

Advanced NiBaCa

Nitrures métalliques à haute performance pour
supercondensateurs et batteries lithium-ion

Jean-Pierre PEREIRA-RAMOS

Institut de Chimie et Matériaux Paris Est,
UMR 7182 CNRS – Université Paris Est Créteil
pereira@icmpe.cnrs.fr

Présentation du projet et de son état d'avancement

Coordinateur : **ICMPE, Institut de Chimie et Matériaux Paris Est**



Organismes de recherche :

– **Institut Jean Lamour (Dr J.F. Pierson)**



– **Polytech'Nantes, Université de Nantes (Prof. T. Brousse)**



– **Sciences Chimiques de Rennes (Dr F. Tessier)**



Projet labélisé par le(s) pôles(s) de compétitivité :

Budget (M€)	Aide (M€)	Nombre de personnes.ans
2,262	0,735	20

Date de démarrage : **01/12/2009**

Date de fin : **01/11/2012**



Objectifs du projet :

- Synthèse et propriétés électrochimiques de nitrures de métaux de transition et d'éléments des groupes IIIA, IVA et VA comme matériaux d'électrodes pour supercondensateurs et accumulateurs lithium-ion.
- Evaluation de l'intérêt des oxynitrures

Défis scientifiques et techniques :

- Réaliser la synthèse de nitrures binaires, ternaires et oxynitrures en poudre de surface spécifique élevée et sous forme de films minces (batteries et supercapacités)
- Sélectionner et élaborer des structures riches en lacunes ou en sites d'accueil, évaluer l'intérêt des réactions de conversion (batteries),
- Comprendre les mécanismes de fonctionnement (stockage de charges, insertion, conversion)
- Comprendre l'influence de la structure, microstructure, morphologie sur les performances (capacités, durée de vie, tenue au régime)

Résultats majeurs escomptés :

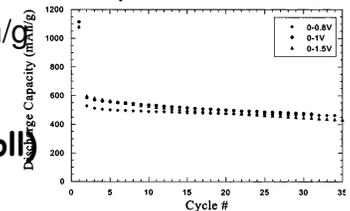
- Contribuer à l'apport de connaissance dans le domaine de la chimie et de l'électrochimie du solide sur les nitrures métalliques et oxynitrures, peu étudiés jusqu'à présent ou donnant lieu à des résultats contradictoires (capacités, composition).
- Préparer de façon reproductible des couches minces et poudres de capacité > 370 mAh/g celle du graphite pour l'électrode négative et > 200 F/g comme électrode de supercondensateurs
- Sélectionner les matériaux les plus performants pour les deux types d'application pour réaliser des dispositifs complets

Intérêt des nitrures métalliques comme négatives de batteries Li-ion

⇒ Travaux récents de l'ICMPE sur $\text{Li}_{3-2x}\text{M}_x\text{N}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}$): premiers réseaux azotés composés d'intercalation du lithium; reproductibilité de synthèse ?, contrôle des compositions ?; domaine de potentiel restreint ? capacité peu élevée mais stable (180 mAh/g) !

⇒ Travaux des groupes japonais (Takeda, Nishijima, Shodai JPWS, SSI 1996-2003 sur ternaires lamellaires); **réactions de conversion**; peu ou pas de screening en composition ni en bornes de cyclage; résultats contradictoires 480 à 800 mAh/g (1.4V-0V); cycles < 50 + Exploitation de réactions de conversion dans le cas des nitrures binaires Cu_3N , Ge_3N_4 (poudre; Amatucci et coll), Ni_3N , VN (films)

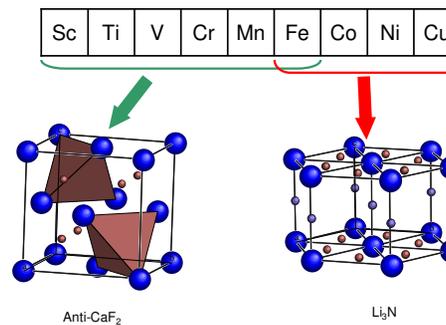
300-400 mAh/g



⇒ qq publications mentionnant la possibilité d'utiliser des structures cubiques Li-M-N (Cabana et coll)

Peu de travaux publiés mais des valeurs de capacités attractives

Exploration des potentialités offertes par ce groupe de matériaux métal : binaires, ternaires lithiés



Dès que le degré d'oxydation du métal d augmente, la structure cubique semble favorisée

