

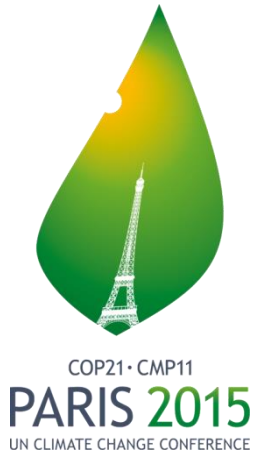
Les matériaux carbonés et le stockage électrochimique de l'énergie



Sébastien **CAHEN**

Claire **HEROLD**

Dans le contexte de la transition énergétique



Aboutir, pour la première fois, à un **accord universel et contraignant** permettant de lutter efficacement **contre le dérèglement climatique** et d'impulser/d'accélérer la transition vers des **sociétés et des économies résilientes et sobres en carbone**



☹️ **Accord +ou- satisfaisant** (+1,5°C d'ici 2100)

😊 **Prise de conscience**

Véhicules électriques et hybrides



Autopartage  **citiz**LORRAINE | JE N'AI PLUS DE VOITURE
J'AI CITIZ !

Vélos à assistance électrique



Covoiturage **Bla Bla Car**



Contribution du chimiste du solide ?

Dans le contexte de la transition énergétique

1 H hydrogen [1.007, 1.009]																	18 He helium 4.003
3 Li lithium [6.938, 6.997]	4 Be beryllium 9.012											13 B boron [10.80, 10.83]	14 C carbon [12.00, 12.02]	15 N nitrogen [14.00, 14.01]	16 O oxygen [15.99, 16.00]	17 F fluorine 19.00	10 Ne neon 20.18
11 Na sodium 22.99	12 Mg magnesium [24.30, 24.31]											13 Al aluminium 26.98	14 Si silicon [28.08, 28.09]	15 P phosphorus 30.97	16 S sulfur [32.05, 32.08]	17 Cl chlorine [35.44, 35.46]	18 Ar argon 39.95
19 K potassium 39.10	20 Ca calcium 40.08	21 Sc scandium 44.96	22 Ti titanium 47.87	23 V vanadium 50.94	24 Cr chromium 52.00	25 Mn manganese 54.94	26 Fe iron 55.85	27 Co cobalt 58.93	28 Ni nickel 58.69	29 Cu copper 63.55	30 Zn zinc 65.38(2)	31 Ga gallium 69.72	32 Ge germanium 72.63	33 As arsenic 74.92	34 Se selenium 78.97	35 Br bromine [79.90, 79.91]	36 Kr krypton 83.80
37 Rb rubidium 85.47	38 Sr strontium 87.62	39 Y yttrium 88.91	40 Zr zirconium 91.22	41 Nb niobium 92.91	42 Mo molybdenum 95.95	43 Tc technetium	44 Ru ruthenium 101.1	45 Rh rhodium 102.9	46 Pd palladium 106.4	47 Ag silver 107.9	48 Cd cadmium 112.4	49 In indium 114.8	50 Sn tin 118.7	51 Sb antimony 121.8	52 Te tellurium 127.6	53 I iodine 126.9	54 Xe xenon 131.3
55 Cs caesium 132.9	56 Ba barium 137.3	57-71 lanthanoids	72 Hf hafnium 178.5	73 Ta tantalum 180.9	74 W tungsten 183.8	75 Re rhenium 186.2	76 Os osmium 190.2	77 Ir iridium 192.2	78 Pt platinum 195.1	79 Au gold 197.0	80 Hg mercury 200.6	81 Tl thallium [204.3, 204.4]	82 Pb lead 207.2	83 Bi bismuth 209.0	84 Po polonium	85 At astatine	86 Rn radon
87 Fr francium	88 Ra radium	89-103 actinoids	104 Rf rutherfordium	105 Db dubnium	106 Sg seaborgium	107 Bh bohrium	108 Hs hassium	109 Mt meitnerium	110 Ds darmstadtium	111 Rg roentgenium	112 Cn copernicium	113 Uut ununtrium	114 Ff flerovium	115 Uup ununpentium	116 Lv livermorium	117 Uus ununseptium	118 Uuo ununoctium

57 La lanthanum 138.9	58 Ce cerium 140.1	59 Pr praseodymium 140.9	60 Nd neodymium 144.2	61 Pm promethium	62 Sm samarium 150.4	63 Eu europium 152.0	64 Gd gadolinium 157.3	65 Tb terbium 158.9	66 Dy dysprosium 162.5	67 Ho holmium 164.9	68 Er erbium 167.3	69 Tm thulium 168.9	70 Yb ytterbium 173.0	71 Lu lutetium 175.0
89 Ac actinium	90 Th thorium 232.0	91 Pa protactinium 231.0	92 U uranium 238.0	93 Np neptunium	94 Pu plutonium	95 Am americium	96 Cm curium	97 Bk berkelium	98 Cf californium	99 Es einsteinium	100 Fm fermium	101 Md mendelevium	102 No nobelium	103 Lr lawrencium

