

Experimental report

01/07/2024

Proposal: 5-24-633

Council: 4/2019

Title: In-situ BaCoO₃-BaCoO₂ topotactic reactions probed by neutron diffraction

Research area: Chemistry

This proposal is a new proposal

Main proposer: Aliou DIATTA

Experimental team: Jerome ROUQUETTE
Aliou DIATTA

Local contacts: Claire COLIN

Samples: BaCoO₂

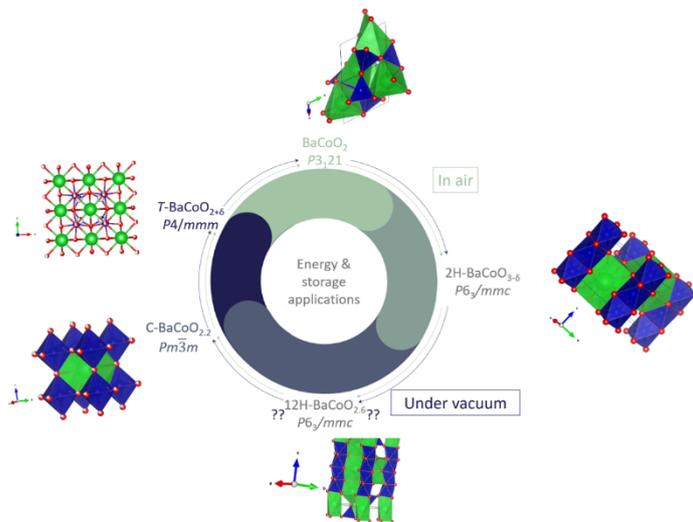
Instrument	Requested days	Allocated days	From	To
D1B	3	1	29/09/2019	30/09/2019

Abstract:

We propose here to study the BaCoO_{2+d}-BaCoO₂ « in-situ » topotactic reactions by neutron diffraction coupled with thermogravimetric measurements on the D1B high-flux diffractometer at the ILL. This study is part of the work of Aliou Diatta who has recently defended his PhD thesis.

We request 3 days of beam-time to measure both BaCoO_{2+d}-BaCoO₂ topotactic reactions under reducing conditions (secondary vacuum) and oxidizing conditions (oxygen atmosphere). Note that neutron diffraction is required for this study in order to describe the oxygen (de)-intercalation process, which is almost invisible by x-ray diffraction. Additionally, D1B high-flux diffractometer is also strongly requested as such a proposal consists in a thermodiffraction study with a possible complex sequence of phase transitions. Finally note that this study tends to study the complete oxygen (de)-intercalation process in-situ contrary to most of the reports in the literature.

Capacité de stockage de l'oxygène géante dans $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ sondée par une mesure couplée *in-situ* de thermogravimétrie (TGA) et de diffraction de neutrons



Les pérovskites à base de cobaltate de barium- ($\text{BaCoO}_{3-\delta}$) et les nanocomposites associés ont fait l'objet de nombreuses études dans le domaine des dispositifs de stockage et de conversion d'énergie, principalement en raison de leur stœchiométrie d'oxygène flexible et de la possibilité de moduler les états d'oxydation des métaux de transition non-précieux. Bien qu'une riche famille de polymorphes structuraux soit déjà connue pour ces pérovskites, l'évolution structurale lors de la réaction de réduction de l'oxygène et de la réaction d'évolution de l'oxygène n'a jamais été explorée. Dans notre étude, nous avons synthétisé et caractérisé l'état d'oxydation le plus bas possible du cobalt dans le composé BaCoO_2 , qui présente une structure trigonale dérivée du quartz avec un réseau hélicoïdal de tétraèdres CoO_4 liés par leurs sommets. Grâce à une étude couplée *in-situ* de thermogravimétrie et de diffraction neutronique, nous avons pu montrer que l'oxygène peut être inséré de manière réversible dans cette structure cristalline pour former $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ (avec $0 \leq \delta \leq 1$). La stœchiométrie en oxygène δ de ce matériau peut donc varier entre 0 à 1 grâce à la polyvalence de la configuration électronique des cations métalliques de Co, c'est-à-dire l'état d'oxydation, de spin et magnétique. Dans cette étude, on observe que le cobalt passe de l'état de spin élevé du Co^{2+} dans le BaCoO_2 à l'état de spin bas du Co^{4+} dans le BaCoO_3 . La conductivité électronique de $\text{BaCoO}_2/\text{BCO}$ atteint des valeurs similaires à des températures supérieures à 900 K, ce qui, associé à la capacité de stockage d'oxygène géante,

permet d'expliquer le grand potentiel des nanocomposites à base de BCO et des composés pérovskites à base de BCO.

Les mesures couplées thermogravimétrie /diffraction de neutrons sur poudre (Figure 2) ont été réalisées sur le diffractomètre du crg-D1B à l'ILL, dans un environnement unique développé par l'équipe du CRG. L'échantillon, contenu dans un creuset, est placé sur une balance (balance symétrique à échantillon suspendu) dans un four haute température (avec une température maximale théorique de 1273 K) avec un contrôle des gaz. Ici, l'expérience a été réalisée sous l'air et sous un vide secondaire dans des creusets de silice vitreuse recouverte de feuilles d'or pour éviter toute réaction entre le BaCoO_2 et le creuset amorphe.

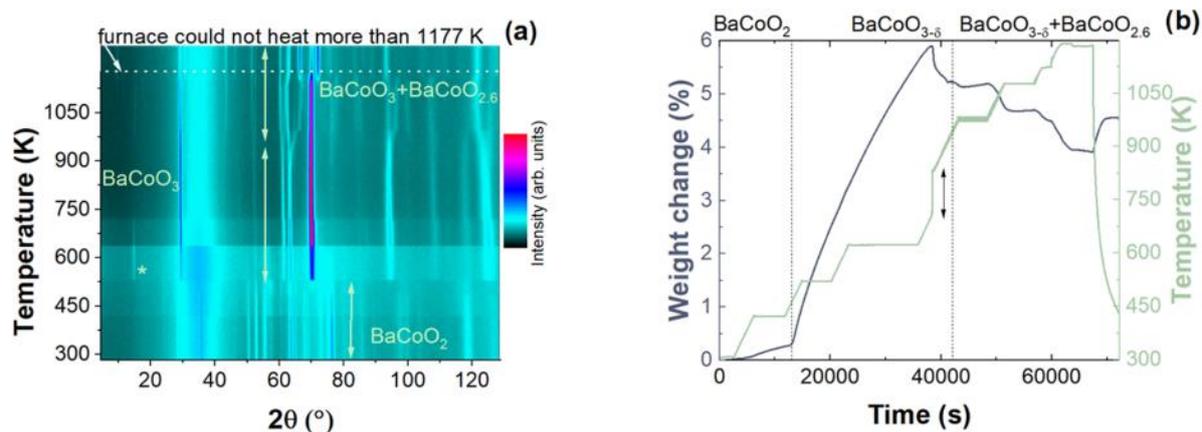


Fig. 2: . Mesures couplée *in-situ* de thermogravimétrie et de diffraction neutronique (crg-D1B, ILL) dans $\text{BaCoO}_{3-\delta}$.

Référence:

BaCoO₂ with Tetrahedral Cobalt Coordination: The Missing Element to Understand Energy Storage and Conversion Applications in BaCoO_{3-δ}-Based Materials Aliou Diatta, Claire V. Colin, Romain Viennois, Mickael Beaudhuin, Julien Haines, Patrick Hermet, Arie van der Lee, Leszek Konczewicz, Pascale Armand, and Jérôme Rouquette

<https://doi.org/10.1021/jacs.3c14047>