

## ADVANCED NiBaCa

### TITRE DU PROJET: NITRURES METALLIQUES A HAUTES PERFORMANCES POUR SUPERCONDENSATEURS ET BATTERIES LITHIUM-ION

#### IDENTIFICATION DU PROJET

Edition : 2009

Partenaire (organisme) coordinateur : Institut de Chimie et Matériaux Paris Est, UMR 7182 CNRS- Université Paris Est

Autres partenaires (organismes) du projet : Institut Jean Lamour, LGMPA/Université de Nantes, Sciences Chimiques de Rennes

Projet labellisé par le(s) pôle(s) de compétitivité :

Contact : Jean-Pierre Pereira-Ramos mail : pereira@icmpe.cnrs.fr

Date de début / date de fin du projet : 1<sup>er</sup> novembre 2009-1<sup>er</sup> novembre 2012

#### ELEMENTS FINANCIERS

Budget total du projet (M€)	dont Aide ANR (M€)	Nombre de personnes.an
2,26	0,73	20

#### RESUME DU PROJET

Le projet proposé concerne l'étude des propriétés électrochimiques de nitrures de métaux de transition et d'éléments des groupes IIIA, IVA et VA en tant que matériaux d'électrodes pour supercondensateurs et accumulateurs Lithium-Ion. Pour l'application supercondensateur, il s'agira d'augmenter la densité d'énergie par l'accroissement notable de la capacité des électrodes et/ou l'élargissement de la fenêtre électrochimique utile du dispositif. Récemment quelques travaux ont souligné des gains importants permis dans le cas de certains nitrures de métaux de transition. Le premier axe de ce projet sera dédié à l'évaluation et à la sélection de différents nitrures performants d'abord étudiés sous forme de films minces puis pour les meilleurs sous forme de poudres comme électrodes de supercondensateurs. Il s'agira également de comprendre le mécanisme de stockage de charges à l'interface électrolyte-électrode et d'en étudier les conséquences sur la durée de vie du supercondensateur.

Ce projet a également pour but de proposer des voies d'amélioration des performances de l'électrode négative de l'accumulateur Li-ion en explorant les potentialités offertes par les nitrures de métaux de transition et d'éléments des groupes IIIA, IVA et VA. La grande variabilité des structures permise par le groupe des nitrures est un paramètre important qui sera exploité. Le choix de réaliser des dépôts de films minces de composés nitrures est bien approprié à l'obtention de données intrinsèques, donc particulièrement riches en information sur les matériaux en question. Les modes de synthèse utilisés, pulvérisation cathodique, réactions tout solide et chimie douce permettront l'accès à un large choix de composés préparés sous forme de films et de poudres de nitrures métalliques de stoechiométries, morphologies et structures modulables. Après quelques décennies de recherche de matériaux d'électrode à base d'oxydes, nous proposons donc de considérer avec intérêt les nitrures. Il s'agira d'acquérir un socle de données fondamentales sur ces composés en terme de chimie et électrochimie du solide avec sur le plan appliqué des exigences en termes de capacité, de cinétique de réaction, durée de vie, stabilité. L'expertise de deux partenaires spécialistes de la