Dans le contexte de la transition énergétique

1 H hydrogen [1.007, 1.009]																	18 He helium 4.003
3 Li lithium [6.938, 6.997]	4 Be beryllium 9.012											13 B boron [10.80, 10.83]	14 C carbon [12.00, 12.02]	15 N nitrogen [14.00, 14.01]	16 O oxygen [15.99, 16.00]	17 F fluorine 19.00	10 Ne neon 20.18
11 Na sodium 22.99	12 Mg magnesium [24.30, 24.31]											13 Al aluminium 26.98	14 Si silicon [28.08, 28.09]	15 P phosphorus 30.97	16 S sulfur [32.05, 32.08]	17 Cl chlorine [35.44, 35.46]	18 Ar argon 39.95
19 K potassium 39.10	20 Ca calcium 40.08	21 Sc scandium 44.96	22 Ti titanium 47.87	23 V vanadium 50.94	24 Cr chromium 52.00	25 Mn manganese 54.94	26 Fe iron 55.85	27 Co cobalt 58.93	28 Ni nickel 58.69	29 Cu copper 63.55	30 Zn zinc 65.38(2)	31 Ga gallium 69.72	32 Ge germanium 72.63	33 As arsenic 74.92	34 Se selenium 78.97	35 Br bromine [79.90, 79.91]	36 Kr krypton 83.80
37 Rb rubidium 85.47	38 Sr strontium 87.62	39 Y yttrium 88.91	40 Zr zirconium 91.22	41 Nb niobium 92.91	42 Mo molybdenum 95.95	43 Tc technetium	44 Ru ruthenium 101.1	45 Rh rhodium 102.9	46 Pd palladium 106.4	47 Ag silver 107.9	48 Cd cadmium 112.4	49 In indium 114.8	50 Sn tin 118.7	51 Sb antimony 121.8	52 Te tellurium 127.6	53 I iodine 126.9	54 Xe xenon 131.3
55 Cs caesium 132.9	56 Ba barium 137.3	57-71 lanthanoids	72 Hf hafnium 178.5	73 Ta tantalum 180.9	74 W tungsten 183.8	75 Re rhenium 186.2	76 Os osmium 190.2	77 Ir iridium 192.2	78 Pt platinum 195.1	79 Au gold 197.0	80 Hg mercury 200.6	81 Tl thallium [204.3, 204.4]	82 Pb lead 207.2	83 Bi bismuth 209.0	84 Po polonium	85 At astatine	86 Rn radon
87 Fr francium	88 Ra radium	89-103 actinoids	104 Rf rutherfordium	105 Db dubnium	106 Sg seaborgium	107 Bh bohrium	108 Hs hassium	109 Mt meitnerium	110 Ds darmstadtium	111 Rg roentgenium	112 Cn copernicium	113 Uut ununtrium	114 Fl flerovium	115 Uup ununpentium	116 Lv livermorium	117 Uus ununseptium	118 Uuo ununoctium

57 La lanthanum 138.9	58 Ce cerium 140.1	59 Pr praseodymium 140.9	60 Nd neodymium 144.2	61 Pm promethium	62 Sm samarium 150.4	63 Eu europium 152.0	64 Gd gadolinium 157.3	65 Tb terbium 158.9	66 Dy dysprosium 162.5	67 Ho holmium 164.9	68 Er erbium 167.3	69 Tm thulium 168.9	70 Yb ytterbium 173.0	71 Lu lutetium 175.0
89 Ac actinium	90 Th thorium 232.0	91 Pa protactinium 231.0	92 U uranium 238.0	93 Np neptunium	94 Pu plutonium	95 Am americium	96 Cm curium	97 Bk berkelium	98 Cf californium	99 Es einsteinium	100 Fm fermium	101 Md mendelevium	102 No nobelium	103 Lr lawrencium

En Lorraine et à Nancy



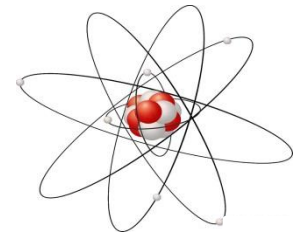
	13	14	15	16	17	18
	5	6	7	8	9	10
	B	C	N	O	F	Ne
	boron	carbone	nitrogen	oxygen	fluorine	neon
	[10.80, 10.83]		[14.00, 14.01]	[15.99, 16.00]	19.00	20.18
	13	14	15	16	17	18

37	38	39	40	42	43
Rb	Sr	Y	Zr	Mo	Tc
rubidium	strontium	yttrium	zirconium	polybdenum	technetium
85.47	87.62	88.91	91.22	95.95	98.91
55	56	57-71	72	74	75
Cs	Ba	lanthanoids	Hf	W	Re
caesium	barium		hafnium	tungsten	rhenium
132.9	137.3		178.5	183.85	186.21
87	88	89-103	104		106
Fr	Ra	actinoids	Rf	Db	Sg
francium	radium		rutherfordium	dubnium	seaborgium
					bohrium



