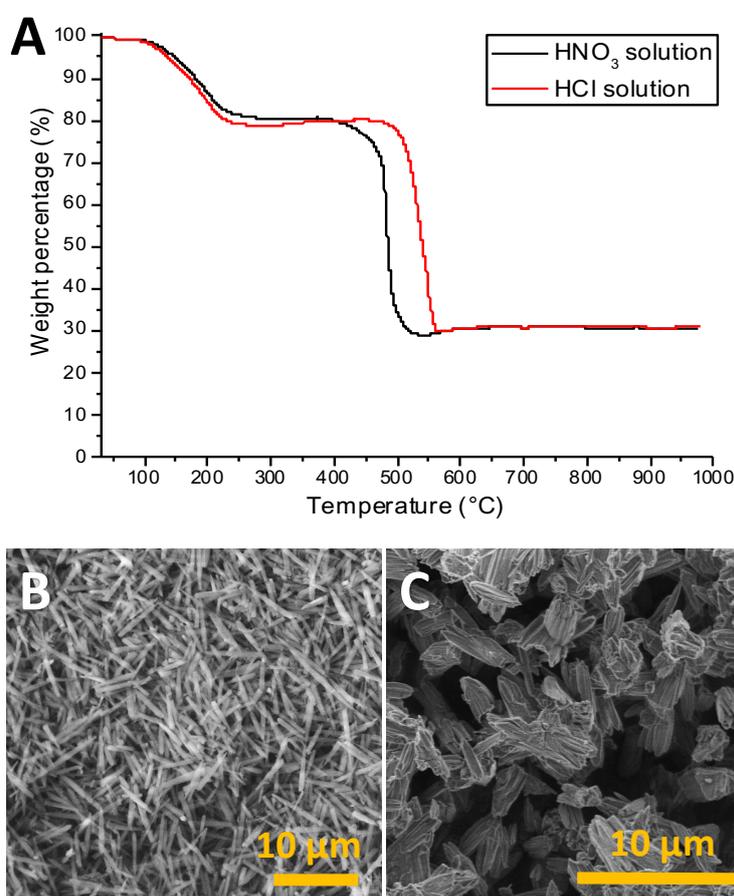


Figure 3-29 : ATG (A) et cliché MEB des MOFs synthétisé avec le BDC dans HCl (B) et dans HNO₃ (C)

L'analyse ATG des composés MIL-53(Al) obtenus dans HCl et HNO₃ sont très similaires (Figure 3-29A). En effet, dans les deux cas on peut observer une dégradation en deux étapes avec une première perte de masse de 20 % environ entre 100 °C et 200 °C correspondant à la perte de solvants (eau et DMF) puis à partir de 400 °C (dans HNO₃) et 480 °C (dans HCl), on

observe une perte de masse de 50 % environ qui correspond à la dégradation du MOF. Un résidu inorganique représentant 30 % de la masse initiale est obtenu pour les deux MOFs. Les MOFs formés dans ces conditions sont similaires à ceux reportés dans la littérature où la température de dégradation du MIL-53(Al) de référence est donné à environ 500 °C²⁷. Néanmoins, contrairement au MIL-96 formé dans les déchets de batterie de l'étude précédente, ici le MIL-53 formé ne possède pas la même pureté, le résidu inorganique obtenu (obs : 30 %) est supérieur à la valeur théorique attendue (théo : 20 %). En ce qui concerne la morphologie des MOFs formés, on observe une nette différence. Dans le cas du MOF formé dans HCl, on observe un ensemble très homogène de fines aiguilles d'environ 6 µm de longueur (Figure 3-29B), tandis que pour le MOF formé dans HNO₃, on observe des amas d'aiguilles plus courtes (environ 3-4 µm) (Figure 3-29C). Dans la littérature, le MOF MIL-53(Al) ne possède pas de morphologie préférentielle définie, elle va dépendre des conditions de synthèse utilisées³¹.

Pour les analyses d'adsorption d'azote, les MOFs Al ont subi une activation thermique à 300 °C avant analyse afin de vider les cages des matériaux au maximum. Les deux isothermes observées ne sont pas identiques. En effet, le matériau synthétisé dans HCl présente un isotherme de type I et celui obtenu dans HNO₃ serait plus entre le type I et le type IV. On peut observer que la quantité de gaz adsorbée par le MOF Al issu de la dissolution dans HNO₃ est une nouvelle fois plus importante que celle du MOF Al issu de la dissolution dans HCl (Figure 3-30). La surface spécifique calculée par la méthode BET des matériaux est de 1384 m².g⁻¹ (dans HCl) et 1445 m².g⁻¹ (dans HNO₃). Ces valeurs sont équivalentes à celles obtenues dans la littérature pour le MOF MIL-53 (1140 m².g⁻¹)²⁷(Figure 3-30).

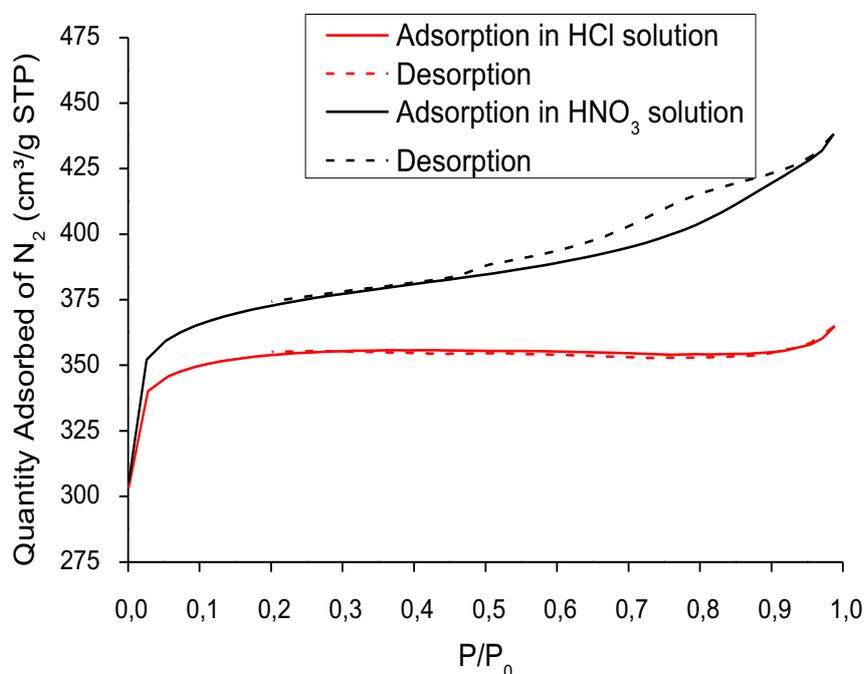


Figure 3-30 : Mesures d'adsorption de gaz pour les matériaux synthétisés avec le BDC

En substituant, le ligand BTC par le BDC, on obtient donc de nouveau un matériau composé d'aluminium et proche d'un connu dans la littérature, le MIL-53(Al). Ce MOF a une meilleure sélectivité vis-à-vis de l'aluminium avec peu d'autres métaux présents dans le matériau.

- Utilisation de la 4,4'-bipyridine

La bipyridine est solubilisée dans le DMF puis 1 mL des différentes solutions d'acides sont ajoutées. Les mélanges sont chauffés pendant 24 h à 90 °C. Dans les trois cas, des précipités ont été observés. Dans HCl et H₂SO₄ :H₂O₂, on obtient une poudre verte-bleue tandis que des cristaux sous la forme d'aiguilles bleues foncées sont observés dans HNO₃ (Figure 3-31A).

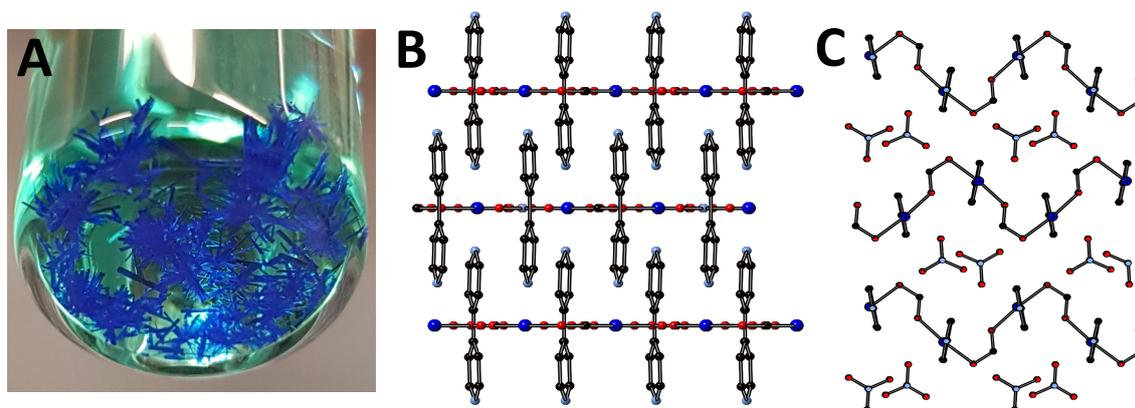


Figure 3-31 : Photo des cristaux obtenus avec la bipyridine dans HNO₃ (A) et vue de la structure selon [001] (B) et selon [010] (C) les atomes de Cu sont représenté en bleu, ceux d'O en rouge, ceux de N en bleu ciel et enfin les C en noir

La structure de ces aiguilles a été résolue par DRX sur monocristaux et la structure obtenue est identique à celle précédemment publiée par Phuengphai et al.³². Notre structure est dans un système orthorhombique avec un groupe d'espace de type *Pnma*, nos paramètres de mailles diffèrent légèrement de ceux de la littérature avec $a=7,602$ (litt 7,634), $b=11,068$ (litt 11,074) et $c=15,003$ (litt 14,975)³². Le cuivre se trouve au centre d'un octaèdre N₂O₄ déformé (Figure 3-31B). Les N sont donnés par deux molécules de bipyridine et les O, se trouvant dans le plan ac, forme une chaîne reliant différents cuivre suivant O-Cu-O-CH- ; les autres O sont fournis par les molécules NO₃ (Figure 3-31C). La formule de ce MOF est alors de Cu(Bpy)OOCH(NO₃). Le groupement OOCH pourrait provenir de la décomposition du DMF avec la température, un des produits formés est ainsi l'acide formique. La composition du MOF par ICP-OES est bien en accord avec cette formule (plus de 98 % de Cu), (Figure 3-32A) et son diffractogramme sur poudre est bien identique à celui de la littérature³² (Figure 3-30B).

Les deux autres matériaux sont eux aussi majoritairement composés de cuivre (95 % dans HCl et 56 % dans H₂SO₄ :H₂O₂) (Figure 3-32A). On observe donc que les ligands de type carboxylate semblent avoir une meilleure affinité avec l'aluminium à la première étape de précipitation tandis que les azotes de la bipyridine ont une préférence à coordonner le cuivre. Comme avec le BDC, c'est encore le matériau formés dans H₂SO₄ :H₂O₂ qui est le moins

sélectif pour la précipitation de métaux avec la présence de 15 % d'Al, 12 % de Mn et 15 % de Ni.

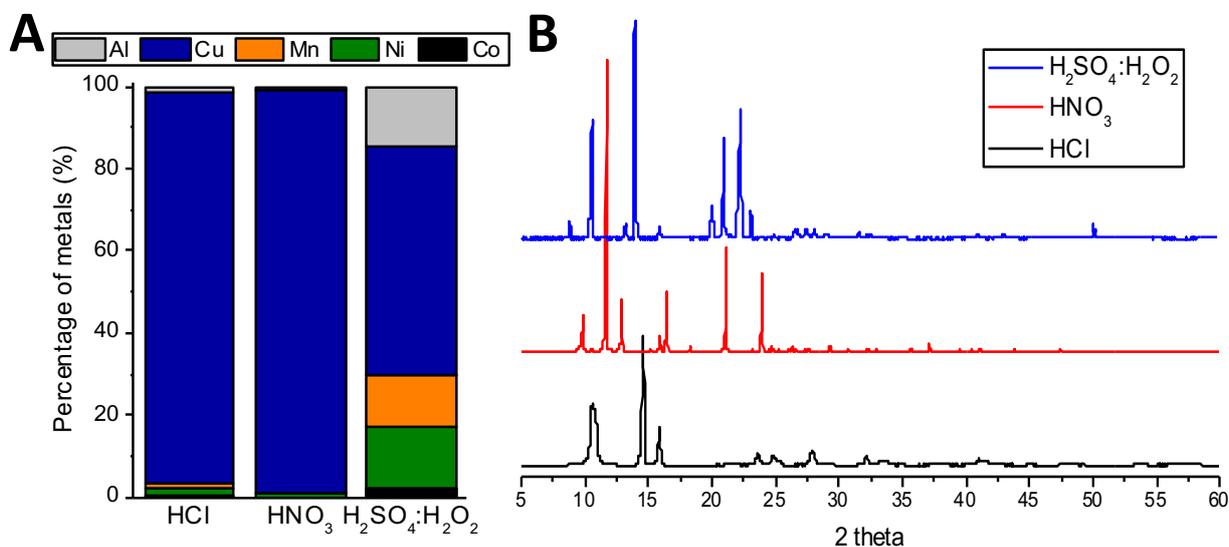


Figure 3-32 : Proportions des métaux présents dans les matériaux formés avec la bipyridine (A) et leur DRX sur poudre (B)

Les diffractogrammes sur poudre, contrairement aux autres études, sont différents selon l'acide utilisé pour la dissolution des déchets (Figure 3-32B). Le composé formé dans HCl est peu cristallin et se révèle probablement être un composé inorganique composé principalement de Cu, N et Cl et non un MOF tandis que celui formé dans H₂SO₄:H₂O₂ montre une bonne cristallinité. Mais au vu de sa composition multi-métallique, ce matériau ne sera pas analysé plus en détail. En utilisant la 4-4'-bipyridine, on peut faire précipiter en 1^{ère} étape un autre métal que l'aluminium comme précédemment observé avec l'utilisation du ligand BTC. C'est en effet le cuivre qui semble avoir une meilleure affinité avec ce ligand et précipite sous la forme d'un matériau très cristallin en utilisant la solution de dissolution de HNO₃. La structure et la pureté du MOF [Cu(bpy)OOCH(NO₃)] formé semblent identiques à celles reportées dans la littérature mais des analyses complémentaires sont nécessaires pour déterminer si on retrouve bien les propriétés du MOF.

- Utilisation du BtetraC

Enfin un dernier ligand composé de fonctions carboxylates est testé. Seules les solutions HCl et HNO₃ vont être utilisées pour ce ligand au regard des précipitations moins sélectives obtenues avec les autres ligands et la dissolution dans H₂SO₄:H₂O₂ dans les essais précédents. Le même protocole est utilisé que précédemment et des précipités blancs ont été observés avec les deux acides de dissolution.

Le métal prédominant dans les matériaux formés est l'aluminium (Figure 3-33A). On observe une meilleure sélectivité dans HCl avec une proportion de 91 % d'Al contre 78 % dans HNO₃. Les puretés de ces matériaux sont donc légèrement moins bonnes que dans le cas du BTC et bien en dessous de celle du BDC. En effet, on peut émettre l'hypothèse que c'est l'augmentation du nombre de fonctions coordinantes qui entraîne une augmentation des proportions d'autres métaux présents dans le matériau.

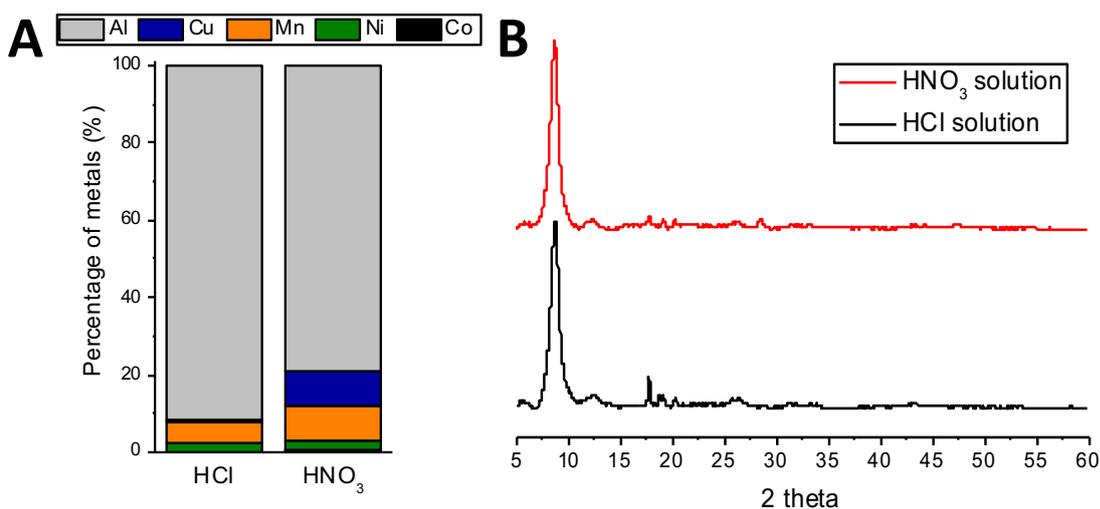


Figure 3-33 : Proportions des métaux présents dans les matériaux formés avec le BtetraC (A) et leur DRX sur poudre (B)

Les diffractogrammes sur poudre des deux matériaux synthétisés sont similaires et très peu cristallins (Figure 3-33B). Dans nos conditions de synthèse, l'utilisation du BtetraC n'est donc pas la meilleure solution pour former des MOFs dans des matériaux pourrait être obtenue avec des températures de synthèse plus importantes. Des essais supplémentaires seraient nécessaires pour essayer d'améliorer la sélectivité et diminuer les proportions des autres métaux présents.

Conclusion

Dans ce chapitre, des matériaux ont été formés pour effectuer des précipitations dans des solutions de déchets multi-métallique de batterie Li-ion.

Dans une première partie, il a ainsi été possible de développer une méthode de recyclage en plusieurs étapes dans deux acides (HCl et HNO₃) avec le BTC. Les MOFs obtenus en première précipitation étaient composés majoritairement d'aluminium et se trouvent être des MOFs connus de la littérature (MIL-96). Toutes les propriétés physico-chimiques de cette structure ont pu être retrouvées dans nos matériaux issus de déchets et synthétisés à plus basse température que ce qui était reporté dans la littérature. En deuxième précipitation, deux autres composés ont été obtenus suivant l'acide utilisé : un précipité contenant un MOF connu pour le stockage de gaz HKUST-1 (dans HNO₃) et une nouvelle structure (matériau Ni-Mn dans HCl) potentiellement intéressante comme matériau de batterie. Les synthèses de ces différents MOFs ont également pu être réalisées en plus grande quantité, avec l'obtention d'environ 5 g de MOF à chaque synthèse réalisée à partir de 15 g de déchets de batterie. Les résultats de cette étude ont donné lieu à une publication actuellement en cours de soumission (Annexe S19).

Dans une deuxième partie, on a essayé d'améliorer cette méthode en travaillant avec des acides ou des solvants moins chers et moins toxique. La dissolution des déchets a ainsi pu être réalisée dans un mélange H₂SO₄:H₂O₂ avec un bon rendement de dissolution des métaux. Si la substitution du DMF par d'autres solvants n'a pas été possible pour la formation de MOFs, la diminution de la quantité s'est avérée prometteuse. En effet, la synthèse de MOFs sans changement apparent de la composition ou de la cristallinité a été possible jusqu'à 30 % en volume de DMF dans le milieu (contre 50 % dans la première partie). On a également essayé d'appliquer la méthode à d'autres ligands et le BDC, le BtetraC et la bipyridine ont ainsi été testés. Les ligands avec des fonctionnalités carboxylates ont ainsi tous montrés une affinité pour précipiter l'aluminium avec une perte progressive de la sélectivité avec l'augmentation du nombre de fonctions coordinantes. La bipyridine a elle montré une meilleure affinité vis-à-vis du cuivre. Il est donc possible suivant le ligand utilisé de précipiter sélectivement soit l'aluminium ou soit le cuivre.

Il n'a pas été possible d'obtenir le matériau d'électrodes NiMnCo-BTC comme celui obtenu dans des conditions simulantes. Ceci est probablement dû à la source de déchet (LMN) utilisée lors de cette étude. Les prochaines études devront tester la faisabilité de la méthode avec d'autres sources de déchets de batterie Li-ion comme les NMC toutes compositions confondues ou encore les LFP.

Références bibliographiques

- (1) DIRECTIVE 2006/66/CE DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/HTML/?uri=CELEX:32006L0066&from=FR> (accessed Jun 6, 2019).
- (2) Natarajan, S.; Aravindan, V. Recycling Strategies for Spent Li-Ion Battery Mixed Cathodes. *ACS Energy Lett.* **2018**, *3* (9), 2101–2103. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b01233>.
- (3) Cobalt, lithium... Le boom ou la bulle? - Mines - métaux <https://www.usinenouvelle.com/article/cobalt-lithium-le-boom-ou-la-bulle.N681049> (accessed Jun 6, 2019).
- (4) Olivetti, E. A.; Ceder, G.; Gaustad, G. G.; Fu, X. Lithium-Ion Battery Supply Chain Considerations: Analysis of Potential Bottlenecks in Critical Metals. *Joule* **2017**, *1* (2), 229–243. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.08.019>.
- (5) Martin, G.; Rentsch, L.; Höck, M.; Bertau, M. Lithium Market Research – Global Supply, Future Demand and Price Development. *Energy Storage Mater.* **2017**, *6*, 171–179. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2016.11.004>.
- (6) Pillot, C. Current Status and Future Trends of the Global Li-Ion Battery Market, 2018.
- (7) Dunn, J. B.; Gaines, L.; Barnes, M.; Sullivan, J.; Wang, M. *Material and Energy Flows in the Materials Production, Assembly, and End-of-Life Stages of the Automotive Lithium-Ion Battery Life Cycle*; ANL/ESD/12-3; Argonne National Laboratory, **2012**.
- (8) Winslow, K. M.; Laux, S. J.; Townsend, T. G. A Review on the Growing Concern and Potential Management Strategies of Waste Lithium-Ion Batteries. *Resour. Conserv. Recycl.* **2018**, *129*, 263–277. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.11.001>.
- (9) Li, L.; Dunn, J. B.; Zhang, X. X.; Gaines, L.; Chen, R. J.; Wu, F.; Amine, K. Recovery of Metals from Spent Lithium-Ion Batteries with Organic Acids as Leaching Reagents and Environmental Assessment. *J. Power Sources* **2013**, *233*, 180–189. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.12.089>.
- (10) Gies, E. Recycling: Lazarus Batteries. *Nature* **2015**, *526* (7575), S100–S101. <https://doi.org/10.1038/526S100a>.
- (11) Rothermel, S.; Evertz, M.; Kasnatscheew, J.; Qi, X.; Grütze, M.; Winter, M.; Nowak, S. Graphite Recycling from Spent Lithium-Ion Batteries. *ChemSusChem* **2016**, *9* (24), 3473–3484. <https://doi.org/10.1002/cssc.201601062>.
- (12) Sloop, S.; Technology, O. Giga Life Cycle: Manufacture of Cells from Recycled EV Li-Ion Batteries. **2015**, 25.
- (13) Vellingiri, K.; Tsang, D. C. W.; Kim, K.-H.; Deep, A.; Dutta, T.; Boukhvalov, D. W. The Utilization of Zinc Recovered from Alkaline Battery Waste as Metal Precursor in the Synthesis of Metal-Organic Framework. *J. Clean. Prod.* **2018**, *199*, 995–1006. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.233>.
- (14) Joulie, M.; Billy, E.; Laucournet, R.; Meyer, D. Current Collectors as Reducing Agent to Dissolve Active Materials of Positive Electrodes from Li-Ion Battery Wastes. *Hydrometallurgy* **2017**, *169*, 426–432. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.02.010>.

