

# NANOHYDLI

Nano hydrures pour batteries à ions lithium.

Luc Aymard, UPJV-LRCS

[luc.aymard@u-picardie.fr](mailto:luc.aymard@u-picardie.fr)

Coordinateur :

**1- UPJV-LRCS, Laboratoire de Réactivité et de Chimie des Solides, Amiens**

Organismes de recherche :

**2- CNRS-ICMPE, Institut de Chimie et des Matériaux de Paris Est, Thiais**

**3- CNRS-ICMCB, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux**

**Entreprises: Néant**

**Projet académique, Thèse de Warda Zaïdi (soutenance prévue en Nov. 2012)**

Budget (M€)	Aide (M€)	Nombre de personnes.ans
<b>1.481</b>	<b>0.702</b>	<b>11.5</b>

Date de démarrage : **01/11/2009**

Date de fin : **31/10/12**

# Objectifs du projet NanoHydLi



## Appliqu\u00e9:

Mise au point d'\u00e9lectrodes n\u00e9gatives pour batteries  
Li-ion avec des Nano hydrures

## Fondamental:

Etablir un socle de connaissance sur la r\u00e9activit\u00e9 des  
hydrures  $\text{MH}_x$  avec le lithium

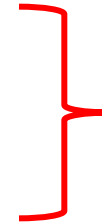
Etude des m\u00e9canismes de conversion des hydrures vs Li

## Réaction de conversion



### Défis scientifiques et techniques :

- Variation volumiques des électrodes (80%)
- Problème de plusieurs interfaces
- Amélioration de conductivité de l'électrode



**Passage à l'état  
nanométrique**

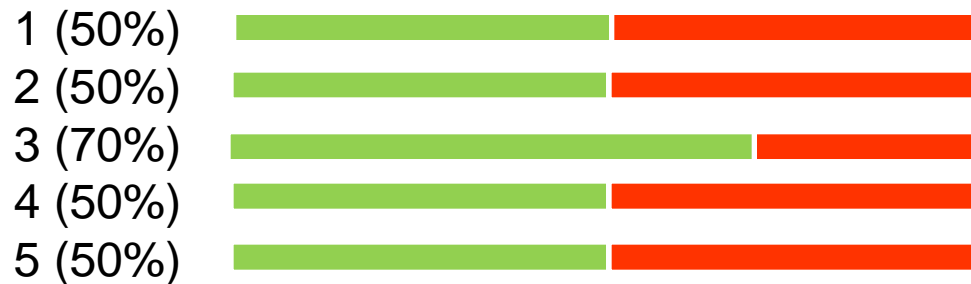
### Résultats majeurs escomptés :

- Alternative au graphite dans les batteries à ion lithium
- Electrode négative capacité > 500 mAh/g
- Potentiel moyen  $\leq 0.5$  Volt vs Li<sup>+</sup>/Li
- Durée de vie  $\geq 100$  cycles.

# Programme de travail et jalons

				2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	32	34	36		
1	LRCS			Coordination																			
2	LRCS	ICMPE	ICMCB	Veille bibliographique																			
3		ICMPE	ICMCB	Élaboration des hydrures																			
4	LRCS		ICMCB	Réactivité des hydrures vis-à-vis du Li						Optimisation de la technologie de l'électrode													
5	LRCS	ICMPE	ICMCB	Hydrures nanométriques						Ajout d'activateurs													
<b>Livrables et jalons</b>						L1 -1			L1 -2 -3	L3 -1 -2 -3		L1 -4 J1			L1			L1 L5			L1 L4		
<b>Réunions de travail</b>					📅	📅		📅	📅		📅	📅			📅			📅			📅		

## % de réalisation des tâches



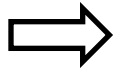
# Mise au point d'électrodes négatives pour batteries Li-ion avec des nano hydrures

A

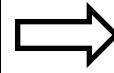
B

C

**Hydrures**



**Nano hydrures**



**Electrode négative**



**Electrolyte**



Screening de la réactivité vs Li  
Elaboration  
caractérisation

Broyage réactif  
Cryo broyage  
FSC

-Additifs conducteurs  
-Liants

Réactivité électrolytes



Tâches: ③, ④



Tâche: ⑤, ④



Tâches: ④



Tâches: ④

# Tâches 3 et 4.1

mois

0

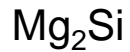
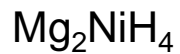
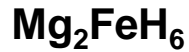
6

18

32

36

3		ICMPE	ICMCB	Élaboration des hydrures sélectionnés	
4	LRCS		ICMCB		Réactivité des hydrures vis-à-vis du Li



Hydrures complexes

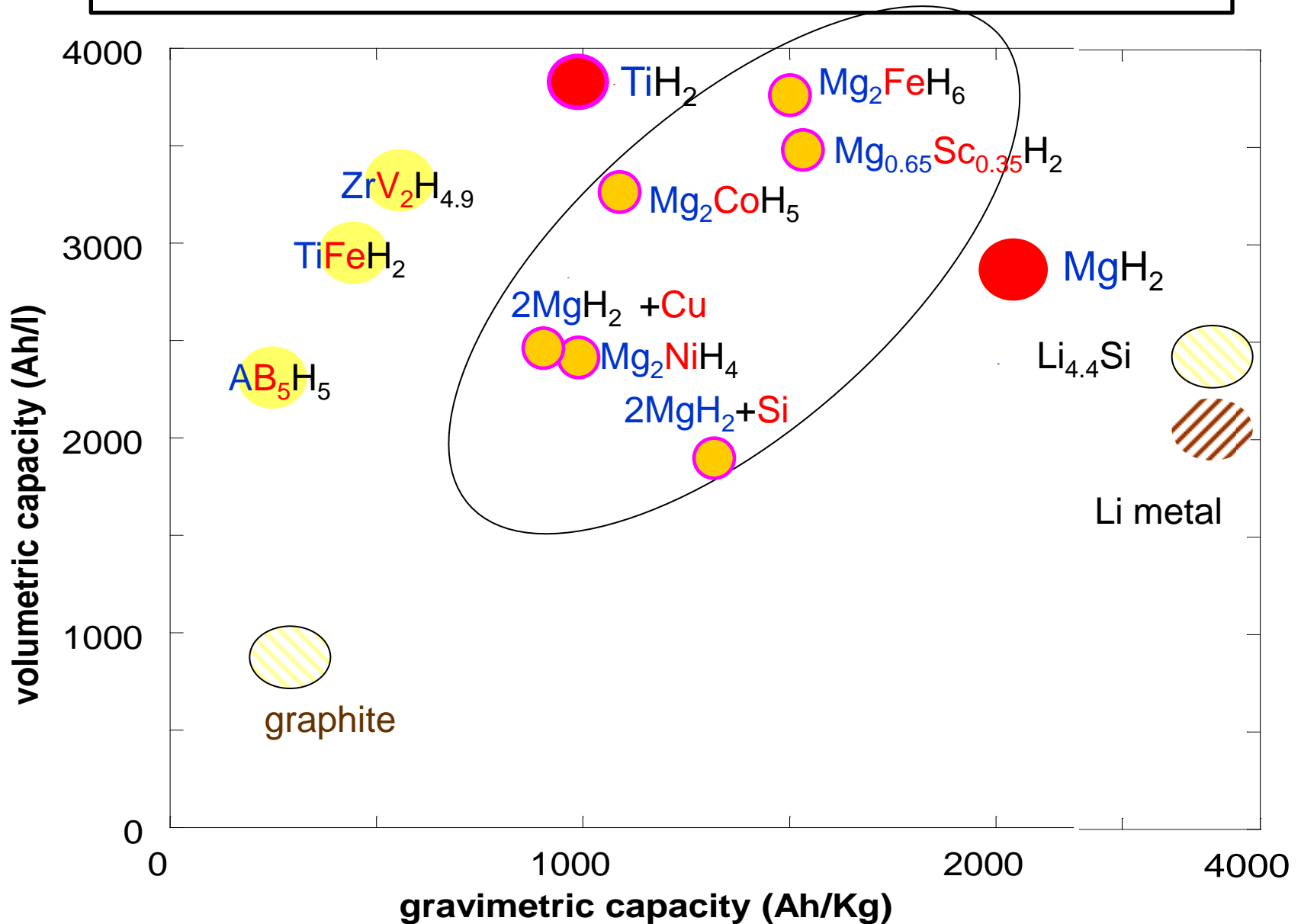
Intermétallique Mg-Cu

Hydruure Mg-Sc

Perspectives

Synthétisés et caractérisés

# Hydrures à base de Mg comme électrode pour les accumulateurs Li-ion ?

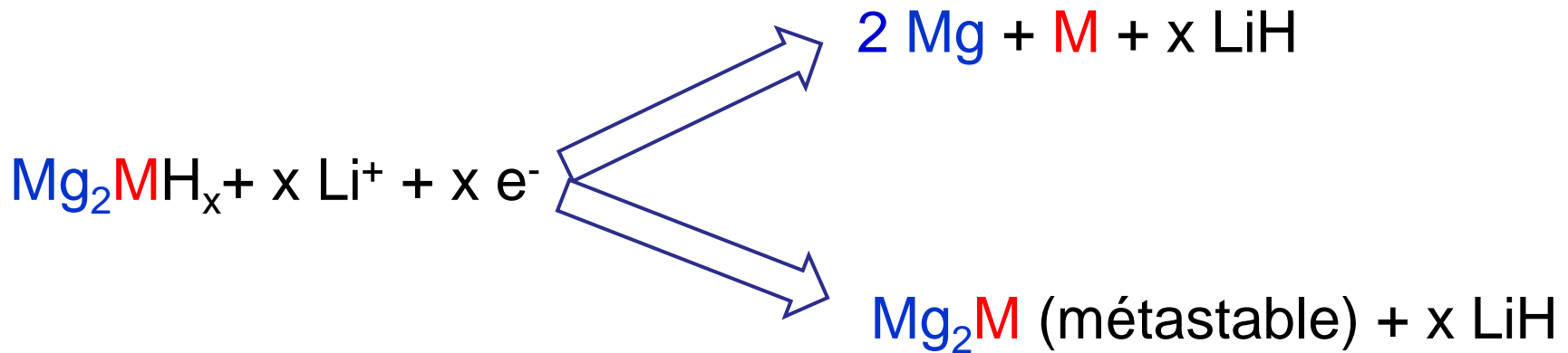




# Hydrures complexes $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$ , $\text{Mg}_2\text{CoH}_5$ pour la réaction de conversion

Intérêt fondamental et appliqué :

Deux mécanismes de conversion possibles:



- Influence du mécanisme de conversion sur la cyclabilité des matériaux
- Rôle d'une matrice métallique (Fe, Co) sur la variation de volume de l'électrode et la conductivité
- Etude de la réversibilité du système  $\text{Mg}_2\text{MH}_x / \text{Mg}_2\text{M}$ -métastable)

# Synthèse de $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$ et $\text{Mg}_2\text{CoH}_5$ par broyage réactif sous $\text{H}_2$

Métallurgie des poudres:  $T > 450^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{H}_2} = 150$  bars, 1 semaine !  
K. Yvon, Int. J. Hydrogen Energy. Vol. 16. No 9, pp.615-617.1991

Broyage réactif: TA,  $P_{\text{H}_2} = 90$  bars, 4-12 heures

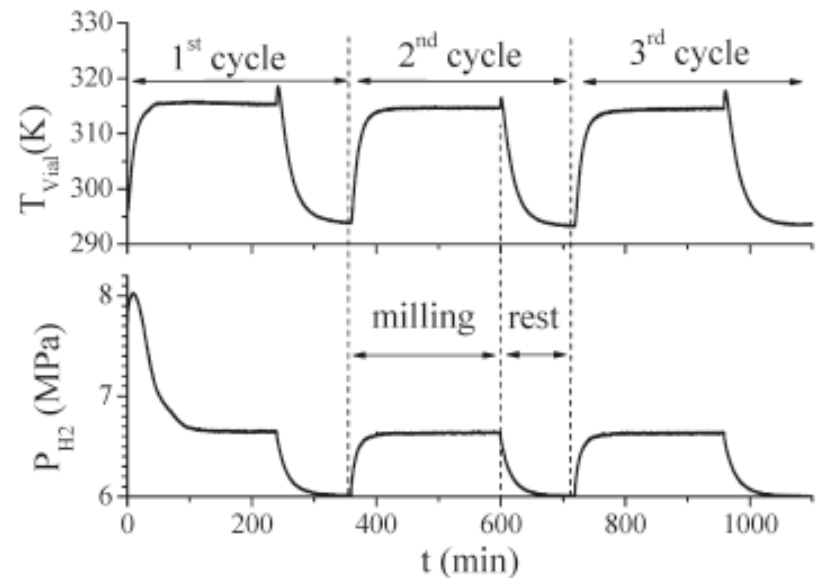


Figure 1. Time evolution of hydrogen pressure and vial temperature during milling of  $2\text{Mg} + \text{Co}$  metallic powder.

