

# Évolution chimique et structurale des titanates d'alcalins $A_2Ti_nO_{2n+1}$ ( $2 \leq n \leq 6$ )

Narimane Meziani

ICMMO, CNRS, Université Paris-Saclay, Orsay, France

Email : [narimane.meziani@universite-paris-saclay.fr](mailto:narimane.meziani@universite-paris-saclay.fr)

Les oxydes titanates d'alcalins de formule générale  $A_2Ti_nO_{2n+1}$  (où A est un élément alcalin) suscitent un intérêt croissant en raison de leurs propriétés électriques et électrochimiques remarquables, en particulier lorsqu'ils sont hydratés, dans le cadre d'applications liées au stockage de l'énergie.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la famille  $A_2Ti_2O_5$  (avec A = K ou Rb), car ces composés sont prometteurs en tant qu'électrolytes solides dans les supercondensateurs.<sup>1</sup> En effet, ils présentent des constantes diélectriques très élevées à basse fréquence ainsi que des conductivités ioniques particulièrement encourageantes, de l'ordre de  $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  pour  $Rb_2Ti_2O_5$  par exemple.<sup>2,3</sup> Ces propriétés varient fortement selon le taux d'hydratation, avec une différence marquée entre les matériaux hydratés et déshydratés, ces derniers présentant des conductivités nettement plus faibles,<sup>3</sup> ce qui souligne le rôle central de l'eau dans les mécanismes de conduction ionique. Dans ce contexte, l'objectif de ce travail de recherche est de mieux comprendre ces mécanismes de conduction. Pour cela, nous avons étudié l'évolution structurale et physico-chimique de ces matériaux en présence d'eau et de  $CO_2$ .<sup>4</sup> Nous mettons ainsi en évidence un mécanisme de dégradation lié à un processus de carbonatation, étudié à l'aide d'une approche combinant plusieurs techniques expérimentales : diffraction des rayons X (DRX) et de neutrons, analyse thermogravimétrique (ATG) et spectroscopie infrarouge (IR).

Dans cette présentation, seront présentés les résultats obtenus issus de cette étude sur les composés  $A_2Ti_2O_5$ . Ensuite, sera établi le lien entre structure cristalline et stabilité en étendant l'étude de la dégradation aux composés  $A_2Ti_4O_9$  et  $A_2Ti_6O_{13}$  en conditions ambiantes. Plus précisément, nous montrons qu'il existe une corrélation directe entre la dégradation structurale et les spécificités cristallographiques liées à la coordinence du titane.

Ces résultats permettent de mieux cibler les conditions d'utilisation optimales de ces matériaux dans le domaine de l'énergie.

- (1) Federicci, R.; Hole, S.; Demery, V.; Leridon, B. *J. Appl. Phys.* **2018**, *124* (15), 152104.
- (2) Federicci, R.; Hole, S.; Popa, A. F.; Brohan, L.; Baptiste, B.; Merccone, S.; Leridon, B. *Phys. Rev. Mater.* **2017**, *1* (3), 032001.
- (3) de Sousa Coutinho, S.; Bérardan, D.; Lang, G.; Federicci, R.; Giura, P.; Beneut, K.; Dragoe, N.; Holé, S.; Leridon, B. *Solid State Ionics* **2021**, *364*, 115630.
- (4) Meziani, N.; Parent, M.; Rousse, G.; Leridon, B.; Berardan, D.; Giura, P. *Inorg. Chem.* **2024**, *63* (38), 17513–17524.

# Chemical and Structural Evolution of Alkali Titanate Oxides $A_2Ti_nO_{2n+1}$ ( $2 \leq n \leq 6$ )

Narimane Meziani

ICMMO, CNRS, Université Paris-Saclay, Orsay, France

Email: [narimane.meziani@universite-paris-saclay.fr](mailto:narimane.meziani@universite-paris-saclay.fr)

Alkali titanate oxides with the general formula  $A_2Ti_nO_{2n+1}$  (where A is an alkali element) have been the subject of extensive research for energy storage applications, due to their remarkable electrical and electrochemical properties, particularly when hydrated.

Initially, we focused on the  $A_2Ti_2O_5$  family (with A = K or Rb), as these compounds are promising candidates as solid electrolytes for supercapacitors.<sup>1</sup> Indeed, they exhibit very high dielectric constants at low frequencies as well as particularly encouraging ionic conductivities, on the order of  $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  for  $Rb_2Ti_2O_5$ , for example.<sup>2,3</sup> These properties vary significantly depending on the hydration level, with a marked difference between hydrated and dehydrated materials; the latter showing much lower conductivities,<sup>3</sup> highlighting the central role of water in ionic conduction mechanisms. In this context, this research aims to gain a better understanding of these conduction mechanisms. To this end, we investigated the structural and physicochemical evolution of these materials in the presence of water and  $CO_2$ .<sup>4</sup> We thereby highlight a degradation mechanism linked to a carbonation process, studied using a multi-technique experimental approach including X-ray and neutron diffraction, thermogravimetric analysis (TGA), and infrared (IR) spectroscopy.

In this presentation, I will present the results obtained from our study on  $A_2Ti_2O_5$  compounds. We will then establish the relationship between crystal structure and stability by extending the degradation study to  $A_2Ti_4O_9$  and  $A_2Ti_6O_{13}$  compounds under ambient conditions. More specifically, we show that there is a direct correlation between structural degradation and crystallographic features related to the coordination environment of titanium.

These results enable a deeper understanding of the most appropriate conditions for the application of these materials in the field of energy applications.

- (1) Federicci, R.; Hole, S.; Demery, V.; Leridon, B. *J. Appl. Phys.* **2018**, *124* (15), 152104.
- (2) Federicci, R.; Hole, S.; Popa, A. F.; Brohan, L.; Baptiste, B.; Mercone, S.; Leridon, B. *Phys. Rev. Mater.* **2017**, *1* (3), 032001.
- (3) de Sousa Coutinho, S.; Bérardan, D.; Lang, G.; Federicci, R.; Giura, P.; Beneut, K.; Dragoe, N.; Holé, S.; Leridon, B. *Solid State Ionics* **2021**, *364*, 115630.
- (4) Meziani, N.; Parent, M.; Rousse, G.; Leridon, B.; Berardan, D.; Giura, P. *Inorg. Chem.* **2024**, *63* (38), 17513–17524.