- (15) Benzaqui, M.; Pillai, R. S.; Sabetghadam, A.; Benoit, V.; Normand, P.; Marrot, J.; Menguy, N.; Montero, D.; Shepard, W.; Tissot, A.; et al. Revisiting the Aluminum Trimesate-Based MOF (MIL-96): From Structure Determination to the Processing of Mixed Matrix Membranes for CO₂ Capture. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (24), 10326–10338. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b03203>.
- (16) Loiseau, T.; Lecroq, L.; Volkringer, C.; Marrot, J.; Férey, G.; Haouas, M.; Taulelle, F.; Bourrelly, S.; Llewellyn, P. L.; Latroche, M. MIL-96, a Porous Aluminum Trimesate 3D Structure Constructed from a Hexagonal Network of 18-Membered Rings and μ_3 -Oxo-Centered Trinuclear Units. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (31), 10223–10230. <https://doi.org/10.1021/ja0621086>.
- (17) Volkringer, C.; Popov, D.; Loiseau, T.; Férey, G.; Burghammer, M.; Riekel, C.; Haouas, M.; Taulelle, F. Synthesis, Single-Crystal X-Ray Microdiffraction, and NMR Characterizations of the Giant Pore Metal-Organic Framework Aluminum Trimesate MIL-100. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (24), 5695–5697. <https://doi.org/10.1021/cm901983a>.
- (18) Maes, M.; Alaerts, L.; Vermoortele, F.; Ameloot, R.; Couck, S.; Finsy, V.; Denayer, J. F. M.; De Vos, D. E. Separation of C₅-Hydrocarbons on Microporous Materials: Complementary Performance of MOFs and Zeolites. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (7), 2284–2292. <https://doi.org/10.1021/ja9088378>.
- (19) Liu, D.; Liu, Y.; Dai, F.; Zhao, J.; Yang, K.; Liu, C. Size- and Morphology-Controllable Synthesis of MIL-96 (Al) by Hydrolysis and Coordination Modulation of Dual Aluminium Source and Ligand Systems. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (37), 16421–16429. <https://doi.org/10.1039/C5DT02379C>.
- (20) Sindoro, M.; Jee, A.-Y.; Granick, S. Shape-Selected Colloidal MOF Crystals for Aqueous Use. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (83), 9576. <https://doi.org/10.1039/c3cc45935g>.
- (21) Chui, S. S. A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n. *Science* **1999**, *283* (5405), 1148–1150. <https://doi.org/10.1126/science.283.5405.1148>.
- (22) Xin, C.; Jiao, X.; Yin, Y.; Zhan, H.; Li, H.; Li, L.; Zhao, N.; Xiao, F.; Wei, W. Enhanced CO₂ Adsorption Capacity and Hydrothermal Stability of HKUST-1 via Introduction of Siliceous Mesocellular Foams (MCFs). *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55* (29), 7950–7957. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04022>.
- (23) Maiti, S.; Pramanik, A.; Dhawa, T.; Sreemany, M.; Mahanty, S. Bi-Metal Organic Framework Derived Nickel Manganese Oxide Spinel for Lithium-Ion Battery Anode. *Mater. Sci. Eng. B* **2018**, *229*, 27–36. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.018>.
- (24) Sava Gallis, D. F.; Parkes, M. V.; Greathouse, J. A.; Zhang, X.; Nenoff, T. M. Enhanced O₂ Selectivity versus N₂ by Partial Metal Substitution in Cu-BTC. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (6), 2018–2025. <https://doi.org/10.1021/cm5042293>.
- (25) Liu, Q.; Yang, J.-M.; Jin, L.-N.; Sun, W.-Y. Metal Ion Induced Porous HKUST-1 Nano/Microcrystals with Controllable Morphology and Size. *CrystEngComm* **2016**, *18* (22), 4127–4132. <https://doi.org/10.1039/C5CE02497H>.
- (26) Pant, D.; Dolker, T. Green and Facile Method for the Recovery of Spent Lithium Nickel Manganese Cobalt Oxide (NMC) Based Lithium Ion Batteries. *Waste Manag.* **2017**, *60*, 689–695. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.09.039>.

- (27) Loiseau, T.; Serre, C.; Huguenard, C.; Fink, G.; Taulelle, F.; Henry, M.; Bataille, T.; Férey, G. A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration. *Chem. - Eur. J.* **2004**, *10* (6), 1373–1382. <https://doi.org/10.1002/chem.200305413>.
- (28) Sánchez-Sánchez, M.; Getachew, N.; Díaz, K.; Díaz-García, M.; Chebude, Y.; Díaz, I. Synthesis of Metal–Organic Frameworks in Water at Room Temperature: Salts as Linker Sources. *Green Chem.* **2015**, *17* (3), 1500–1509. <https://doi.org/10.1039/C4GC01861C>.
- (29) Do, X.-D.; Hoang, V.-T.; Kaliaguine, S. MIL-53(Al) Mesoporous Metal-Organic Frameworks. *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *141* (1–3), 135–139. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.07.024>.
- (30) Haque, E.; Jeong, J. H.; Jung, S. H. Synthesis of Isostructural Porous Metal-Benzenedicarboxylates: Effect of Metal Ions on the Kinetics of Synthesis. *CrystEngComm* **2010**, *12* (10), 2749. <https://doi.org/10.1039/b927113a>.
- (31) Qian, X.; Zhong, Z.; Yadian, B.; Wu, J.; Zhou, K.; Teo, J. S.; Chen, L.; Long, Y.; Huang, Y. Loading MIL-53(Al) with Ag Nanoparticles: Synthesis, Structural Stability and Catalytic Properties. *Int. J. Hydrog. Energy* **2014**, *39* (26), 14496–14502. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.11.052>.
- (32) Phuengphai, P.; Youngme, S.; Mutikainen, I.; Gamez, P.; Reedijk, J. A Series of Related 2D Coordination Polymers Based on [Copper(II)-4,4'-Bpy-Carboxylato] Building Blocks. *Polyhedron* **2012**, *42* (1), 10–17. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2012.04.014>.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Conclusion Générale et Perspectives

Dans le cadre de ces travaux de thèse, les MOFs ont été utilisés comme matériau d'électrode de batteries mais aussi comme un outil pour le recyclage des batteries Li-ion. Pour cela, dans la première partie de l'étude, différents modèles de matériaux hybrides ont été synthétisés et caractérisés électrochimiquement. Les matériaux ont été formés à partir de ligands possédant différents types de groupements : phosphonate, sulfonate ou carboxylate, associés à des métaux de transitions pouvant être obtenus dans un cadre de recyclage des batteries Li-ion actuelles (Fe, Ni, Mn et Co).

Le premier modèle, composé de fer et du ligand phosphonate, a montré un comportement électrochimique intéressant avec une capacité spécifique propre élevée et très stable au cours des cycles de charge/décharge. Si le second modèle (MOFs formés avec le ligand sulfonate et du Co, Ni ou Mn) a donné de moins bonnes capacités électrochimiques, le dernier composé synthétisé s'est révélé très intéressant. Ce matériau multi-métallique est composé des métaux traditionnels des batteries Li-ion NMC (nickel, manganèse et cobalt dans des ratios 1:1:1) associés avec le BTC. La conversion de ce matériau par traitement thermique a permis d'obtenir deux équivalents inorganiques de ce dernier (oxyde et carbure). La caractérisation électrochimique de ces trois matériaux a mis en avant un avantage à l'utilisation de matériau hybride : la possibilité de faire cycliser des nanoparticules métalliques sans agrégations au cours des cycles. En effet, même si un mécanisme de conversion (destruction de la structure avec la formation de nanoparticules) est envisagé pour tous les matériaux, la présence du ligand organique permettrait de conserver une certaine stabilité du système en maintenant les nanoparticules éloignées les unes des autres. C'est cette hypothèse qui est avancée pour expliquer la capacité élevée et stable du matériau de type MOF tandis que celle de l'oxyde décroît rapidement.

Pour tous les matériaux synthétisés dans cette partie, il y a néanmoins certains inconvénients qui nécessitent plus de recherches, en effet, tous les matériaux n'ayant cyclés qu'à bas potentiel, ils sont donc qualifiés de matériaux d'anode. Une pré-lithiation des matériaux pourrait aussi être intéressante pour essayer de limiter la capacité irréversible observée au cours du premier cycle. L'avantage majeur serait de pouvoir combiner le recyclage de batterie par la précipitation de MOFs avec leur réutilisation en tant que matériaux d'électrodes.

Dans la deuxième partie de l'étude, des broyats de batteries Li-ion (type LMN) ont été dissous dans des acides et différents tests de précipitation ont été menés avec le BTC. Il a ainsi été possible de développer une méthode de recyclage en plusieurs étapes dans deux acides (HCl et HNO₃). Les matériaux obtenus à la première précipitation se sont avérés être le MIL-96, MOF composé d'aluminium connu pour le stockage de gaz et largement étudié dans la littérature. De plus, toutes les propriétés physico-chimiques de cette structure ont pu être retrouvées dans nos matériaux issus de déchets. A la deuxième précipitation, deux matériaux différents ont été obtenus suivant l'acide utilisé : un autre MOF connu pour le stockage de gaz composé de cuivre HKUST-1 (dans HNO₃) et un composé Ni-Mn (dans HCl). Ce dernier pourrait être intéressant en tant que matériau d'électrode, même si la source des déchets utilisée (LMN) n'a pas permis d'obtenir le matériau NiMnCo synthétisé dans la partie précédente. Les synthèses de ces

différents matériaux ont également pu être réalisées en plus grande quantité avec l'obtention de 5 g de MOFs par synthèse pour 15 g de broyats de batterie dissous.

Ensuite, des optimisations de la méthode ont été envisagées avec l'utilisation d'acides ou de solvants moins chers et moins toxiques. La dissolution des déchets a ainsi pu être réalisée dans un mélange $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ avec un bon rendement de dissolution des métaux. Si la substitution du DMF par d'autres solvants n'a pas été possible pour la formation de MOFs, la diminution de la quantité de DMF dans le milieu s'est avérée encourageante avec la précipitation des mêmes MOFs à la première étape (sans changement apparent de la composition ou de la cristallinité). La méthode a également été appliquée à d'autres ligands que le BTC comme le BDC, le BtetraC ou encore la Bpy. Les ligands avec des fonctionnalités carboxylates ont ainsi tous montré une affinité plus importante vis-à-vis de l'aluminium tandis que celle de la Bpy était vis-à-vis du cuivre.

Les axes de recherches envisagés pour la suite sont l'utilisation de ligands bio-sourcés ou provenant eux aussi de déchets (déchets plastiques notamment les bouteilles d'eau). De plus, la continuité de ces travaux de thèse sera effectuée via un projet de collaboration entre le CEA et NTU (Singapour) sur le recyclage des batteries Li-ion. L'objectif sera d'améliorer la méthode présentée dans ce manuscrit et de l'appliquer à d'autres sources de déchets de batteries Li-ion (différentes compositions de NMC ou encore les LFP). Ensuite, les MOFs formés seront lithiés et convertis pour essayer de former des matériaux d'électrodes pouvant cycliser à haut potentiel pour potentiellement permettre de fermer le cycle de vie des batteries Li-ion.

ANNEXES

S1 : APPAREILS DE CARACTERISATION.....	130
S2 : PROTOCOLE DETAILLE DE SYNTHÈSE DU COMPOSE FE-BTP.....	132
S3 : PROTOCOLE D'UNE PILE BOUTON (LITEN-CEA GRENOBLE).....	133
S4 : PROTOCOLE DETAILLE DE SYNTHÈSE DES MOFS M-BDS ET M-BPY-BDS.....	134
S5 : DONNÉES D’AFFINEMENT DE STRUCTURE POUR LE MOF M(BDS)(DMF) ₂	135
S6 : DONNÉES D’AFFINEMENT DE STRUCTURE POUR LE MOF M(BDS)(BPY)(DMF) ₂	136
S7 : PROTOCOLE DETAILLE DE SYNTHÈSE DU MATERIAU NIMNCO-BTC ET DE SES DERIVES.....	137
S8 : PROTOCOLE DETAILLE DE LA DISSOLUTION.....	138
S9 : PROTOCOLES DETAILLES DE SYNTHÈSE DES MOFS RECYCLAGE	139
S10 : COMPARAISON DU MOF AL AVEC MIL-96 DE REFERENCE	140
S11 : QUANTITES DE MATERIAU OBTENUES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.....	141
S12 : DRX SUR POUDRE DES COMPOSES SYNTHETISES DANS HCL AVEC DIFFERENTES QUANTITES DE LIGAND	142
S13 : DETERMINATION DE LA QUANTITE OPTIMALE DE LIGAND.....	143
S14 : DRX SUR POUDRE DES MATERIAUX SYNTHETISES EN MULTI-ETAPES	144
S15 : DRX SUR POUDRE DU RESIDU INORGANIQUE (ATG) DANS HNO ₃	145
S16 : PUBLICATION SUR LE MOF FE	146
S17 : PUBLICATION SUR LES MOFS SULFONATES.....	149
S18 : DRAFT DE LA PUBLICATION SUR LE MOF NIMNCO ET SES DERIVES.....	153
S19 : DRAFT DE LA PUBLICATION SUR LES MOFS ISSUS DU RECYCLAGE DE BATTERIES LI-ION	165

S1 : Appareils de caractérisation

1. DRX

Les diffractogrammes ont été obtenus avec un diffractomètre Bruker D8 Advance. La source des rayons X est un tube à anode de cuivre, Cu K α de longueur d'onde $\lambda=1,5417 \text{ \AA}$.

Dans la plupart des cas, des palets miroir bas bruit de fond ont été utilisés.

2. DRX monocristaux

Les structures ont été résolues avec un appareil de type Bruker APEX II à 150 K. la détermination de la structure et les affinements finaux ont été réalisés avec SHELXL 2016.

3. MEB

Les images ont été obtenues avec un microscope électronique à balayage environnemental FEI Quanta 200 ESEM, équipé d'un détecteur d'électron secondaire (BSED) et d'un détecteur d'analyse dispersive en énergie EDX permettant l'acquisition d'analyses élémentaires quantitative et d'établir le spectre X de l'échantillon.

4. ICP-OES

Les analyses ont été effectuées sur un appareil Ametek Spectro Arcos. L'appareil, utilisant un système optique de détection, a été calibré avec une gamme d'étalonnage de 0 à 20 ppm préparées à partir d'étalons standards certifiés (SCP Science). Tous les échantillons ont été dilués dans une matrice d'HNO₃ à 2 %.

Les longueurs d'ondes des raies utilisées pour les différents éléments sont :

Ni	221,648 ; 227,021 ; 231,604 ; 232,003
Mn	257,611 ; 259,373 ; 260,569 ; 294,921
Co	228,616 ; 230,786 ; 237,862 ; 238,892
Al	167,078 ; 176,641 ; 394,401 ; 396,152
Cu	219,226 ; 224,700 ; 324,754 ; 327,396
Li	323,261 ; 460,289 ; 670,780

5. ATG

Les analyses ont été réalisées avec un Metler-Toledo TG équipé d'un passeur automatique d'échantillons. La montée en température s'effectue à une vitesse de 10 °C/min jusqu'à 1000 °C puis le retour à température ambiante s'effectue à une vitesse de 30 °C/min.

6. Adsorption d'azote

Les mesures d'adsorption d'azote ont été réalisées avec un appareil type ASAP 2020 à 77 K (-196 °C) à des pressions de moins de 1 mmHg sur des échantillons préalablement dégazé à 60 °C pendant 36 h sous vide sauf indication contraire.

Les surfaces spécifiques sont ensuite calculées par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller)

S2 : Protocole détaillé de synthèse du composé Fe-BTP

Réactifs :

- Acide 1,3,5-benzene-triphosphonique (BTP) 318 g/mol
- Fe(II)Cl₂ anhydre 126,75 g/mol

	BTP	Fe
Exemple de masse (mg)	150	60
Quantité (mol)	$4,72 \cdot 10^{-4}$	$4,72 \cdot 10^{-4}$
Équivalent	1	1

Quantités de réactifs pour la synthèse du MOF Fe

Protocole :

Dans une bombe *Parr* solvothermale, mettre l'équivalent de ligand et l'équivalent de métal. On ajoute 5 mL de DMF sec en boîte à gants.

On place la bombe dans une étuve à 150°C pendant 72 heures.

On obtient une poudre bleue/grise en sortie de bombe.

Le produit obtenu est lavé trois fois avec du DMF, puis séché deux fois avec de l'éthanol, et enfin placé dans une étuve à 40 °C pour être totalement sec.

Après séchage, on obtient une poudre verte d'une masse de 150 mg environ par lot.

S3 : Protocole d'une pile bouton (LITEN-CEA Grenoble)

Les performances électrochimiques des matériaux synthétisés sont évaluées en piles boutons. L'élaboration d'accumulateurs, comportant des électrodes de matériaux actifs de types MOFs ou dérivés de MOF, passe par plusieurs étapes (Figure I).

1 La préparation d'une encre

Le matériau actif (MOF) est mélangé à du noir de carbone Super P (carbone sous forme de nanoparticules) afin d'assurer la conductivité électrique. Puis, afin d'avoir une bonne tenue mécanique de l'électrode, on ajoute au mélange du polyfluorure de vinylidène (PVdF). La composition massique finale du mélange soit de l'électrode est de 40 % MOF ou réactif organique / 40 % carbone Super P / 20 % PVdF. De la NMP (N-méthylpyrrolidone), qui est un bon solvant pour le PVdF, est ensuite ajoutée pour obtenir une encre avec la viscosité souhaitée.

2 L'enduction sur les collecteurs de courant

L'encre est ensuite enduite sur des feuillets de cuivre ou d'aluminium (épaisseur humide de 150 μm). Le choix du cuivre ou de l'aluminium dépend essentiellement du domaine de potentiels qui sera étudié (cuivre : 0 – 3 V vs Li^+/Li et Aluminium : 2,5 - 4,5 V vs Li^+/Li). L'enduction est ensuite séchée une première fois à 55 °C pendant 12 h. Puis des électrodes de diamètre 14 mm sont découpées puis calandrées à une pression de 7 tonnes/cm². Enfin, ces électrodes sont séchées une deuxième fois sous vide à 80 °C pendant 48 h avant d'être entrées en boîte à gants.

3 Le montage de la pile bouton en boîte à gants sous argon

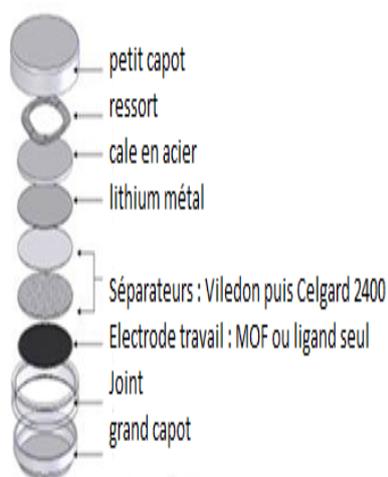


Figure I : Schéma d'une pile bouton

- Un joint est déposé dans un grand capot en inox.
- L'électrode préparée est ensuite placée au fond du capot.
- L'ensemble est recouvert par un premier séparateur en polyoléfine non-tissée (Viledon®) puis d'un second en polyoléfine étirée (Celgard® 2400). En effet, ces séparateurs ont pour fonction d'empêcher le contact entre les deux électrodes et de servir de réserve d'électrolyte.
- 150 μL d'électrolyte noté LP-40 (1 M LiPF_6 EC : DEC (50 :50) avec EC pour éthylène carbonate et DEC pour diéthyle carbonate sont déposés sur les séparateurs.
- Du lithium métallique collé sur une cale métallique est ensuite placé sur le dessus.
- Un ressort est ajouté afin d'assurer que tous les éléments au sein de la pile sont sous pression.
- Le couvercle (petit capot) est alors rajouté puis la pile est fermée à l'aide d'une sertisseuse.

S4 : Protocole détaillé de synthèse des MOFs M-BDS et M-Bpy-BDS

Réactifs :

- Acide 1,4-benzenedisulfonique (BDS) 250 g/mol
- 4-4'-bipyridine (Bpy) 156 g/mol
- $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 291 g/mol
- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 291 g/mol
- $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 341 g/mol

	M	BDS
Exemple de masse (mg)	-	50
Quantité (mol)	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
Équivalent	1	1

Quantités de réactifs pour la synthèse du MOF M-BDS

	M	BDS	Bpy
Exemple de masse (mg)	-	50	31
Quantité (mol)	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
Équivalent	1	1	1

Quantités de réactifs pour la synthèse du MOF M-Bpy-BDS

Protocole :

Dans une bombe *Parr* solvothermale, mettre le ou les équivalents de ligand et l'équivalent de métal. On ajoute ajouter 5 mL de DMF.

On place la bombe dans une étuve à 120 °C pendant 48 heures.

Les produits obtenus sont lavés trois fois avec du DMF, puis séchés deux fois avec de l'éthanol, et enfin placés à l'étuve à 40 °C puis être totalement sec.

S5 : Données d'affinement de structure pour le MOF M(BDS)(DMF)₂**Table** : Crystal structure data and refinement parameters of the compound Mn(BDS)(DMF)₂

Mn	
Space Group	P-1
a (Å)	9,858(1)
b (Å)	9,931(1)
c (Å)	10,310(1)
α (°)	69,224(1)
β (°)	68,214(1)
γ (°)	87,106(1)
V (Å ³)	872,47(15)
ρ (g cm ⁻³)	1665
μ (mm ⁻¹)	1,039
$R(F)$	0,0269
$R_w(F_o^2)$	0,0812

^a $\lambda = 0,71073$ Å, $Z = 2$, $T = 100(2)$ K

S6 : Données d'affinement de structure pour le MOF M(BDS)(Bpy)(DMF)₂**Table:** crystal structure data and refinement parameters of the compounds M(BDS)(Bpy)(DMF)₂

	Mn	Co	Ni
<i>a</i> (Å)	10,6241(8)	10,8881(12)	10,9666(12)
<i>b</i> (Å)	11,6242(16)	11,3927(14)	11,2905(12)
<i>c</i> (Å)	19,790(2)	19,2902(15)	19,1256(8)
<i>V</i> (Å ³)	2444,0(5)	2392,9(4)	2368,1(4)
ρ (g cm ⁻³)	1,613	1,659	1,675
μ (mm ⁻¹)	0,768	0,950	1,054
<i>R</i> (<i>F</i>)	0,0508	0,0318	0,0296
<i>R</i> _w (<i>F</i> _o ²)	0,1126	0,0739	0,0710
$a\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, S.G= Pbc _a , Z = 4, T = 100(2) K			

S7 : Protocole détaillé de synthèse du matériau NiMnCo-BTC et de ses dérivés

Réactifs :

- BTC : Acide 1,3,5-benzène-tricarboxylique (Acide Trimesique) 210 g/mol
- Co(NO₃)₂, 6H₂O 291 g/mol
- Ni(NO₃)₂, 6H₂O 291 g/mol
- Mn(NO₃)₂, 9H₂O 341 g/mol

	BTC	Co	Ni	Mn
Masse (mg)	200	92	92	108
Quantité (mol)	$9,52 \cdot 10^{-4}$	$3,17 \cdot 10^{-4}$	$3,17 \cdot 10^{-4}$	$3,17 \cdot 10^{-4}$
Équivalent	3	1	1	1

Quantités de réactifs utilisées pour les synthèses

Protocole MOF :

Dans une bombe *Parr* solvothermale, mettre les 3 équivalents de ligands et les équivalents de chaque métal. On ajoute 10 mL de DMF.

On place la bombe dans une étuve à 120°C pendant 48 heures.

Le produit obtenu est lavé trois fois avec du DMF, puis séché deux fois avec de l'éthanol, et enfin placé à l'étuve pour être totalement sec.

On obtient une poudre rose d'une masse de 300 mg environ par lot synthétisé.

Protocole Oxyde :

Le MOF est placé dans un creuset en Alumine puis dans un four à moufle programmable. La montée en température s'effectue avec une vitesse de 100 °C/h et un maintien à la température souhaitée pendant 2h.

On constate une perte de masse d'environ deux tiers comme prévu par l'ATG réalisée sur le MOF.

Protocole Carbone :

Le MOF est placé dans un creuset en Alumine puis dans un four tubulaire mis sous flux d'argon. La montée en température s'effectue avec une vitesse de 100 °C/h et un maintien à la température souhaitée pendant 2h.