57	58	59	60
La	Ce	Pr	Nd
lanthanum	cerium	praseodymium	neodymium
138.9	140.1	140.9	144.24
89	90	91	92
Ac	Th	Pa	U
actinium	thorium	protactinium	uranium
	232.0	231.0	238.03

L'atome de carbone

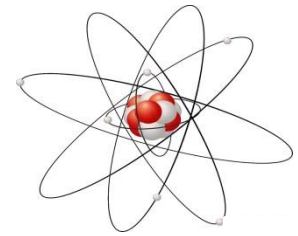


6 protons – 6 neutrons

6 électrons (*dont 4 électrons de valence*)



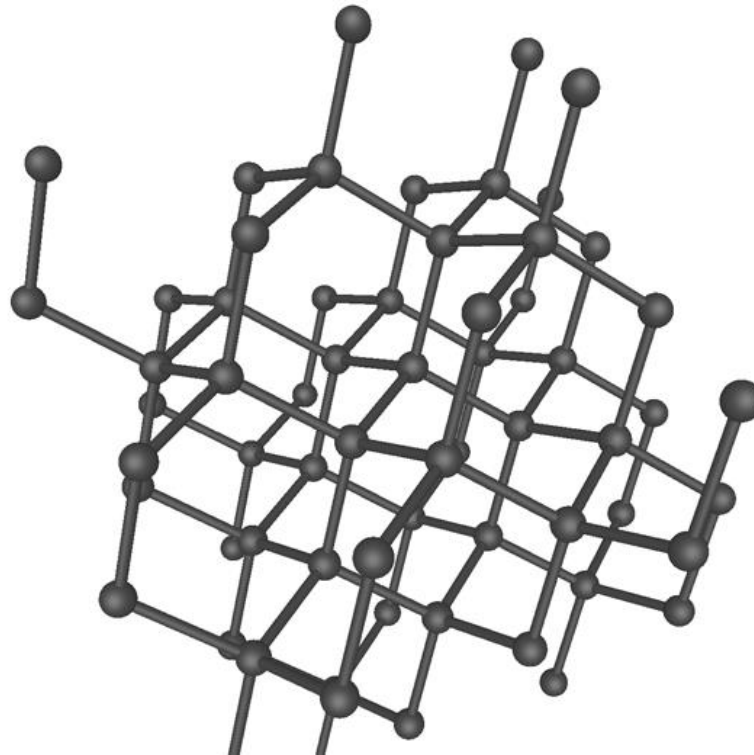
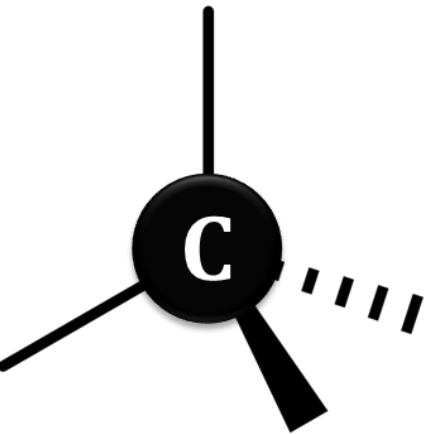
L'atome de carbone



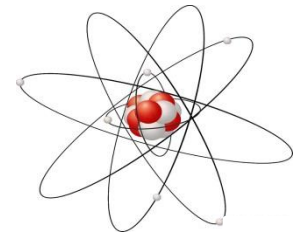
6 protons – 6 neutrons

6 électrons (*dont 4 électrons de valence*)

• • • •



L'atome de carbone

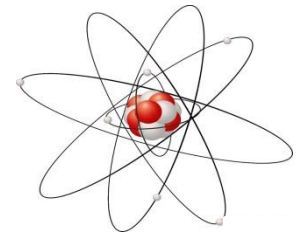


6 protons – 6 neutrons

6 électrons (*dont 4 électrons de valence*)