Pourquoi des nitrures dans les supercondensateurs

From Liu et al. *JECS* 1998 and
Choi et al, *Adv. Mater.* 2006

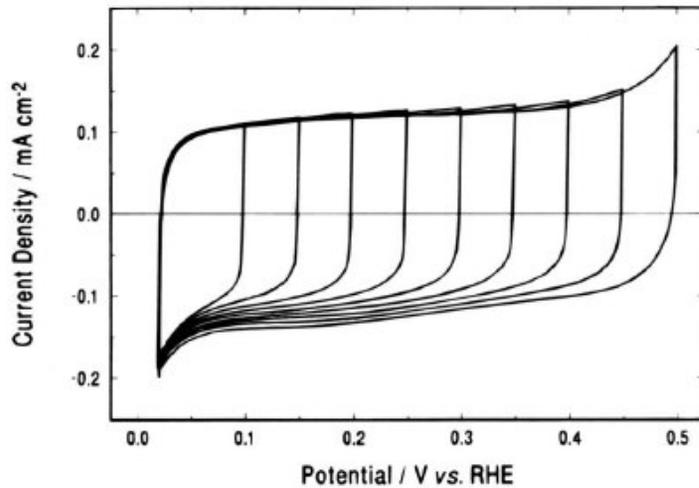
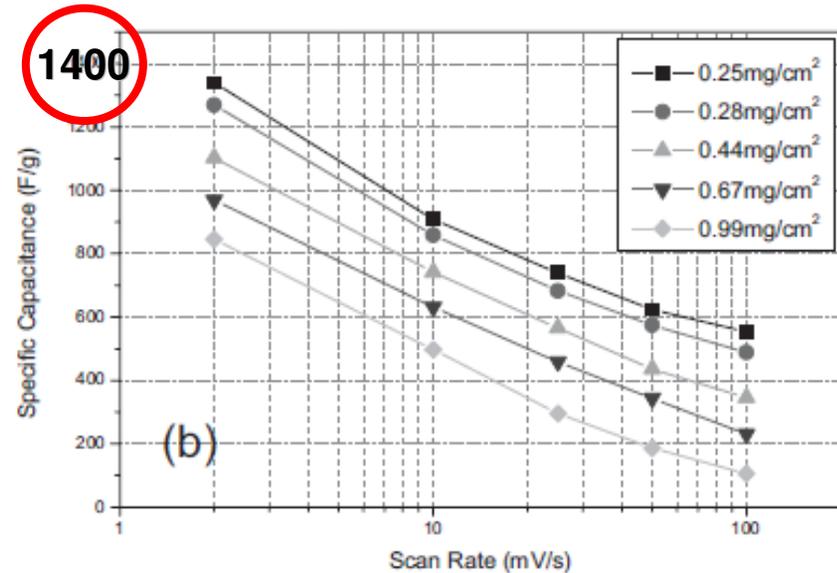


Fig. 4. Cyclic voltammetric i vs. E profiles for nine successive increases of the positive reversal potential up to 0.5 V (RHE) for a Mo₃N film electrode deposited at 400°C, recorded in aq. 0.5 mol dm⁻³ H₂SO₄, at 10 mV s⁻¹.



Comportement typiquement pseudo-capacitif rarement aussi marqué comme pour RuO₂, MnO₂,...

Peu de performances reportées mais des valeurs de capacités "surprenantes"

Matériaux "accessibles", déjà industrialisés (TiN, VN), densité élevée synonyme de forte densité d'énergie volumique, fort potentiel d'innovation

Programme de travail et jalons :

-Elaboration et caractérisation par IJL des films minces de nitrures et oxynitrures par pulvérisation cathodique avec optimisation de la composition et de la qualité des dépôts en fonction des retours d'expérience.(70%)



-Synthèse chimique et caractérisation de nitrures et oxynitrures sous forme de poudres (SCR) (70%)



-Etude électrochimique des composés comme électrodes de supercondensateurs (LGMPA; mécanisme, performances) (70%)