On constate une perte de masse comme prévu par l'ATG sous atmosphère inerte réalisée sur le MOF.

S8 : Protocole détaillé de la dissolution

Protocole :

15 g de broyats de batterie Li-ion sont placés dans un bécher. On ajoute 150 mL de solution acide :

- Soit 115 mL d'eau et 35 mL d'acide nitrique à 69 %
- Soit 75 mL d'eau et 75 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 32 %

Les deux solutions sont laissées à température ambiante et sous agitation pendant 24 h. Celles-ci sont ensuite centrifugées et leurs surnageants sont isolés pour être utilisés dans les synthèses.

S9 : Protocoles détaillés de synthèse des MOFs recyclage

Protocole (température partie 1.2):

Dans un pilulier, on introduit 20 mg \pm 1 mg de BTC et 1 mL de DMF. Le mélange est mis dans un bain à ultrason pour dissoudre totalement le ligand. On ajoute ensuite 1 mL de solution acide dans le pilulier.

Le mélange est chauffé pendant 24 h à une température de 30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C, 80 °C, 90 °C ou 100 °C suivant les échantillons.

Les poudres obtenues sont lavées deux fois avec du DMF puis deux fois avec de l'éthanol. Elles sont ensuite placées dans une étuve à 40 °C.

Protocole (dissolution pour ICP-OES) :

10 mg de MOF sont placés dans un pilulier, on ajoute 1 mL d'un mélange composé de H₂SO₄ et H₂O₂ dans des proportions volumiques de 3:1. Si le MOF a du mal à se dissoudre, le mélange peut être mis à chauffer à 60 °C pendant 20 min.

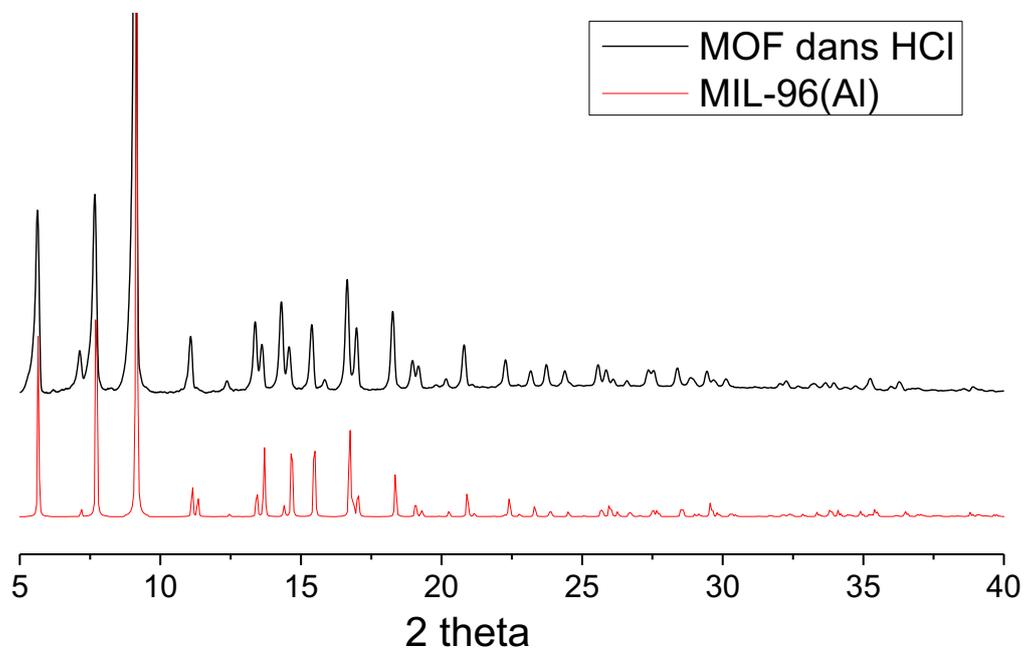
Protocole (quantité de ligand partie 1.3):

Dans un pilulier, on introduit 10 mg, 20 mg, 30 mg ou 40 mg de BTC suivant les essais. 1 mL de DMF est ajouté et le mélange est mis dans un bain à ultrason pour dissoudre totalement le ligand. On ajoute ensuite 1 mL de solution acide dans le pilulier.

Le mélange est chauffé pendant 24 h à 90 °C.

Les poudres obtenues sont lavées deux fois avec du DMF puis deux fois avec de l'éthanol. Elles sont ensuite placées dans une étuve à 40 °C.

S10 : Comparaison du MOF Al avec MIL-96 de référence



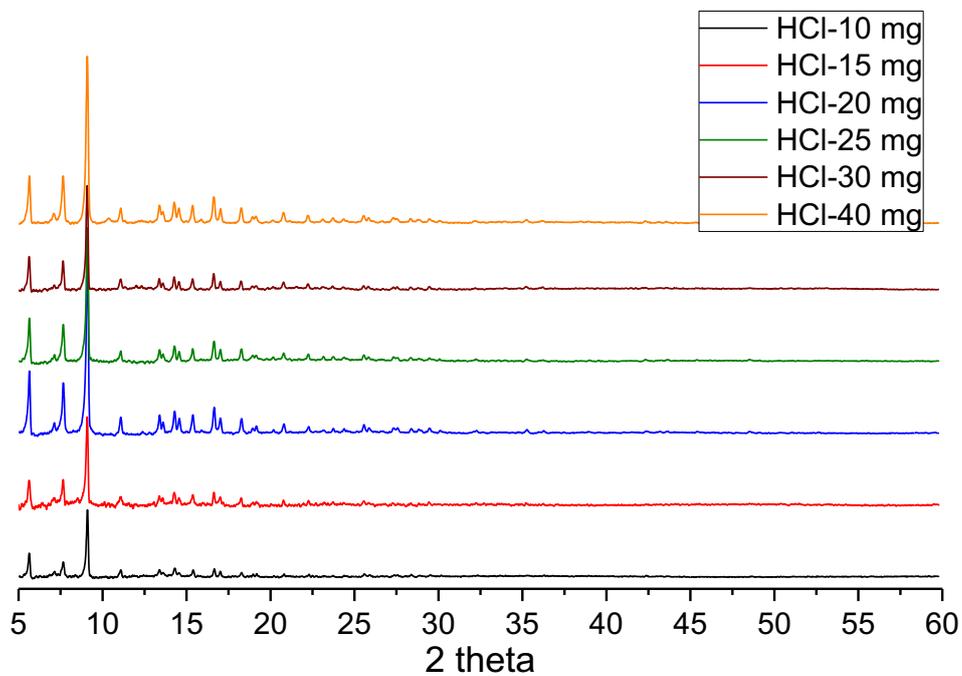
Le diffractogramme de MIL-96 a été tracé à partir des données de la structure cristallographique.

S11 : Quantités de matériau obtenues en fonction de la température

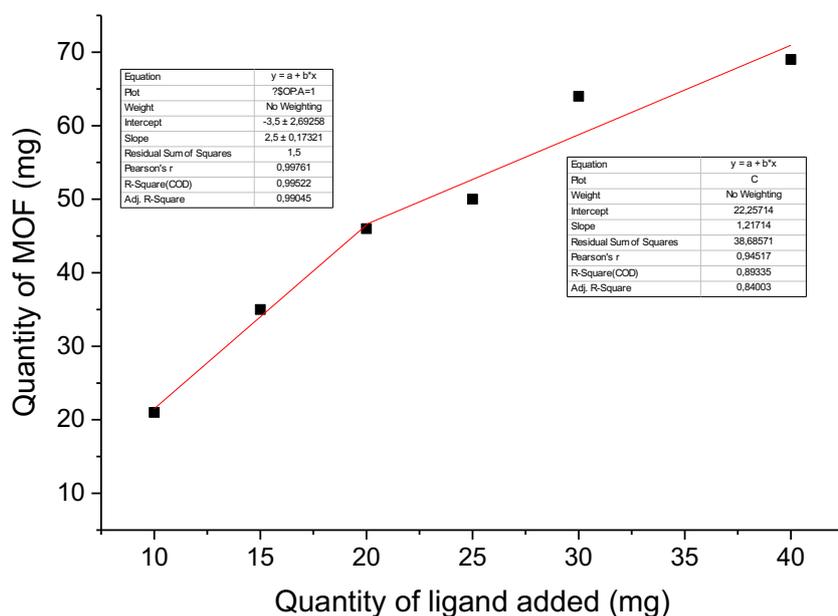
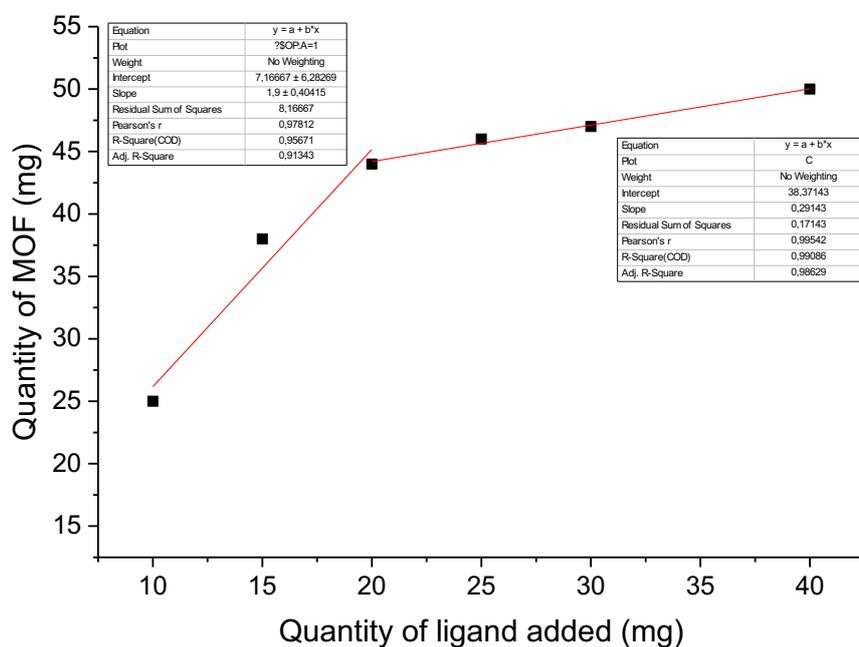
	100 °C	90 °C	80 °C	70 °C
HCl	53,8	44,5	39,1	26,8
HNO₃	54,9	48,2	43,4	35,8

Quantités de MOFs obtenues en mg durant les différentes synthèses à différentes températures.

S12 : DRX sur poudre des composés synthétisés dans HCl avec différentes quantités de ligand

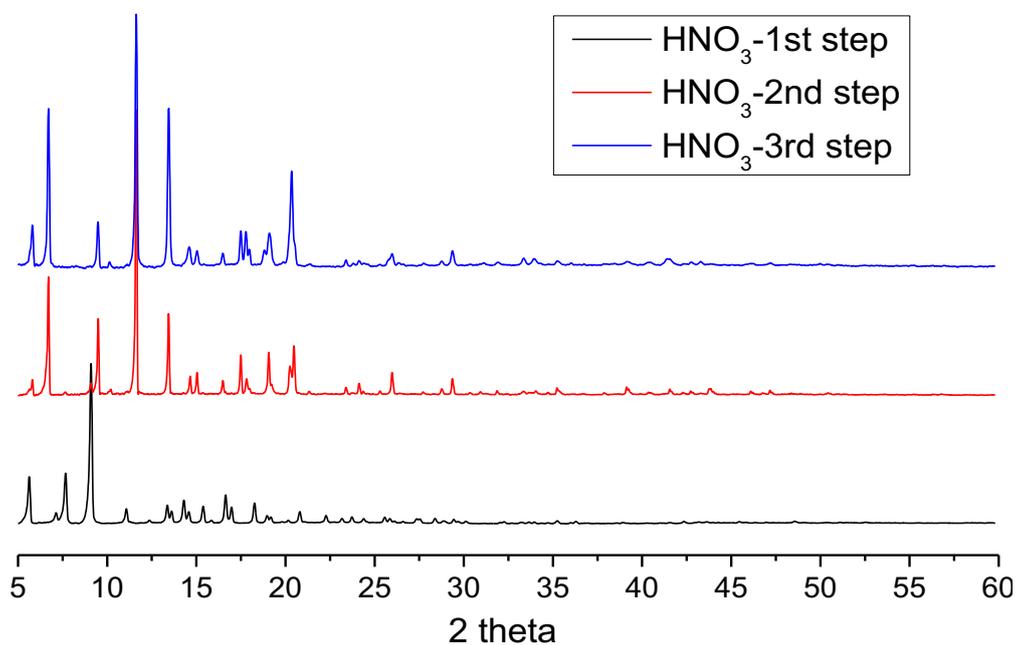
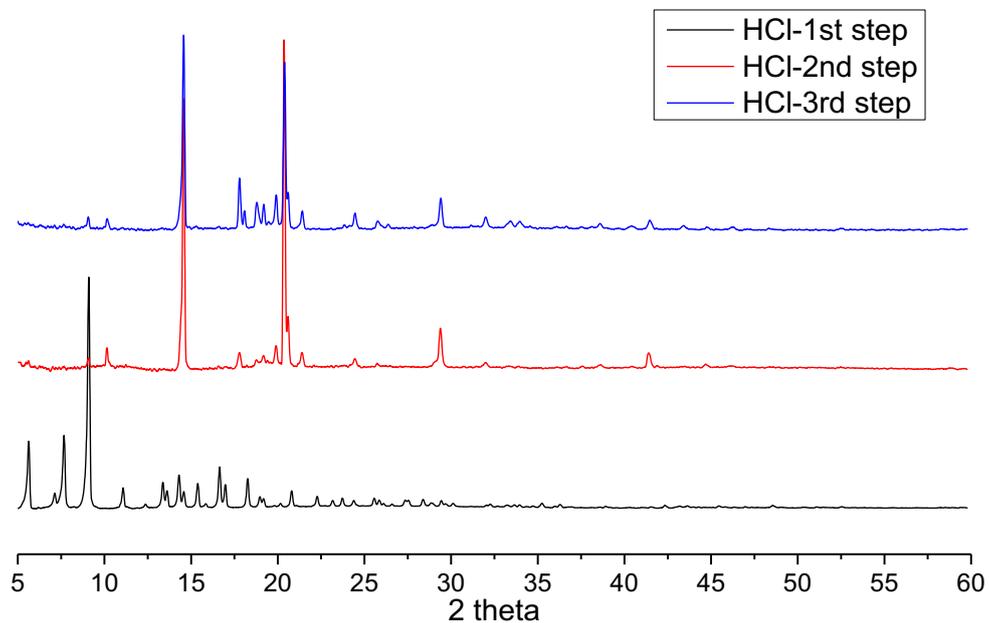


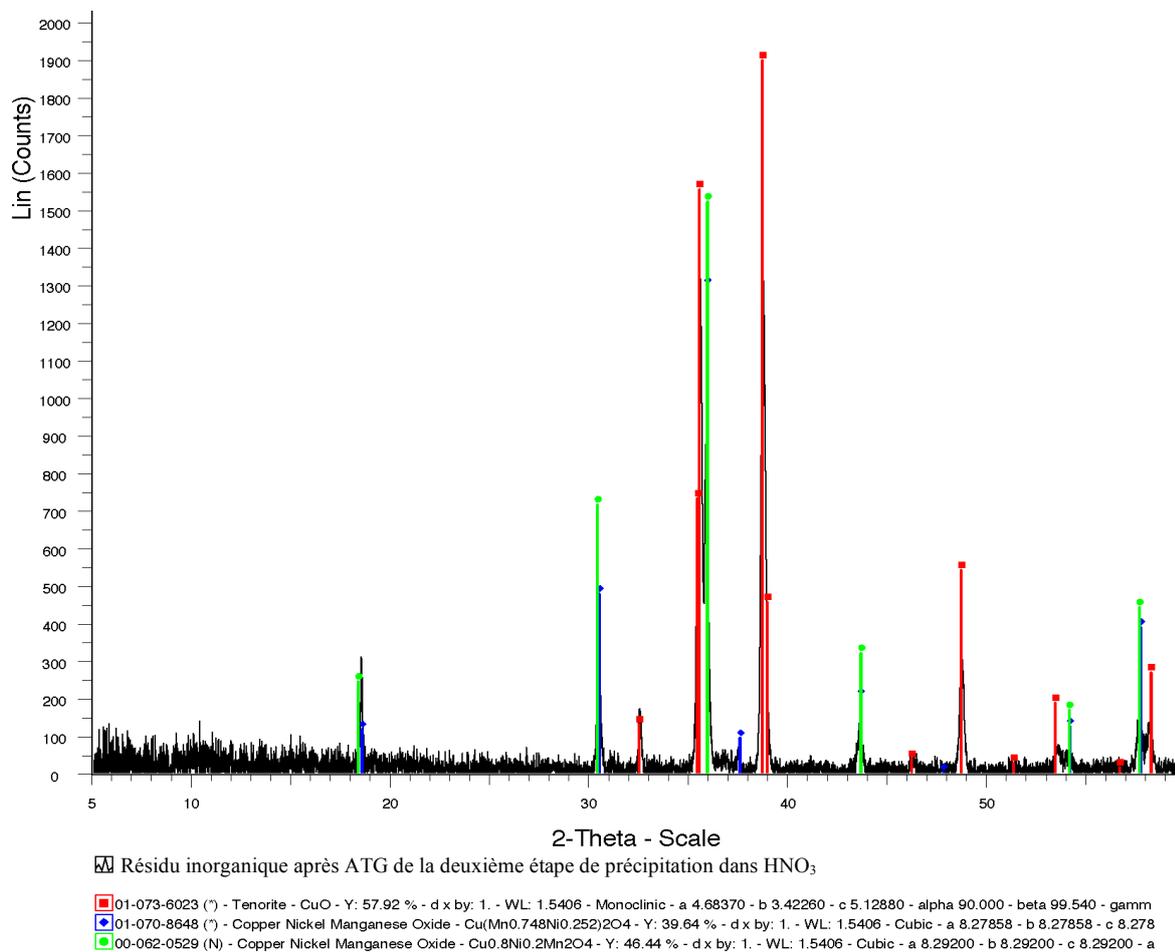
S13 : Détermination de la quantité optimale de ligand



20 mg de ligand est la quantité optimale dans la solution d'HCl (figure du haut) mais aussi dans celle d'HNO₃ (figure du bas)

S14 : DRX sur poudre des matériaux synthétisés en multi-étapes



S15 : DRX sur poudre du résidu inorganique (ATG) dans HNO_3 

S16 : Publication sur le MOF Fe

A2552

Journal of The Electrochemical Society, **164** (12) A2552-A2554 (2017)
0013-4651/2017/164(12)/A2552/3/\$37.00 © The Electrochemical Society

Communication—Iron(II)-Benzene Phosphonate Coordination Polymers as an Efficient Active Material for Negative Electrode of Lithium-Ion Batteries

Marine Cagnet,^a Thibaut Gutel,^{b,z} David Peralta,^b Jérôme Maynadié,^a Michaël Carboni,^{a,z} and Daniel Meyer^a

^aInstitut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM) UMR 5257, CEA, CNRS, ENSCM, Université de Montpellier, 30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex, France

^bCEA, LITEN, DEHT, STB, F-38054 Grenoble cedex 9, France

An Iron based Metal-Organic Framework is proposed as an active material for negative electrode of lithium battery. The material is characterized by scanning electron microscope (SEM), powder X-ray diffraction (XRD), nitrogen uptake (BET) and thermogravimetric Analyses (TGA). Electrochemical properties have been determined by cyclic voltammetry and galvanostatic cycling in coin cells using lithium metal as counter electrodes. The electrochemical evaluation has revealed a significant enhancement in the capacity (550 mAh/g) with a mean voltage of 0.9 V vs Li+/Li compared to the actual graphite (300 mAh/g) or Li₄Ti₅O₁₂ (170 mAh/g) and a good cyclability showing the interest of such material.
© 2017 The Electrochemical Society. [DOI: 10.1149/2.1231712jes] All rights reserved.

Manuscript submitted July 10, 2017; revised manuscript received August 11, 2017. Published August 29, 2017.

Renewable energy holds the assurance to become the major energy source in a near future to replace the finite carbon sources and to reduce the environmental impact of the actual economic development.¹ The mismatch between the energy availability, as the solar energy, and the needs has led to the development of sophisticated energy storage systems toward higher power density.² To generate a new sustainable energy supply, the battery properties must be improved in terms of capacity, security or durability to get closer to the density of the fossil fuel energy. In recent years, Li-ion batteries (LiBs) have been developed and successfully commercialized for portable devices as smart phones or laptops.³

Transition metals have been extensively used as component in LiBs to balance the charge induced by the insertion of Li during the redox discharge process. For example, LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O₂ batteries have shown a high specific capacity (up to 160 mAh/g), a good balance between stability, cyclability and performance⁴ but due to the cost and the toxicity of these metals, the development of an efficient recycling process is necessary.⁵ At the anode, graphite is the most commonly used material but it has some limitations in terms of energy density and can also lead to severe safety issues due to the potential formation of lithium metal at low temperature and for high C-rate.⁶ For this reason, metals or metal oxides, like Lithium Titanium Oxide (LTO), with higher redox potential have been proposed as anode materials for lithium storage with a high cyclability⁷ showing the importance of the use of non-toxic transition metals to develop an efficient anode. Metal-Organic Frameworks (MOFs) have been recently proposed as new materials for battery.⁸⁻¹⁰ They can be directly used as materials for lithium storage^{11,12} or as precursors of porous carbon material after a heat-treatment as anode materials.¹³ For example MOFs can be used as a template to generate the corresponding oxides with Fe,¹⁴ Zn¹⁵ or Cu¹⁶ and have shown respectively interesting capacities of 911, 1200 and 470 mAh/g with a good cyclability at respectively 200, 100 and 75 mA/g. MOF as anode materials have also been used directly without any heat conversion with, by example, Mn-BTC¹⁷ and Co-BTC¹⁶ (1,3,5-Benzenetricarboxylate) and have shown capacities of 694 mAh/g and 856 mAh/g at 100 mA/g. MOFs are generally based on rigid π -conjugated multi-dentate ligands composed of carboxylic acid functionalities to coordinate the metals. The use of phosphonate ligands is more confidential because of the difficulties to obtain single crystals or porous materials mainly due to the rapid precipitation of such materials in presence of metals but also because of the less predictable ligating modes (compared to carboxylate).¹⁸ However, they offer higher chemical and thermal stability and present a better stability under damp compared to classical MOFs.¹⁹ In this work, we

propose the use of a new phosphonate MOF based on BTP (1,3,5-Benzenetriphosphonate) and a non-toxic Fe ion to take advantages of MOFs as anode material for lithium-ion batteries. This compound has been characterized and the electrochemical studies in coin cell have revealed an interesting capacity around 550 mAh/g at low voltage (0.9 V vs Li+/Li) at 80 mA/g and a good cyclability.

Experimental

Reagents were purchased from Sigma-Aldrich and were used as received without further purification. The BTP ligand was synthesized from a reported protocol. In a glove box under Argon, 150 mg of BTP was added to 5 ml of dry DMF containing 60 mg of Fe(Cl)₂ and transferred to a Parr Bomb. The reaction was then performed in solvothermal condition at 150 °C for 3 days in an oven. Then the mixture was centrifuged and the precipitate was washed 3 times with DMF, 3 times with EtOH and finally dried under vacuum. The material (Fe-BTP) was characterized by SEM (FEI Quanta 200, images recorded with an acceleration voltage of 30 kV under high vacuum conditions), TGA (Mettler-Toledo TG with auto-sampler), BET (Nitrogen physisorption measurements with an ASAP 2020 at 77 K) and PXRD analyses (Bruker D8 Advance).