Séminaire d'avancement des projets ANR

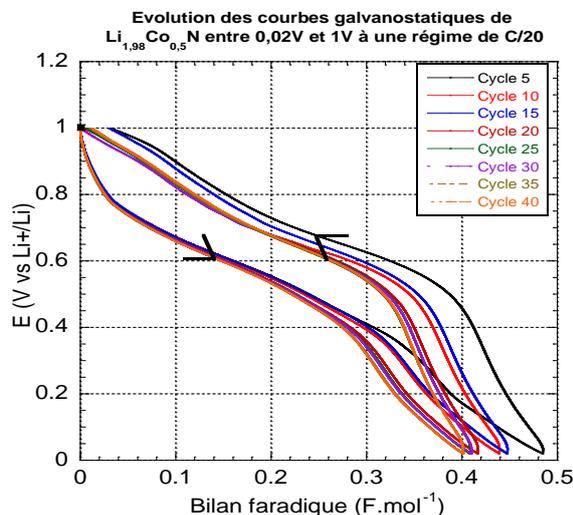
Programme Stockage de l'Energie 2009

Bordeaux, 24 Novembre 2011

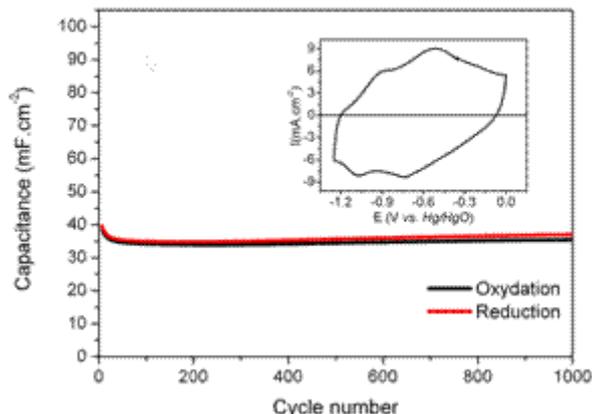


chimie et de la synthèse des nitrures métalliques combinée à celle de deux autres fortement impliqués dans l'électrochimie des matériaux d'électrodes pour supercondensateurs et batteries Li-ion doit permettre des avancées significatives.

## ILLUSTRATIONS



CV d'un film mince de VN et cyclabilité associée: on peut noter le caractère pseudo-capacitif du matériau



## PUBLICATIONS – COMMUNICATIONS MAJEURES

### COMMUNICATIONS ORALES :

J. B. Ducros, J. F. Pierson, F. Capon, T. Brousse, "Metal nitride thin films as possible electrodes for supercapacitors",

61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Nice, France, 26 septembre 2010-1<sup>er</sup> octobre 2010 (communication orale)

J. B. Ducros, J.F. Pierson, R. Frappier, F. Capon, T.Brousse « Nitrures de métaux de transition : de nouveaux matériaux pour supercondensateurs » Séminaire Nanomatériaux pour les Batteries Lithium et les Supercondensateurs, Observatoire des Micro et NanoTechnologies et Société Chimique de France, Minatec, Grenoble, 25 novembre 2010 (conférence invitée).

J.F. Pierson, C. Petitjean, D. Horwat, P. Boulet, S. Weber "Kinetic of the thermal decomposition of copper nitride films"

5<sup>th</sup> International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials (NANOSMAT-5), Reims – 19 au 21 octobre 2010 – (Communication orale)

J.F. Pierson, F. Capon, S. Bouhtiyya, J.B. Ducros, R. Frappier, R. Lucio Porto, C. Aucher, H. Mosqueda, and T. Brousse, "A Screening of transition metal nitride thin films for supercapacitors", ISEECap'11, 12th - 16th June 2011, Poznan, Poland (Conférence invitée).

T. Brousse, R. Lucio Porto, J.B. Ducros, R. Frappier, C. Aucher, S. Bouhtiyya, J.F. Pierson, F. Capon, F. Tessier, F. Chevirié, S. Chenu, B. Chavillon, *Metal nitrides as pseudo-capacitive materials*, 62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 11-16 septembre, 2011, Niigata, Japon (Conférence invitée).



SEMINAIRE MI-PARCOURS PROGRAMME ANR STOCK-E 2009  
Bordeaux, 24 Novembre 2011

R. Lucio Porto, J.B. Ducros, R. Frappier, C. Aucher, H. Mosqueda, S. Bouhtiyya, J.F. Pierson, F. Capon, F. Tessier, F. Cheviré, S. Chenu, B. Chavillon and T. Brousse, *Pros and Cons of Metal Nitrides as Electrode Materials for Electrochemical Capacitors*, 220<sup>th</sup> meeting of the Electrochemical Society, 9-14 octobre 2011, Boston, USA (Communication orale)

S. Bouhtiyya, R. Lucio Porto, C. Aucher, F. Capon, J.F. Pierson, T. Brousse, *Transition metal nitride films for supercapacitor applications*, Innovations on Thin Films Processing and Characterisation (ITFFPC11), 14-17 novembre 2009, Nancy (Communication orale)