Précurseurs

**(2.0 Mg + M)**

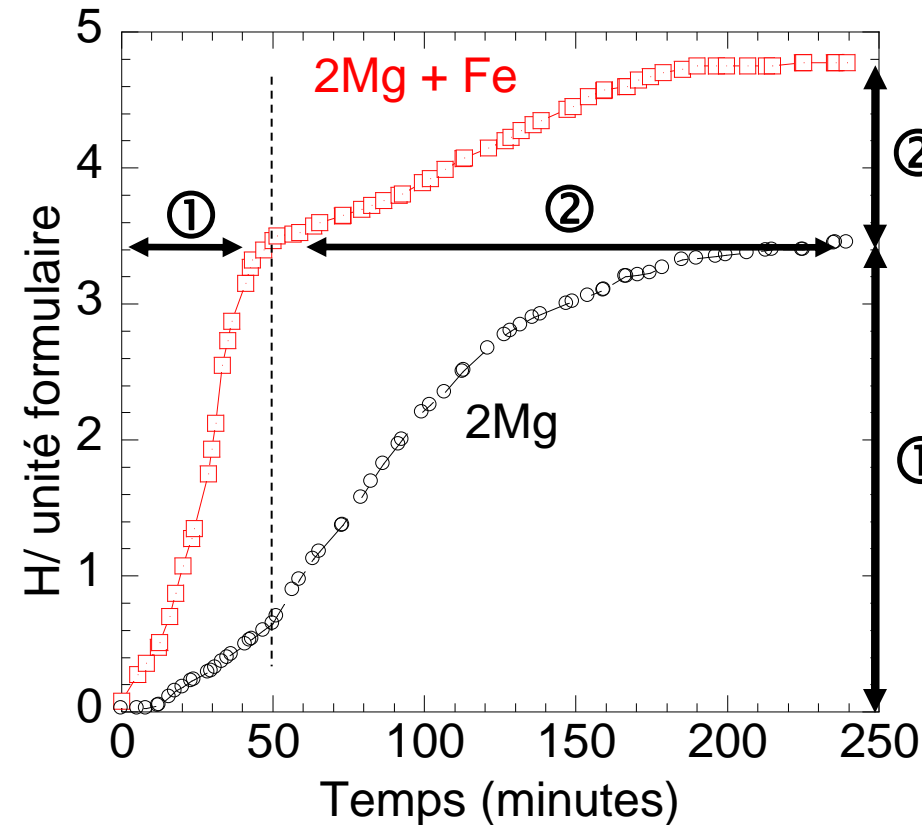
**(2.0  $\text{MgH}_2$  + M)**

# Synthèse de $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$ à partir de $(2\text{Mg} + \text{Fe})$

➤ Réaction: 2 étapes

② Etape lente: 190 mn, 1.4 H/u.f  
 $2\text{MgH}_2 + \text{Fe} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Mg}_2\text{FeH}_6$

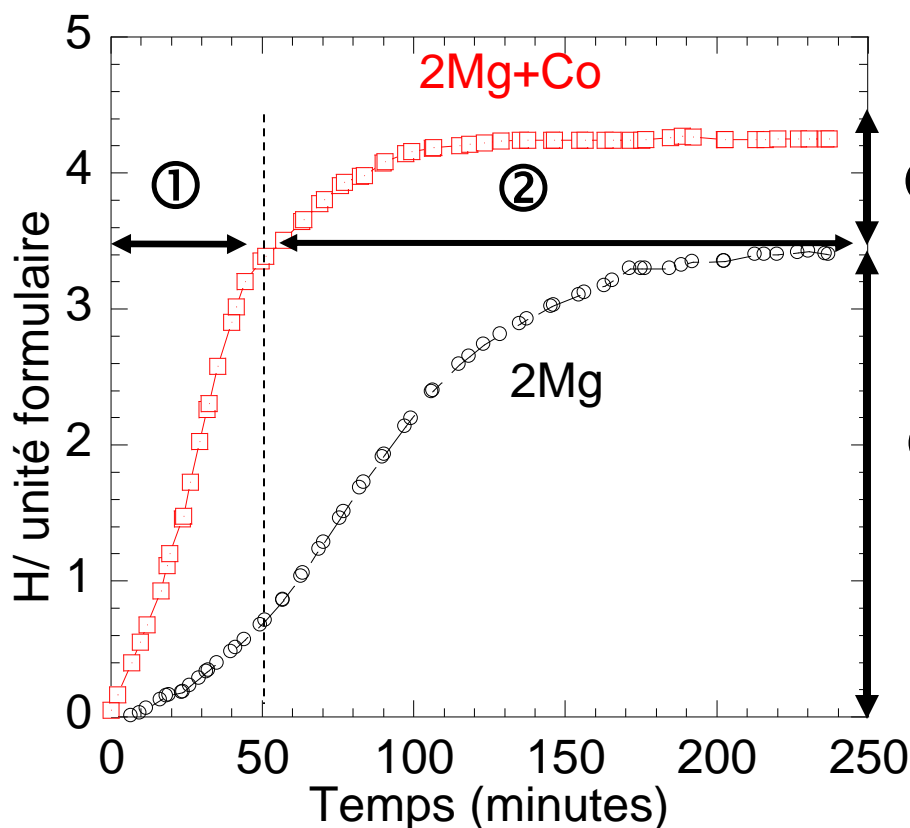
① Etape rapide: 50mn, 3.4 H/u.f  
 $2\text{Mg} + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{MgH}_2$



➤ Bilan:  $(2\text{Mg} + \text{Fe}) + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{MgH}_2 + \text{Fe} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Mg}_2\text{FeH}_6$

Remq: précurseur  $(2\text{MgH}_2 + \text{Fe}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{Mg}_2\text{FeH}_6$

# Synthèse de $\text{Mg}_2\text{CoH}_5$ à partir de (2 Mg + Co)



➤ Réaction: 2 étapes

② Etape lente: 190 mn, 0.8 H/u.f  
 $2\text{MgH}_2 + \text{Co} + 1/2 \text{H}_2 \rightarrow \text{Mg}_2\text{CoH}_5$

① Etape rapide: 50mn, 3.4 H/u.f  
 $2\text{Mg} + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{MgH}_2$

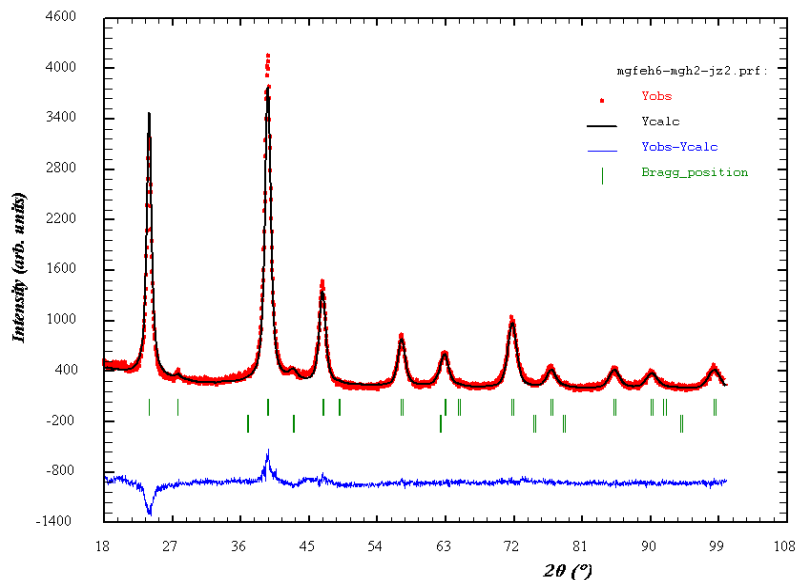
➤ Bilan:  $2\text{Mg} + \text{Co} + 5/2 \text{H}_2 \rightarrow 2\text{MgH}_2 + \text{Co} + 1/2 \text{H}_2 \rightarrow \text{Mg}_2\text{CoH}_5$

J. Zhang, F. Cuevas, W. Zaidi, J.P. Bonnet, L. Aymard, J.L. Bobet, M. Latroche,  
*J. Phys. Chem. C*, 115, (2011), 4971–4979

# Caractérisation par diffraction des rayons X de $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$ et $\text{Mg}_2\text{CoH}_5$

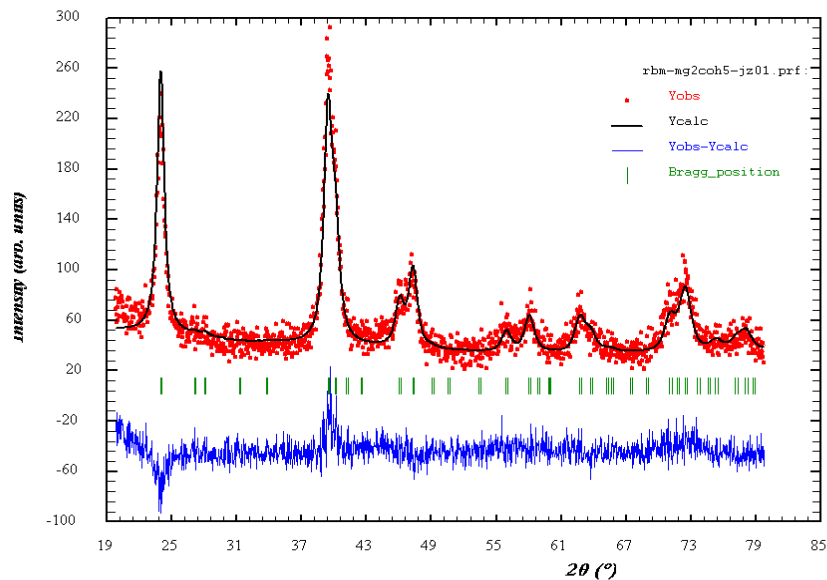
## ➤ $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$ :