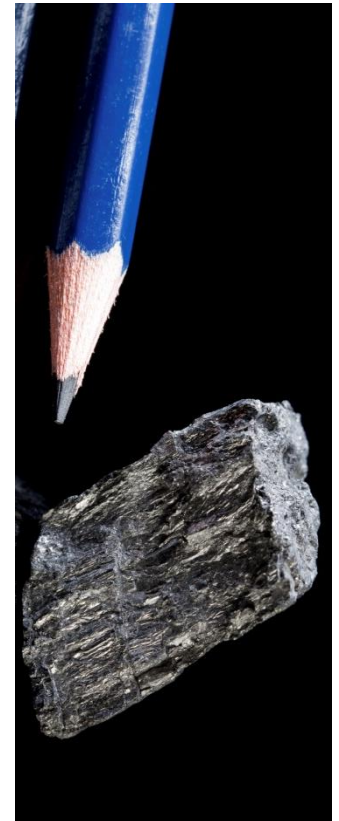
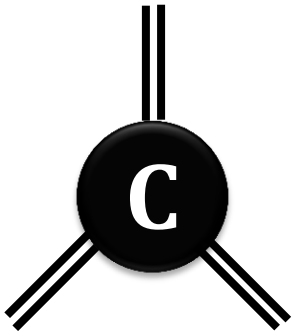
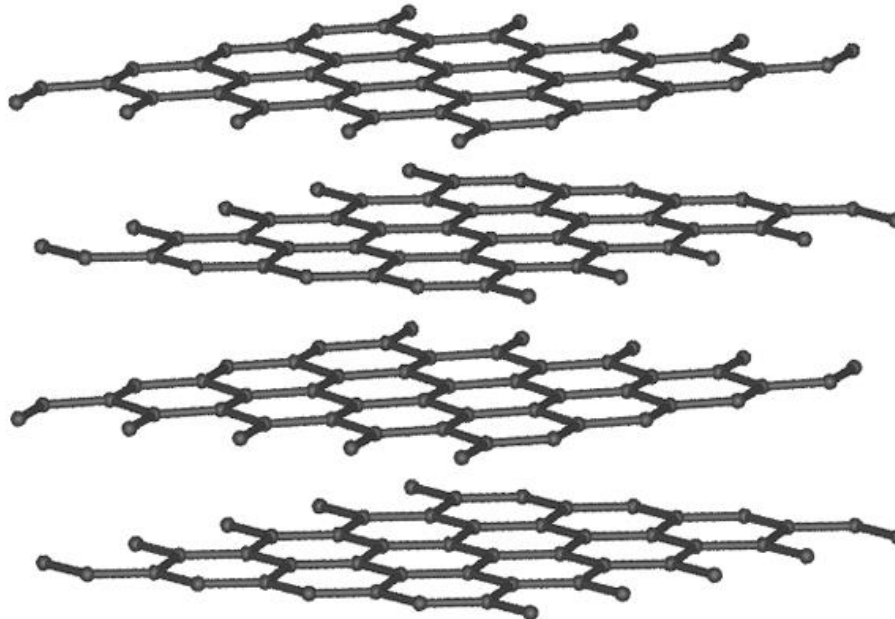


L'atome de carbone

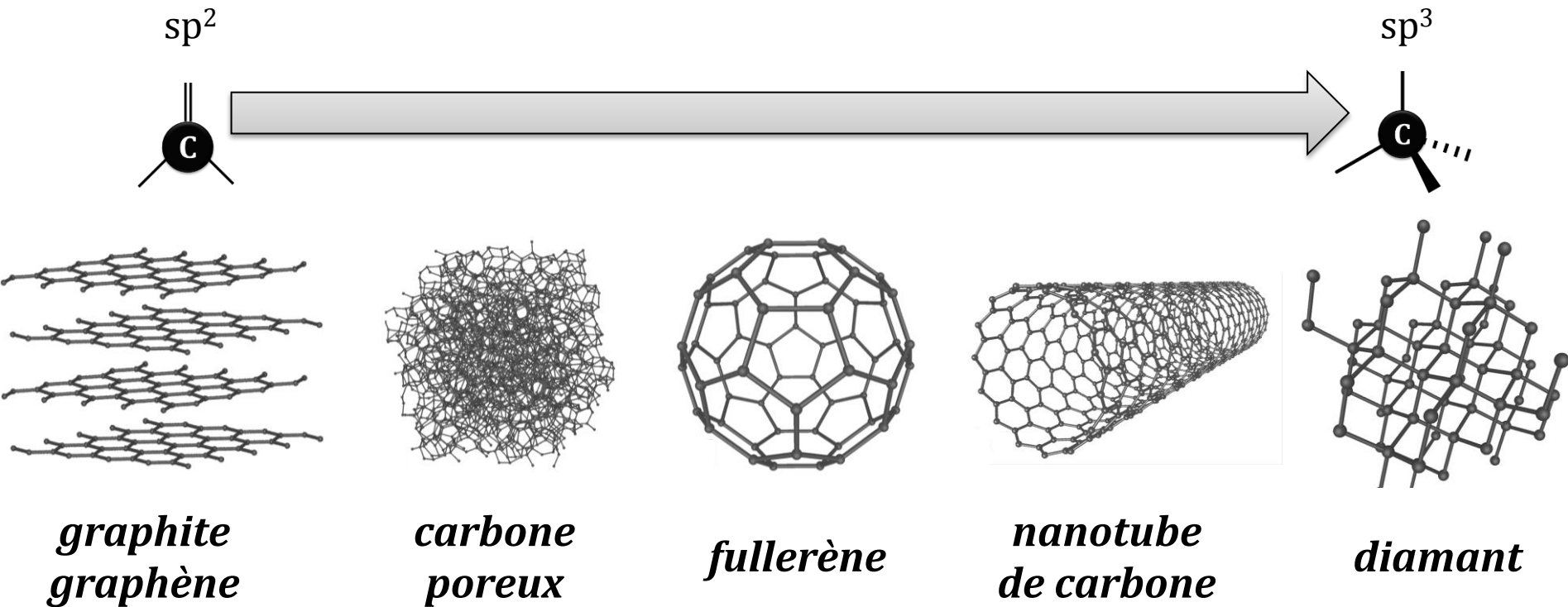


6 protons – 6 neutrons

6 électrons (*dont 4 électrons de valence*)