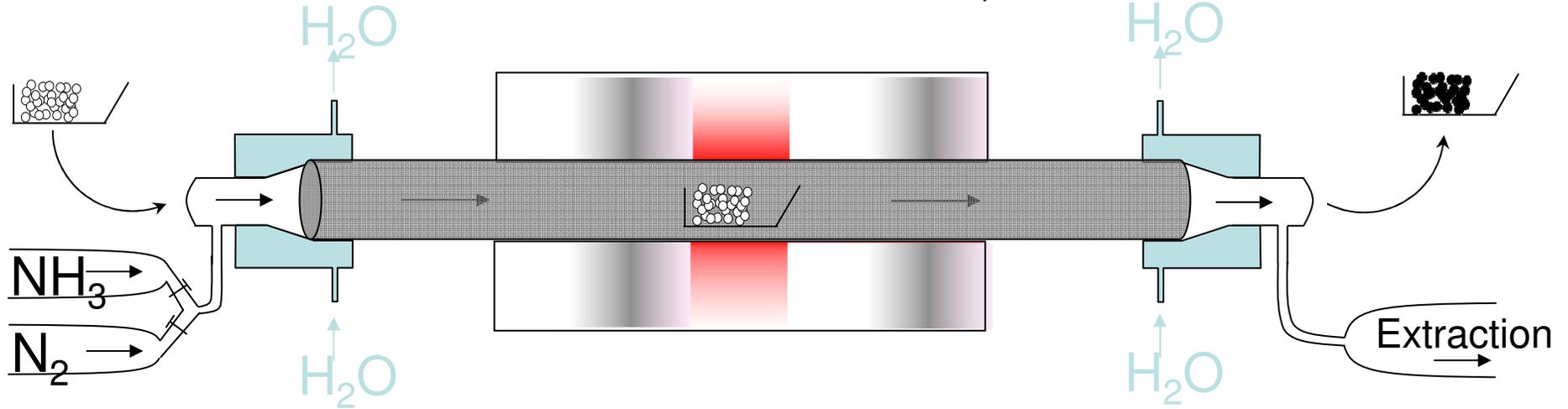
-Etude électrochimique des composés comme électrodes négatives de batteries Li-ion (ICMPE; mécanisme, performances) (70%)



-Evaluation de la viabilité industrielle et commerciale des meilleures compositions de matériaux sélectionnés (30%)

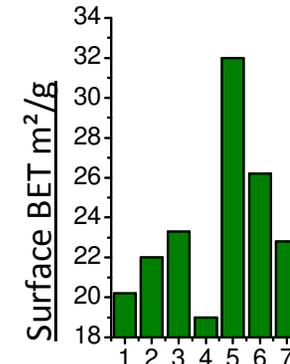
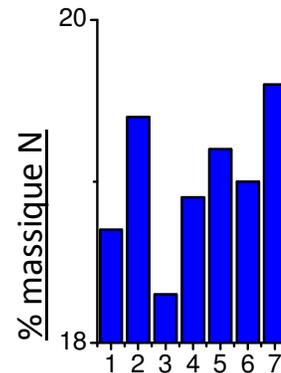
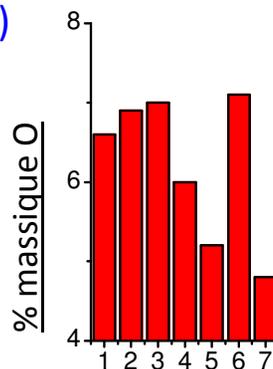
Synthèse de nitrures et oxynitrures

Principaux résultats atteints par le projet : Synthèse de poudres M-O-N (M=V, Ti, Nb, ...),
 Facts marquants : nitruration rapide; nature du précurseur, température et temps de réaction vont gouverner et la stoechiométrie du système MO_xN_y (M = Ti, V, Nb) et la surface spécifique.



- Etude de la nitruration de 7 précurseurs (700°C / 1h)
- ➔ VO_xN_y ($0.20 < x < 0.31$ / $0.89 < y < 0.96$)