2.0 MgH<sub>2</sub> + Fe / broyé 6h sous 80 bar H<sub>2</sub>



## ➤ $\text{Mg}_2\text{CoH}_5$ :

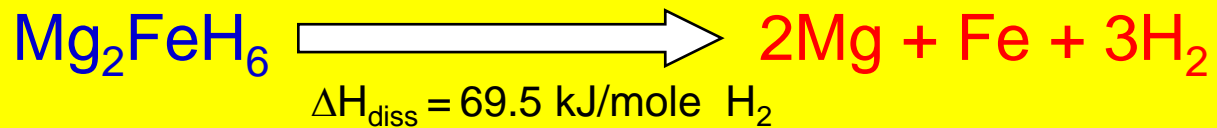
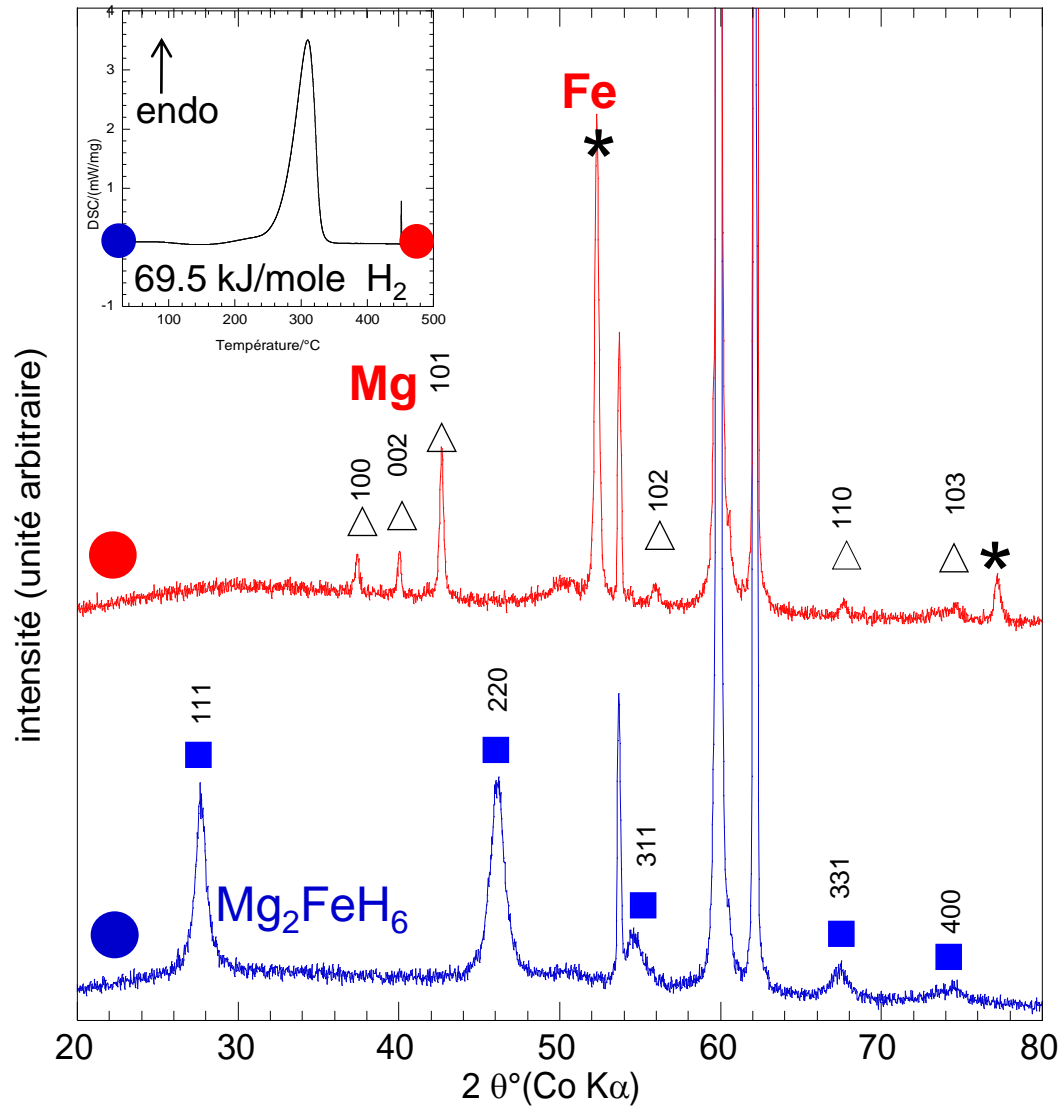
2 Mg + Co + H<sub>2</sub> / broyé 4h sous 80 bar H<sub>2</sub>



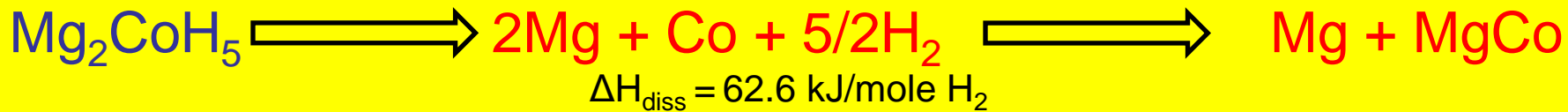
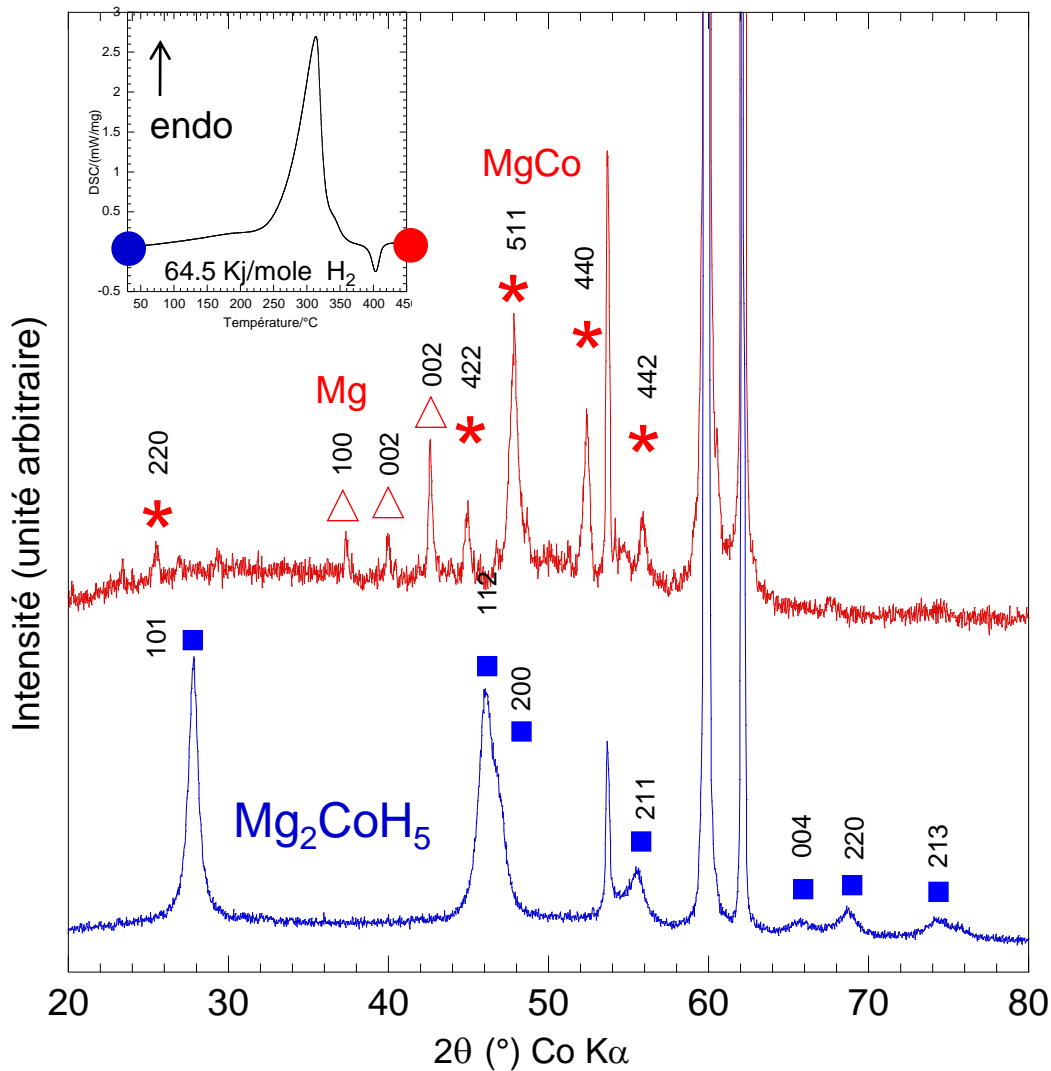
$\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  (90 wt%)  $Fm-3m$ :  $a = 6.4420 \text{ \AA}$   
 MgO (10 wt%)  $Fm-3m$ :  $a = 4.2175 \text{ \AA}$

$\text{Mg}_2\text{CoH}_5$  (100 wt%),  $P4/nmm$ :  $a = 4.4917 \text{ \AA}$   
 $c = 6.5735 \text{ \AA}$

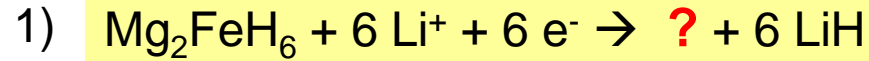
# Analyse thermique en calorimétrie différentielle à balayage de $Mg_2FeH_6$



# Analyse en calorimétrie différentielle à balayage de $\text{Mg}_2\text{CoH}_5$

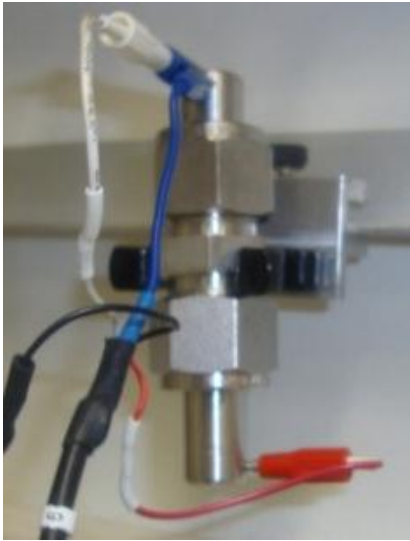


# Caractérisation électrochimique de $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$ et $\text{Mg}_2\text{CoH}_5$ vs Li