Coin cell assembly was carried out in an argon-filled MBraun glove box using metallic lithium foil as counter and reference electrode and Celgard 2400 and Viledon (Freudenberg) as separator, the latter soaked with a 1 M solution of LiPF₆ in a 1:1 volume mixture of ethylene carbonate (EC) and dimethyl carbonate (DMC) (UBE), used as electrolyte. Cyclic voltammetry (CV; scan rate: 0.01 mV/s) and galvanostatic cycling were performed using a multichannel VMP3 potentiostat (Biologic) and an Arbin BT-2000, respectively. Composite electrodes for the electrochemical characterization were prepared by mixing Fe-BTP, Super P (SP; Imerys) and poly(vinylidene difluoride) (PVdF, SOLEF 5130; Solvay), in N-methyl-2-pyrrolidone (NMP; Sigma-Aldrich). The overall weight ratio was 40/40/20 Fe-BTP/SP/PVdF. The slurry was coated on copper foil, serving as current collector, and after pre-drying disk-shaped electrodes were punched, having an average active material mass loading of about 1 mg.cm⁻² for Fe-BTP/SP/PVdF. The electrodes were subsequently pressed at 10 t for 10 s before drying the electrodes at 80 °C for 48 h under vacuum. Since lithium foil was used as counter and reference electrode, all voltage values given herein refer to the Li⁺/Li⁰ redox couple.

Results and Discussion

The structure of the material was analyzed by SEM (Figure 1A) and revealed no particular shapes but the formation of homogeneous particles of 2 to 3 μ m diameter. XRD pattern of Fe-BTP exhibits intense and sharp peaks indicating the formation of a crystalline

^zE-mail: michael.carboni@cea.fr; thibaut.gutel@cea.fr

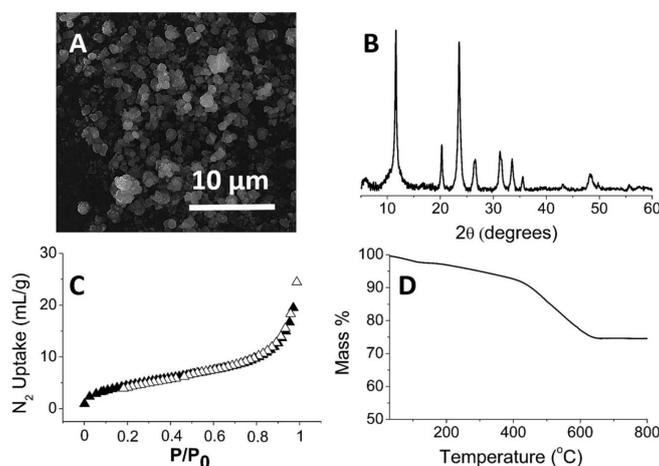


Figure 1. Characterizations of Fe-BTP by SEM (A), PXRD analysis (B), N_2 -uptake (Adsorption is represented with filled triangles and desorption with open triangles) (C) and TGA (D)

material (Figure 1B). It appears that the synthesis produces a pure material: the pattern exhibits no Fe oxide peak. A similar structure has been recently reported by using the BTP ligand with Zr.²⁰ Nitrogen sorption measurements at 77 K indicate that Fe-BTP is poorly porous and is mainly composed of macropores (Figure 1C). The BET surface area is estimated to $15 \text{ m}^2/\text{g}$ and shows a type II isotherm suggesting a pillared iron phosphate structure.²¹ Thermogravimetric curve result is consistent with the formation of a phosphonate material (Figure 1D). It shows a small mass loss corresponding to the degradation of the organophosphonate material into the corresponding phosphate iron complex. The first mass loss of 9% corresponds to the elimination of attached water until 430°C and then the organic linker is burned with a mass loss of 18%. The overall mass loss is in good agreement with formula of Fe-BTP corresponding to $\text{Fe}_3(\text{BTP})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ MOF.

The cyclic voltammetry within the potential range of 0.1 V to 3 V vs Li^+/Li is shown in Figure 2A. During the first cycle, a strong reduction is observed at 0.55 V which is largely irreversible and could be explained by various and seemingly simultaneous phenomena: the large lithiation of the Fe-BTP, its reduction to metallic state and/or the formation of a solid electrolyte interphase (SEI) layer on the surface of the electrode. Unfortunately this phenomenon irreversibly consumes Li ions and leads to electrode losses from the system as it has been observed in conversion materials.²² From the second cathodic cycle, this peak disappears and the main reduction peak shifted to 1.25 V associated to an anodic band at 1.1 V in agreement with a reversible discharge/charge process.²³ The galvanostatic charge-discharge experiments are conducted for Fe-BTP at a current of 80 and 15 mA/g to study the reversibility and the stability of the electrochemical

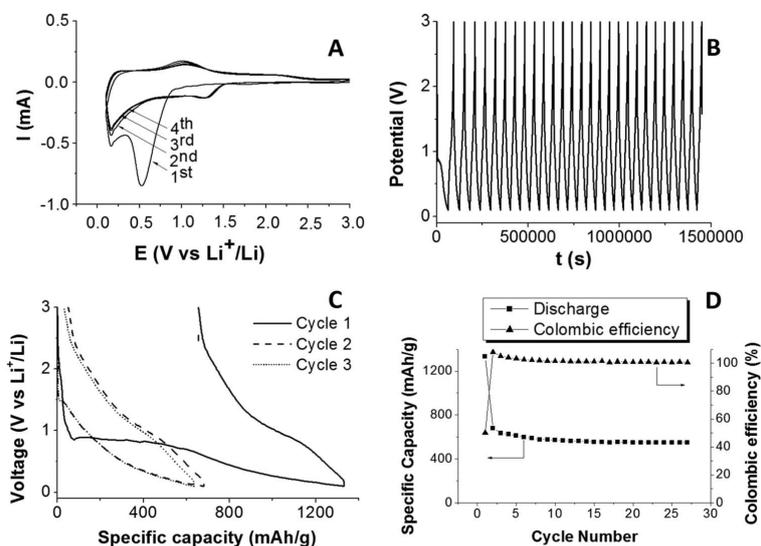


Figure 2. Cyclic voltammetry curves at a scan rate of 0.01 mV s^{-1} (A); Galvanostatic experiment at 80 mA/g in function of the time (B); Charge-Discharge curves at 80 mA/g (C); Cycling performance (Discharge) and columbic efficiency (%) (D).

reaction along cycles. It has been observed that cells cycled at faster rates exhibited better capacity retention than the cells cycled at slower rates. The first cycle confirms the large irreversible capacity associated probably to the lithiation/reduction of Fe-BTP and/or the formation of the SEI with a plateau at 0.85 V also observed in cyclic voltammetry study. After the first cycle the galvanostatic charge-discharge cycling (Figure 2B) shows a very important and stable capacity (>600 mAh/g) at low voltage (<1.5 V vs Li+/Li). Up to 25 cycles (Figure 2D), a capacity of 550 mAh/g was observed with a coulombic efficiency close to 100% demonstrating an excellent reversibility during the process.

Summary

In summary, a novel Iron hybrid material based on a phosphonate linker has been synthesized via a solvothermal route and tested as a potential anode material for lithium-ion batteries. It presents a good crystallinity, a high thermal stability and the electrochemical performances of this redox active material show an enhancement of the capacity compared to the actual graphite technology. Based on non-precious and non-toxic metal, these first results seem very interesting and more work is now necessary to understand such capacity by investigating the fundamental understanding of the ions migration, the electrochemical reactions upon cycling and by analyzing the composition of the cell after the electrochemical tests.

References

- N. L. Panwar, S. C. Kaushik, and S. Kothari, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **15**, 1513 (2011).
- C. Liu, F. Li, L.-P. Ma, and H.-M. Cheng, *Adv. Mater.*, **22**, E28 (2010).
- B. Scrosati and J. Garche, *J. Power Sources*, **195**, 2419 (2010).
- J. W. Fergus, *J. Power Sources*, **195**, 939 (2010).
- E. Perez, R. Navarro Amador, M. Carboni, and D. Meyer, *Mater. Lett.*, **167**, 188 (2016).
- L. Ji, Z. Lin, M. Alcoutlabi, and X. Zhang, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 2682 (2011).
- H. B. Wu, J. S. Chen, H. H. Hng, and X. Wen (David) Lou, *Nanoscale*, **4**, 2526 (2012).
- C. Li, X. Hu, X. Lou, L. Zhang, Y. Wang, J.-P. Amoureux, M. Shen, Q. Chen, and B. Hu, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 16245 (2016).
- C. Li et al., *Energy Storage Mater.*, **7**, 195 (2017).
- Y. Ning, X. Lou, M. Shen, and B. Hu, *Mater. Lett.*, **197**, 245 (2017).
- H. Song, L. Shen, J. Wang, and C. Wang, *Nano Energy*, **34**, 47 (2017).
- H. Song, L. Shen, J. Wang, and C. Wang, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 15411 (2016).
- F. Zheng, Y. Yang, and Q. Chen, *Nat. Commun.*, **5**, 5261 (2014).
- X. Xu, R. Cao, S. Jeong, and J. Cho, *Nano Lett.*, **12**, 4988 (2012).
- S. J. Yang, S. Nam, T. Kim, J. H. Im, H. Jung, J. H. Kang, S. Wi, B. Park, and C. R. Park, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 7394 (2013).
- R. Wu, X. Qian, F. Yu, H. Liu, K. Zhou, J. Wei, and Y. Huang, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 11126 (2013).
- S. Maiti, A. Pramanik, U. Manju, and S. Mahanty, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 16357 (2015).
- G. K. H. Shimizu, R. Vaidyanathan, and J. M. Taylor, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1430 (2009).
- J. M. Taylor, R. Vaidyanathan, S. S. Iremonger, and G. K. H. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 14338 (2012).
- V. Luca, J. J. Tejada, D. Vega, G. Arrachart, and C. Rey, *Inorg. Chem.*, **55**, 7928 (2016).
- K. Maeda, *Microporous Mesoporous Mater.*, **73**, 47 (2004).
- S. J. An, J. Li, C. Daniel, D. Mohanty, S. Nagpure, and D. L. Wood, *Carbon*, **105**, 52 (2016).
- L. Gou, L.-M. Hao, Y.-X. Shi, S.-L. Ma, X.-Y. Fan, L. Xu, D.-L. Li, and K. Wang, *J. Solid State Chem.*, **210**, 121 (2014).

S17 : Publication sur les MOFs Sulfonâtes

Materials Letters 236 (2019) 73–76



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Letters

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

Pillared sulfonate-based metal-organic framework as negative electrode for Li-ion batteries

Marine Cognet^a, Thibaut Gutel^{b,*}, Romain Gautier^c, Xavier F. Le Goff^a, Adel Mesbah^a, Nicolas Dacheux^a, Michaël Carboni^{a,*}, Daniel Meyer^a^a Institut de Chimie Séparative de Marcoule, CEA, CNRS, ENSCM, Univ Montpellier, BP 17171, 30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex, France^b CEA, LITEN, DEHT, STB, 17 rue des Martyrs, F-38054 Grenoble Cedex 9, France^c Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), Université de Nantes, CNRS, 2 rue de la Houssinière, BP 32229, 44322 Nantes Cedex 3, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 September 2018

Received in revised form 12 October 2018

Accepted 13 October 2018

Available online 15 October 2018

Keywords:

Metal-organic framework

Li-ion battery

Negative electrodes

Sulfonate based MOF

Pillared strategy

ABSTRACT

The syntheses of sulfonate-based metal-organic frameworks (MOFs) following or not a pillared strategy using a linear N-donor ligand have been successfully developed. These MOFs based on Co, Ni or Mn present a layered structure separated by a solvent molecule of DMF or by a bridging ligand (4,4'-BiPyridine – bpy). Due to the presence of transition metals on the coordination nodes bridged by ligands (bpy), these materials have been tested as negative electrodes materials in a coin cell. It reveals that materials have capacities up to 350 mAh g⁻¹ and good electrochemical stability over 50 charge/discharge cycles. This strategy may shed light on designing new MOF-based electrode materials with the use of organic ligands structured in a hybrid material.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Increased attention is focused on the design of efficient and clean energy storage devices. The development of Lithium ion Batteries (LiBs), first formulated by Armand [1] and later commercialized in large scale by Sony Corporation (1991), has grown exponentially due to their high energy density and relatively low self-discharge [2]. Research in this field has continued to display some remarkable progresses in terms of capacity, energy and cost reduction [3]. The future capabilities of this technology are correlated to the development of new electrode materials (anodes and cathodes). Anodes are mainly composed of graphite or carbonaceous materials [4]. However, some important improvements have been recently made such as the Ti-based compounds [5] or the silicon nanowires materials [6] which exhibit a good safety and cycling stability for a low cost.

Metal Organic Frameworks (MOFs) have proven to be very versatile materials due to the great number of metallic clusters or organic ligands that can be used in the construction of these materials [7]. Thanks to these characteristics, they have been tested for

gas storage [8], heterogeneous catalysis [9], metals extraction [10] or artificial photosynthesis [11]. MOFs have also been recently proposed as new electrode materials for battery [12] as positive electrode materials [13] or as anode materials [14]. Due to the possibility to control different morphologies [15] it has been possible to prepare nanoscale carbon materials that have revealed to enhance ions intercalation performance [16]. This thermal conversion, under air [17] or N₂ atmosphere [18], to carbon/metal oxide materials [19] can retain the stable porous architecture of the original MOF and give some interesting properties for electrochemical application. Some other strategies as the loading of metal nanoparticles [20] or carbon nanotubes [21] with MOF have been successfully demonstrated.

Carboxylate anions ligands [22] and neutral nitrogen heterocycles [23] are often used as linkers in MOFs because they are usually commercially available or they can be obtained quite easily by organic synthesis. Other functionalities such as sulfonate or phosphonate motifs have been considerably less studied [24]. However, we have recently shown that phosphonate based MOF have a great potential as electrode material in LiBs [25] and leads us to use of sulfonic acid linkers. Indeed, compared to the carboxylate analogues [26], these ligands can easily stabilize high coordination number complexes due to the three oxygen donor atoms per sulfonate group and consequently corresponding MOFs exhibit a better thermal stability when coordinated to transition-metals [27].

* Corresponding authors at: LITEN, Bât C2, 38054 Grenoble Cedex, France (Thibaut Gutel), ICSM, UMR 5257, Bât 426, BP 17171, 30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex, France, (Michaël Carboni).

E-mail addresses: thibaut.gutel@cea.fr (T. Gutel), michael.carboni@cea.fr (M. Carboni).

<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.10.082>

0167-577X/© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

But the lower structural predictability related to the versatile coordination modes of sulfonate to the metal is the main issue to obtain well-defined crystalline porous materials [28]. To increase rigidity and to favor 3D-network of such materials, the use of a mixed-ligand strategy can be efficient [29–31]. By using linear N-donor ligands during the MOFs synthesis, the possibility was shown to include these ligands in a layered structure and these MOF-based electrodes lead to high capacities and good cycling stability as shown by PANI-ZIF-67CC [32] or [Ni(bpy)(tfbdc)(H₂O)₂] [33]. In the last example, the use of the 4,4'-bipyridine (bpy) as spacer could be an original way to include a solid state organic molecule that has already shown great interest as electroactive moieties in polyviologen for organic batteries [34].

Inspired by these results, we propose in this study the use of a Mn(II), Co(II) and Ni(II) systems based on BenzeneDisulfonic Acid (BDS) that are stabilized with bpy ligands as potential electrode materials for LiBs. The crystal structures of these materials (Mn(BDS)(DMF) and M(BDS)(bpy)(DMF)₂, M = Ni, Mn or Co) have been solved from single crystal X-ray diffraction data. Moreover, electrochemical studies in coin cell have revealed a capacity around 350 mAh·g⁻¹ (0.1–3.5 V vs Li⁺/Li) at low rate and a good stability over charge/discharge cycles.

2. Experimental

2.1. Synthesis and characterizations

Reagents were purchased from Sigma-Aldrich and were used as received without further purification. The ligand BDS was synthesized according to a previous reported protocol [35] and was obtained by using hydrogen peroxide in a mixture of water and methanol containing the dithioterephthalic acid. M(BDS)(DMF) and M(BDS)(bpy)(DMF)₂ were obtained by mixing 1 equivalent of ligand (50 mg, 0.2 mmol) with 1 equivalent (68 mg for Mn and 57 mg for Co and Ni salts, 0.2 mmol) of Mn(NO₃)₂(H₂O)₆, Co(NO₃)₂(H₂O)₆ or Ni(NO₃)₂(H₂O)₆ and 1 equivalent of bpy (31 mg, 0.2 mmol) in the case of the pillared MOF in 5 ml of dry DMF. The reaction was then performed in a solvothermal conditions at 120 °C for 2 days in an oven. Then the mixture was centrifuged and single crystals of each materials were isolated and solved by single crystal diffraction.

2.2. Single crystal diffraction

The crystal structures of the compounds M(BDS)(bpy)(DMF)₂ (M = Ni, Mn, Co) were solved from data collected on the single-crystal X-ray Bruker-Nonius Kappa CCD diffractometer with monochromated MoK α (λ = 0.71073 Å) at 100 (2) K. The crystal to detector distance was 60 mm. Data collection strategy and data reduction were done with the use of SUPERGUI software. While the data related to Mn(BDS)(DMF) were collected with a Bruker APEX II diffractometer at 150 (2) K, the absorption corrections were carried out with SADABS [30]. The determination of the structure and the final refinement was carried out with the use of the SHELXL 2016 package [31]. Crystal data and data collection details for each compound are reported in Table S1.

2.3. Electrochemical characterizations

Coin cell assembly was carried out in an argon-filled MBraun glove box using metallic lithium foil as counter and reference electrode and Celgard® 2400 and Viledon® (Freudenberg) as separator, the latter soaked with a 1 M solution of LiPF₆ in a 1:1 vol mixture of ethylene carbonate (EC) and dimethyl carbonate (DMC) (UBE), serving as electrolyte. Galvanostatic cycling were performed using

a multichannel Arbin BT-2000. Composite electrodes for the electrochemical characterization were prepared by mixing M(BDS)(bpy)(DMF), Super P® (SP; Imerys) and poly(vinylidene difluoride) (PVdF, SOLEF® 5130; Solvay), in N-methyl-2-pyrrolidone (NMP; Sigma-Aldrich). The overall weight ratio was 40/40/20 M(BDS)(bpy)(DMF)/SP/PVdF. The slurry were coated on copper foil, serving as current collector, and after pre-drying disk-shaped electrodes were punched, having an average active material mass loading of about 1 mg·cm⁻² for M(BDS)(bpy)(DMF)/SP/PVdF. The electrodes were subsequently pressed at 10 tons for 10 s prior all the electrodes were dried at 80 °C for 48 h under vacuum. Since lithium foil served as counter and reference electrode, all potential values given herein refer to the Li⁺/Li⁰ redox couple.

3. Results and discussion

3.1. Structure analyses

The crystal structures of the three isostructural compounds M(BDS)(bpy)(DMF)₂ with M = Mn, Co and Ni were solved in the orthorhombic system in the *Pbca* space group. There are four formula units per unit cell with *a* = 10.6241 (8) Å, *b* = 11.6242 (16) Å, *c* = 19.7900 (20) Å (Mn), *a* = 10.8881 (12) Å, *b* = 11.3927 (14) Å, *c* = 19.2902 (15) Å (Co), *a* = 10.9666 (12) Å, *b* = 11.2905 (12) Å, *c* = 19.1256 (8) Å (Ni). Crystal data and refinement parameters are reported in Table S1. Each M has an octahedral coordination formed by four oxygen atoms, two provided by the DMF molecules and two other supplied by the sulfonate groups of the BDS molecule. The coordination sphere is completed by two nitrogen atoms coming from the bi-pyridine molecules. Fig. 1-left presents a general view of the structure along the *a* axis. The MO₄N₂ octahedra are connected to the bi-pyridine molecules to form infinite chains along the *b* axis. These chains are separated from each other down the *b* axis by the DMF molecules to form what could be described as organic-inorganic pseudo-layers (Fig. 1-middle). The overall structure consists in BDS molecules separating these latter described pseudo-layers by the share of one oxygen atom as viewed in Fig. 1-right. The interatomic distances are reported in Table S2. The M-O and M-N distances with M = Mn, Co and Ni evolve in agreement with the crystal radii reported in the Shannon tables.

The materials without the bpy have also been obtained under the form of single crystal with the Manganese. Mn(BDS)(DMF)₂ crystallizes in the triclinic system with the *P-1* space group. There are two formula units per cell with *a* = 9.858 (1) Å, *b* = 9.931 (1) Å, *c* = 10.310 (1) Å, α = 69.224 (1)°, β = 68.214 (1)°, γ = 87.106 (1)°, *V* = 872.47 (15) Å³. Crystal data and refinement parameters are reported in Table S3. In the present structure, there are two different Mn atoms, each one is octahedrally coordinated to six oxygen atoms. Four provided by the sulfonate group and two others belong to the DMF molecules. The difference between the two sites reside in the orientation of the DMF molecules positioned in *trans* configurations down the *b* axis and have different orientations. The overall structure consists of isolated MnO₆ octahedra bridged by the sulfonate groups down the *c* axis and separated also by the BDS molecules down the *b* axis. Fig. 2 represents a view of the crystal structure of the Mn(BDS)(DMF)₂ compound down the *c* and *b* axis, respectively. The Mn-O distances are typical which are comprised between 2.1467 (11) – 2.1831 (10) Å for Mn1 and 2.1704 (11) – 2.1868 (11) Å (Table S4). It is worth noting that the crystal structure of Mn(BDS)(DMF)₂ was already reported in the literature, however, from our refinement, we found that the most suitable solution consisted in doubling the volume caused in our opinion by the configuration of the DMF molecules [36].

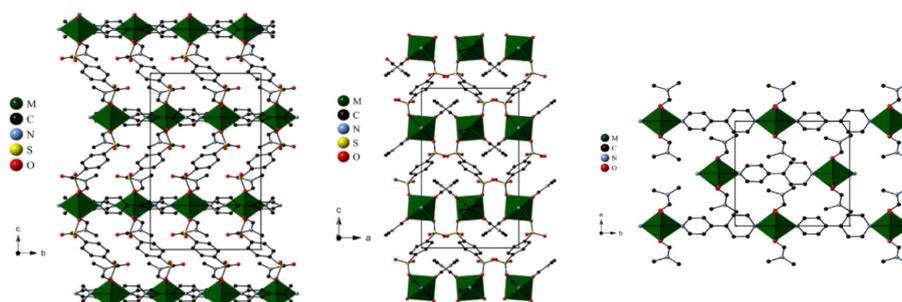


Fig. 1. left – Projection of the $M(\text{BDS})(\text{bpy})(\text{DMF})_2$ crystal structure down the a axis, middle – crystal structure down the b axis, right – Arrangement of the isolated MO_4N_2 octahedra viewed perpendicular to the $[001]$ direction.

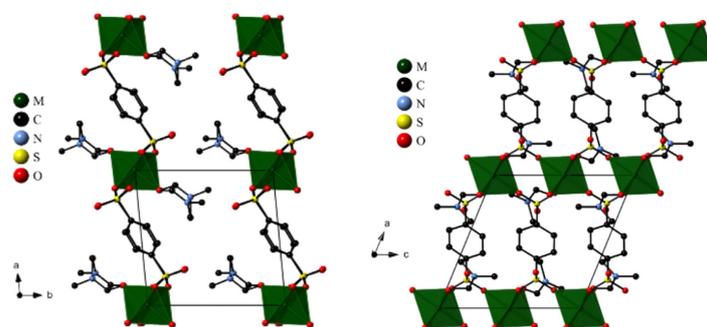


Fig. 2. (left) Projection of the $\text{Mn}(\text{BDS})(\text{DMF})_2$ crystal structure down the c axis. (right) View of the $\text{Mn}(\text{BDS})(\text{DMF})$ structure down the b axis.

3.2. Electrochemical performances

The cycling performances of $M(\text{BDS})(\text{bpy})$ are shown in Fig. 3 and Figure S3.