De l'atome aux matériaux

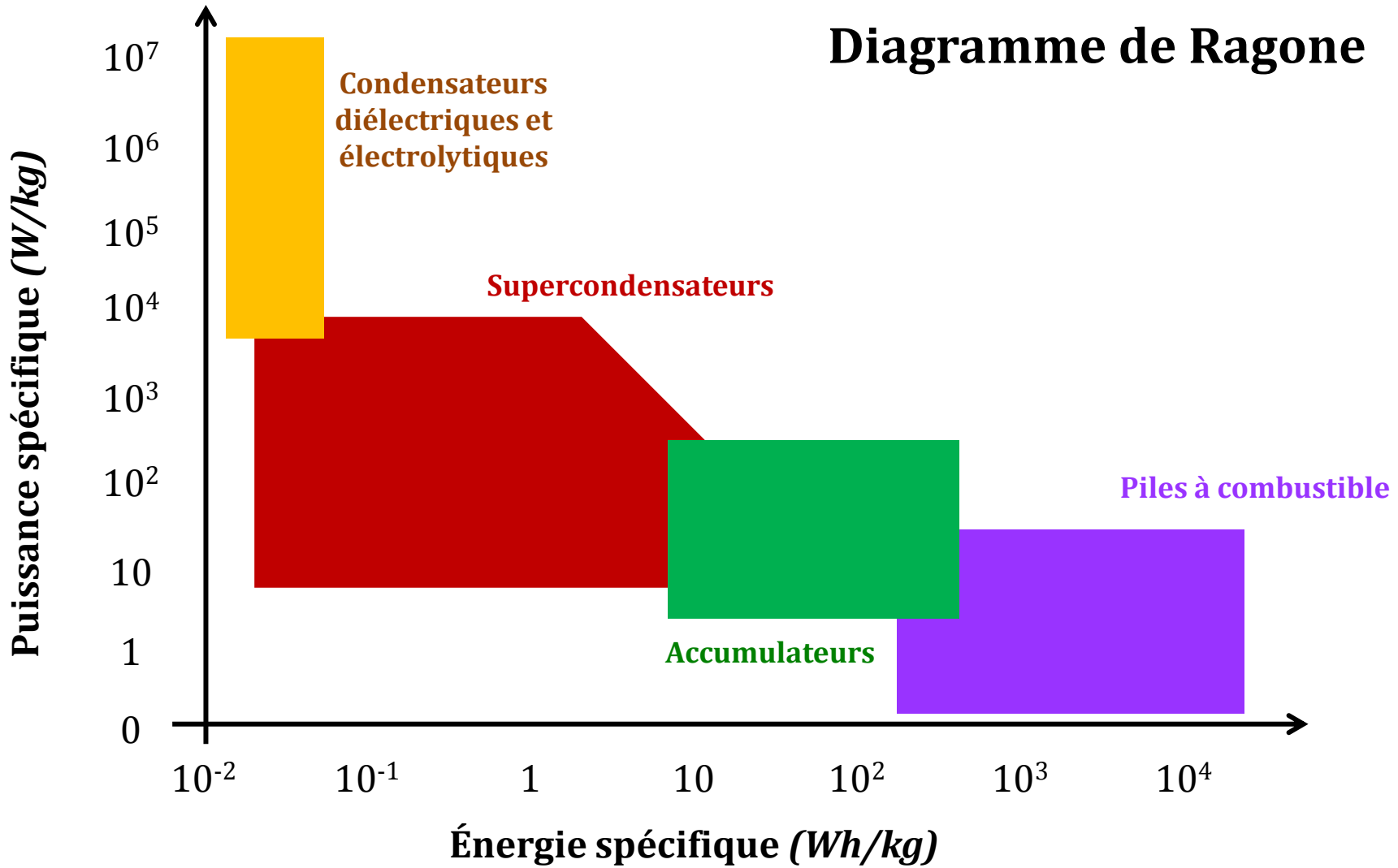


Et de nombreuses applications variées

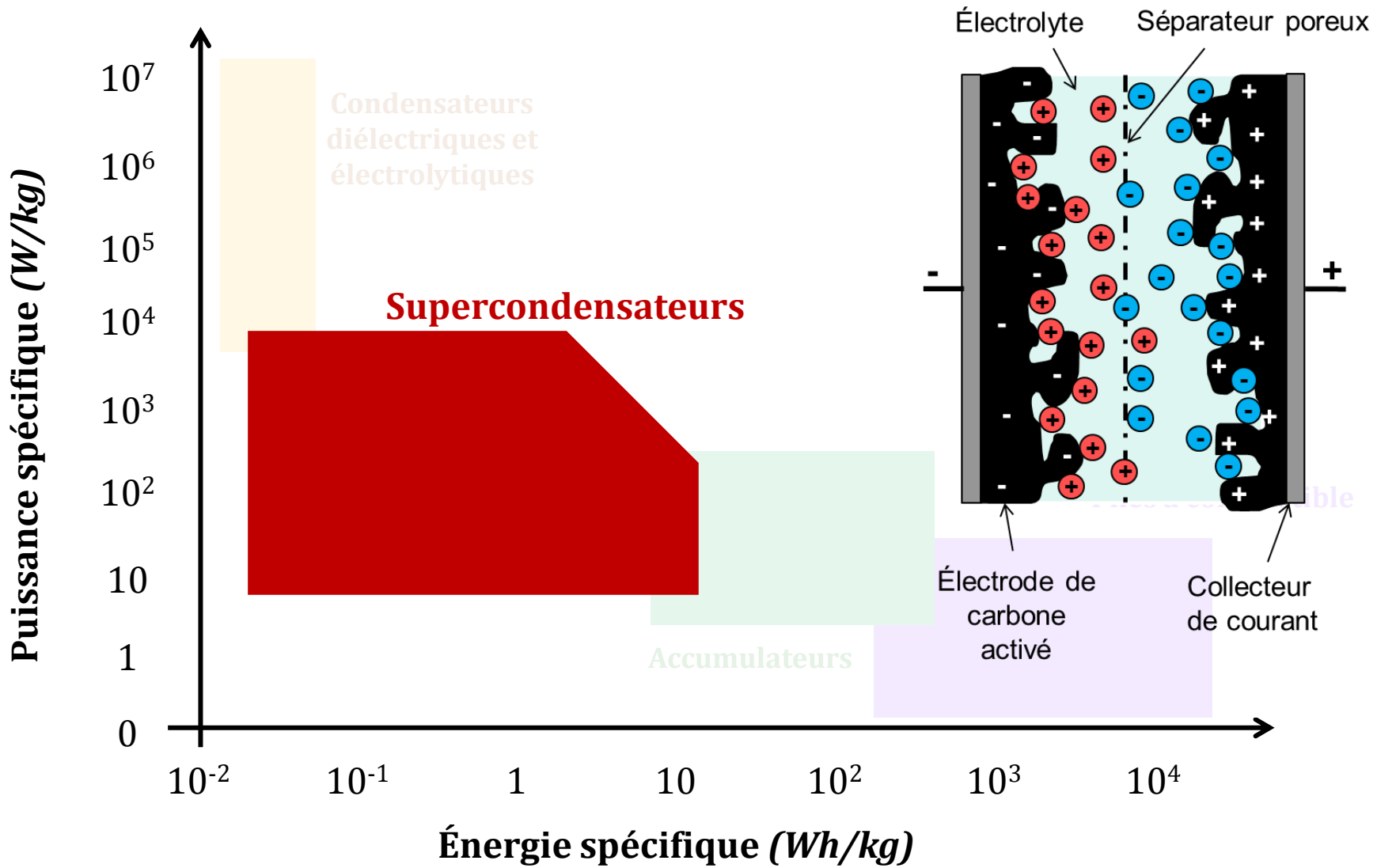