➤ Etude en cellule Swagelok

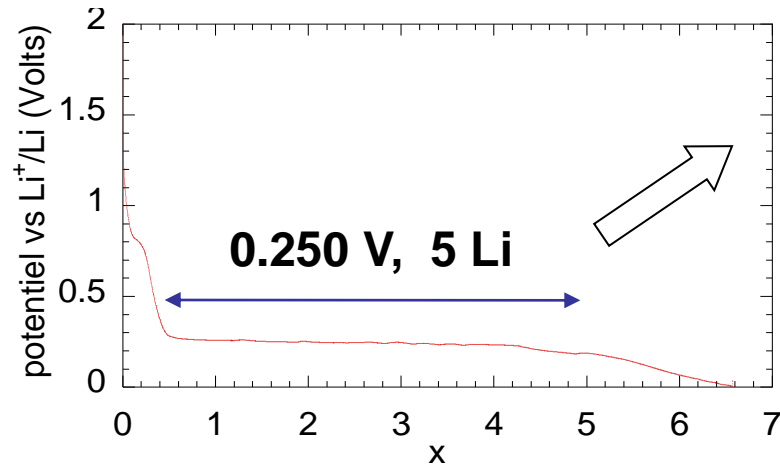
- Li



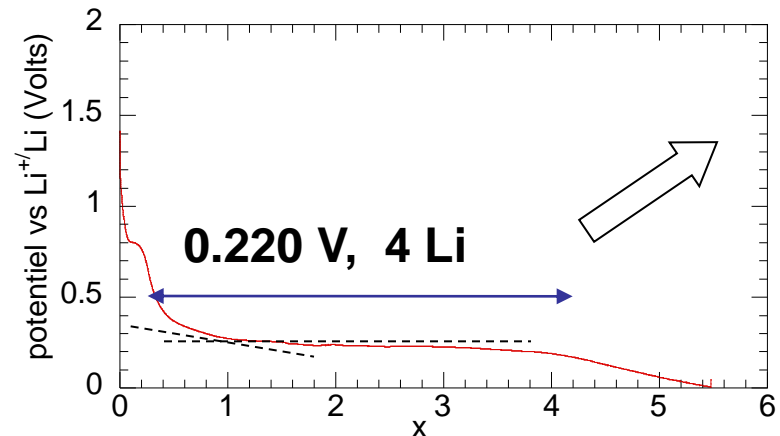
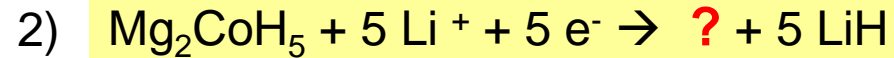
+  $\text{Mg}_2\text{MH}_x$

➤ Electrolyte: LP-30  
EC-DMC / 1M  $\text{LiPF}_6$

1 Lithium en 10 heures



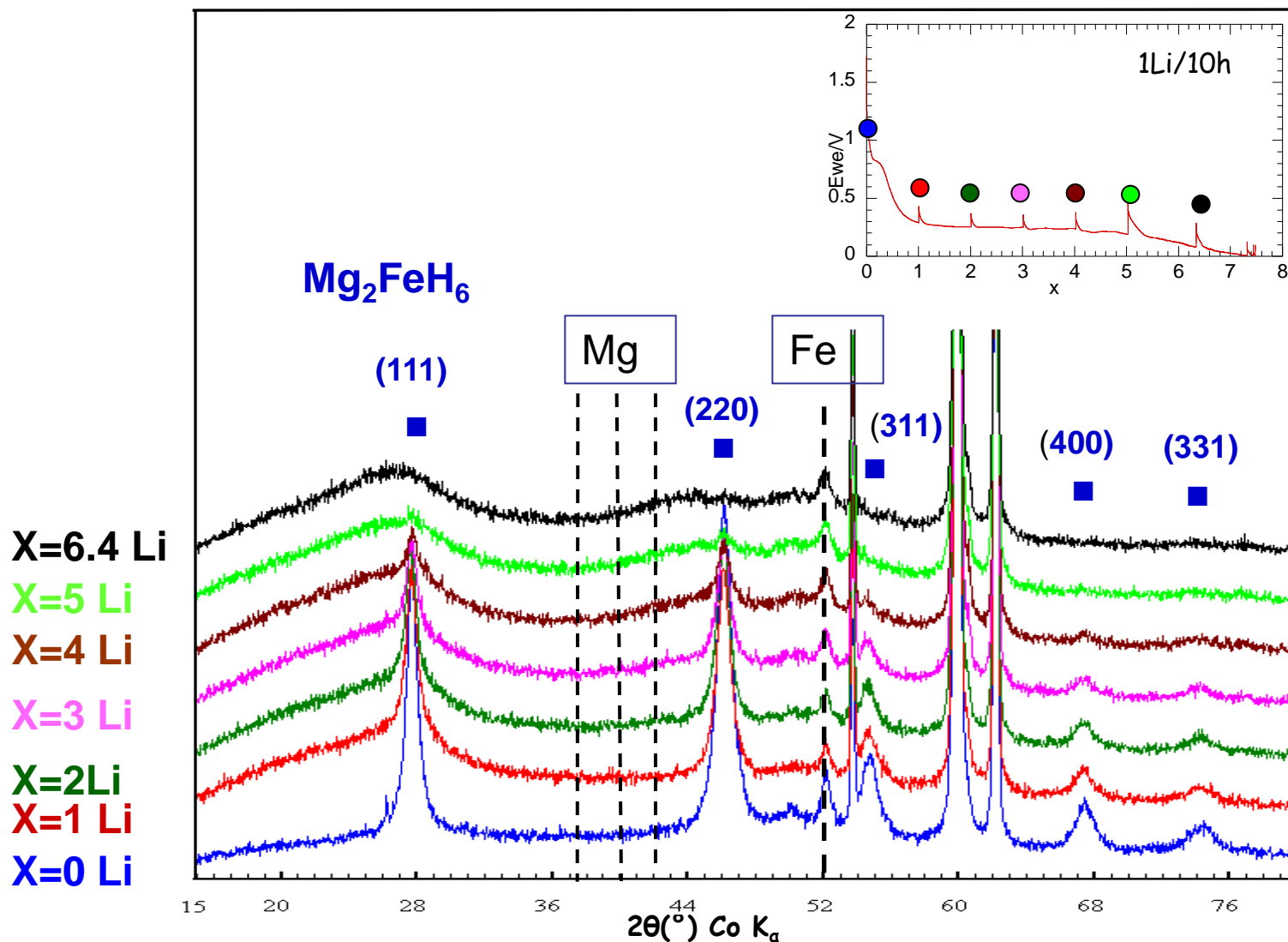
5 Li  $\approx$  Capacité théorique 6 H



4 Li  $\approx$  Capacité théorique 5 H



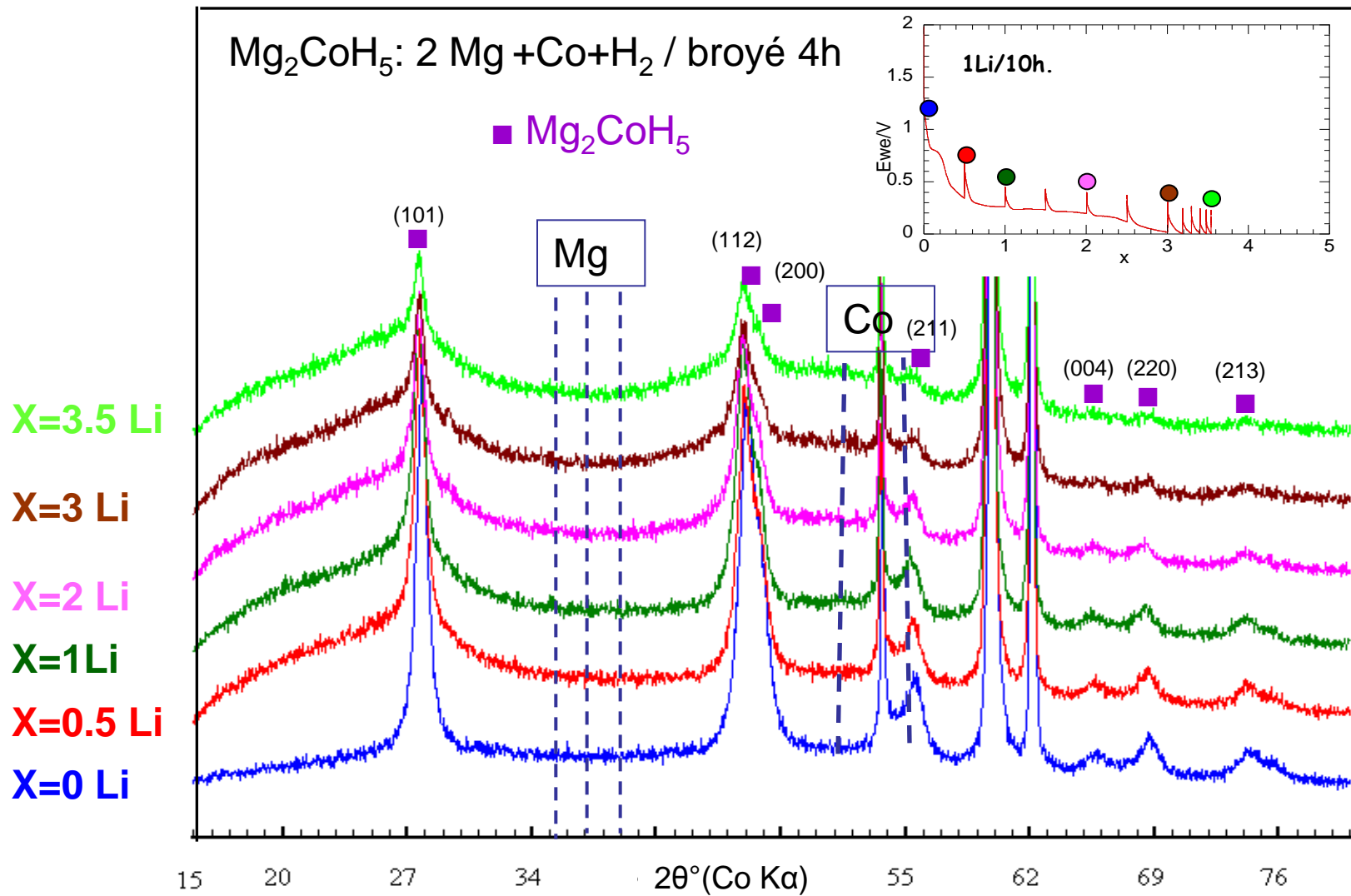
# Caractérisation par DRX, GITT/ in situ de $Mg_2FeH_6$



Baisse d'intensité des raies de diffraction de  $Mg_2FeH_6$

Formation d'une phase amorphe  $\longrightarrow$   $(Mg_2Fe)$  ? ou  $(2 Mg + Fe)$  ?

