

ACRONYME : NanoHydLi

TITRE DU PROJET: NANO HYDRURES POUR BATTERIES A IONS LITHIUM IDENTIFICATION DU PROJET

Edition : 2009

Partenaire (organisme) coordinateur : Laboratoire de Réactivité et de Chimie des Solides (LRCS)
Université de Picardie Jules verne (UPJV), Coordinateur : Luc Aymard

Autres partenaires (organismes) du projet :

- Institut de Chimie et Matériaux de Paris Est ICMPE- CNRS

- Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux ICMCB-CNRS

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

Contact : luc Aymard mail : luc.aymard@u-picardie.fr

Date de début / date de fin du projet : 01/11/2009 -> 31/10/2012

ELEMENTS FINANCIERS

Budget total du projet (M€)	dont Aide ANR (M€)	Nombre de personnes.an
1.481	0.702	11.5

RESUME DU PROJET

Le projet proposé vise à développer la préparation d'hydrures métalliques MH_x (M : métal ou intermétallique) à l'échelle nanométrique utilisables comme électrodes négatives dans les batteries à ions lithium et à améliorer les performances, vis-à-vis du lithium, des électrodes élaborées à partir de ces nano hydrures par une optimisation de la formulation et de l'architecture de l'électrode.

La première étape du projet consiste à effectuer un large screening de la réactivité des hydrures à base de Mg, de Ti et de V vis-à-vis du lithium afin d'identifier les hydrures micrométriques potentiellement intéressants pour être utilisés dans un système à ion lithium, Dans un second temps, le passage à l'échelle nanométrique de quatre matériaux les plus prometteurs en couplant broyage réactif cryo broyage et fluide supercritique est entrepris.

Enfin la dernière phase de ce projet consistera à l'amélioration des performances des matières actives à base d'hydrures par une optimisation de la formulation (liant/matière active/additifs) et de l'architecture de l'électrode.

Les différents hydrures métalliques retenus lors de la réunion de lancement pour les fournitures de la tâche 3: (L3-1) Mg_{0.65}Sc_{0.35}H_{1.55}, Mg₂MH_x (M=Fe, Co, Ni, x= 6, 5, 4), (L3-3) Ti_{0.2}V_{0.78}Fe_{0.02}H₂, (L5-1) nano-MgH₂, nano-TiH₂ (L5-2) MgH₂ dopé avec nano-Cr₂O₃, ont été synthétisés par broyage réactif ou par fusion et caractérisés du point de vue de la structure, de la microtexture et de la composition en hydrogène par les partenaires 2(ICMPE) et 3(ICMCB) et du point de vue électrochimique (tâche 4) par le partenaire 1(LRCS). Nous pouvons identifier quatre hydrures à base de Mg pour la phase d'optimisation à l'échelle nanométrique (jalon 1).



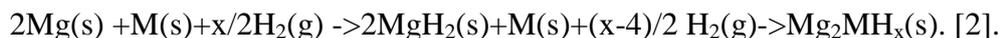
Nouveaux hydrures électroactif vis-à-vis du lithium (tâches : 3 (t0) et 4.1 (t0+6)).

-Mg_{0.65}Sc_{0.35}H₂ et Mg_{0.8}Sc_{0.2}Pd_{0.024}

L'hydrure Mg_{0.65}Sc_{0.35}H₂ synthétisé à l'ICMPE par broyage réactif à partir de ScH₂ et MgH₂ sous 90 bars d'hydrogène n'est pas pur et contient 20% de MgH₂ et 12% de Mg₂FeH₆. Il présente néanmoins un comportement électrochimique intéressant avec des capacités de décharge et de charge de 2 et 0.6Li. Les changements de phases impliqués lors de la réaction de conversion seront étudiés sur un composé pur préparé à l'ICMCB par fusion et dopé avec du Pd (Mg_{0.8}Sc_{0.2}Pd_{0.024}) en raison de la difficulté d'hydrogéner l'alliage Mg_{0.65}Sc_{0.35}.