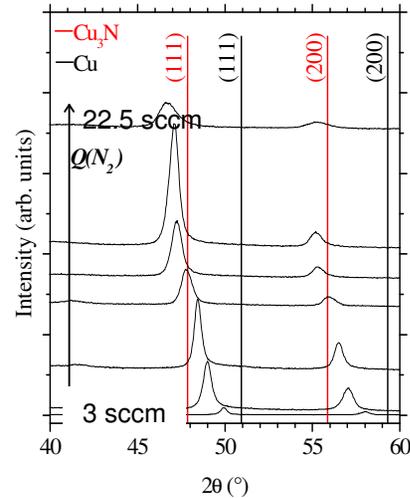
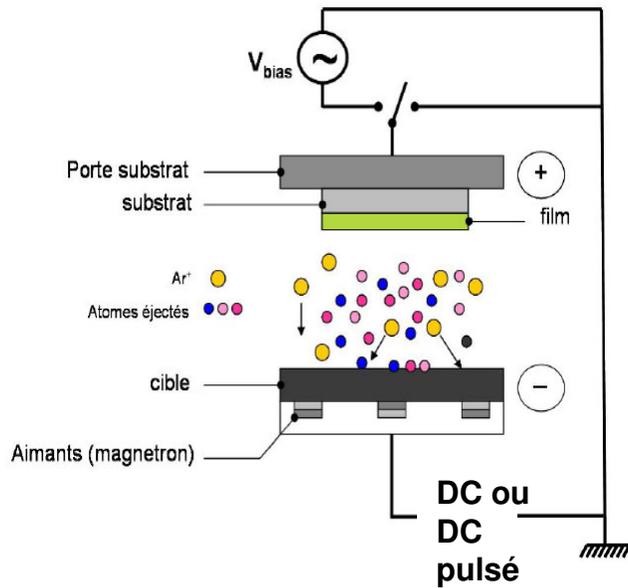
- 1 : V_2O_5 commercial
- 2 : VO_2 commercial
- 3 : NH_4VO_3 commercial
- 4 : V_2O_5 (hydro.)
- 5 : VO_2 (hydro.)
- 6 : V_2O_5 (complex.)
- 7 : V_2O_5 (solide)



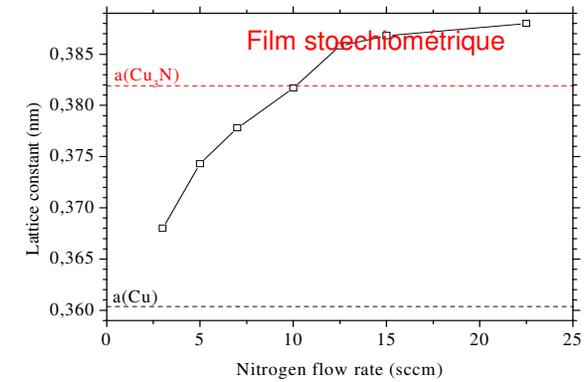
Synthèse de nitrures de films minces par pulvérisation magnétron réactive (Ar-N₂) à température ambiante

Faits marquants:

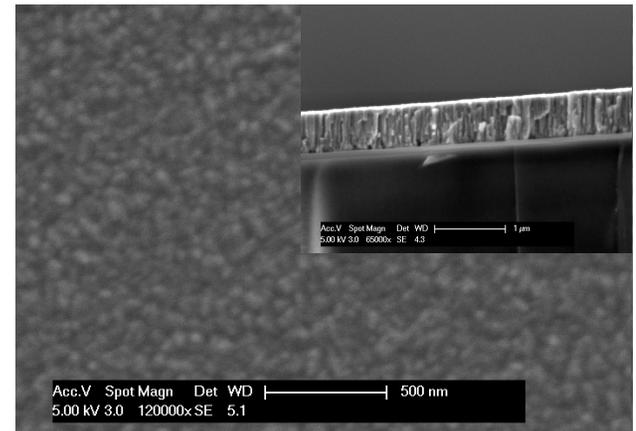
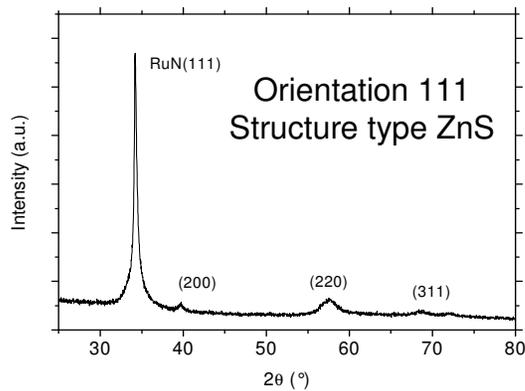
composés variés (Ni, Cu, Ti, V, Ru), contrôle de la stoechiométrie des nitrures par débit de N₂,
synthèse inédite de composés



Synthèse de films Cu₃N:



Synthèse inédite de films RuN : taille de grains 10 nm, croissance colonnaire



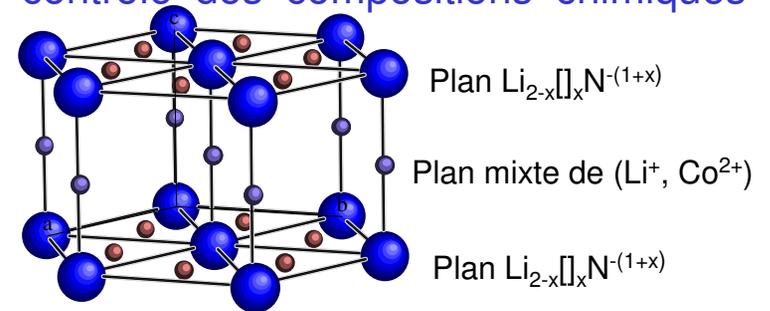
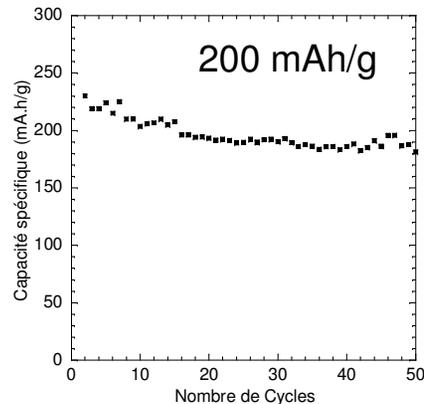
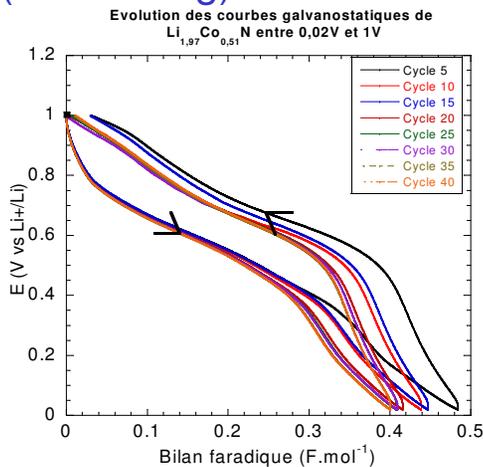
Application batteries

Principaux résultats atteints par le projet :

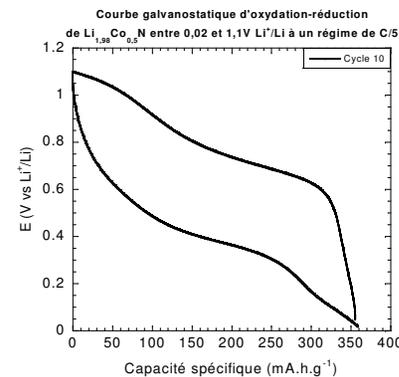
⇒ Evaluation des performances électrochimiques de nombreux nitrures ternaires (poudres) et de nitrures métalliques « films minces »; optimisation des ternaires lamellaires (composition, taille de particules, conductivité)

Faits marquants :

-Synthèse reproductible de nitrures ternaires métalliques $\text{Li}_{3-2x}\text{Co}_x\text{N}$ ($0.1 < x < 0.5$) de structure lamellaire, véritables composés d'intercalation du lithium, contrôle des compositions chimiques (200 mAh/g)



- Augmentation sensible de la capacité disponible à 350 mAh.g^{-1} : nitridocobaltate $\text{Li}_2\text{Co}_{0.5}\text{N}$ couples redox $\text{Co(III)/Co(II)} + \text{Co(II)/Co(I)}$:



350 mAh/g

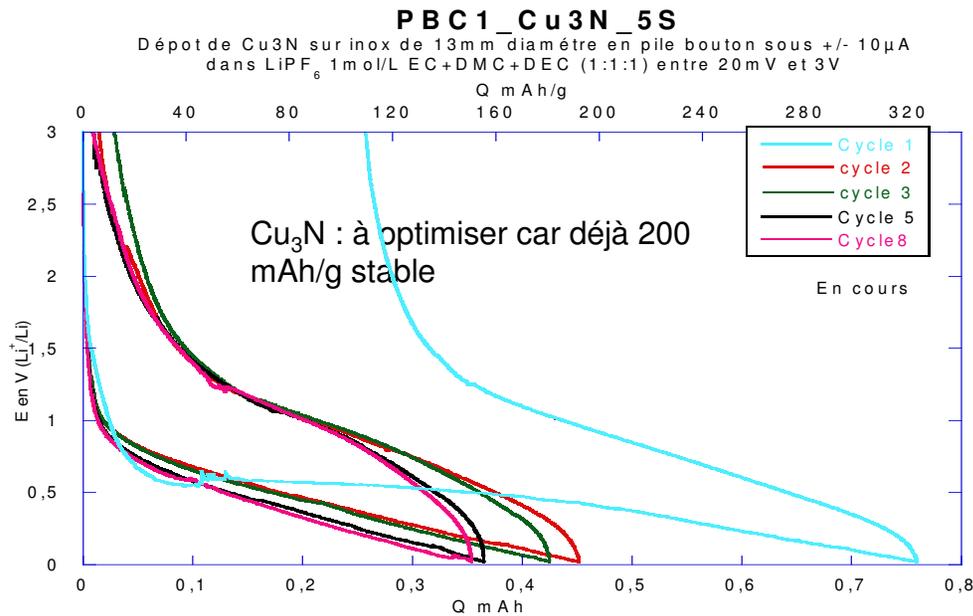
Application batteries

Principaux résultats atteints par le projet : Etude des performances électrochimiques de films de nitrures métalliques binaires

- Faits marquants : Performances prometteuses de films minces RuN et Cu₃N préparés par pulvérisation cathodique

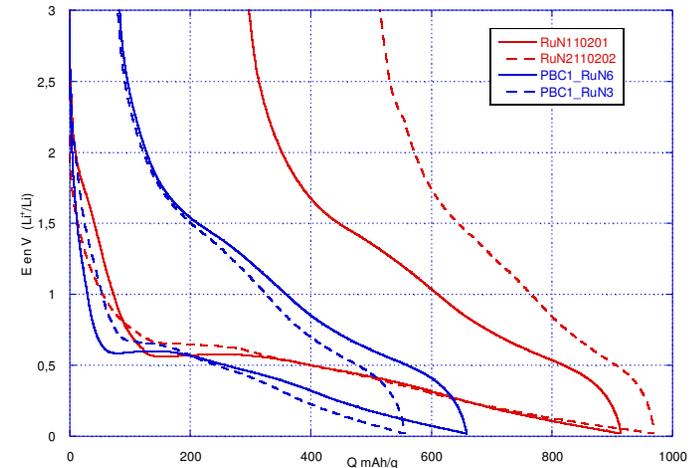
Nitride métallique	Masse volumique (g/cm ³)	Masse (mg)	Epaisseur (μm)	Capacité massique/1Fara day (mAh/g)	Capacité spécifique théorique (mAh/g)
RuN	8,089	0,483	0,450	233	700
Cu ₃ N	6,11	2,352	1,45	131	393
Ni ₃ N	7,93	2,105	1	141	423
FeN	5,809	1,540	1	383	1150

Utilisation inédite de films minces de RuN comme matériau cathodique de batteries



Comparatif des premiers cycles pour le nitru de Ruthénium

Dépôt de RuN sur disque inox (13mm) cyclé dans pile bouton (bleu) et Swagelok (rouge) sous +/-50μA (traits pleins) et +/-10μA (traits pointillés) Dans LiPF₆ 1mol/L EC+DEC+DMC (1:1:1) entre 20mV et 3V