# Caractérisation par DRX, GITT/ In situ de $Mg_2CoH_5$



**Baisse d'intensité des raies de diffraction de  $Mg_2CoH_5$**

**Formation d'une phase amorphe  $\longrightarrow$  ( $Mg_2Co$ ) ? ou (2 Mg + Co) ?**

## Nature du matériaux obtenu en fin de décharge ?

➤ Mécanisme de conversion:



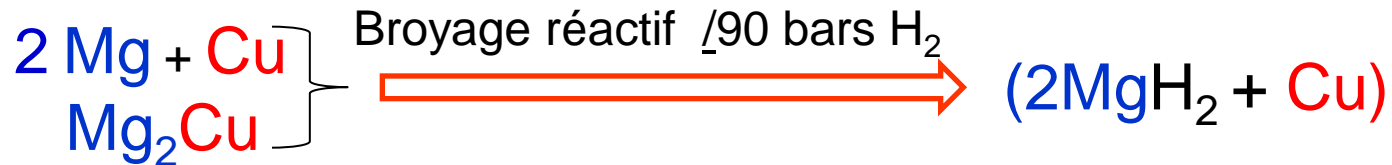
➤ 6 -10 octobre, Soleil, Synchrotron, ligne Samba

➤ Galvanostatique in situ en EXAFS et en XANES seuil K du Fe (7.11eV) et du Co (7.71 eV)

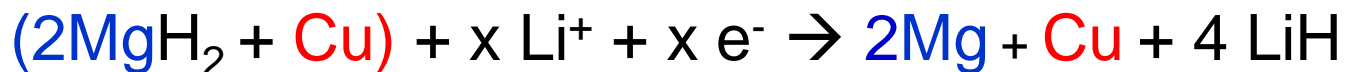
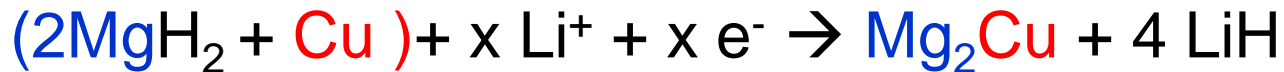
Spectroscopie Mössbauer ( $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$ ), DSC, TEM ,

# Systeme Mg-Cu

Spécificité: l'hydrure  $\text{Mg}_2\text{CuH}_4$  n'existe pas

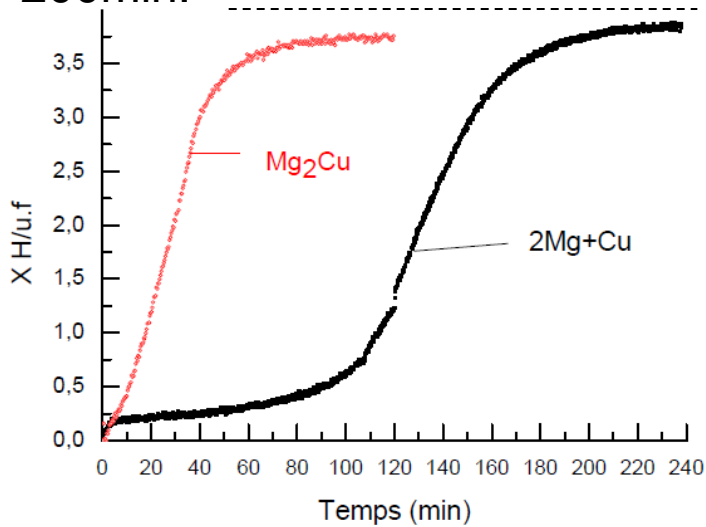


## 2 mécanismes de conversion



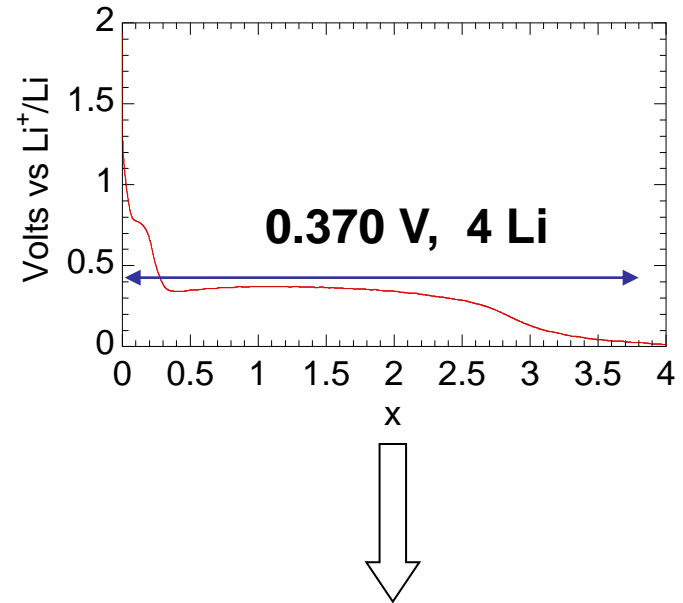
- Influence du mécanisme de conversion sur la cyclabilité des matériaux
- Rôle du Cu sur la variation de volume de l'électrode et la conductivité
- Etude de la réversibilité du système  $\text{Mg}_2\text{Cu} / \text{Mg}_2\text{MH}_x$ -métastable)

## Cinétiques de formation

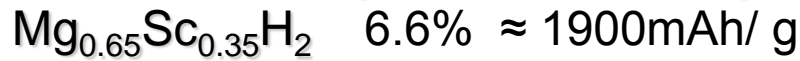


La formation du mélange 2MgH<sub>2</sub> + Cu est plus rapide à partir de Mg<sub>2</sub>Cu que de 2Mg + Cu

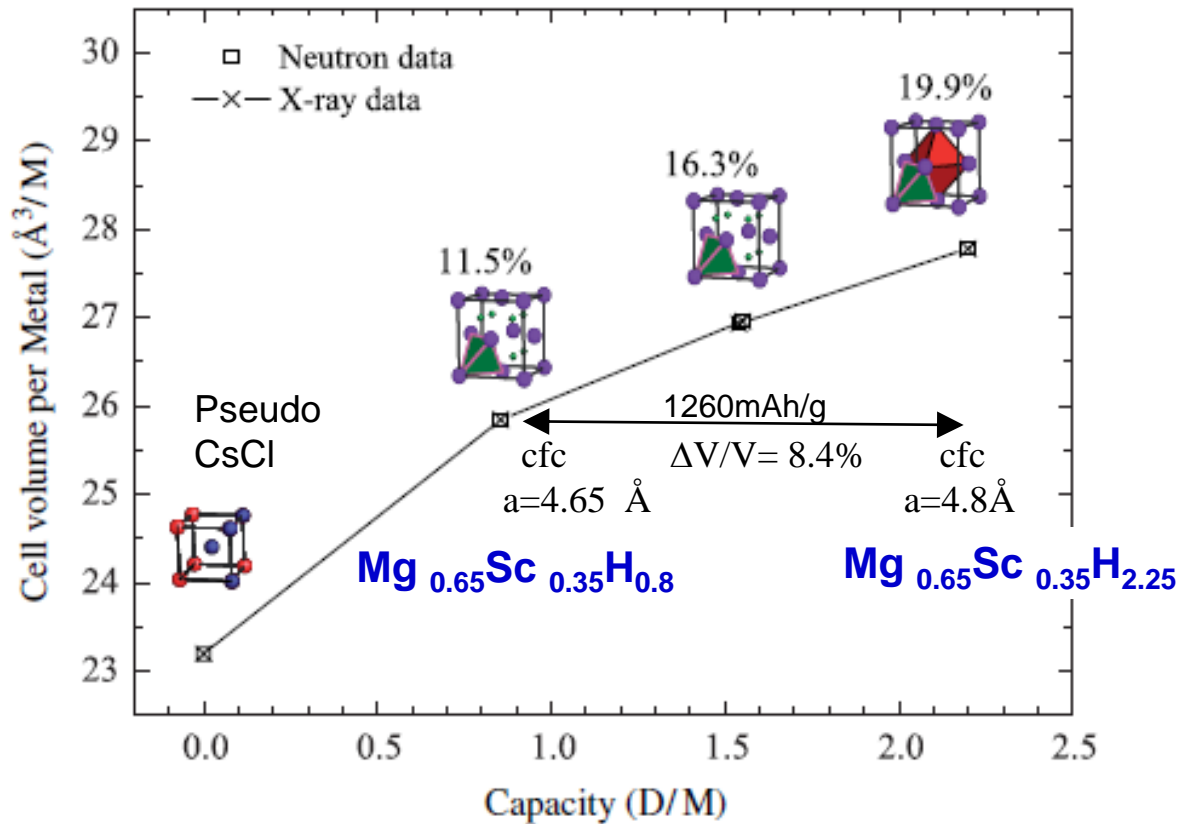
## Propriétés électrochimiques



# Hydrures dans le système Mg-Sc :



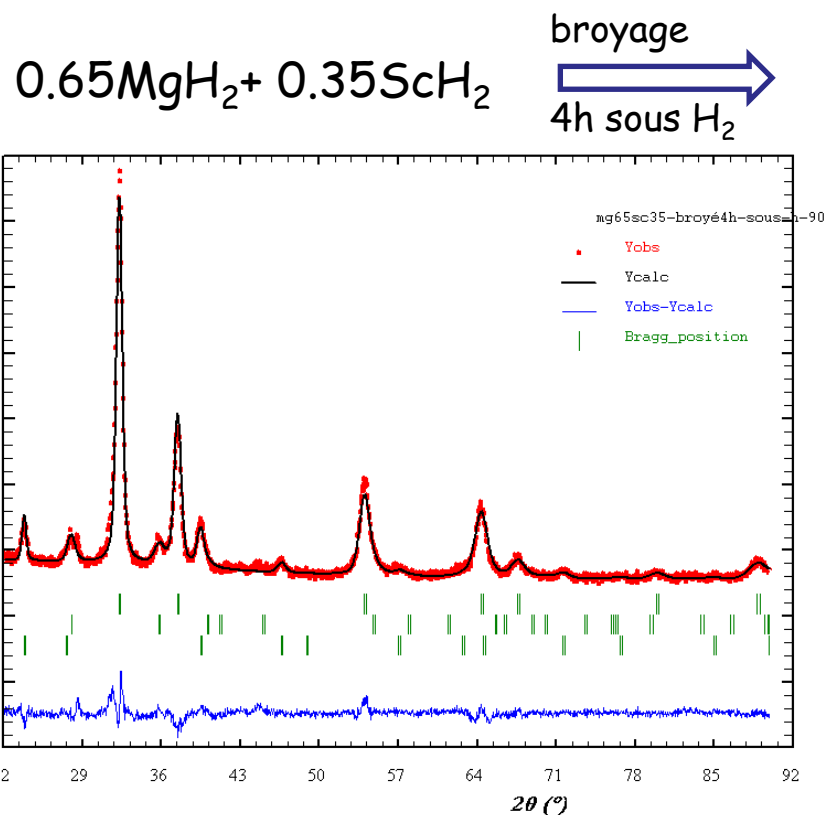
Structure: Fluorite (cfc)



- avantage : structure identique entre  $\text{Mg}_{0.65}\text{Sc}_{0.35}\text{H}_{0.8}$  et  $\text{Mg}_{0.65}\text{Sc}_{0.35}\text{H}_{2.25}$
- inconvénient: activation difficile (dépôt de 2 à 5% de Pd)

1 -  $\text{Mg}_{0.65}\text{Sc}_{0.35}\text{H}_{2.25}$  par broyage réactif de  $\text{MgH}_2$  et  $\text{ScH}_2$

2- Dépôt de Pd par fluide super critique sur un alliage  $\text{Mg}_{0.65}\text{Sc}_{0.35}$  préparé par fusion