-Hydrures complexes Mg₂MH_x (M=Fe, Co, Ni, x= 6, 5, 4 pour batteries Li-ion

La synthèse des hydrures complexes Mg₂MH_x (M=Fe, Co, Ni, x= 6, 5, 4) (tâche 3) a été effectuée à l'ICMPE par broyage réactif sous 80 bars d'hydrogène en 8-12 heures à partir des métaux purs. Rappelons ici les conditions sévères de préparation de ces hydrures par réaction solide-gaz : P>150bars, T>450°C, durée de traitement thermique > 1semaine. Le chemin réactionnel est déterminé à partir des diagrammes de diffraction des rayons X et des courbes d'hydrogénation obtenues lors du broyage (variations des courbes cinétiques d'absorption de l'hydrogène). L'hydrure de Mg se forme préalablement à l'hydrure complexe suivant le schéma ci-dessus :



Différentes optimisations de la synthèse de ces hydrures complexes ont été également mises en œuvre en jouant sur la nature, la morphologie et la quantité des précurseurs utilisés. Tous ces hydrures complexes présentent une réactivité électrochimique importante avec des plateaux de décharge dans le domaine 0.22V-0.25V mettant en jeu respectivement 6.5Li, 5.5Li et 3.6Li en bon accord avec la capacité théorique. Une réversibilité de ces systèmes est observée sans optimisation particulière des matériaux. La caractérisation *in situ* par DRX de la courbe de première décharge montre une baisse d'intensité des raies de diffraction des hydrures complexes et l'apparition d'un halo amorphe. La présence de Fe ou de Co n'est pas décelée dans les diagrammes de diffraction des rayons X et serait en faveur d'un mécanisme de conversion faisant intervenir les intermétalliques Mg₂Co, MgCo et Mg₂Fe amorphes à la place des métaux élémentaires. Des caractérisations complémentaires en analyse calorimétrique à balayage, en microscopie électronique et en spectroscopie Mössbauer sont actuellement en cours pour identifier la nature des phases présentes. Une expérience a également été réalisée en octobre 2011 à SOLEIL pour des mesures *in situ* en spectroscopie XAS sur la ligne SAMBA afin d'identifier le mécanisme mis en jeu. Une publication est en cours d'écriture sur la réactivité électrochimique de ces hydrures.

Elaboration de nano-MgH₂ et nano-TiH₂ préparés par broyage réactif à l'ICMCB et l'ICMPE (tâche 5 : t0+8)) et caractérisation électrochimique (tâche 4.1 : t0+6)

La caractérisation électrochimique de ces matériaux réalisée par le partenaire 1(UPJV) (tache 4.1) montre clairement l'apport du broyage réactif pour la préparation d'hydrures électro-actifs de performances équivalentes à ceux de l'art antérieur et ceci en réduisant le nombre d'étape d'élaboration de la matière active. L'agglomération partielle des particules lors du broyage mise en évidence par granulométrie laser à l'ICMCB (diamètre de 90 µm pour la distribution en volume) démontre l'impossibilité de préparer des particules de MgH₂ à l'échelle nanométrique par broyage réactif (tache 5.1). En conséquence, on retrouve une perte de capacité importante de l'hydrure de magnésium lors des premiers cycles charge-décharge.

Dans le cas de l'hydrure de titane, un bref passage aux ultras-sons de faible puissance permet de déplacer nettement l'extrémum de distribution des particules d'hydrure en nombre



et en volume de plusieurs dizaines de micromètres à une taille inférieure à 0.1 μm . Ceci ouvre des perspectives intéressantes au niveau des performances électrochimiques et laisse envisager un intérêt important d'un traitement de ces agglomérats avec une corne à ultra-sons de 200 W qui a été équipée à l'UPJV avec des réacteurs double paroi permettant de travailler sous atmosphère inerte. Le cryo-broyage en traitement mécanique complémentaire est à l'étude à l'ICMPE pour effectuer la dispersion des agglomérats d'hydrure avec pour but, le passage à l'échelle nanométrique (tache 5.2). Enfin, la préparation de composites hydrure-carbone nanométriques et la réalisation à l'ICMPE d'un dispositif permettant de préparer des bâtonnets nanométriques d'hydrure de magnésium par évaporation constituent deux autres approches pour obtenir des matériaux nanostructurés.

Nano activateurs-catalyseurs préparés par fluide super critique (FSC) tache 5.2 (t0+8)

MgH₂ dopé par nano-Cr₂O₃ préparé FSC.

La préparation de nano Cr₂O₃ (<10nm) a été réalisée en milieu Fluide Super Critique (i.e. FSC) à l'ICMCB. Le mélange (Mg + 5% de nano- Cr₂O₃ FSC) obtenu par broyage mécanique présente des cinétiques de désorption élevées avec 6,5% en 300s et constitue un matériau modèle pour étudier l'effet d'un catalyseur-activateur sur le comportement électrochimique en système Li-ion (LRCS). Un composite MgH₂ -1% de Cr₂O₃ macro a été également préparé à titre de comparaison.