Stockage et conversion de l'énergie

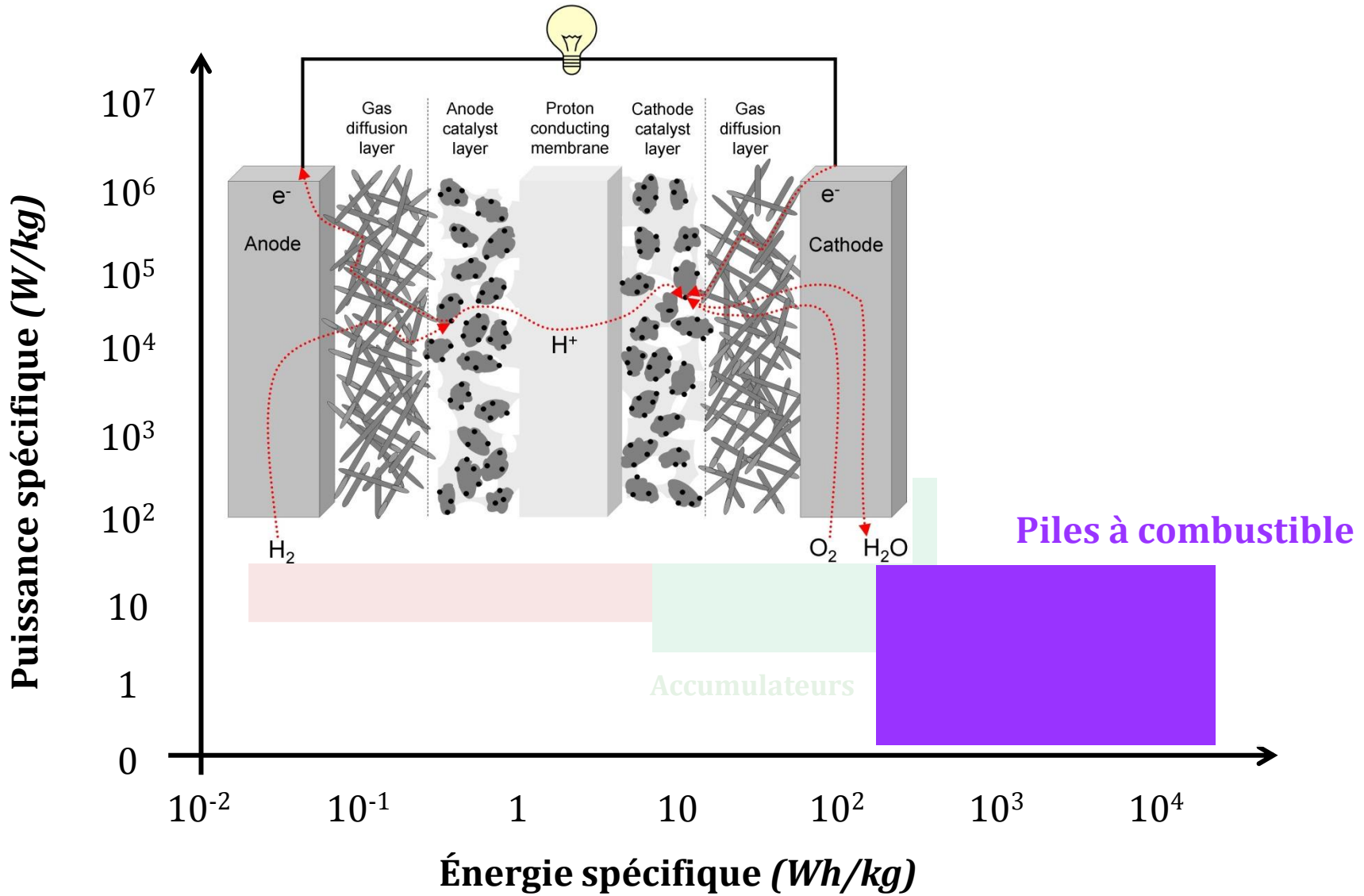
Dispositifs pour la mobilité contemporaine