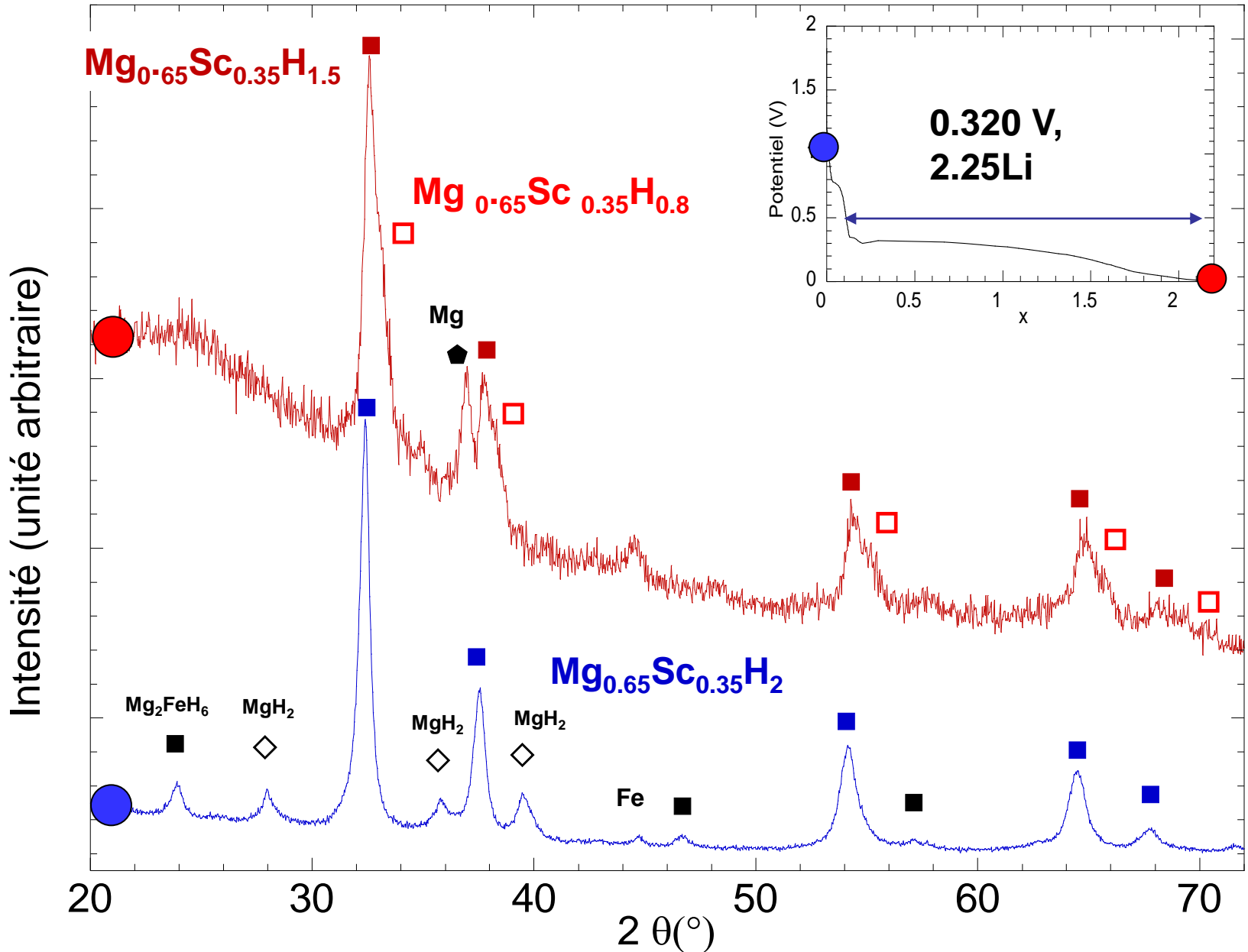
68% Mg<sub>0.65</sub>Sc<sub>0.35</sub>H<sub>2</sub>  
 20% MgH<sub>2</sub>  
 12% Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>



Préparer un hydrure  
 Mg<sub>0.65</sub>Sc<sub>0.35</sub>H<sub>2</sub> pur

phases	%	G.E.	a (Å) c (Å)
Mg <sub>0.65</sub> Sc <sub>0.35</sub> H <sub>2</sub>	68	<i>Fm-3m</i>	4.780 -
MgH <sub>2</sub>	20	<i>P42/mn</i> <i>m</i>	4.525 3.025
Mg <sub>2</sub> FeH <sub>6</sub>	12	<i>Fm-3m</i>	6.454

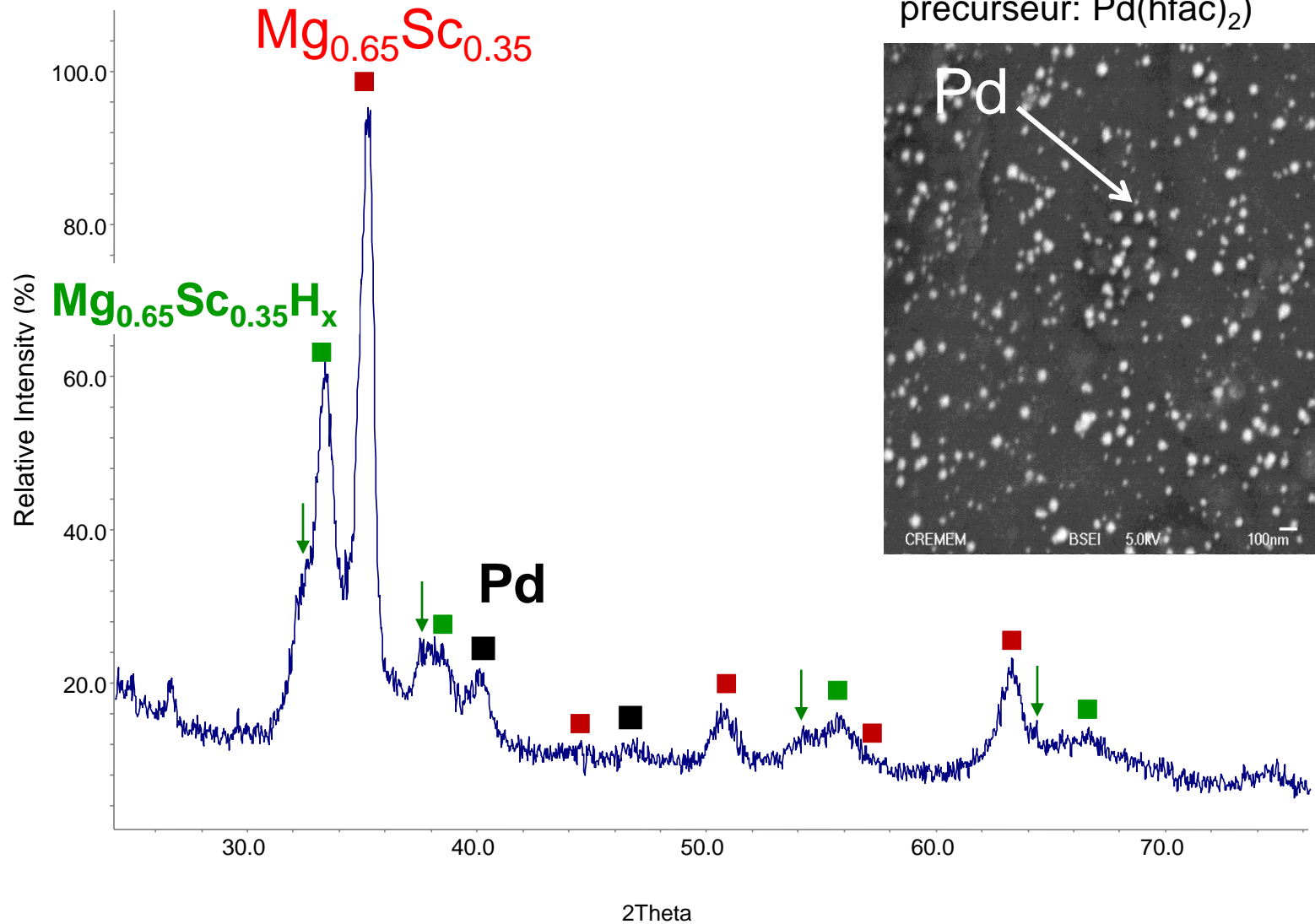
**Mg<sub>0.65</sub>Sc<sub>0.35</sub>H<sub>2</sub> synthétisé par broyage de 0.35 ScH<sub>2</sub>+ 0.65 MgH<sub>2</sub>  
(68% Mg<sub>0.65</sub>Sc<sub>0.35</sub>H<sub>2</sub>, 20% MgH<sub>2</sub>, 12% Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>)**





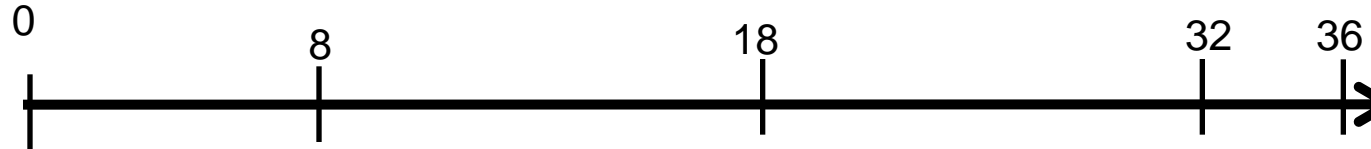
# Dépôt de nano Pd sur MgSc par fluide super critique

T= 80 °C, durée t = 2h, éthanol,  
P(H<sub>2</sub>) = 5 bars, P<sub>T</sub> = 250 bars,  
précurseur: Pd(hfac)<sub>2</sub>



## Tâche 5

mois



5

LRCS

ICMPE

ICMCB

Hydrures nanométriques

Ajout d'activateurs

- **Hydrures nanométriques**

- **Optimisation de leur propriétés de transport de l'hydrogène par ajout d'activateur chimique**



- **Broyage réactif sous hydrogène**  
-Cryo-broyage



-Préparation et dépôt de particules par fluide super critique

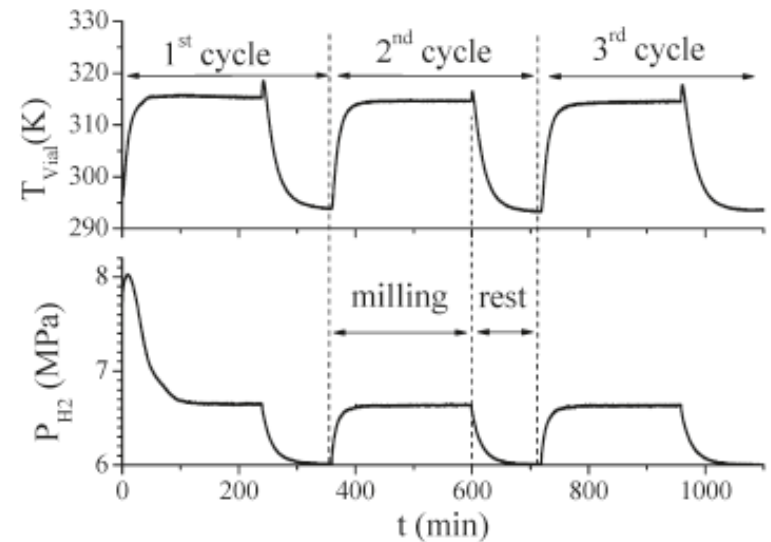
# Apport du broyage réactif sous H<sub>2</sub> pour la préparation de nano hydrures

## Systèmes modèles

Broyage réactif:

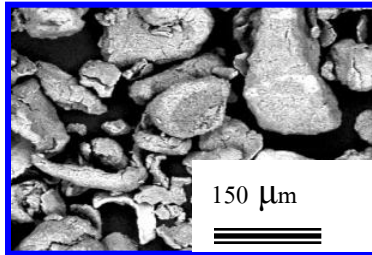
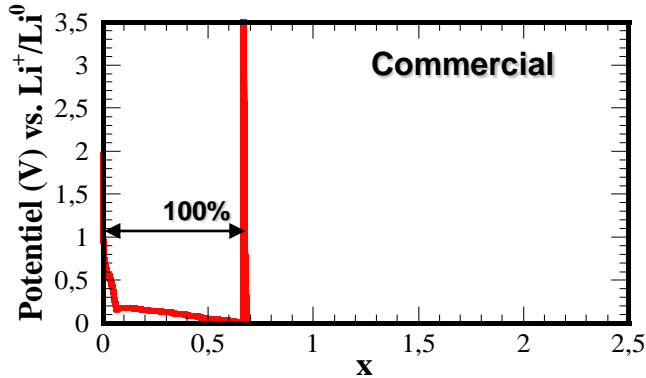


TA, P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 90 bars, 4-12 heures



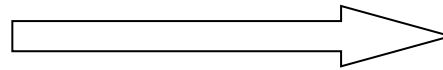
# ANR NanoHydLi :

▪ *Y. Oumellal, thèse Avril 2009,*

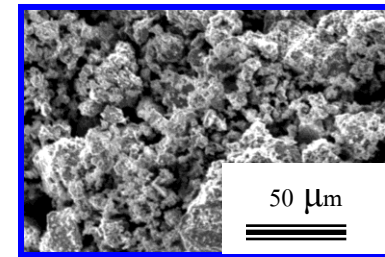
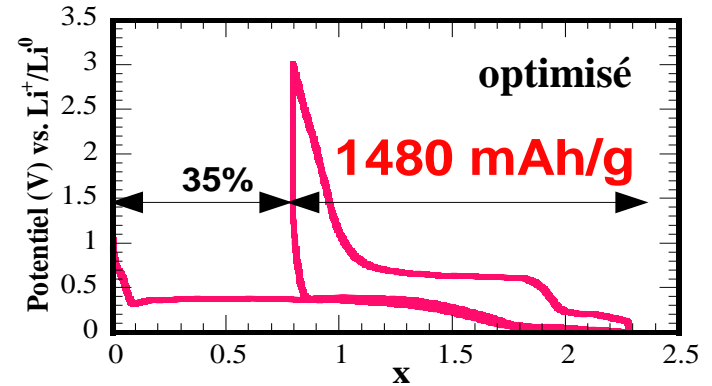


$\text{Ø}10\mu\text{m}-100\mu\text{m}$

Optimisation



3 étapes de  
préparation



$\text{Ø}0,1\mu\text{m}-10\mu\text{m}$

1- Mechanical milling (Mg+ C)

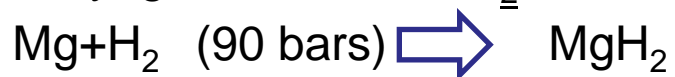
2-Solid-gaz reaction:  $\text{Mg}+\text{H}_2 \Rightarrow \text{MgH}_2$  (3 Cycles absorption)

3- Mechanical milling with carbon  $\text{MgH}_2+10\%\text{Ctx} \Rightarrow \text{MgH}_2\text{-Ctx}$

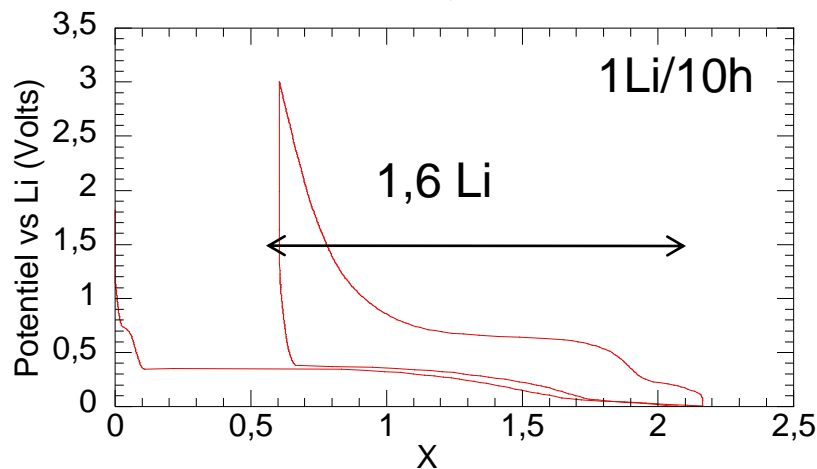
## NanoHydLi

**Broyage: Réactif: Mg/H<sub>2</sub>**

1- Broyage réactif sous H<sub>2</sub>



2- broyage 6 heures avec carbone



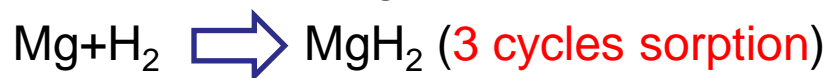
## Art antérieur :

Dea B. Abed 2005

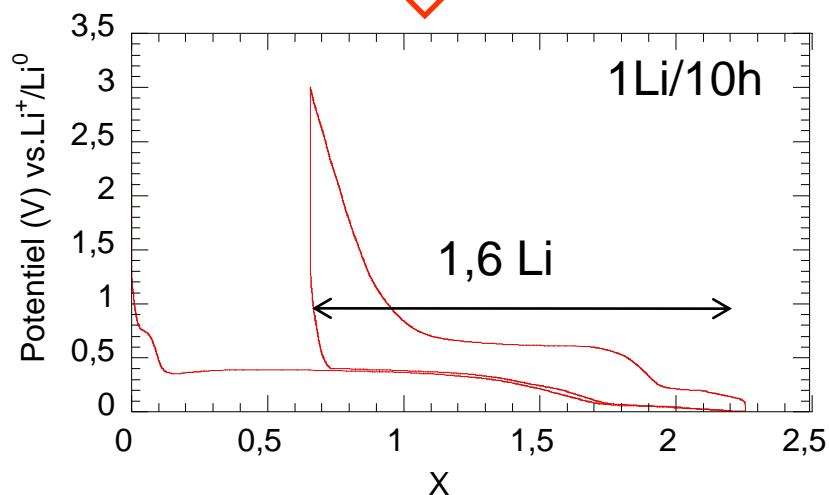
Thèse Y. Oumellal Avril 2009

1- Broyage non réactif Mg + carbone

2- Réaction solide-gaz

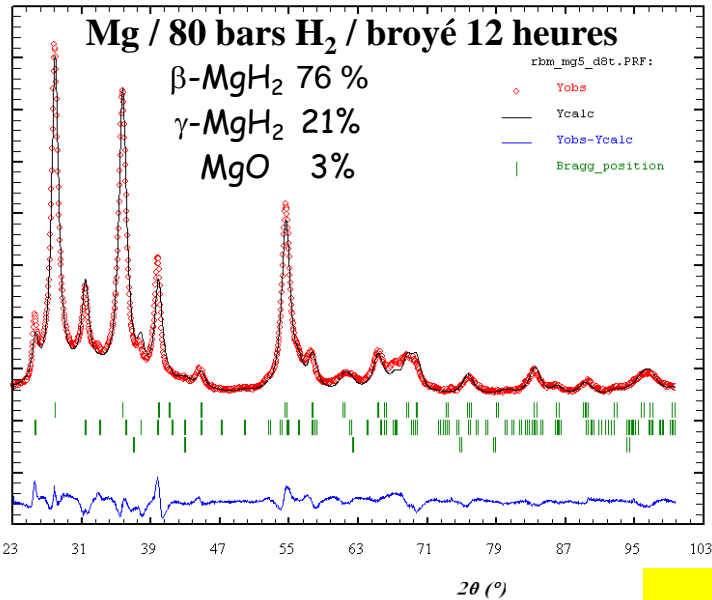


3- broyage 6 heures avec carbone

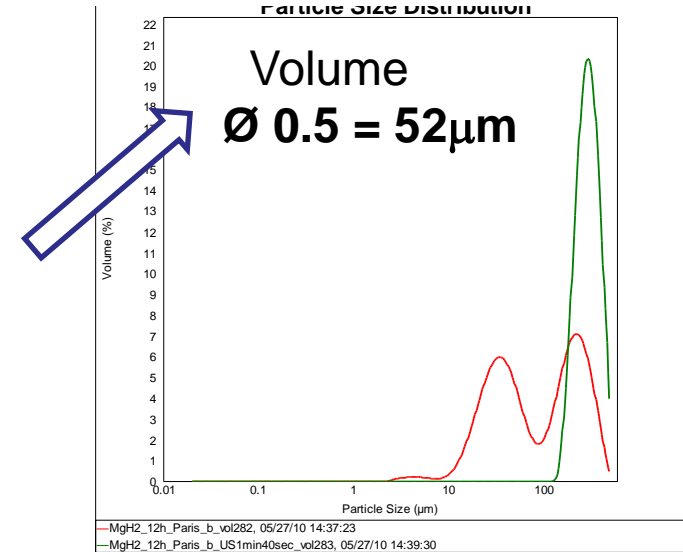


# MgH<sub>2</sub> préparé par broyage réactif:

## aspect nanométrique cristallites /particules ?



Granulométrie laser  
Distribution de la  
taille des particules



Taille des cristallites  
L = 6 nm,  $\varepsilon = 0.3\%$

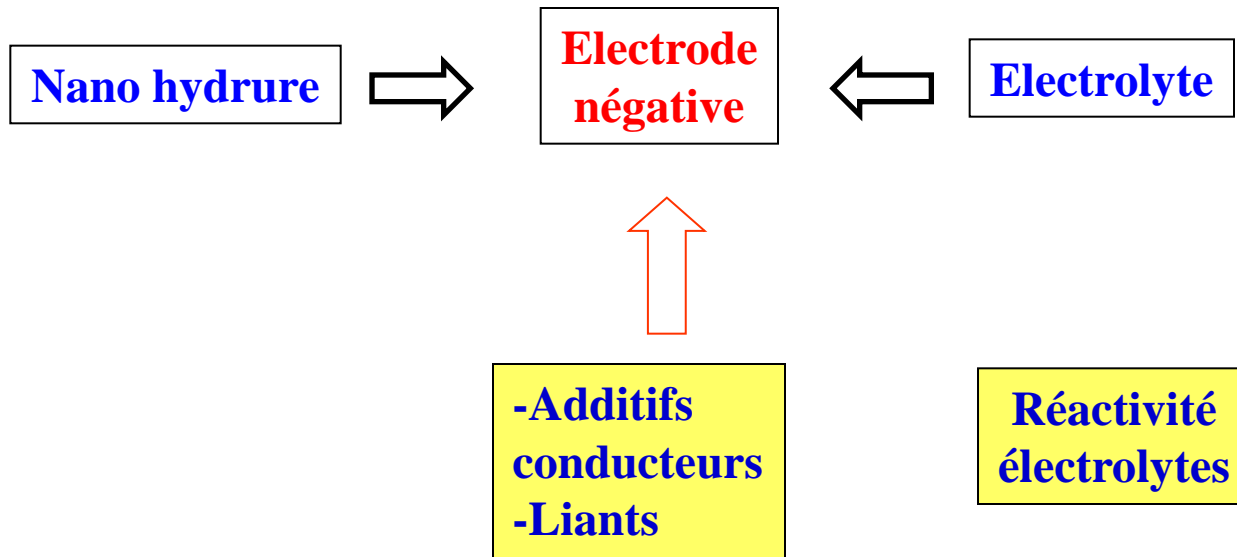
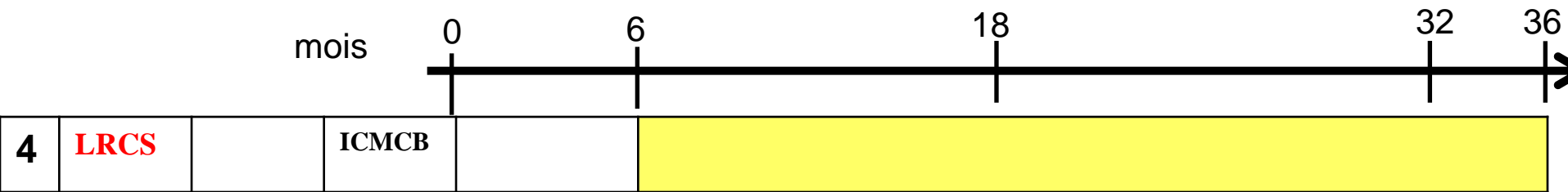
**agglomérations des  
particules : échelle  
micrométrique**