Mg_{0.65}Sc_{0.35} dopé par nano-Pd ou nano-Ni.

Afin de faciliter l'hydruration du composé Mg_{0.65}Sc_{0.35}, un dopage avec du nano-Pd et du nano-Ni a été réalisé en déposant le métal par voie FSC. Les résultats sont en cours d'exploitation.

Nano Mg par FSC et dopé par Cu

Les premiers essais de préparation de nano Mg par FSC menés à l'ICMCB montrent qu'un précurseur de type (Ethyl)₂Mg en solution dans l'éther (0.1g mg/1g de solution) semble être le précurseur adapté pour préparer du nano MgH₂ puis de le recouvrir par une couche nano-structurée de cuivre. Cette couche permettrait de le protéger de l'oxydation mais resterait perméable à l'hydrogène.

Optimisation de l'électrode MgH₂ (matière active, liant, collecteur) Tache 4.2

Le travail sur l'optimisation de l'électrode MgH₂ (matière active, liant, collecteur) pour batterie à ion lithium (tache 4.2) est en cours à l'UPJV. La préparation d'électrodes à hydrure comportant des liants de type carboxyméthyl cellulose (CMC) et carboxyméthyl cellulose formate CMC-f a été proposée et a fait l'objet d'une publication [1]. Les premiers résultats obtenus notamment avec la CMC-f sont encourageants. Ceux-ci montrent un apport de la CMC-f sur la tenue au cyclage de l'électrode (560mAh/g après 40 cycles) en rapport avec une porosité plus importante de la CMC-f et une hydrophobie différente de la CMC. Notons que la CMC-f n'a pas à notre connaissance été utilisée à ce jour comme liant d'électrode négative. La poursuite de ce travail consistera à ajuster le rapport CMC-f/carbone/hydrure pour obtenir les meilleures performances électrochimiques. D'autres liants à base de dérivés poly-acrylate seront également testés.