The electrochemical performances of the three materials were evaluated in half coin cells. For all the materials, a first lithiation was observed with capacities up to $1200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Most of the capacity is observed between 1.2 V and 0.1 V with a large hysteresis. After 5 charge/discharge cycles, the specific capacity of the materials remain constant up to 50 cycles. The large irreversible capacity during the first cycles is typical of a conversion mechanism and the MOF structure is probably not maintained. However, in

such material metal clusters are separated by organic ligands that lead to very small and isolated metallic particles at the end of this conversion process and avoid any particles recombination that will decrease the electrochemical performances [37]. Composite electrodes based on $\text{Ni}(\text{BDS})(\text{bpy})$ and $\text{Mn}(\text{BDS})(\text{bpy})$ have revealed the lowest capacities of the three materials with capacities of around $250 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ and $260 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. These capacities could be mainly attributed to the contribution of Super P[®] carbon used to form the electrodes (Figure S1). Only the $\text{Co}(\text{BDS})(\text{bpy})$ material has revealed a significant electro-activity with a capacity value of $350 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (with a contribution of 2/5 due to Super P[®] carbon in this condition). These results indicate that, even if the

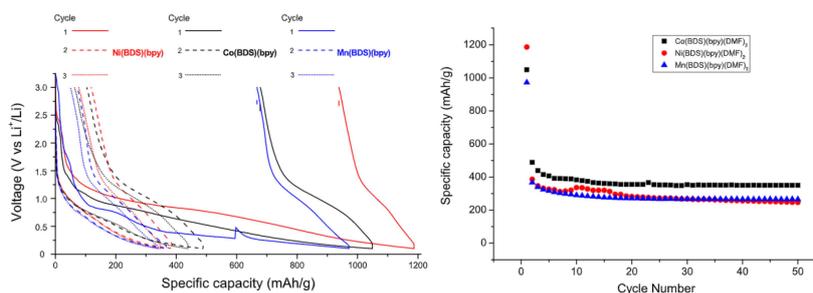


Fig. 3. (left) Charge-Discharge profiles (right) and cycling performance (reduction) at $300 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$.

MOF structure is probably lost, the pre-organization of the metallic clusters is important for the overall stability during the cycling. This result is in accordance with what was observed (406 mAh g^{-1}) with the pillared ($[\text{Ni}(4,4\text{'-bpy})(\text{tfbc})(\text{H}_2\text{O})_2]$) previously reported [26]. Finally, this last material presents an interesting stability after couple of charge/discharge cycles and a low operating voltage.

4. Conclusions

In summary, three new pillared hybrid materials based on sulfonate ligands have been synthesized and tested as potential electrode materials. Even if the variations in ligating mode of the sulfonate can generate multiple polymorphs in such materials, it has been possible to crystallize these compounds and to solve their structures from single-crystal XRD data. The use of a bridging ligand during the MOF synthesis, i.e. the bpy, allowed to increase the distance between the MOF layers and to immobilize a molecule inside a porous network. From the different electrochemical tests, $\text{Co}(\text{BDS})(\text{bpy})$ has revealed the most interesting capacity of 350 mAh g^{-1} and a good retention up to 50 cycles. These results show that the development of new electrode materials is essential to increase cell capacities and that the design of new materials can be supplied by hybrid materials.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.10.082>.

References

- [1] M.B. Armand, *Intercalation Electrodes*, in: *Mater. Adv. Batter.*, Springer US, Boston, MA, 1980, pp. 145–161, [10.1007/978-1-4684-3851-2_7](https://doi.org/10.1007/978-1-4684-3851-2_7).
- [2] J.-M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature* 414 (2001) 359–367, <https://doi.org/10.1038/35104644>.
- [3] G.E. Blomgren, The development and future of lithium ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) A5019–A5025, <https://doi.org/10.1149/2.0251701jes>.
- [4] Y. Sun, Q. Wu, G. Shi, Graphene based new energy materials, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 1113, <https://doi.org/10.1039/c0ee00683a>.
- [5] G.-N. Zhu, Y.-G. Wang, Y.-Y. Xia, Ti-based compounds as anode materials for Li-ion batteries, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 6652, <https://doi.org/10.1039/c2ee03410g>.
- [6] K. Peng, J. Jie, W. Zhang, S.-T. Lee, Silicon nanowires for rechargeable lithium-ion battery anodes, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008), <https://doi.org/10.1063/1.2929373> 033105.
- [7] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, Functional porous coordination polymers, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 2334–2375, <https://doi.org/10.1002/anie.200300610>.
- [8] J.-R. Li, R.J. Kuppler, H.-C. Zhou, Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1477, <https://doi.org/10.1039/b802426j>.
- [9] K. Manna, T. Zhang, M. Carboni, C.W. Abney, W. Lin, Salicylaldehyde-based metal-organic framework enabling highly active olefin hydrogenation with iron and cobalt catalysts, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 13182–13185, <https://doi.org/10.1021/ja507947d>.
- [10] M. Carboni, C.W. Abney, S. Liu, W. Lin, Highly porous and stable metal-organic frameworks for uranium extraction, *Chem. Sci.* 4 (2013) 2396, <https://doi.org/10.1039/c3sc50230a>.
- [11] R. Navarro Amador, M. Carboni, D. Meyer, Photosensitive titanium and zirconium Metal Organic Frameworks: current research and future possibilities, *Mater. Lett.* 166 (2016) 327–338, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.12.023>.
- [12] S.-L. Li, Q. Xu, Metal-organic frameworks as platforms for clean energy, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 1656, <https://doi.org/10.1039/c3ee40507a>.
- [13] E. Proietti, F. Jaouen, M. Lefevre, N. Larouche, J. Tian, J. Herranz, J.-P. Dodelet, Iron-based cathode catalyst with enhanced power density in polymer electrolyte membrane fuel cells, *Nat. Commun.* 2 (2011) 416, <https://doi.org/10.1038/ncomms1427>.
- [14] F. Zheng, Y. Yang, Q. Chen, High lithium anodic performance of highly nitrogen-doped porous carbon prepared from a metal-organic framework, *Nat. Commun.* 5 (2014) 5261, <https://doi.org/10.1038/ncomms5261>.
- [15] J. Tang, Y. Yamauchi, MOF morphologies in control: carbon materials, *Nat. Chem.* 8 (2016) 638–639, <https://doi.org/10.1038/nchem.2548>.
- [16] W. Zhang, X. Jiang, Y. Zhao, A. Carné-Sánchez, V. Malgras, J. Kim, J.H. Kim, S. Wang, J. Liu, J.-S. Jang, Y. Yamauchi, M. Hu, Hollow carbon nanobubbles: monocrystalline MOF nanobubbles and their pyrolysis, *Chem. Sci.* 8 (2017) 3538–3546, <https://doi.org/10.1039/C6SC04903F>.
- [17] R.R. Salunkhe, C. Young, J. Tang, T. Takei, Y. Ide, N. Kobayashi, Y. Yamauchi, A high-performance supercapacitor cell based on ZIF-8-derived nanoporous carbon using an organic electrolyte, *Chem. Commun.* 52 (2016) 4764–4767, <https://doi.org/10.1039/C6CC00413J>.
- [18] Y. Song, Y. Chen, J. Wu, Y. Fu, R. Zhou, S. Chen, L. Wang, Hollow metal organic frameworks-derived porous ZnO/C nanocages as anode materials for lithium-ion batteries, *J. Alloy. Compd.* 694 (2017) 1246–1253, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.110>.
- [19] W. Chaikittisilp, N.L. Torad, C. Li, M. Imura, N. Suzuki, S. Ishihara, K. Ariga, Y. Yamauchi, Synthesis of nanoporous carbon-cobalt-oxide hybrid electrocatalysts by thermal conversion of metal-organic frameworks, *Chem. – Eur. J.* 20 (2014) 4217–4221, <https://doi.org/10.1002/chem.201304404>.
- [20] Y. Fu, Y. Li, R. Zhou, Y. Zhang, S. Chen, Y. Song, L. Wang, Co₃O₄ nanoparticles@MOF-5-derived porous carbon composites as anode materials with superior lithium storage performance, *J. Alloy. Compd.* 749 (2018) 645–651, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.338>.
- [21] J. Wu, Y. Song, R. Zhou, S. Chen, L. Zuo, H. Hou, L. Wang, Zn-Fe-ZIF-derived porous ZnFe₂O₄/C@NCNT nanocomposites as anodes for lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 7793–7798, <https://doi.org/10.1039/C5TA00805K>.
- [22] M. Eddaoudi, D.B. Moler, H. Li, B. Chen, T.M. Reineke, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, Modular chemistry: secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal-organic carboxylate frameworks, *Acc. Chem. Res.* 34 (2001) 319–330, <https://doi.org/10.1021/ar000034b>.
- [23] K.S. Park, Z. Ni, A.P. Cote, J.Y. Choi, R. Huang, F.J. Uribe-Romo, H.K. Chae, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 103 (2006) 10186–10191, <https://doi.org/10.1073/pnas.0602439103>.
- [24] G.K.H. Shimizu, R. Vaidyanathan, J.M. Taylor, Phosphonate and sulfonate metal organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1430, <https://doi.org/10.1039/b802423p>.
- [25] M. Cognet, T. Gutel, D. Peralta, J. Maynadié, M. Carboni, D. Meyer, Iron(II)-benzene phosphonate coordination polymers as an efficient active material for negative electrode of lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) A2552–A2554, <https://doi.org/10.1149/2.1231712jes>.
- [26] G.P. Panasyuk, L.A. Azarova, G.P. Budova, A.P. Savostyanov, Copper terephthalate and its thermal decomposition products, *Inorg. Mater.* 43 (2007) 951–955, <https://doi.org/10.1134/S0020168507090075>.
- [27] A. Mietrach, T.W.T. Muesmann, J. Christoffers, M.S. Wickleder, Sulfonic acid analogs of terephthalic and trimesic acid as linkers in metal-organic frameworks – Synthesis of thermally robust MOFs, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009 (2009) 5328–5334, <https://doi.org/10.1002/jeic.200900914>.
- [28] A.P. Cote, G.K.H. Shimizu, The supramolecular chemistry of the sulfonate group in extended solids, *Coord. Chem. Rev.* 245 (2003) 49–64, [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(03\)00033-X](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(03)00033-X).
- [29] Z.-X. Lian, J. Cai, C.-H. Chen, A series of metal-organic frameworks constructed with arenesulfonates and 4,4’-bipy ligands, *Polyhedron* 26 (2007) 2647–2654, <https://doi.org/10.1016/j.poly.2007.01.002>.
- [30] G. Zhang, G. Wei, Z. Liu, S.R.J. Oliver, H. Fei, A Robust sulfonate-based metal-organic framework with permanent porosity for efficient CO₂ capture and conversion, *Chem. Mater.* 28 (2016) 6276–6281, <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02511>.
- [31] D.K. Maity, K. Otake, S. Ghosh, H. Kitagawa, D. Ghoshal, Sulfonic group functionalized mixed ligand coordination polymers: synthesis, characterization, water sorption, and proton conduction studies, *Inorg. Chem.* 56 (2017) 1581–1590, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02674>.
- [32] L. Wang, X. Feng, L. Ren, Q. Piao, J. Zhong, Y. Wang, H. Li, Y. Chen, B. Wang, Flexible solid-state supercapacitor based on a metal-organic framework interwoven by electrochemically-deposited PANI, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 4920–4923, <https://doi.org/10.1021/jacs.5b01613>.
- [33] C. Shi, X. Wang, Y. Gao, H. Rong, Y. Song, H.-J. Liu, Q. Liu, Nickel metal-organic framework nanoparticles as electrode materials for Li-ion batteries and supercapacitors, *J. Solid State Electrochem.* 21 (2017) 2415–2423, <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3591-6>.
- [34] L. Strieppe, T. Baumgartner, Viologens and their application as functional materials, *Chem. – Eur. J.* 23 (2017) 16924–16940, <https://doi.org/10.1002/chem.201703348>.
- [35] A. Mietrach, T.W.T. Muesmann, J. Christoffers, M.S. Wickleder, Sulfonic acid analogs of terephthalic and trimesic acid as linkers in metal-organic frameworks: synthesis of thermally robust MOFs, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009 (2009) 5328–5334, <https://doi.org/10.1002/jeic.200900914>.
- [36] C. Zitzer, T.W.T. Muesmann, J. Christoffers, C. Schwickert, R. Pöttgen, M.S. Wickleder, 1,2,4,5-Benzenetetrasulfonic acid and 1,4-benzenedisulfonic acid as sulfo analogues of pyromellitic and terephthalic acids for building coordination polymers of manganese, *CrystEngComm* 16 (2014) 11064–11077, <https://doi.org/10.1039/C4CE01618A>.
- [37] H.H. Lee, J.B. Lee, Y. Park, K.H. Park, M.S. Okyay, D.-S. Shin, S. Kim, J. Park, N. Park, B.-K. An, Y.S. Jung, H.-W. Lee, K.T. Lee, S.Y. Hong, Coordination polymers for high-capacity Li-ion batteries: metal-dependent solid-state reversibility, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 22110–22118, <https://doi.org/10.1021/acsaami.8b04678>.

S18 : Draft de la publication sur le MOF NiMnCo et ses dérivés

Metal-Organic Framework from simulant waste battery solutions as active material for Lithium ion battery electrodes

Marine Cognet,^a Thibaut Gutel,^b David Peralta*,^b Jerome Maynadié,^a Julien Cambedouzou,^a Michaël Carboni*,^a Daniel Meyer^a

a ICSM, CEA, CNRS, ENSCM, Univ Montpellier, Marcoule, France

b Univ Grenoble Alpes, CEA, LITEN, DEHT, LM, F-38000 Grenoble, France

Abstract

A (NiMnCo)-Metal-Organic Framework and its oxydized and pyrolysed derivatives have been tested as electrode materials for lithium ion battery. Materials have been fully characterized by scanning electron microscopy (SEM), powder x-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analyses (TGA), Infrared spectroscopy (IR) and electrochemical properties have been determined in coin cells using lithium metal as counter electrode. Studies have revealed specific capacities of 860 mAh.g⁻¹ and 800 mAh.g⁻¹ at 15 mA.g⁻¹ respectively for the MOF and the oxide (690 and 190 mAh.g⁻¹ after 50 cycles) whereas the corresponding pyrolysed compound has shown limited electrochemical performances. Ex situ XRD have been performed to highlight the evolution of the material structure during cycling. These results show that electrochemical storage is based on a conversion reaction.

Keywords : Metal-Organic Framework; Electrode materials; Lithium Ion Battery; MOF-derived; Closed loop recycling process

Corresponding**information:**

* michael.carboni@cea.fr / tel: (+33) 466 339 204 / ICSM, UMR 5257, Bât 426, BP 17171, 30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex, France

* david.peralta@cea.fr / tel: (+33) 438 780 489 / LITEN, Bât C2, 38054 Grenoble Cedex, France

1. Introduction

Energy storage is one of the biggest challenges for the next decades.¹ Energy consumption has never been so high, predictions show a dramatic increase in energy demand due to the economic growth and the expansion of populations.² On the other side, available supplies of fossil fuel energy are limited. There is a real need for an alternative to replace the dominant energy for a cleaner and more efficient development of our society. The management of the renewable energies production through efficient electrochemical energy storage devices has become a priority because this energy often relies on the weather for its source. To generate a new sustainable energy supply, battery properties must be improved in terms of capacity, security and durability.³

In recent years, Li-ion batteries (LiBs) have been developed and successfully commercialized for portable devices such as smart phones or laptops and more recently for electric vehicles.⁴ Those batteries are usually composed of a positive electrode containing metal oxides, a negative one made of graphite, an organic electrolyte and a separator. LiBs have high energy density and good cyclability compared to the other commercial batteries. There are several generations of LiBs depending on the chemical composition of the electrode material.⁵ Transition metals have been extensively used as cathode component in LiBs due to the reversible insertion/desinsertion of Li during the redox phenomena of the discharge/charge process as demonstrated by Goodenough *et al.* in the early 1980s.⁶ Recent developments have been devoted to find the best metal ratio in order to maximize advantages over drawbacks depending on the final application. Batteries using layers of LiCoO_2 have been firstly used but, due to the cost and the toxicity of Co, other transition metals have been incorporated.⁷ For example, $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ batteries (NMC with $x+y+z=1$) have shown a high capacity (up to 160 mAh.g^{-1}) with a high midpoint voltage (vs. Li) of 3.8 V and a good balance between stability, cyclability, cost of the material and performance. This makes them one of the most successful LiB on the market (47 kilotons/year) just after the LiFePO_4 (LFP) system (65 kilotons/year) and before the original LiCoO_2 (LCO) system (39 kilotons/year) in 2016.⁸ But there are still some limitations to the use of NMC batteries such as the toxicity, the use of non-abundant metal (Li) and the recycling processes.⁹

Even if the cost for the production of a 1kWh electrochemical storage device is mainly due to the materials production, the total production cost will increase drastically by taking into

account the recycling part.¹⁰ In the EU, only 50% in weight of current LIBs are recycled because of the complex separation of all the components of batteries making the process not economically viable for industrials. The 50%wt are fixed by an European directive since 2006 (Directive EU 2006/66/CE). Present processes are generally based on pyrometallurgical and hydrometallurgical treatments.¹¹ Those processes involve many separation and precipitation steps in order to isolate pure batch of each metal contained in the battery. Metals can usually be recovered by liquid-liquid extraction, solid-liquid extraction or selective precipitation.¹² In fact, the recycling of automotive LiBs is even more complicated because it is not yet established due to the few end-of-life batteries.¹³ One possibility could be the reuse of the automotive LiBs (second life) into home power storage devices as suggested by Tesla Motors with its Powerwall.¹⁴

Our team has recently proposed a new recycling paradigm by selective precipitation of metals of interest as high valuable materials. It has been possible to obtain Metal-Organic Frameworks (MOFs) from a simulant waste battery solution of Nickel, Manganese and Cobalt species (ratio 1:1:1) that includes all the metals inside the structure with the same proportion¹⁵ or just Mn¹⁶ depending on the nature of the precipitating agent. MOFs consist in inorganic nodes (clusters) bind together by organic linkers. They have gained a lot of popularity mostly due to their high surfaces, tunable structures and abundant active sites.¹⁷ MOFs have been proposed in many applications such as gas storage, heterogeneous catalysis or extraction and separation of metals or organics.¹⁸ Recently, mainly due to their crystalline organisation, MOFs and their derivatives have also been used as electrode materials, precursors for electrode synthesis or solid electrolytes.¹⁹ In this way, we have recently proposed an iron based MOF as a cheap conversion material for negative electrode of lithium battery. Electrochemical properties measured in coin cells have revealed a high capacity of 550 mAh.g⁻¹ with a good cyclability over the charge/discharge cycles.²⁰ Electrode materials can also be prepared from MOFs after a heat treatment under air to convert the material into oxide.²¹ Recently, MIL-88-Fe of formula Fe₃O(H₂O)₂Cl(BDC)₃·nH₂O (BDC for benzene dicarboxylate), was chosen as template to prepare a porous α-Fe₂O₃. This material shows an interesting capacity of 911 mAh.g⁻¹ and a good stability after 50 cycles at a rate of 0.2 C.²² Reduced transition metal which can be obtained by thermal treatment of MOF²³ under inert atmosphere have also shown great potentials for energy storage application.²⁴ As an example, exfoliated transition metal carbides and carbonitrides (MXene such as Ti₂AlC or V₂AlC) have been evaluated as Li⁺ intercalation electrodes in LiBs.²⁵

Here we propose to evaluate a MOF composed of Ni, Mn and Co coordinated to the BTC linker (BTC for trimesic acid), synthesized in our previous work, as anode materials for LiBs.¹⁵ This material stabilizes inside its structure the 3 metals with a 1:1:1 ratio to directly use recycling solutions of dissolved NMC. The corresponding oxide and reduced materials, obtained after a heat treatment under air or argon respectively, have also been synthesized. The three materials have been characterized and the electrochemical capacities in coin cell have revealed a capacity of 690 and 190 mAh.g⁻¹ after 50 cycles at 15 mA.g⁻¹ respectively for the MOF and the oxide. The corresponding reduced form has nevertheless shown no electrochemical capacity.

2. Experimental section

2.1. Synthesis

Reagents were purchased from Sigma-Aldrich and were used as received without further purification. TGA was measured in a Mettler-Toledo TG with auto-sampler. A FEI Quanta 200 environmental scanning electron microscope, equipped with an Everhart-Thornley detector (ETD) and a backscattered electron detector (BSED), was used to record images with an acceleration voltage of 30 kV under high vacuum conditions. PXRD patterns were obtained with a Bruker D8 Advance diffractometer using a Cu anode delivering an x-ray beam of wavelength 1.542 Å. FTIR spectra were recorded with a Perkin Elmer 100 spectrometer between 380 and 4000 cm⁻¹ using an ATR crystal with 4 cm⁻¹ resolution. Ex situ XRD patterns were obtained by protecting the sample from air and moisture by using a Kapton® polyimide film. More precisely, the cycled coin cells are dismantled into a glove box. Anode electrodes are then removed and washed with dimethyl carbonate (DMC) in order to remove all residual salts. Then electrodes are fixed on a glass supports and samples are then protected from air with a Kapton® polyimide film. The MOF was synthesized from a reported protocol.¹⁵ In summary, a simulant battery waste solution was prepared by adding 1 equivalent of each metal ([Ni(NO₃)₂.6H₂O], [Mn(NO₃)₂.9H₂O] and [Co(NO₃)₂.6H₂O]) in DMF. To this solution, 3 equivalents of Trimesic acid were added and transferred to a *Parr* Bomb. The reaction was performed in solvothermal condition at 120 °C for 2 days in an oven to obtain a crystalline pink material. Then the mixture was centrifuged, the supernatant was isolated and the precipitate was washed 3 times with DMF, 3 times with EtOH to eliminate any residual trace of DMF and finally dried overnight in an oven at 80°C. The corresponding oxide was obtained by a heat treatment under air at 1000°C during 12h whereas the reduced form was obtained with a 1000°C heat treatment under inert gas (argon) during 12h.

2.2. Electrochemical characterizations

Coin cell assembly was carried out in an argon-filled MBraun glove box using metallic lithium foil as counter and reference electrode and Celgard® 2400 and Viledon® (Freudenberg) as separator, the latter soaked with a 1M solution of LiPF₆ in a 1:1 volume mixture of ethylene carbonate (EC) and dimethyl carbonate (DMC) (UBE), serving as electrolyte. Galvanostatic cycling were performed using an Arbin BT-2000. Composite electrodes for the electrochemical characterization were prepared by mixing active material (AM), Super P® (SP; Imerys) and poly(vinylidene difluoride) (PVdF, SOLEF® 5130; Solvay), in N-methyl-2-pyrrolidone (NMP; Sigma-Aldrich). The overall weight ratio was 40/40/20 (AM/SP/PVdF). The slurry were coated on copper foil, serving as current collector, and after pre-drying, disk-shaped electrodes were punched, having an average active material mass loading of about 1 mg.cm⁻². The electrodes were subsequently pressed at 10 tons for 10 s, then, all the electrodes were dried at 80°C for 48 h under vacuum. Since lithium foil served as counter and reference electrode, all potential values given herein refer to the Li⁺/Li⁰ redox couple.