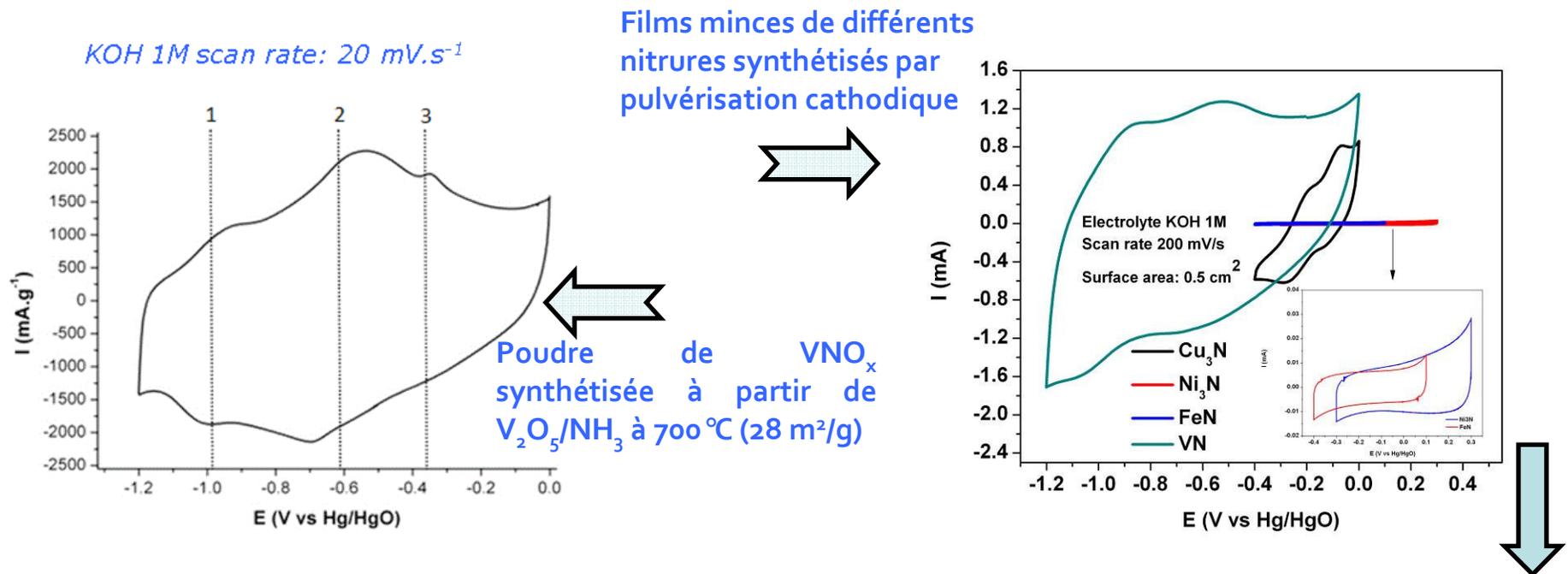


RuN: 500 mAh/g

Application supercondensateurs

Principaux résultats atteints par le projet :

- ✓ Evaluation des performances électrochimiques de différents nitrures (soient 9 fois plus que dans les données de la littérature actuelles) dans plusieurs types d'électrolytes : plus de 50% des nitrures étudiés montrent un caractère pseudocapacitif (CV rectangulaire) ou un caractère faradique plus marqué
- ✓ Utilisation des matériaux massifs synthétisés à SCR dans des électrodes composites (>20mg/cm²) de supercondensateur et de systèmes hybrides avec potentiel d'innovation en partenariat avec une entreprise.



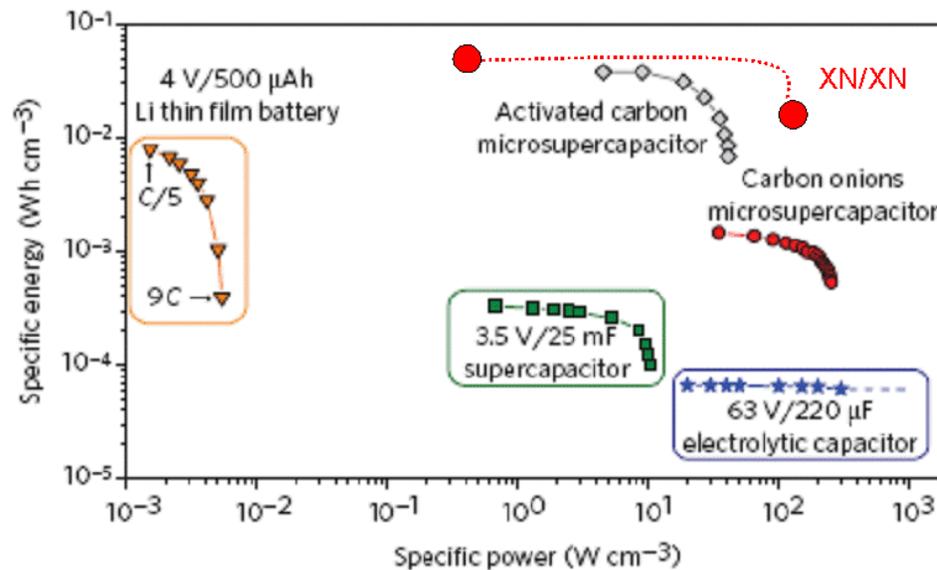
- ✓ Construction de micro-dispositifs performants par rapport aux systèmes actuels, à partir des films minces préparés à l'IJL (voir fait marquant)