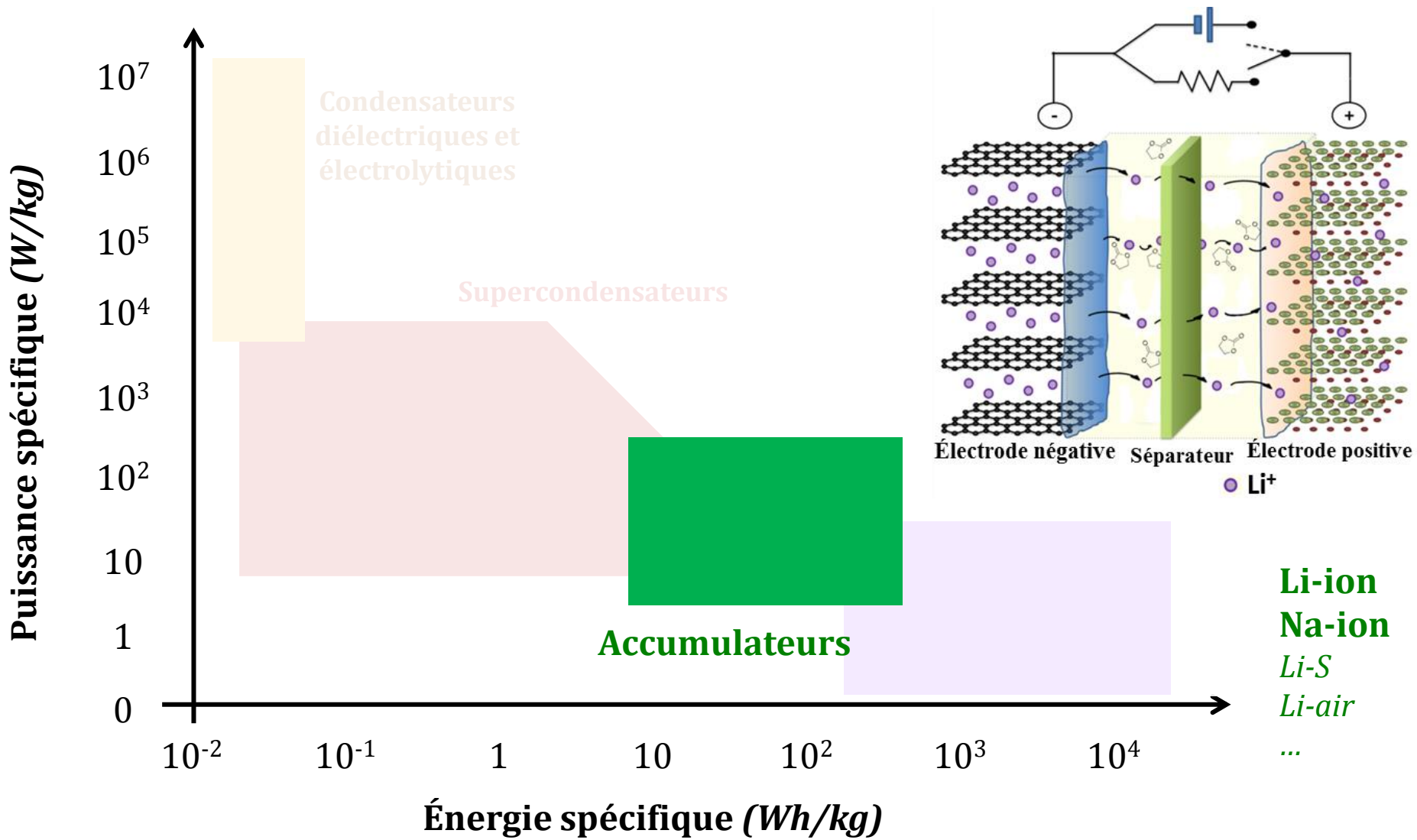
Dispositifs pour la mobilité contemporaine