3. Results and discussion

3.1. Characterizations

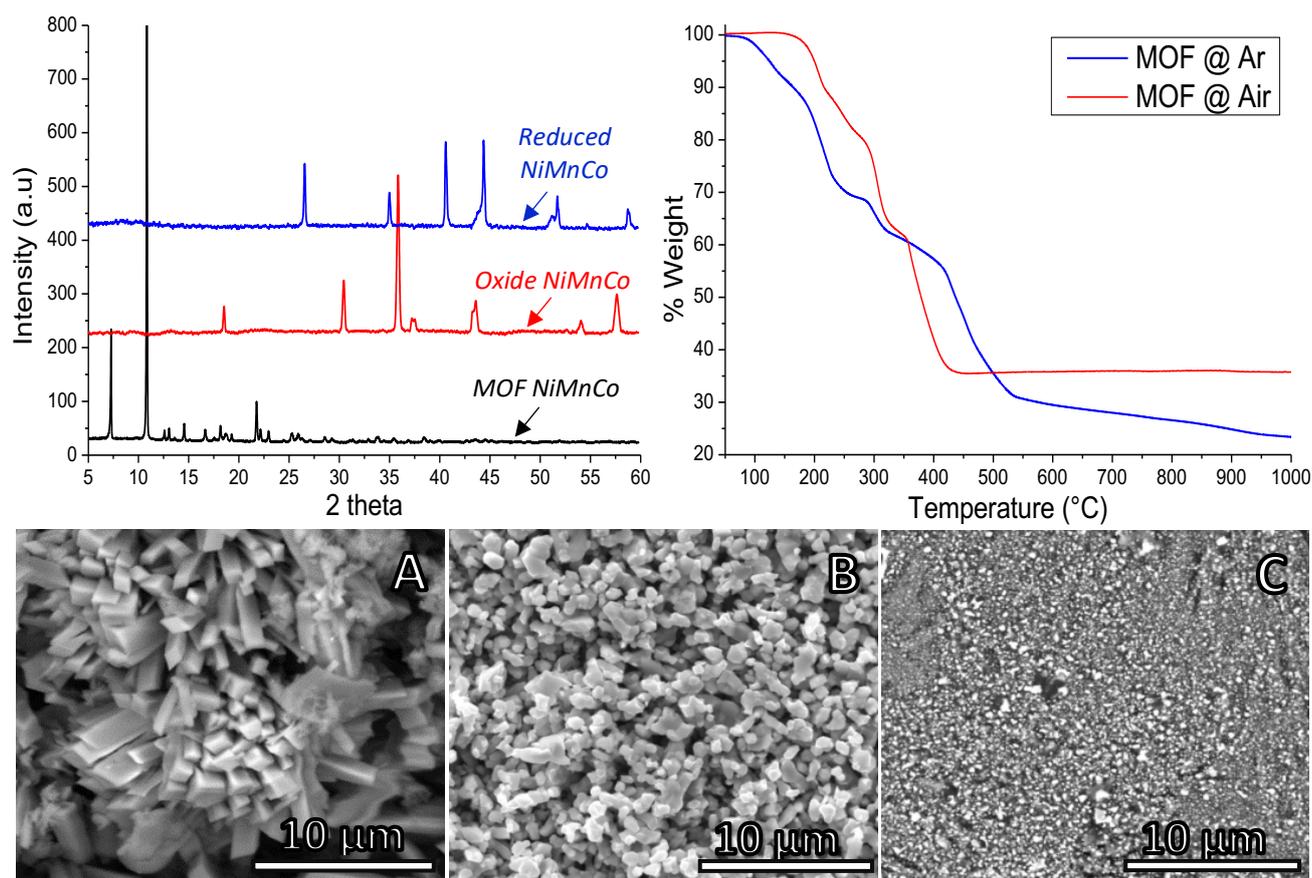


Fig. 1 (top) left - PXRD analyses of the MOF, oxide and reduced forms; right – TGA of the MOF under air and argon. (bottom) SEM images of the MOF (A), oxide (B) and reduces MOF (C).

The reaction between the trimesic acid and the 3 metals (Co, Ni and Mn in the ratio 1:1:1) in DMF leads to a pink crystalline material after 2 days at 120°C. The material is then washed thoroughly and dried. The metal ratio is confirmed by ICP-MS after the MOF digestion and by EDX analysis on the material.¹⁵ Previous analyses suggest the incorporation of all the metals inside the structure of the MOF and the structure guide of the cobalt in the morphology of the final product.¹⁵ The IR spectra of this material and the BTC ligand are shown in Fig S1 and are consistent with the coordination of the metals to the ligand as reported by Liu *and al.*²⁶ The characteristic bands of the protonated carboxyl groups of the BTC ($\nu_{\text{OH}} = 3066 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C=O}} = 1690 \text{ cm}^{-1}$) are absent in the IR spectrum of the MOF and new bands are observed attributed to the vibration of COO^- (1608 , 1438 and 1369 cm^{-1}). The conversion under heat treatment has been made under air or argon to form its oxydized and pyrolysed derivatives respectively. These materials have then been characterized by PXRD, TGA and SEM analyses prior to be tested as electrode material in a coin cell.

The MOF NiMnCo has revealed few sharp peaks according to the formation of a material that combined the 3 metals in the structure.¹⁵ The corresponding oxide also exhibits sharp peaks on its PXRD pattern between 15-60 degrees typical of a crystalline oxide. This pattern corresponds

to the formation of NiMnCoO_4 with a space group $Fd3mz$ (Figure 1 – top, left). Peak duplication can be observed on this pattern and are explained by the presence of impurities due to an excessive amount of cobalt in the host structure as previously reported.²⁷ The TGA profile is consistent with the formation of this oxide material by the thermal decomposition of the rehydrated MOF NiMnCo with the formula $\text{NiMnCo}(\text{BTC})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Figure 1 – top, right). The two first decomposition steps correspond to the evaporation of free and adsorbed water molecules until 250 °C (20 % weight loss). From 250 °C to 420 °C, the degradation of the organic framework occurs in two subsequent processes (45 % weight loss) which leads to a residual and stable inorganic oxide compound (35% of the total weight). These results are in good accordance with the degradation of $\text{NiMnCo}(\text{BTC})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ to NiMnCoO_4 . The thermal treatment of the MOF under inert atmosphere shows a similar behaviour with the elimination of water until 250°C (30 % weight loss) followed by the decomposition of the framework until 550 °C (40 % weight loss). Then a slow pyrolysis until 1000 °C (5 % weight loss) is observed, probably due to the carbonization of the organic ligand associated with an increase of C/O ratio. Here, a higher amount of water is observed inside the material, compared to the previous analysis under air showing that the material is very hygroscopic. Starting from $\text{NiMnCo}(\text{BTC})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, the MOF-derived material can be noted as CoNiMnC_x (with x ranging from 10 to 6 from 550 °C to 1000 °C). PXRD analysis indicates that no trace of the NiMnCoO_4 oxide appears in this material. The structure of the 3 materials was analysed by SEM and the corresponding images are depicted in figure 1-bottom. The SEM image of MOF NiMnCo indicates the presence of highly crystalline structures in rod-shapes with dimensions of around 10 μm (figure 1-A). The corresponding oxide (figure 1-B) exhibits small and regular particles of around 1 μm size, suggesting that materials keep some organisation during the thermal conversion to form NiMnCoO_4 . In contrast, the SEM image of the corresponding pyrolysed material does not show any specific shape (figure 1-C). Only very small and non-regular particles are observed. Transition metal carbide are indeed known to be polydispersed during the carbonization process.²⁴

3.2. Electrochemical performance

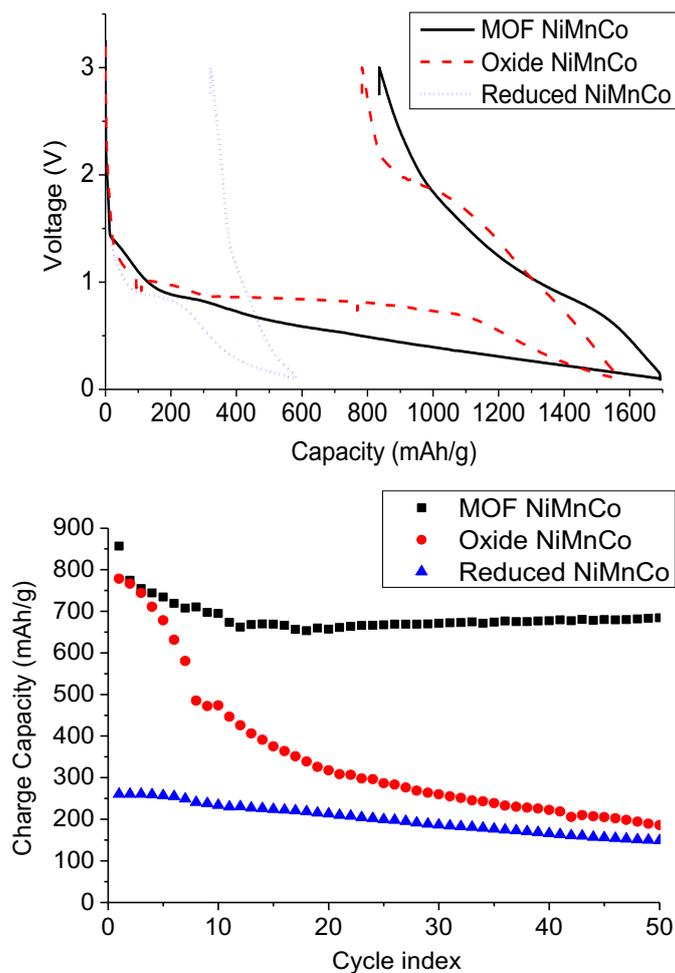


Fig. 2 First charge and discharge (top) and cycle life (bottom) of the 3 materials

The electrochemical performances of the three materials have been evaluated in half coin cells. Galvanostatic charge-discharge curves of MOFs electrodes at a current density of 15 mA.g^{-1} are exhibited in figure 2-top. The first delithiation of the pyrolysed material corresponds to a quite low specific capacity ($\sim 250 \text{ mAh.g}^{-1}$) which could be mainly attributed to the contribution of carbon additive in this voltage window. On the contrary, the other materials show some high capacity of 800 mAh.g^{-1} during their delithiation. The MOF NiMnCo has a first lithiation capacity of 1690 mAh.g^{-1} with an average voltage of 0.5 V . The main part of the capacity is observed between 1 V and 0.1 V with a large hysteresis. The specific capacity in delithiation is 860 mAh.g^{-1} with an average voltage of 1.2 V that increases almost linearly. A very similar trend is observed with the NiMnCo oxide material even if the average voltage is slightly higher (0.7 V in lithiation and 1.4 V in delithiation).

The figure 2-bottom represents the capacity of each material as a function of the cycle number. The electrochemical performances of MOF NiMnCo are very stable with still 685 mAh.g^{-1} after 50 cycles. However, the capacity of the NiMnCo oxide decays quickly from 780 mAh.g^{-1} to

185 mAh.g⁻¹ after 50 cycles. The shape of the galvanostatic curves suggests that conversion mechanisms are involved. Moreover, as previously reported, the structure of NiMnCoO₄ presents structural impurities due to the presence of Co ions in the host structure that affects the lithium ions intercalation/de-intercalation.²⁷

Ex situ XRD have been performed in order to follow the structure evolution during cycling (Figure S2). The figure 3-top represents the XRD of the MOF NiMnCo at different stages of cycling. Three different coin cells have been made with MOF NiMnCo based electrodes. One

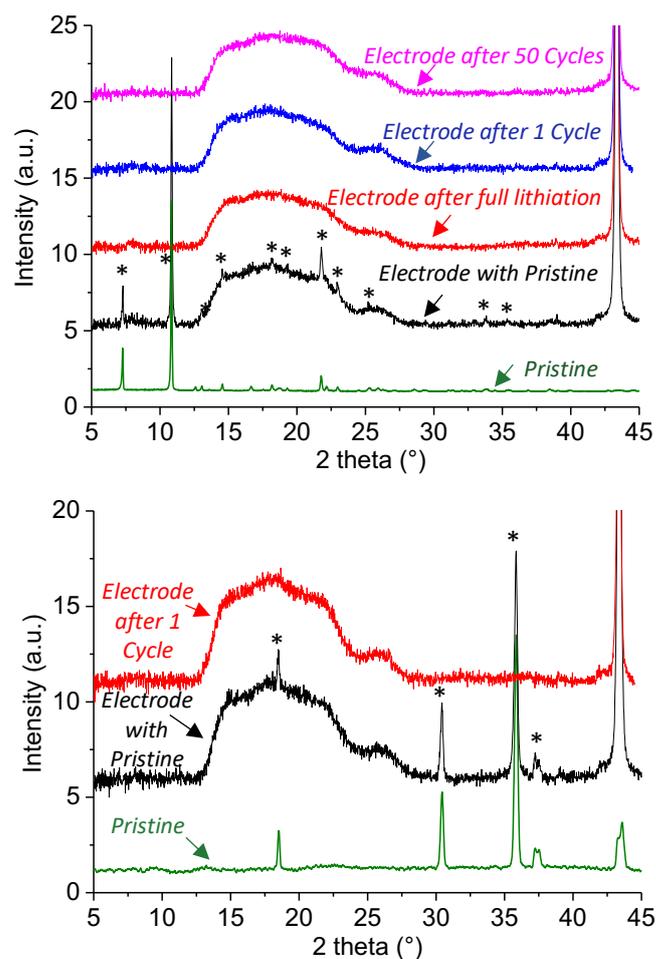


Fig. 3 Ex situ XRD patterns of MOF (top) and oxide (bottom). Asterisks highlight the MOF and oxide diffraction peaks

is stopped after the first lithiation, a second after a full cycle and a last after 50 cycles. To allow a easier comparison between XRD patterns and to take into account the Kapton® film signal in the interpretation, a pristine electrode has also been characterized.

On the pristine electrode, the different asterisks index the original diffraction peaks of the material (the strong peak at 43° is due to the copper current collector). It is important to note that the MOF NiMnCo could be identified even if the Kapton® film signal is quite intense in the 12°-25° area. Another interesting point is that the MOF structure was maintained during the

cell manufacturing steps especially after calendaring step at 7 tons.cm^{-2} . After cycling, the cell was dismantled and the electrode has been recovered, cleaned and characterized. No XRD peak corresponding to the initial material could be identified on all cycled electrodes. It is clear that the MOF structure is not maintained at the end of the first lithiation and the material is not recovered at the end of the first cycle. A similar experience has been made with the NiMnCo oxide (figure 3-bottom). The same conclusion could be drawn, initial XRD peaks could not be found after the first discharge.

The Ex situ XRD patterns is in good agreement with the hypothesis of the conversion mechanism of the two materials. In such a mechanism, the lithiation would lead to the reduction of the active material in metallic nanoparticles.

However, even if both materials are reduced following the same phenomena, the cycle life of the reduced metals generated by the MOF is clearly better than the oxide one. In fact, because both materials have the same metal ratio, and the same initial capacity (no organic ligand contribution), it is expected that electrochemical performances will be similar. However, it is not the case and the only possible interpretation is that the reduced materials morphology is different. We assume that the particles size of the reduced MOF at the end of the reduction is smaller than the oxides ones. In the case of the MOF NiMnCo, all metal clusters are separated by organic ligands which can lead to very small and isolated metallic particles at the end of the reduction process.²⁸ Inversely, in the case of the oxide, all atoms are very close to each other due to the oxygen bonds. Due to the better dispersion in smaller particles obtained by the MOF reduction, the electrochemical performances, and notably the cycle life, seem to be improved.

4. Conclusions

A MOF and its oxidized and reduced derivatives have been developed and have demonstrated some interesting electrochemical performances. This hybrid material can integrate three metals (Ni, Mn and Co) in its structure with a ratio of 1:1:1. The thermal treatment under air has conducted to the formation of a crystalline oxide, while under inert condition, a crystalline reduced material was obtained. Only the MOF and the oxide have shown significant electrochemical activities but both materials exhibit a conversion mechanism during cycling and present a high charge and discharge capacities. Generally, oxide materials are known to allow high capacity due to the conversion mechanism. However, our MOF has revealed a higher capacity and more importantly a better stability than the oxide during the charge-discharge

cycling experiments. We highlight that well-dispersed and smaller metallic particles related to the reduction of MOF metal clusters allow to achieve a better cycle life.

Both materials have high capacities and prove that a real interest exists in conducting research on MOF materials for Li-ion applications. In the future, the real challenge for the use of MOF in battery will be to find a framework that can support a lower potential with capacities as high as those observed with the NiMnCo MOF or the NiMnCo oxide.

Acknowledgements

The authors are grateful to Joseph Lautru for SEM analyses and Halima Tounkara for her help for the electrochemical experiments. MC, TG and DP thank the CEA for financial support with the Bottom-up project (Engin Molva).

Notes and references

- (1) Chu, S.; Majumdar, A. Opportunities and Challenges for a Sustainable Energy Future. *Nature* **2012**, *488* (7411), 294–303.
- (2) Antonakakis, N.; Chatziantoniou, I.; Filis, G. Energy Consumption, CO₂ Emissions, and Economic Growth: An Ethical Dilemma. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *68*, 808–824.
- (3) Canepa, P.; Sai Gautam, G.; Hannah, D. C.; Malik, R.; Liu, M.; Gallagher, K. G.; Persson, K. A.; Ceder, G. Odyssey of Multivalent Cathode Materials: Open Questions and Future Challenges. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (5), 4287–4341.
- (4) Goodenough, J. B.; Kim, Y. Challenges for Rechargeable Li Batteries †. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (3), 587–603.
- (5) Divya, K. C.; Østergaard, J. Battery Energy Storage Technology for Power Systems—An Overview. *Electr. Power Syst. Res.* **2009**, *79* (4), 511–520.
- (6) Mizushima, K.; Jones, P. C.; Wiseman, P. J.; Goodenough, J. B. Li_xCoO₂ (0 < x < 1): A New Cathode Material for Batteries of High Energy Density. *Mater. Res. Bull.* **1980**, *15* (6), 783–789.
- (7) Zhang, H.; Mao, C.; Li, J.; Chen, R. Advances in Electrode Materials for Li-Based Rechargeable Batteries. *RSC Adv.* **2017**, *7* (54), 33789–33811.
- (8) Pillot, C. Evolution Du Marché Mondial Des Batteries Rechargeables, 2017.
- (9) Lv, W.; Wang, Z.; Cao, H.; Sun, Y.; Zhang, Y.; Sun, Z. A Critical Review and Analysis on the Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6* (2), 1504–1521.
- (10) Larcher, D.; Tarascon, J.-M. Towards Greener and More Sustainable Batteries for Electrical Energy Storage. *Nat. Chem.* **2015**, *7* (1), 19–29.
- (11) Dutta, T.; Kim, K.-H.; Deep, A.; Szulejko, J. E.; Vellingiri, K.; Kumar, S.; Kwon, E. E.; Yun, S.-T. Recovery of Nanomaterials from Battery and Electronic Wastes: A New Paradigm of Environmental Waste Management. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, *82*, 3694–3704.

- (12) Bernardes, A. .; Espinosa, D. C. .; Tenório, J. A. . Recycling of Batteries: A Review of Current Processes and Technologies. *J. Power Sources* **2004**, *130* (1–2), 291–298.
- (13) Gaines, L. The Future of Automotive Lithium-Ion Battery Recycling: Charting a Sustainable Course. *Sustain. Mater. Technol.* **2014**, *1–2*, 2–7.
- (14) Davis, M. J. M.; Hiralal, P. Batteries as a Service: A New Look at Electricity Peak Demand Management for Houses in the UK. *Procedia Eng.* **2016**, *145*, 1448–1455.
- (15) Perez, E.; Navarro Amador, R.; Carboni, M.; Meyer, D. In-Situ Precipitation of Metal–Organic Frameworks from a Simulant Battery Waste Solution. *Mater. Lett.* **2016**, *167*, 188–191.
- (16) Perez, E.; Andre, M.-L.; Navarro Amador, R.; Hyvrard, F.; Borrini, J.; Carboni, M.; Meyer, D. Recovery of Metals from Simulant Spent Lithium-Ion Battery as Organophosphonate Coordination Polymers in Aqueous Media. *J. Hazard. Mater.* **2016**, *317*, 617–621.
- (17) Yang, X.-Y.; Chen, L.-H.; Li, Y.; Rooke, J. C.; Sanchez, C.; Su, B.-L. Hierarchically Porous Materials: Synthesis Strategies and Structure Design. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46* (2), 481–558.
- (18) Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science* **2013**, *341* (6149), 1230444–1230444.
- (19) Liu, C.; Li, F.; Ma, L.-P.; Cheng, H.-M. Advanced Materials for Energy Storage. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (8), E28–E62.
- (20) Cagnet, M.; Gutel, T.; Peralta, D.; Maynadié, J.; Carboni, M.; Meyer, D. Communication—Iron(II)-Benzene Phosphonate Coordination Polymers as an Efficient Active Material for Negative Electrode of Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164* (12), A2552–A2554.
- (21) Xia, W.; Mahmood, A.; Zou, R.; Xu, Q. Metal-Organic Frameworks and Their Derived Nanostructures for Electrochemical Energy Storage and Conversion. *Energy Env. Sci* **2015**.
- (22) Xu, X.; Cao, R.; Jeong, S.; Cho, J. Spindle-like Mesoporous α -Fe₂O₃ Anode Material Prepared from MOF Template for High-Rate Lithium Batteries. *Nano Lett.* **2012**, *12* (9), 4988–4991.
- (23) Yu, Z.; Bai, Y.; Zhang, S.; Liu, Y.; Zhang, N.; Wang, G.; Wei, J.; Wu, Q.; Sun, K. Metal–Organic Framework-Derived Co₃ZnC/Co Embedded in Nitrogen-Doped Carbon Nanotube-Grafted Carbon Polyhedra as a High-Performance Electrocatalyst for Water Splitting. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (7), 6245–6252.
- (24) Zhong, Y.; Xia, X.; Shi, F.; Zhan, J.; Tu, J.; Fan, H. J. Transition Metal Carbides and Nitrides in Energy Storage and Conversion. *Adv. Sci.* **2016**, *3* (5), 1500286.
- (25) Naguib, M.; Come, J.; Dyatkin, B.; Presser, V.; Taberna, P.-L.; Simon, P.; Barsoum, M. W.; Gogotsi, Y. MXene: A Promising Transition Metal Carbide Anode for Lithium-Ion Batteries. *Electrochem. Commun.* **2012**, *16* (1), 61–64.
- (26) Gan, Q.; He, H.; Zhao, K.; He, Z.; Liu, S. Morphology-Dependent Electrochemical Performance of Ni-1,3,5-Benzenetricarboxylate Metal-Organic Frameworks as an Anode Material for Li-Ion Batteries. *J. Colloid Interface Sci.* **2018**, *530*, 127–136.
- (27) Zhao, H.; Liu, L.; Hu, Z.; Sun, L.; Han, S.; Liu, Y.; Chen, D.; Liu, X. Neutron Diffraction Analysis and Electrochemical Performance of Spinel Ni(Mn_{2-x}Co_x)O₄ as Anode Materials for Lithium Ion Battery. *Mater. Res. Bull.* **2016**, *77*, 265–270.
- (28) Lee, H. H.; Lee, J. B.; Park, Y.; Park, K. H.; Okyay, M. S.; Shin, D.-S.; Kim, S.; Park, J.; Park, N.; An, B.-K.; et al. Coordination Polymers for High-Capacity Li-Ion Batteries: Metal-Dependent Solid-State Reversibility. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (26), 22110–22118.

S19 : Draft de la publication sur les MOFs issus du recyclage de batteries Li-ion

An original recycling method for Li-ion batteries through large scale production of Metal Organic Frameworks

Marine COGNET, ^a Julie CONDOMINES, ^a Julien CAMBEDOUZOU, ^a Srinivasan MADHAVI,^{b,c} Michaël CARBONI, ^{*a} Daniel MEYER,^a

a ICSM (UMR 5257), CEA, CNRS, ENSCM, Univ Montpellier, 30207 Bagnols-sur-Cèze, France

b School of Materials Science and Engineering, Nanyang Technological University, 50 Nanyang Avenue, Singapore

c Energy Research Institute @ NTU, Nanyang Technological University, 50 Nanyang Drive, Singapore, Singapore

Corresponding information: * michael.carboni@cea.fr / tel: (+33) 466 339 204 / ICSM (UMR 5257), CEA, CNRS, ENSCM, Univ Montpellier, 30207 Bagnols-sur-Cèze, France

Highlights:

- An open-loop recycling process of Li-Ion batteries is proposed
- Main idea is to produce high valuable materials from real battery waste
- Obtained materials are known for their high ability in gas storage (metal-organic framework)
- These materials can be obtained in large scale

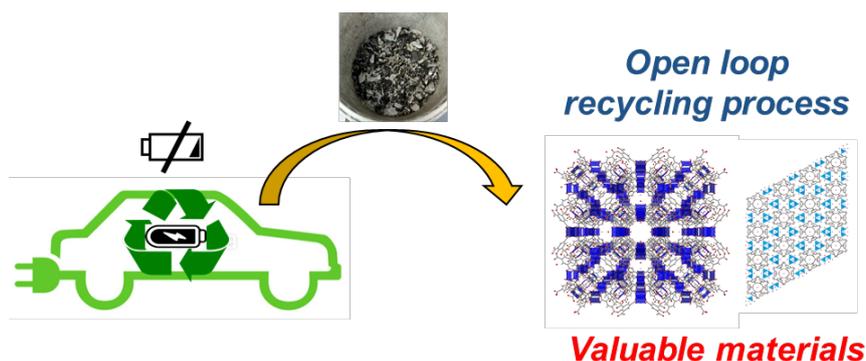
Abstract

A concept is proposed for the recycling of Li-ion batteries with an open-loop method that allows to reduce the volume of wastes and simultaneously to produce valuable materials in large amounts (Metal-Organic Frameworks, MOFs). After dissolution of Nickel, Manganese, Cobalt (NMC) batteries in acidic solution (HCl, HNO₃ or H₂SO₄/H₂O₂), addition of organic moieties and a heat treatment, different MOFs are obtained. Solutions after precipitation are analyzed by ICP-OES and materials are characterized by PXRD, BET, TGA and MEB. With the use of Benzene-Tri-Carboxylic Acid as ligand, it has been possible to form selectively a MOF, based

on Al metallic nodes, called MIL-96 in the literature, and known for its interesting properties in gas storage applications. The supernatant is then used again to precipitate other metals as MOFs after addition of a second batch of ligands. These two other MOFs are based on Cu (known as HKUST-1 in the literature) or Ni-Mn (with a new crystalline structure) depending of conditions. This method shows promising results at the lab scale, and opens interesting perspectives for the scaled-up production of MOFs, reducing the volume of wastes and making the recycling process economically more interesting.