### POSTERS

R. Lucio Porto, R. Frappier, C. Aucher, J.B. Ducros, H. Mosqueda, S. Bouhtiyya, J.F. Pierson, F. Capon, F. Tessier, F. Cheviré, S. Chenu, B. Chavillon and T. Brousse, *Transition metal nitrides: powder vs thin films for supercapacitors*, ISEECap'11, 12th - 16th June 2011, Poznan, Poland (Poster)

J.F. Pierson, F. Capon "Structure and properties of transition metal nitride films: from ScN to Cu<sub>3</sub>N"  
12<sup>th</sup> International Conference on Plasma Surface Engineering (PSE'2010) – Garmisch-Partenkirchen (Allemagne) – 13 au 17 septembre 2010 - (Poster)

S. Bach, J. P. Pereira-Ramos, S. Chenu, B. Chavillon, F. Cheviré, F. Tessier « *Synthèse d'oxynitrides ternaires à base de lithium et de métaux de transition comme matériaux d'électrodes pour batteries au lithium* », Colloque annuel du Groupe Français d'Etude des Composés d'Insertion, GFECI 2011, Seine-Port, mars 2011, (Poster)

J.F. Pierson, S. Bouhtiyya, P. Boulet, F. Capon, "Towards the synthesis of platinum-group nitrides by reactive sputtering: example of the Ru-N system", European Materials Research Society Conference (E-MRS 2011), 9 au 13 mai 2011 – Nice, (Poster)

S. Bouhtiyya, J.B. Ducros, F. Capon, J.F. Pierson, T. Brousse, "Potentialities of transition metal nitride films as electrodes for supercapacitors", European Materials Research Society Conference (E-MRS 2011), 9 au 13 mai 2011 – Nice, (Poster)

### BREVETS

#### FAITS MARQUANTS

##### Application supercondensateurs

Validation de l'intérêt de certains nitrures pour des applications en microsystèmes et en systèmes hybrides – fort potentiel applicatif (contact avec plusieurs entreprises).

Découverte de comportements pseudo-capacitifs avec des capacités intéressantes (>80mF/cm<sup>2</sup>) dans des nitrures ignorés jusqu'à présent grâce à une sélection systématique de films minces.

Synthèse et étude des poudres correspondantes.

Elaboration de nouveaux nitrures de métaux de transition (exemple du nitrure de ruthénium de structure type ZnS)

##### Application batteries lithium-ion

Synthèse reproductible de nitrures métalliques ternaires.

Obtention de capacités spécifiques stables de 200 mAh/g (1V-0V) et 500 mAh/g (1,1V-0V) pour ces nitrures lamellaires



Synthèse et propriétés électrochimiques intéressantes de certains nitrures métalliques de structure cubique (250 mAh/g à 1,2V).

Elaboration de nouveaux nitrures de métaux de transition (exemple du nitrure de ruthénium de structure type ZnS)

Caractéristiques prometteuses des films minces de nitrure de ruthénium et de cuivre préparés par pulvérisation cathodique

### **RETOMBEES PREVISIBLES**

Connaissances des mécanismes redox et structuraux impliqués dans les réactions électrochimiques, rôle de l'azote pour l'aspect batteries. Nombreuses avancées fondamentales dans la compréhension des mécanismes de stockage des charges dans les nitrures. En parallèle de cela fort potentiel d'innovation technologique en partenariat avec des entreprises pour l'aspect supercondensateur.

### **VERROUS RESTANT A LEVER**

Limiter l'auto-décharge pour les nitrures utilisés en supercondensateur.

Mise au point d'une nitruration modérée d'oxydes pour synthèse de nouveaux oxynitrures performants pour l'application batteries.

Optimiser les capacités et la durée de vie des nitrures lamellaires dans le domaine 1,1V-0V

Evaluer l'intérêt des réactions de conversion pour l'aspect batteries

Synthétiser les nitrures ternaires lithiés en couche mince pour supercondensateurs et batteries