Application supercondensateurs

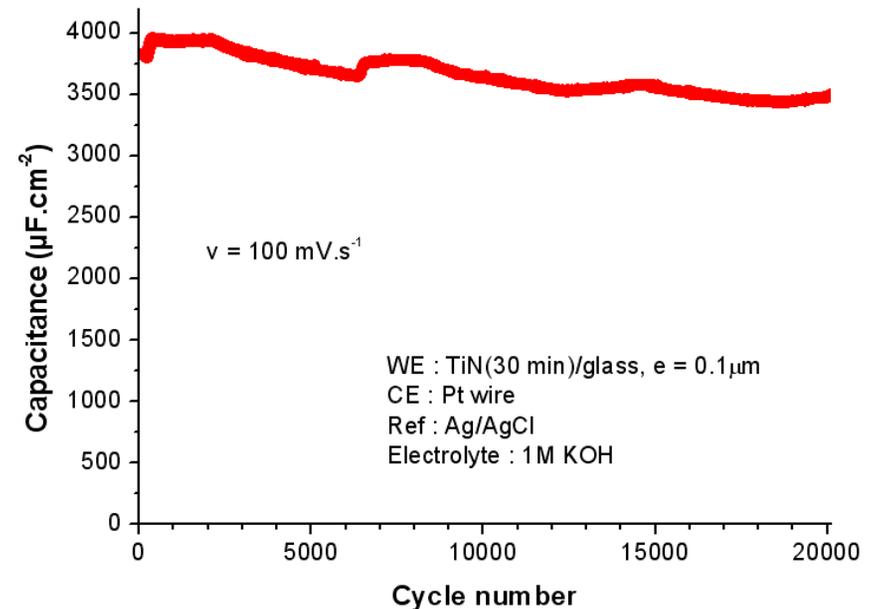
Faits marquants sur la partie supercondensateurs :

- ✓ Microdispositifs performants par rapport à l'existant
- ✓ Bonne tenue en cyclage pour certains nitrures (2000 F/cm^3 ; 400 F/g)

Original graph from David Pech et al, Nature Nanotechnology 2010



Micros-supercondensateur symétrique XN/XN en milieu KOH comparé à des systèmes existants



Cyclabilité d'un film mince de TiN (les oscillations correspondent aux cycles de température jour/nuit)

Conclusions sur la partie batteries:

- ✓ Mise en évidence de performances attractives pour des nitrures métalliques ternaires en poudre (lamellaires et cubiques) et pour des binaires sous forme de films minces
- ✓ Optimisation possible en jouant sur la taille de particule des matériaux ternaires.

Retombées et perspectives scientifiques et industrielles :

- ✓ Poursuivre les efforts de synthèse d'une structure riche en lacunes « matériau 0 stress » en poudre mais aussi sous forme de films minces
- ✓ Evaluer les potentialités des réactions de conversion de binaires sous forme de poudre et films, comprendre les mécanismes...
- ✓ Préciser les caractéristiques électrochimiques : cinétique, vieillissement dans électrolyte, cyclage prolongé, tenue aux régimes forts...

- ✓ Données nouvelles : composés d'intercalation du lithium à base de réseaux azotés et nouvelles propriétés d'électrode en films minces (microbatteries)
- ✓ Communications (1 communication orale, 1 conférences invitée, 2 posters, 1 articles soumis, 1 en rédaction)

Conclusions sur la partie supercondensateurs:

- ✓ Le développement de la thématique est aussi riche que celui annoncé dans le projet initial
- ✓ Difficultés à gérer les nombreux résultats (la forte implication initiale des partenaires a été revue à la hausse)

Retombées et perspectives scientifiques et industrielles :

- ✓ Continuer le screening des différents nitrures (films minces et poudres) avec un ou deux éléments $X_n Y_m N_p$
- ✓ Valider les performances des micro-dispositifs à partir d'architectures type électrodes interdigitées, électrolytes gel, etc...
- ✓ Etudier l'influence de la micro/nanostructure sur les performances électrochimiques
- ✓ Développer les études en milieu organique

- ✓ Retombées scientifiques importantes en termes de communications (2 communications orales, 3 conférences invitées, 5 articles soumis ou en préparation)
- ✓ Les partenaires sont maintenant des acteurs identifiés et reconnus au niveau international sur la partie nitrures pour supercondensateurs

- ✓ Potentiel d'innovation très importants sur les aspects microsystèmes et systèmes hybrides
- ✓ Finaliser au moins un brevet sur les électrodes composites et les dispositifs associés

Merci pour votre attention