Keywords: - Recycling; Lithium-ion battery; Metal Organic Frameworks; Selective precipitation; hydrometallurgy process

TOC:



1. Introduction

Batteries have been extensively developed as mobile energy sources (mobile, cars...) or for energy storage, which is crucial for the development of renewable energy technologies.[1] There are currently many types of batteries with different advantages and limitations depending of the desired application. One of them, the Li-Ion battery (LiB), has been extensively developed since early 90's due to its rechargeable nature, high energy density and relative safety.[2] LiBs are composed of a cathode, an anode, an electrolyte and a separator. Where the anode is a copper plate coated with a compound of graphite, the cathode is generally composed of metal oxides (LCO and NMC)[3] or metal phosphates (LFP)[4] deposited on an aluminum plate. The LCO and NMC batteries, composed respectively of Co and Ni,Mn,Co oxides, have

been widely produced until 2010 whereas the LFP production has drastically increased over the past 10 years and these 3 types of batteries now represent 90% of the overall production of the market.[5] Even if the $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ (NMC333) has been the common form of NMC,[6] different metal ratios have been introduced in the material and the trend is now to increase the energy density in place of the thermal stability and capacity retention by increasing the quantity of Ni in the composition (like NMC 622 or NMC 811).[7] Current recycling processes are not well enough developed or economically interesting, and only 50% of actual LIBs in weight are recycled in Europe due to the law (Directive EU 2006/66/CE). The recycling of LIBs is crucial for the development of this technology for the next decades. Metal resources needed for their synthesis are limited[8] and the fast-growing concept of urban mine is essential due to the short economic life of electrical and electronic equipment's.[9] However, the variability in the batteries' composition and the types of batteries increase the difficulty to develop an efficient recycling process.[10] Generally, to recover materials from waste, a physical pretreatment is usually applied to obtain different streams of waste that are then treated by chemical methods (pyrometallurgy and hydrometallurgy mainly).[11] Even if the development of the hydrometallurgy treatment makes it a promising approach for the recycling of batteries (milder conditions and higher recovery of metals)[12], other non-conventional methods should be explored to increase the economic interest for battery recycling.[13] The actual strategy is to develop a full close-loop recycling process of every part of the battery[14], despite a low economic interest since raw materials remain cheap. In this way, an original route would be to generate high valuable products from a waste stream, creating an economical open-loop battery model for some metals instead of developing methods to isolate each component of the battery and to close the loop by re-manufacturing new batteries.

As valuable materials, Metal-Organic Frameworks (MOFs) are hybrid materials obtained by the assembling of organic moieties around metals or clusters.[15] Due to their high crystallinity, porosity and versatile structure, they have been used in many applications such as gas storage or gas separation.[16] We have recently demonstrated their interest to mimic LFP electrodes in coin cells, where batteries have revealed high capacity and good cyclability over charge-discharge cycles.[17] The main difficulty of the use of such materials at an industrial level is the possibility to obtain them at large scale with a good purity by a process meeting industrial requirements.[18] Generally, they are synthesized at the mg scale with large amount of toxic solvent (e.g. DMF). However, some techniques have recently been proposed to scale-up the process to the order of kg with the recycling of the solvent.[19] The solvothermal strategy is

probably the more industrially feasible for a kt/year scale production, but other methods have been developed to solve inherent difficulties of such technique (e.g. high pressure and temperature or large quantity of solvent).[20] The use of metallic oxides or sulfates are usually preferred in solvothermal synthesis, as well as the use of carboxylic acids ligands as organic linkers. Among these techniques, a continuous electrochemical method has been developed to generate a Cu-MOF (HKUST-1)[21] with 1,3,5-benzenetricarboxylic acid and a copper cathode in solution.[22] The obtained material has revealed some interesting properties for gas methane[23] and hydrogen[24] storage or water adsorption.[25] This method is used by BASF for the commercialization HKUST-1 under the commercial denomination “Basolite C300”, but so far no other MOF has been reported using this method. Replacing nitrate or chloride salt by sulfate in aqueous solution at ambient pressure and low temperature (60 °C) results in an Al-MOF, also proposed by BASF (Basolite M050). Another interesting strategy is the use of mechanochemistry techniques[26] as developed and patented by MOF TechnologiesTM. Even if the crystallinity and purity of such MOFs are not as good as those obtained by solvothermal synthesis,[27] it is still a credible technology that uses a small amount of solvent and reduces the timescale preparation. However, this method faces some challenges (energy cost, crystallinity and purity of the materials ...), and others approaches should be developed for the large-scale production of MOFs, of the same order than synthetic zeolites annual production (around 1.8 million metric tons).[20]

We propose in this work to combine the recycling of batteries with a hydrothermal method leading to the large scale formation of MOFs. When NMC batteries are dissolved in acidic conditions, metals (Cu, Al, Ni, Mn, Co ...) are released in solution. The addition of organic moieties in solution followed by a heat treatment has allowed us to obtain 3 different MOFs; two are known in the literature as MIL-96 and HKUST-1 and another one exhibits a new crystalline structure. These MOFs have potential applications as gas storage materials or also as new electrode materials for Li-Ion batteries. The synthesis of valuable materials from waste is an interesting strategy to reduce the volume of the battery wastes and to make the recycling process of LiBs economically viable by an open-loop cycle. This proof of concept can be extended for the recycling of other materials.

2. Experimental

2.1. Dissolutions and syntheses

Reagents were purchased from Sigma-Aldrich and were used as received without further purification. The battery wastes are provided by an industrial and were used without pretreatment and contain carbon, plastics, organics and metals. The average composition in weight percentage for the major elements is the following: Cu (18 % to 25 %), Al (10 to 15 %), Mn (14 to 17 %), Ni (2.5 to 3.5 %), Co (0.6 to 1 %), Li (1.5 to 2 %), F (0.5 to 2 %) and P (0.2 to 0.5 %). **Dissolutions:** 15 g of wastes were dissolved in a 150 mL acidic solution under stirring. Acidic solutions were prepared with HCl (37 %):H₂O (1:1 in volume), HNO₃ (67 %):H₂O (1:3.5 in volume) or H₂SO₄/H₂O₂/H₂O (1:0.3:5 in volume) mixtures. For the precipitations, different protocols have been used and will be described when needed. **Temperature study:** 1 mL of the dissolution solution was added to 1 mL of DMF containing 20 mg of BenzeneTriCarboxylic Acid (BTC). The mixture was then heated during 24 h at different temperatures (range from 20 °C to 100 °C). **Ligand ratio study:** 1 mL of the dissolution solution was added to 1 mL of DMF containing 10 to 40 mg of BTC and was heated during 24 h at 90 °C. For all samples, the mixture was centrifuged and the precipitate was washed 3 times with DMF, 3 times with EtOH and finally dried at 80 °C. **Digestion of the material for ICP OES analyses:** 10 mg of MOF material were dissolved in a mixture of 1 mL of H₂SO₄:H₂O₂ (3:1 in volume) until the liquid was fully limpid prior analysis.

2.2. Characterizations

Materials were characterized by powder x-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), gas adsorption measurements, ICP OES (after digestion), and single-crystal XRD. PXRD patterns were obtained with a Bruker D8 Advance diffractometer equipped with a Cu anode. TGA were measured in a Mettler-Toledo TG with auto-sampler. A FEI Quanta 200 environmental scanning electron microscope, equipped with an Everhart-Thornley detector (ETD) and a backscattered electron detector (BSED), was used to record images with an acceleration voltage of 30 kV under high vacuum conditions. Nitrogen physisorption measurements were performed using an ASAP 2020 at 77 K, after outgassing at 363 K during 12 hours, reaching a pressure below 1 mmHg, and specific surface areas were calculated using the BET method.[28] Concentrations of metals in dissolution

solutions and in materials were determined by ICP-OES analyses (Spectro ARCOS). The device was calibrated with certified standard solutions (SCP Science) and all samples were diluted in 2% HNO_3 within the range of 0-20 ppm to meet the analysis requirements. Crystal data were collected with a Bruker APEX II diffractometer at 150 K, the absorption corrections were carried out with SADABS. The determination of the structure and the final refinement was carried out with the use of the SHELXL 2016 package.

3. Results and discussion

3.1. Dissolutions

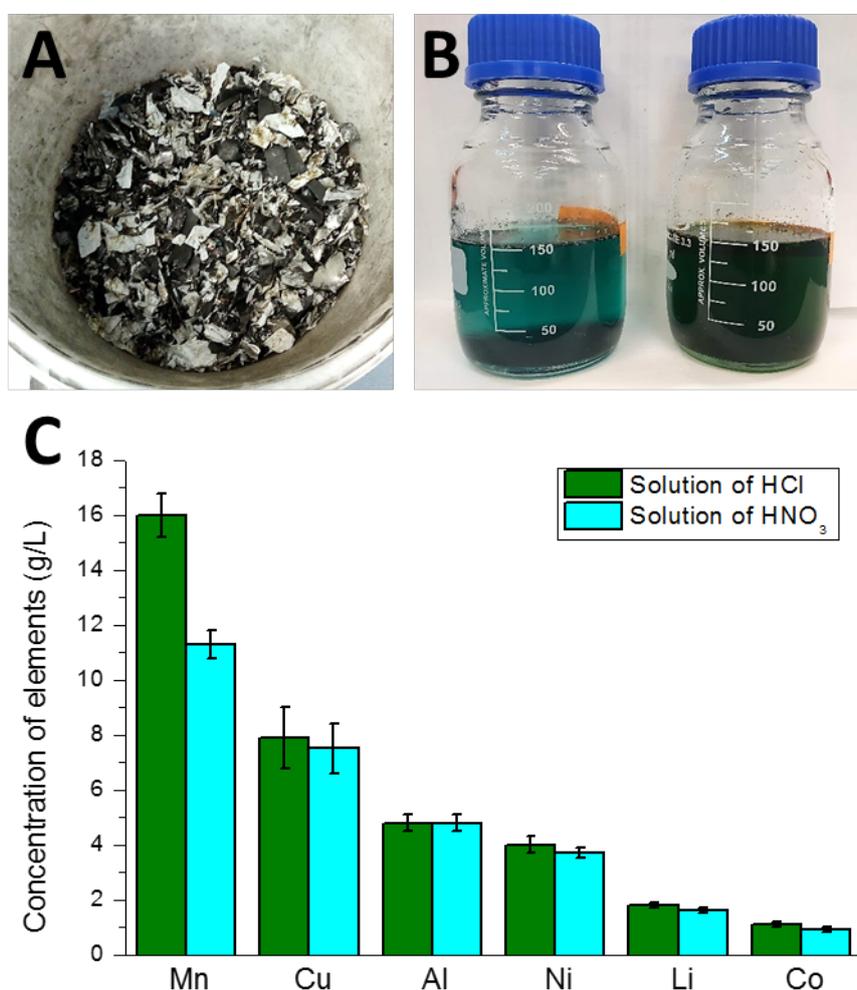


Figure 1 : (A) LMN battery wastes, (B) Dissolution of battery wastes in HCl (left) and HNO₃ (right), (C) Metal composition of the battery waste dissolution solutions (ICP-OES)

Dissolutions of batteries (**Figure 1-A**), without pretreatment, have been performed during 24 hours in three different acids: hydrochloric acid, nitric acid or a mixture of sulfuric acid and H_2O_2 . After dissolution, the plastics stay on the top whereas carbon material is localized at the bottom of the flask; metals are dissolved in solution (light blue color for nitric acid and green color for hydrochloric acid) (**Figure 1-B**). Due to the heterogeneity of the LiB wastes, dissolution experiments have been duplicated in the same conditions and the average concentration of each metal in solutions is given by ICP OES (**Figure 1-C and Table S1**). The solution with H_2SO_4/H_2O_2 will not be more discussed because it has not been possible to do metal precipitation in our conditions with this solution. We observe the total dissolution of Co, Ni, Mn and Li if we refer to the battery specifications provided by the industrial. Only the concentration of Mn in HNO_3 is lower than the one observed after dissolution in HCl, probably due to the formation Mn oxides in this acid (higher oxidizing agent). Connectors, composed of Cu and Al, have not been totally dissolved in our conditions and their concentrations in solution are more than 50 % below of the expectation. These results are coherent with a dissolution process previously reported in the literature[29], where Cu and Al have shown to act as catalysts for the total dissolution of the other metals. Finally, in these conditions, HCl shows better performances than HNO_3 for the dissolution of LiBs.

3.2. Effect of the Temperature

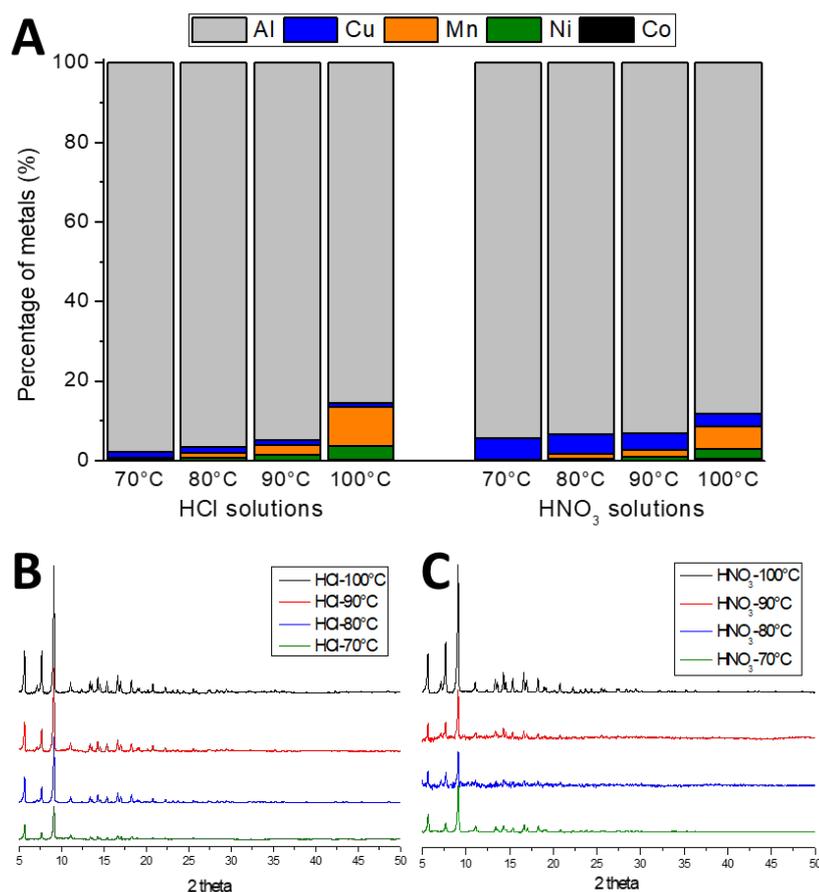


Figure 2 : (A) Metal composition of the precipitates obtained at different temperatures in HNO₃ and in HCl. PXRD patterns of materials in HCl (B) and HNO₃ (C).

The dissolution solutions (in HCl or HNO₃) were then mixed with a solution of DMF (ratio 1:1) containing the organic ligand (experiments are set up on 20 mg scale). The use of DMF has revealed to be crucial to solubilize the organic ligand in the final Acid/DMF mixture. After a heat treatment between 20 and 100 °C for 24 h, precipitates are observed for some temperatures. Materials are then isolated by centrifugation and washed thoroughly with DMF and EtOH, and finally dried in an oven (40 °C). No precipitate was observed below 70 °C. Between 70 and 100 °C, white powders were observed at the bottom of the flask. After digestion of the materials, the metal composition of the precipitates was determined by ICP-OES (**Figure 2-A**). Results reveal that materials are composed in majority of Al for all temperatures and whatever the acid used for the dissolution of the battery. By increasing the temperature from 70 °C to 100 °C, it was observed a larger amount of precipitate but also an increase of the quantity of impurities, up to around 15 % of other metals that co-precipitate with Al-MOFs at 100 °C. PXRD patterns of the different powders appear remarkably similar and indicate a highly crystalline structure

for these materials (**Figures 2-B and 2-C**). Matching peaks with a reported structure[30] indicates the formation of the MIL-96(Al) MOF in the battery waste solution. The formation of the MIL-96 phase, compared to other structures composed of Al and BTC (e.g. MIL-110 or MIL-100 phases), is coherent with the presence of acids during the formation of the materials in our conditions. MIL-110 and MIL-100 phases can be synthesized in very highly acidic conditions (pH 0-0.3 for MIL-110 and pH 0.5-0.7 for MIL-100), whereas the MIL-96 phase can only be formed at pH values between 1 and 3.[31]

Finally, the amount of MOF obtained is optimal at 90 °C, and further analyses will be performed at this optimized temperature.

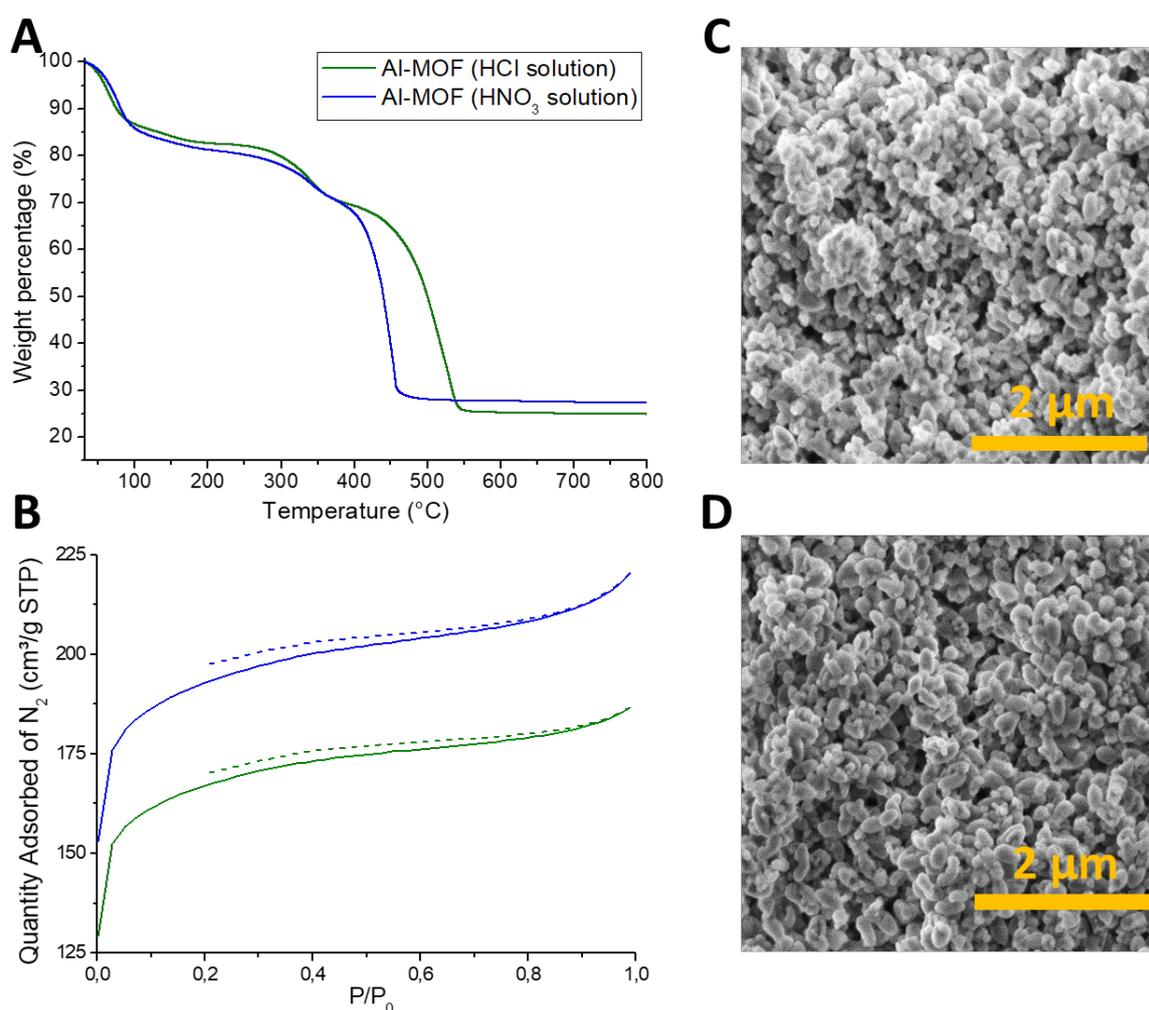


Figure 3 : (A) TGA analyses of Al-MOFs, (B) Nitrogen uptake measurements of Al-MOFs (adsorption in solid line and desorption in dash line), (C) and (D) SEM images of Al-MOF(HCl) and Al-MOF(HNO₃), respectively.

Materials were activated to fully remove impurities and solvents from the cavities prior analyses. TGA analyses are in accordance with a material composed as $\text{Al}_{12}\text{O}(\text{OH})_{18}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Al}_2(\text{OH})_4)\text{BTC}_6 \cdot 3\text{DMF} \sim 27 \text{H}_2\text{O}$ corresponding to MIL-96[32] (**Figure 3-A**). The loss of water molecules was observed until 200 °C (18 % weight loss) and DMF molecules until 350°C (11 % weight loss) prior the degradation of the framework at 400 °C with the loss of the organic ligand (44 % weight loss) to form Al_2O_3 as inorganic residue (25 % (HCl) and 28 % (HNO_3)). Nitrogen uptake experiments have revealed similar specific surface area to that reported in the literature ($623 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (HCl) and $718 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (HNO_3)), underlining the purity of the materials [33] (**Figure 3-B**). Finally, SEM images have revealed homogeneous particles with rice grain shape of length around 400 nm (**Figures 3-C-D**).

3.3. Ligand ratio

The quantity of ligands necessary for the precipitation has also been studied. In our conditions, the quantity of ligand has been tested from 10 to 40 mg with a volume of battery waste of 1 ml. In all conditions, a precipitate was observed and materials exhibit a white color, except for 30 mg and 40 mg of ligand in HNO_3 where some blue crystals mixed to the white powder can be observed and suggest the presence of different MOFs.