ILLUSTRATIONS

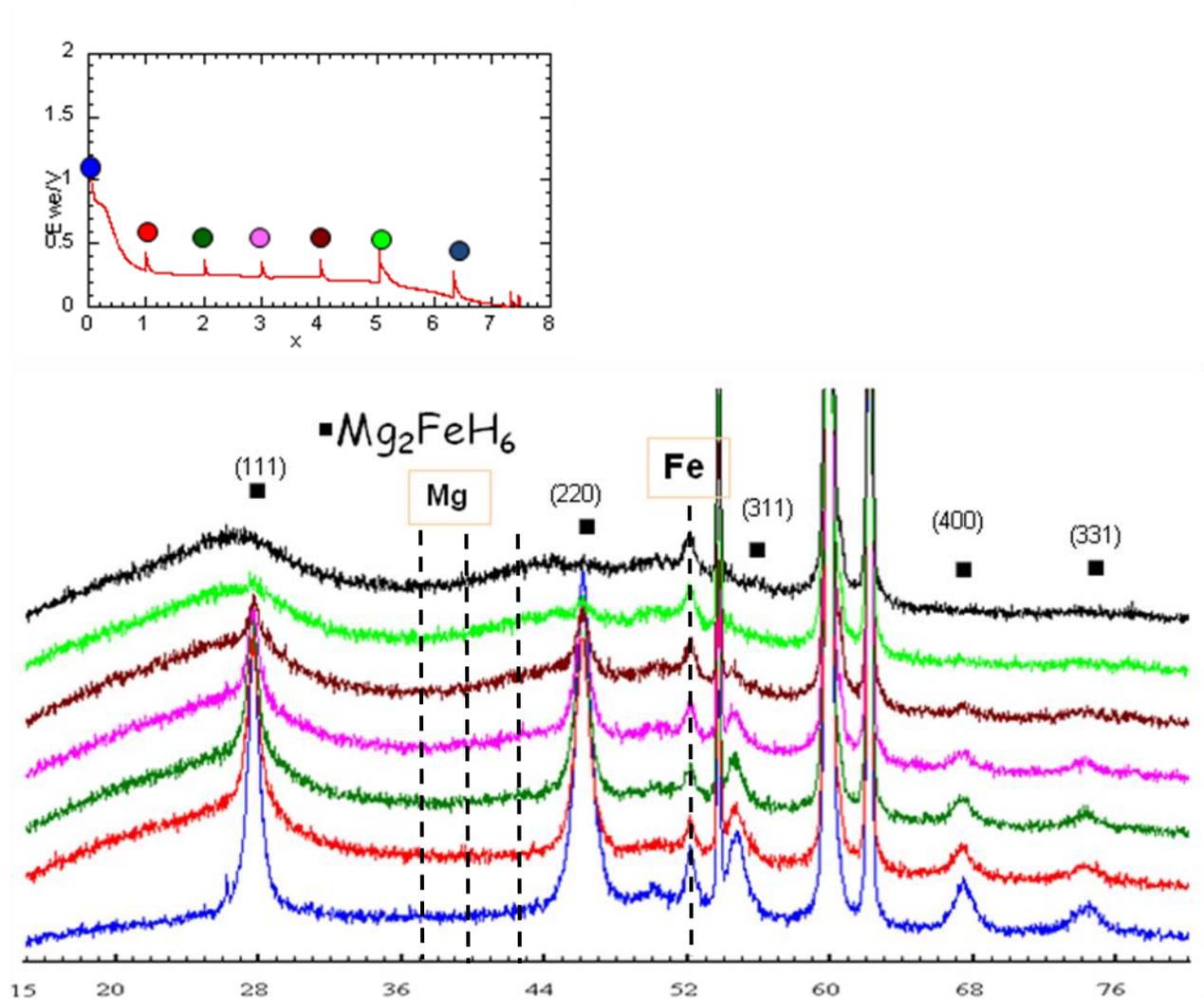


Figure 1 : Diagrammes de diffraction des rayons X *in situ* de l'électrode Mg_2FeH_6 correspondant aux points $x=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6,4$ de la courbe potentiel-composition. En insert la courbe potentiel-composition de l'électrode Mg_2FeH_6 (x : nombre de moles de Li) régime 1Li/10 heures.



PUBLICATIONS – COMMUNICATIONS MAJEURES

Publications:

- 1-Journal of Power Sources 196 (2011) 2854–2857. Carboxymethylcellulose and carboxymethylcellulose-formate as binders in MgH_2 -carbon composites negative electrode for lithium-ion batteries. W. Zaïdi, Y. Oumellal, J-P Bonnet, J. Zhang, F. Cuevas, M. Latroche, J-L Bobet, and L. Aymard
- 2- The Journal of Physical Chemistry C « Highlighting of a single reaction path during reactive ball milling=of Mg and TM under hydrogen gas to form ternary complex hydrides (TM = F=, Co, Ni), 115, 11 (2011) 4971-4979, J. Zhang, F. Cuevas, W. Zaïdi, J.-P. Bonnet, L. Aymard, J.-L. Bobet and M. Latroche
- 3- The International Journal of Hydrogen Energy. Reactivity of Titanium hydride with lithium ion: Evidence for a new conversion mechanism. Y. Oumellal, W. Zaïdi, J-P Bonnet, J-M Ateba, F. Cuevas, M. Latroche, J. Zhang, J-L Bobet, J-M Tarascon and L. Aymard. soumise en octobre 2011

Congrès internationaux

Conférences invitées.

- 1- MH2010, Moscou, Juillet 2010, Hydrides as negative electrode for Li-ion batteries. New opportunities for Metal hydrides and Li-ion technologies From micrometrics to nanometric size range MH2010,. Y. Oumellal, W. Zaïdi, J-P Bonnet, F. Cuevas, M. Latroche, J. Zhang, J-L Bobet, and L. Aymard

Communications orales.

- 1-Electrochemical Society meeting, ECS, Montréal, 1-6 mai 2011,Hydrides as negative electrode for Li-ion batteries. Y. Oumellal, W. Zaïdi, J-P. Bonnet, F. Cuevas, M. Latroche, J. Zhang, J-L Bobet, and L. Aymard
- 2-ISRS, Arcachon, 26 juin-1^{er} juillet 2011, Dehydrogenation process of Metal-hydrogen system via electrochemical reaction with Li ion, W. Zaïdi, J-P Bonnet, J. Zhang, C. Zlotea, F. Cuevas, M.Latroche, J-L Bobet, M. Kirikova and L. Aymard.

Communications par affiche.