**dispersion des  
agglomérats ?**

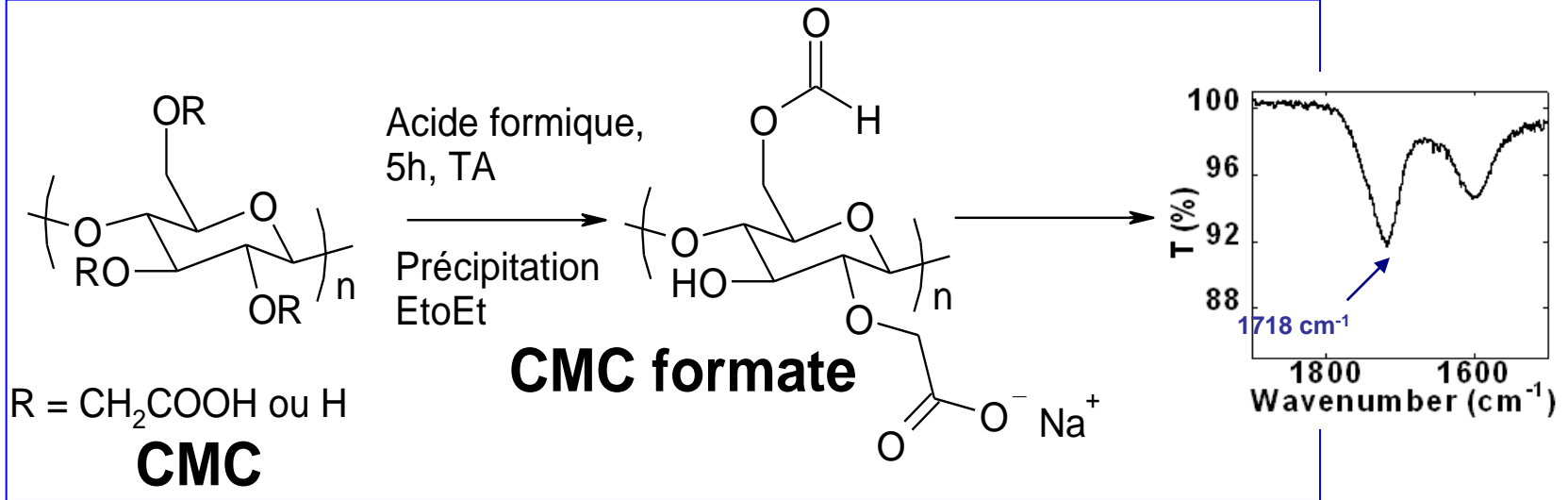


**Ultra-sons  
Cryobroyage**

Tâche 4.2  
Optimisation de la technologie de l'électrode



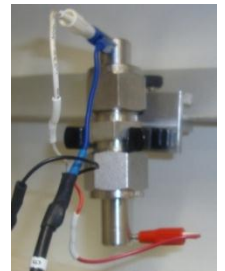
# Synthesis of carboxymethyl cellulose formate



T.Heinze, U.Heinze, *Macromol.Rapid Commun.* 18 ( 1997 ) 1033 -1040

## Electrodes preparation

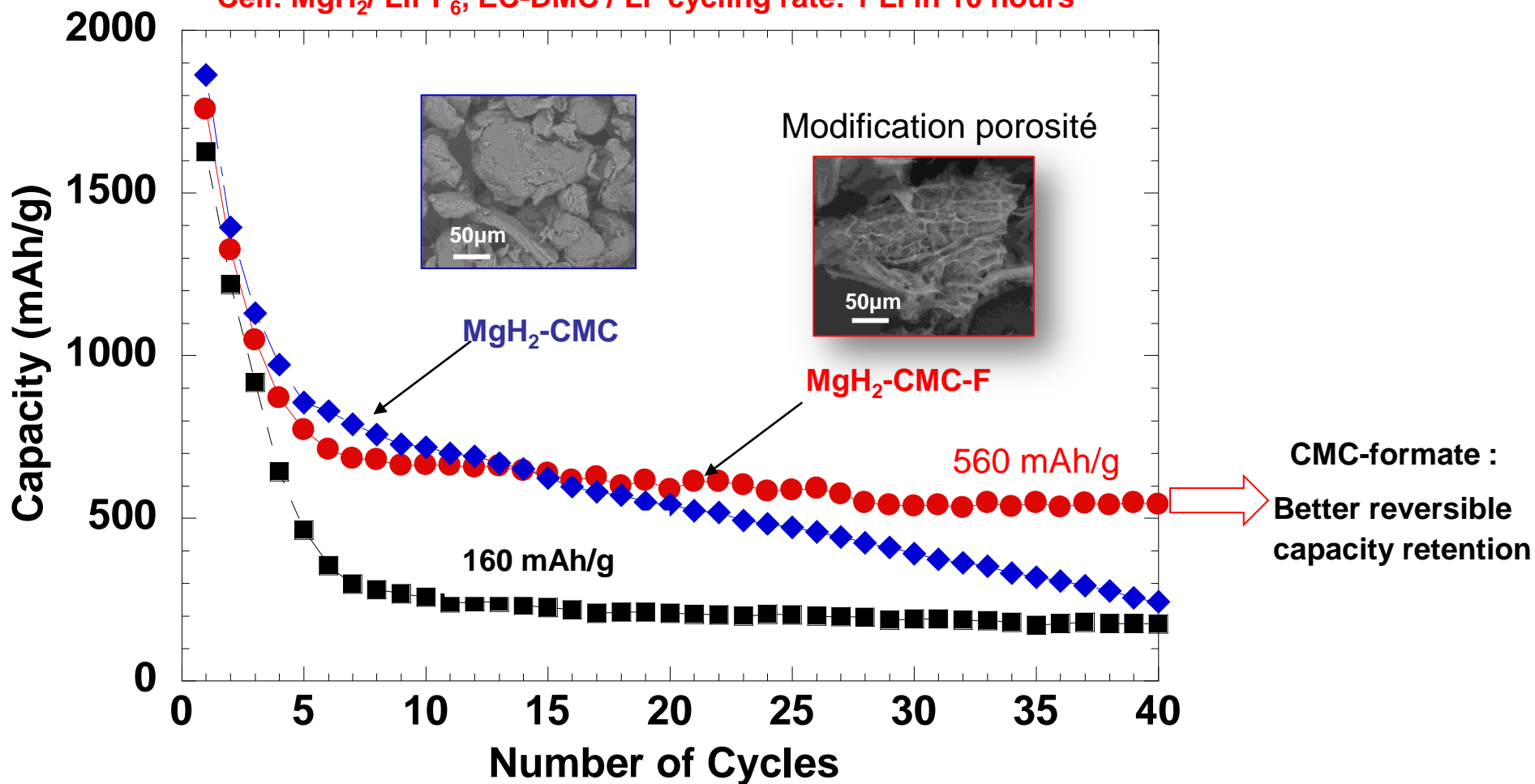
- Drying: CMC and CMC-formate at 100 °C for 2 hours
- Ball Milling: 33% MgH<sub>2</sub>+33% C+ 33% CMC/CMC-formate





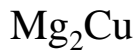
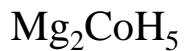
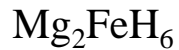
# Effect of CMC and CMC-formate on cycling life of MgH<sub>2</sub> electrode

Cell: MgH<sub>2</sub>/ LiPF<sub>6</sub>, EC-DMC / Li cycling rate: 1 Li in 10 hours



## Conclusions :

### Jalon 1



- Nouveaux hydrures réversibles pour les réactions de conversion aux performances électrochimiques supérieures à l'hydrure  $\text{MgH}_2$  commercial broyé.
- Mécanismes de conversion spécifiques

CMC-f

- Nouveau liant électrodes négatives

-aspect nano métrique: cryo – broyage, ultra - sons

# Conclusions :

## **(3) Publications:**

1-Journal of Power Sources 196 (2011) 2854–2857. Carboxymethylcellulose and carboxymethylcellulose-formate as binders in MgH<sub>2</sub>-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

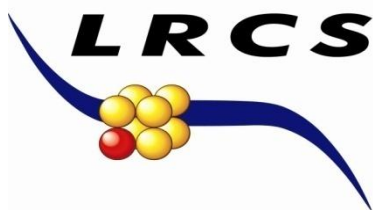
3- The International Journal of Hydrogen Energy. Reactivity of Titanium hydride with lithium ion: Evidence for a new conversion mechanism. Y. Oumellal, W. Zaïdi, J-P Bonnet, F. Cuevas, M. Latroche, J. Zhang, J-L Bobet, A.Rougier and L. Aymard. soumise en octobre 2011

## **Congrès**

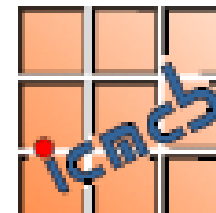
<b>Meeting</b>	<b>Nationaux</b>	<b>Internationaux</b>
<b>(2)</b> Conférences invitées	(1) Matériaux 2010, Nantes	(1) MH2010, Moscou
<b>(4)</b> Conférences orales	(2) GFECI 2011, Seine-Port	(1) ECS 2011, Montréal (1) ISRS 2011, Bordeaux
<b>(5)</b> Posters		(1) Euromat ,Montpellier (1) GRC 2011, Stone Hill (1) Faraday discussion 2011 Oxon (1) ISRS 2011 Bordeaux (1) MH2010 Moscou

## Remerciements

- W. Zaïdi
- J.P. Bonnet,
- L. Aymard,
- M. Courty,
- K. Djellab,



- M. Kirikova,
- J.L. Bobet
- S. Couillaud



- J. Zhang,
- C. ZLotea,
- F. Cuevas,
- M. Latroche



- J. Zhang, F. Cuevas, W. Zaïdi, J.P. Bonnet, L. Aymard, J.L. Bobet, M. Latroche, *J. Phys. Chem. C*, 115, (2011), 4971–4979



- W. Zaïdi, Y. Oumellal, J.P. Bonnet, J. Zhang, F. Cuevas, M. Latroche, J.L. Bobet, L. Aymard, *J. Power Sources*, 196, (2011), 2854–2857