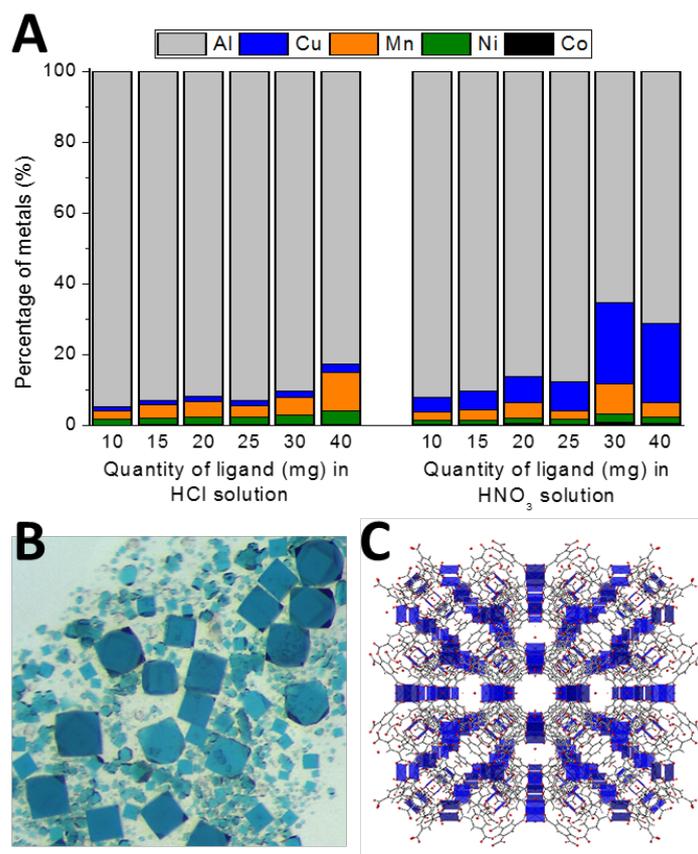


Figure 4: (A) Metal composition of materials obtained with different quantity of ligand, (B) photograph of a precipitate from a mixture involving 30 mg of ligands in HNO₃ and (C) structure of the HKUST-1 material.

Metal compositions of the materials have been determined by ICP-OES after digestion of the different materials (**Figure 4-A**). All materials are composed in majority of Al as expected. In the case of a precipitation in presence of HCl, the Ni/Mn ratio inside the material increases with an increase of ligand, but PXRD patterns of the materials are identical to the MIL-96 pattern (**Figure SI-2**). While using HNO₃ acid during the synthesis and 10 to 25 mg of ligand, metals inside the MOFs are composed of Al for more than 90 %. Finally, with 30 to 40 mg of ligand, color of the powders change from white to blue corresponding to a higher Cu precipitation inside the MOFs (**Figure-4-B**). PXRD patterns reveal new pics (**Figure SI-2**) and the structure of the blue crystals has been solved by single crystal XRD analysis. It reveals the formation of a Cu based MOF with a HKUST-1 structure (**Figure 4-C**).

Finally, optimal parameters to obtain materials with the higher purity are the use of 20 mg of ligands (**Figure SI-3**) and a heat treatment of 90 °C in our conditions. These parameters allow totally remove Al from the solution, and will be used in the next part of this work.

3.4. Multi step precipitations

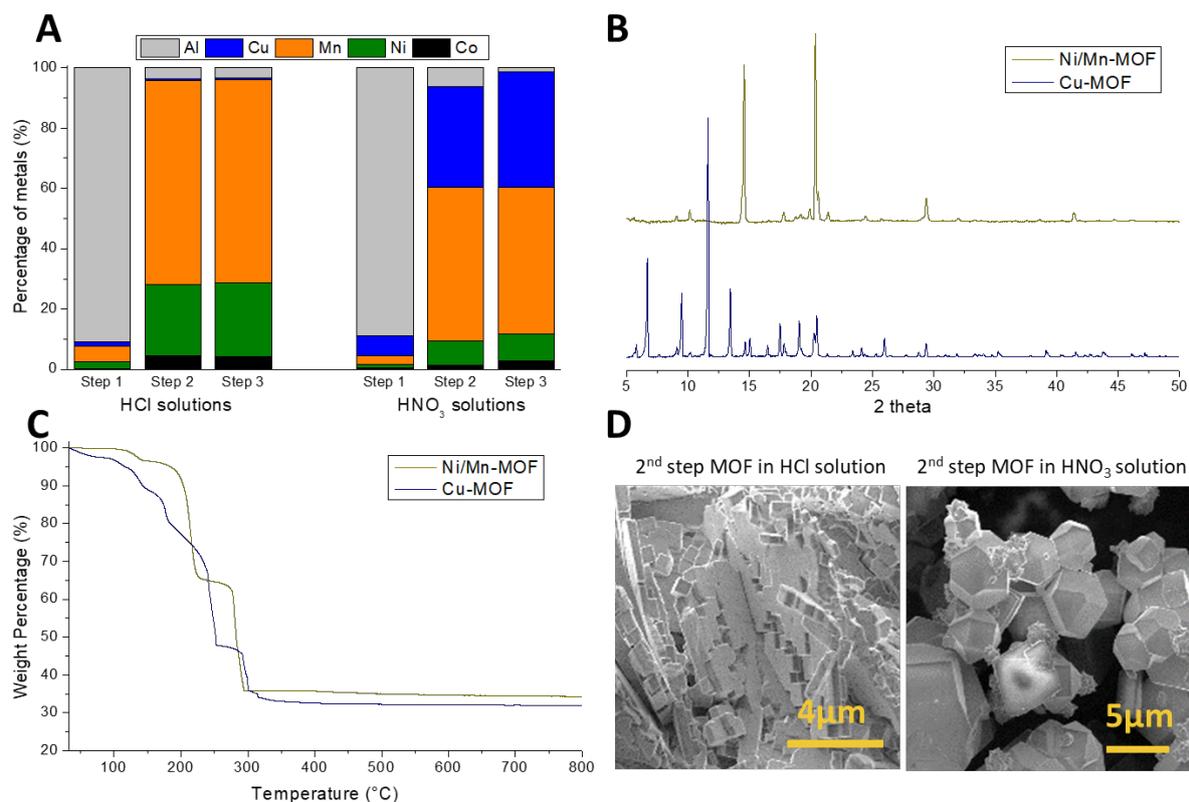


Figure 5 : (A) Metal composition of materials obtained at different steps of precipitation (see text for details), (B) PXRD, (C) TGA and (D) SEM images of Ni/Mn-MOF and Cu-MOF obtained after multi-step precipitation.

After precipitation of the first MOF and precipitation of the Al, the supernatant is recovered and a new batch of BTC ligand (20 mg) was introduced to the solution. The mixture was then heated again for another 24 h to try to isolate other metals in MOFs materials. After this second step, new precipitates indeed appeared and after analyses, the formation of two new different MOFs was confirmed, depending on the conditions of synthesis (HCl or HNO₃).

In HCl, the PXRD pattern of the material (**Figure 5-B**) reveals the formation of a crystalline organic-inorganic material with no correspondence with other materials described in the literature. This material is composed of Ni and Mn in a 1:3 ratio (**Figure 5-A**) and exhibits square shapes with lateral size of around 1 μm (**Figure 5-D**). From TGA (**Figure 5-C**), a loss of water molecules was observed from 105°C (4 % weight loss) and DMF molecules from 180°C (31 % weight loss) prior to the degradation of the framework at 290 °C with the loss of the organic ligand (31 % weight loss) to form a metal oxide (inorganic residue of 34%). PXRD

analyze of the residue has shown the presence of NiMn_2O_4 (**Figure SI-4**). Starting from $\text{NiMn}_2\text{BTC}_2 \cdot 4\text{DMF} \sim 2 \text{H}_2\text{O}$ formula a theoretical weigh loss of 4% of water, 32% of DMF and 38% of organic moiety to form an inorganic residue of NiMn_2O_4 (26%) should be observed. TGA profile was not in accordance with this theoretical analyze due to the presence of amorphous impurities composed of Manganese. Taking into account the ICP-OES analysis of the material after digestion metal ratio of the MOF should be Mn/Ni (3:1). It is supposed the presence of free Mn (MnCl_2 or MnO_2) sorbed inside the MOF cavity that is converted after a heat treatment under air to Mn_3O_4 . TGA profile is then in accordance with a loss 4% of water (4 % obs.), 28 % of DMF (31 % obs.) and the degradation of 36 % (31% obs.) of organic moieties from $\text{NiMn}_2\text{BTC}_2 \cdot 4\text{DMF} \sim 2 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MnCl}_2$ to form 32 % (34% obs.) of NiMn_2O_4 and amorphous Mn_3O_4 at 1000 °C.

In HNO_3 , it is observed the formation of a material, whose PXRD pattern (**Figure 5-B**) matches that of HKUST-1 (as observed during the ligand ratio experiments discussed above) and a metal composition of Cu-Mn (4:6) (**Figure 5-A**). SEM image reveals that the material is composed of small crystals (around 5 μm) with polygon shapes (**Figure 5-D**). TGA analysis (**Figure 5-C**) exhibits a loss of water molecules was observed until 160°C (12 % weight loss) and DMF molecules until 210°C (12% weight loss) prior the degradation of the framework in two steps at 250 °C, with an organic weight loss of 29 %, and 297°C with a weight loss of 15%. The inorganic residue represented 32% of the weight and formed of CuO and (Cu-Ni-Mn) hybrid oxide according to the PXRD analysis of the residue (**Figure SI-5**). To match to the ICP-OES analyses (1 Ni for 4 Cu and 6 Mn), it is proposed the formation of two different MOFs and, as explained previously, the presence of Manganese, salts or oxide, trapped inside the MOF. Starting from $\text{NiMn}_2\text{BTC}_2 \cdot 4/3(\text{Cu}_3\text{BTC}_2) \cdot 4(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot 4\text{DMF} \sim 19\text{H}_2\text{O}$ it is supposed a loss of 12 % of water (12 % obs.), 11 % of DMF (12 % obs.) followed by the degradation of the mixed Cu-MOF and the Mn impurities to form CuO and MnO_2 with 32 % weight loss (29 % obs.) and finally the degradation of the Ni/Mn-MOF with a loss of 13 % (15 % obs.). The final inorganic residues (32 %, 32 % obs.) are a mixture of CuO and a hybrid (Cu-Ni-Mn) oxides ($[\text{Cu}(\text{Mn}_{0.748}\text{Ni}_{0.252})_2\text{O}_4]$, $[\text{Cu}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_4]$).

After reaction and centrifugation of the materials, the supernatant is then used again for a third addition of BTC ligand (20 mg) in a third step. In this case, a very small amount of materials is recovered (around 10 % of what has been recovered for the second step). Moreover, these materials have revealed the same compositions and structures, in both cases (**Figure 5A and**

Figure SI-6). This experiment has shown that in this condition, it is no more possible to precipitate other metals.

Finally the scale-up of the reaction (by a factor 100) has been performed by increasing the quantity of ligand (2 g) and the volume of the dissolution solution (100 ml). Same protocols than previously described were used, and the process was stopped after step two. The three different materials obtained have been analyzed, and no difference can be found between these materials and those obtained in smaller scale syntheses. With 2 g of BTC and 100 ml of dissolution solution, 4.5 g of MIL-96 is synthesized. Then adding 2 more g of BTC, 5 g of Ni-Mn-MOF or Cu-MOF are obtained depending of the acidic condition. These quantitative results are very encouraging in the perspective of scaling up this process according to the flow scheme depicted in **Figure 6**.

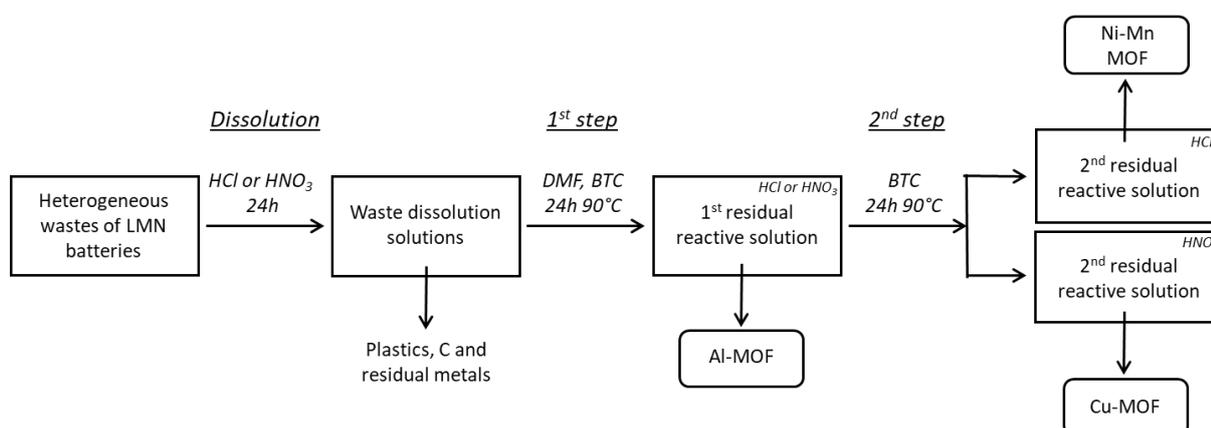


Figure 6 : Flow chart of the recycling method of Li-ion batteries

Conclusion

An original strategy is proposed for the recycling of Li-Ion batteries with the production of valuable materials from wastes. Under specific conditions, it has been possible to produce Al-MOFs with high purity and porosity able to remove all the Al from a battery waste dissolution solution by specific metal precipitation. In a second step, after the removal of Al, two other materials can be recovered, containing high quantity of Ni/Mn or Cu/Ni/Mn metals depending on the involved acid. Both materials present high quality but co-precipitation of Manganese can be observed. Where Al and Cu-MOFs are already known for their interesting gas storage

capacity (MIL-96 and HKUST-1, respectively), the other Ni/Mn-MOF can potentially have some interest as new electrode material and close the loop of a battery recycling process.

Here is presented a proof of concept that has to be optimized to follow the industrial requirements. Moreover, this process should be tested with other battery waste sources containing different metal ratios or with pre-treated wastes, where connectors (Al, Cu) have already been separated. Finally, the production of valuable materials as MOFs, potentially in large scale, from wastes seems to be an interesting possibility to solve the production of MOFs and to reduce the volume of battery waste.

Acknowledgments

Authors are grateful to Joseph Lautru and Xavier Le Goff for their respective help for SEM analyses and single crystal XRD and to the CEA and NTU for supporting this research through the SCARCE project.

References

- [1] M.S. Whittingham, History, Evolution, and Future Status of Energy Storage, *Proc. IEEE*. 100 (2012) 1518–1534. doi:10.1109/JPROC.2012.2190170.
- [2] J.-M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature*. 414 (2001) 359–367. doi:10.1038/35104644.
- [3] P. Rozier, J.M. Tarascon, Review—Li-Rich Layered Oxide Cathodes for Next-Generation Li-Ion Batteries: Chances and Challenges, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A2490–A2499. doi:10.1149/2.0111514jes.
- [4] L. Dimesso, C. Förster, W. Jaegermann, J.P. Khanderi, H. Tempel, A. Popp, J. Engstler, J.J. Schneider, A. Sarapulova, D. Mikhailova, L.A. Schmitt, S. Oswald, H. Ehrenberg, Developments in nanostructured LiMPO₄ (M = Fe, Co, Ni, Mn) composites based on three dimensional carbon architecture, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 5068. doi:10.1039/c2cs15320c.
- [5] C. Pillot, The rechargeable battery market and main trends 2016-2025, (2017).
- [6] E.J. Cheng, K. Hong, N.J. Taylor, H. Choe, J. Wolfenstine, J. Sakamoto, Mechanical and physical properties of LiNi_{0.33} Mn_{0.33} Co_{0.33} O₂ (NMC), *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 3213–3217. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2017.03.048.
- [7] F.A. Susai, H. Sclar, Y. Shilina, T.R. Penki, R. Raman, S. Maddukuri, S. Maiti, I.C. Halalay, S. Luski, B. Markovsky, D. Aurbach, Horizons for Li-Ion Batteries Relevant to Electro-Mobility: High-Specific-Energy Cathodes and Chemically Active Separators, *Adv. Mater.* 30 (2018) 1801348. doi:10.1002/adma.201801348.
- [8] H. Vikström, S. Davidsson, M. Höök, Lithium availability and future production outlooks, *Appl. Energy*. 110 (2013) 252–266. doi:10.1016/j.apenergy.2013.04.005.

- [9] The urban mining concept, *Waste Manag.* 33 (2013) 497–498. doi:10.1016/j.wasman.2013.01.010.
- [10] C.P. Grey, J.M. Tarascon, Sustainability and in situ monitoring in battery development, *Nat. Mater.* 16 (2017) 45–56. doi:10.1038/nmat4777.
- [11] J. Xu, H.R. Thomas, R.W. Francis, K.R. Lum, J. Wang, B. Liang, A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries, *J. Power Sources.* 177 (2008) 512–527. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.11.074.
- [12] A. Chagnes, B. Pospiech, A brief review on hydrometallurgical technologies for recycling spent lithium-ion batteries: Technologies for recycling spent lithium-ion batteries, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 88 (2013) 1191–1199. doi:10.1002/jctb.4053.
- [13] S.P. Barik, G. Prabakaran, B. Kumar, An innovative approach to recover the metal values from spent lithium-ion batteries, *Waste Manag.* 51 (2016) 222–226. doi:10.1016/j.wasman.2015.11.004.
- [14] S. Rothermel, M. Evertz, J. Kasnatscheew, X. Qi, M. Grütze, M. Winter, S. Nowak, Graphite Recycling from Spent Lithium-Ion Batteries, *ChemSusChem.* 9 (2016) 3473–3484. doi:10.1002/cssc.201601062.
- [15] Y. Cui, B. Li, H. He, W. Zhou, B. Chen, G. Qian, Metal–Organic Frameworks as Platforms for Functional Materials, *Acc. Chem. Res.* 49 (2016) 483–493. doi:10.1021/acs.accounts.5b00530.
- [16] J.-R. Li, R.J. Kuppler, H.-C. Zhou, Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1477. doi:10.1039/b802426j.
- [17] M. Cognet, T. Gutel, D. Peralta, J. Maynadié, M. Carboni, D. Meyer, Communication—Iron(II)-Benzene Phosphonate Coordination Polymers as an Efficient Active Material for Negative Electrode of Lithium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) A2552–A2554. doi:10.1149/2.1231712jes.
- [18] P. Silva, S.M.F. Vilela, J.P.C. Tomé, F.A. Almeida Paz, Multifunctional metal–organic frameworks: from academia to industrial applications, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 6774–6803. doi:10.1039/C5CS00307E.
- [19] U. Muller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastré, Metal–organic frameworks—prospective industrial applications, *J Mater Chem.* 16 (2006) 626–636. doi:10.1039/B511962F.
- [20] B. Yilmaz, N. Trukhan, U. Müller, Industrial Outlook on Zeolites and Metal Organic Frameworks, *Chin. J. Catal.* 33 (2012) 3–10. doi:10.1016/S1872-2067(10)60302-6.
- [21] S.S. Chui, A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n, *Science.* 283 (1999) 1148–1150. doi:10.1126/science.283.5405.1148.
- [22] U. Muller, H. Puetter, M. Hesse, H. Wessel, WO 2005/049892, n.d.
- [23] Y. Peng, V. Krungleviciute, I. Eryazici, J.T. Hupp, O.K. Farha, T. Yildirim, Methane Storage in Metal–Organic Frameworks: Current Records, Surprise Findings, and Challenges, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 11887–11894. doi:10.1021/ja4045289.
- [24] B. Xiao, P.S. Wheatley, X. Zhao, A.J. Fletcher, S. Fox, A.G. Rossi, I.L. Megson, S. Bordiga, L. Regli, K.M. Thomas, R.E. Morris, High-Capacity Hydrogen and Nitric Oxide Adsorption and Storage in a Metal–Organic Framework, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 1203–1209. doi:10.1021/ja066098k.
- [25] J. Liu, Y. Wang, A.I. Benin, P. Jakubczak, R.R. Willis, M.D. LeVan, CO₂/H₂O Adsorption Equilibrium and Rates on Metal–Organic Frameworks: HKUST-1 and Ni/DOBDC, *Langmuir.* 26 (2010) 14301–14307. doi:10.1021/la102359q.
- [26] S.L. James, C.J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Frišćić, F. Grepioni, K.D.M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A.G. Orpen, I.P. Parkin, W.C. Shearouse, J.W. Steed, D.C. Waddell, Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis, *Chem Soc Rev.* 41 (2012) 413–447. doi:10.1039/C1CS15171A.

- [27] H. Ali-Moussa, R. Navarro Amador, J. Martinez, F. Lamaty, M. Carboni, X. Bantreil, Synthesis and post-synthetic modification of UiO-67 type metal-organic frameworks by mechanochemistry, *Mater. Lett.* 197 (2017) 171–174. doi:10.1016/j.matlet.2017.03.140.
- [28] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319. doi:10.1021/ja01269a023.
- [29] E. Billy, M. Joulié, R. Laucournet, A. Boulineau, E. De Vito, D. Meyer, Dissolution Mechanisms of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ Positive Electrode Material from Lithium-Ion Batteries in Acid Solution, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 10 (2018) 16424–16435. doi:10.1021/acsami.8b01352.
- [30] T. Loiseau, L. Lecroq, C. Volkringer, J. Marrot, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, S. Bourrelly, P.L. Llewellyn, M. Latroche, MIL-96, a Porous Aluminum Trimesate 3D Structure Constructed from a Hexagonal Network of 18-Membered Rings and μ_3 -Oxo-Centered Trinuclear Units, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 10223–10230. doi:10.1021/ja0621086.
- [31] C. Volkringer, D. Popov, T. Loiseau, G. Férey, M. Burghammer, C. Riekkel, M. Haouas, F. Taulelle, Synthesis, Single-Crystal X-ray Microdiffraction, and NMR Characterizations of the Giant Pore Metal-Organic Framework Aluminum Trimesate MIL-100, *Chem. Mater.* 21 (2009) 5695–5697. doi:10.1021/cm901983a.
- [32] T. Loiseau, L. Lecroq, C. Volkringer, J. Marrot, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, S. Bourrelly, P.L. Llewellyn, M. Latroche, MIL-96, a Porous Aluminum Trimesate 3D Structure Constructed from a Hexagonal Network of 18-Membered Rings and μ_3 -Oxo-Centered Trinuclear Units, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 10223–10230. doi:10.1021/ja0621086.
- [33] M. Maes, L. Alaerts, F. Vermoortele, R. Ameloot, S. Couck, V. Finsy, J.F.M. Denayer, D.E. De Vos, Separation of C_5 -Hydrocarbons on Microporous Materials: Complementary Performance of MOFs and Zeolites, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 2284–2292. doi:10.1021/ja9088378.

Résumé

Le stockage de l'énergie est devenu un enjeu mondial et un défi majeur pour la transition énergétique. Il est, en effet, nécessaire de développer des matériaux de batteries plus efficaces et facilement recyclables pour un développement responsable de ces technologies.

Dans le cadre de cette thèse, les MOFs ont été utilisés comme matériaux de batteries mais aussi comme outil pour le recyclage de batteries Li-ion. Trois différents modèles de matériaux ont ainsi été synthétisés, basés sur des groupements phosphonates, sulfonates ou encore carboxylates associés à différents métaux de transition (Fe, Co, Ni et Mn). Des performances électrochimiques intéressantes ont été obtenues et des analyses après leurs cyclages ont permis de mieux mettre en évidence les avantages des MOFs en tant que matériaux d'électrodes. Enfin, une méthode de recyclage a été développée par la précipitation sélective de métaux sous la forme de MOFs dans de vraies solutions de déchets de batteries Li-ion. La formation de matériaux à haute valeur ajoutée pourrait être une des solutions pour fermer le cycle de vie des batteries Li-ion de façon économique.

MOT-CLES : Batteries Li-ion, Metal Organic Frameworks (MOFs), Recyclage, Précipitation, Matériaux d'électrodes

Abstract

Energy storage is one of the biggest challenges for next decades and a key player for the energy transition. The management of renewable energy production requires more efficient and easily recyclable electrochemical energy storage devices for the eco-responsible development of those technologies.

During this PhD thesis, MOFs were used as electrode material but also as a tool for recycling of Li-ion batteries. Three different MOFs, based on phosphonate, sulfonate or carboxylate ligands, have been developed with different transition metals (Fe, Ni, Mn and Co). Promising electrochemical properties have been observed and post-cycling analysis allowed enlightening the advantages of MOFs as electrode materials. Finally, a recycling method have been developed by the selective precipitation of metals as MOFs in real Li-ion battery waste solutions. The formation of high valuable materials could be one way to close the life circle of batteries economically.

KEYWORDS : Li-ion batteries, Metal Organic Frameworks (MOFs), Recycling, Precipitation, Electrode materials