- 1-Metal Hydrides, MH2010, Moscou, Juillet 2010, Reactivity of TiH_2 with lithium ion: new conversion mechanism,. Y. Oumellal, W. Zaïdi, J-P Bonnet, F. Cuevas, M. Latroche, J. Zhang, J-L Bobet, and L. Aymard
- 2-Faraday discussions, 18-20 April, Oxon , UK.: Reaction path determination during the synthesis of Mg_2TM ternary complex hydrides by reactive ball milling (TM = Fe, Co, Ni): F. Cuevas, J. Zhang, W. Zaïdi, J.-P. Bonnet, L. Aymard, J.-L. Bobet and M. Latroche.
- 3-Gordon Research Conference on the Hydrogen-Metal Systems 2011, GRC, Stonehill MA, 17-22 juillet 2011, Mg-based complex metallic hydrides used as electrode materials for Li-ion batteries. J. Zhang, F. Cuevas, W. Zaïdi, J.-P. Bonnet, L. Aymard, M. Kirikova, J.-L. Bobet and M. Latroche.
- 4-Euromat, Montpellier, 12-15 septembre 2011, A new light on dehydrogenation process of Metal-hydrogen system. Nano Hydrides as negative electrode for Li-ion batteries. Y.Oumellal, W. Zaïdi, J-P. Bonnet, J. Zhang, C. Zlotea, F. Cuevas, M.Latroche, J-L Bobet, M. Kirikova and L. Aymard
- 5-ISRS, Arcachon, 26 juin-1^{er} juillet 2011, Developing of magnesium and magnesium-scandium systems with optimized hydrogen sorption for Li batteries application. K. Marina, Z. Warda, J-P.Bonnet, S. Marre, C. Aymonier, J. Zhang, F. Cuevas, M. Latroche,L. Aymard and J.-L. Bobet.

Congrès nationaux

Conférences invitées.

- 1-Matériaux 2010 Nantes : Octobre 2010 : Les hydrures: Electrode négative pour batteries lithium-ion Y. Oumellal, W. Zaïdi, J-P Bonnet, F. Cuevas, M. Latroche, J. Zhang, J-L Bobet and L. Aymard

Communications orales.

- 1-Groupe Français des Composés d'Insertion, GFECI, Seine-Port, 14-17 mars 2011, Réactivité électrochimique d'hydrures à base de Mg préparés par broyage réactif :effet de la carboxymethyl cellulose sur la cyclabilité de MgH_2 . W. Zaïdi, Y. Oumellal, J-P Bonnet, F. Cuevas, M. Latroche, J. Zhang, J-L Bobet, and L. Aymard,
- 2-Groupe Français des Composés d'Insertion, GFECI, Seine-Port, 14-17 mars 2011, Synthèses par broyage réactif de nano- hydrures pour des applications de batteries Li-ion J.X. Zhang, F. Cuevas, W. Zaïdi, J.-P. Bonnet, L. Aymard, M. Kirikova, J.-L. Bobet and M. Latroche.



BREVETS

FAITS MARQUANTS

En regard, du nombre important de composés qui ont été élaborés, de la diversité des méthodes d'élaboration utilisées, le dynamisme des différents partenaires a nécessité la mise en place de réunions intermédiaires. La complémentarité des partenaires au niveau de l'élaboration et de la caractérisation permet d'identifier de nouveaux hydrures prometteurs pour les réactions de conversion, des liants compatibles et d'obtenir de nouveaux éclairages sur la réactivité électrochimique des poudres via l'étude des mécanismes de conversion.

La préparation par broyage réactif de nouveaux d'hydrures à base de magnésium ($Mg_{0.65}Sc_{0.35}H_2$, Mg_2MH_x , $M=Fe, Co, Ni$) électrochimiquement actifs vis-à-vis du lithium ainsi que l'étude de leur mécanisme de conversion constitue une avancée importante du projet.

La préparation d'une CMC modifiée CMC-f et son utilisation comme liant d'électrode à hydrure plus performant que la CMC constitue un second point fort du projet.

RETOMBEES PREVISIBLES

VERROUS RESTANT A LEVER

Le broyage réactif sous hydrogène est une méthode intéressante de préparation d'hydrures complexes. Cependant la poudre, obtenue sous forme d'agglomérats de particules de taille très largement supérieure à plusieurs dizaine de micromètres, ne permet pas d'obtenir un matériau compatible avec une réaction de conversion.

L'élaboration de poudres ou de composites nanométriques est un des objectifs majeurs de ce projet sur lequel nous espérons converger dans la seconde partie du programme avec différentes pistes d'élaboration.