Dispositifs pour la mobilité contemporaine



Dispositifs pour la mobilité contemporaine



Les matériaux carbonés et le stockage électrochimique de l'énergie

- I. Compréhension des mécanismes d'intercalation dans le graphite**
- II. Quelques éléments liés à la sécurité des batteries Li-ion**
- III. Quelques perspectives à l'IJL**

Les matériaux carbonés et le stockage électrochimique de l'énergie

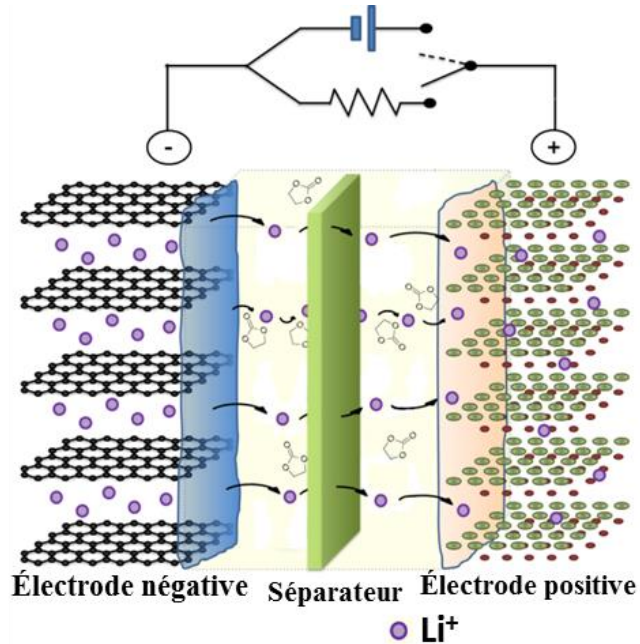
**I. Compréhension des mécanismes d'intercalation
dans le graphite**

II. Quelques éléments liés à la sécurité des batteries
Li-ion

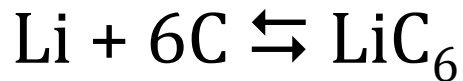
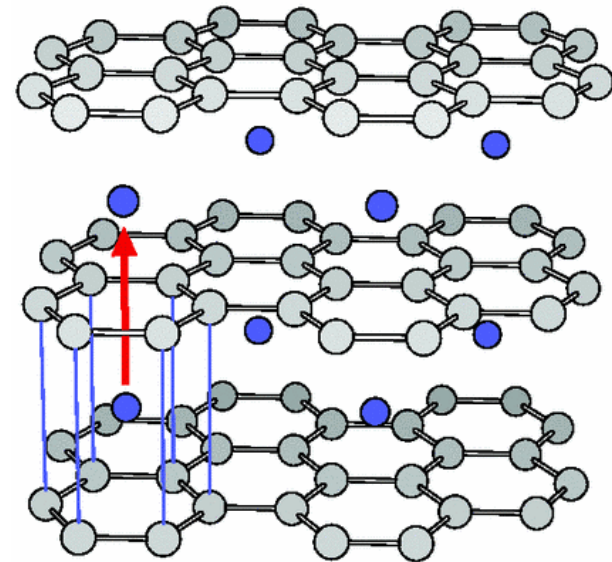
III. Quelques perspectives à l'IJL

I. Compréhension des mécanismes d'intercalation

Intercalation du lithium dans le graphite



Représentation structurale du composé LiC₆



Capacité spécifique massique

$$C_M = \frac{26,8 \cdot \Delta x}{M} = 372 \text{ mAh.g}^{-1}$$

I. Compréhension des mécanismes d'intercalation

Utilisation des alcalins comme vecteur d'insertion

**Mise en œuvre de la chimie du solide
Synthèse sous atmosphère contrôlée**

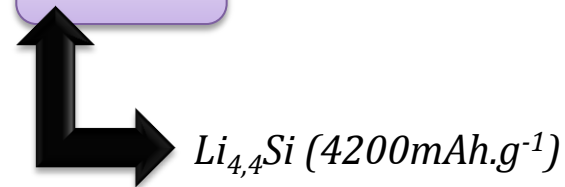
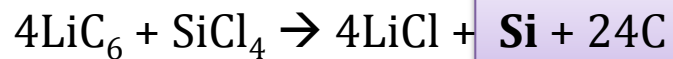
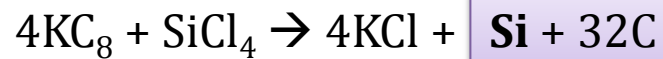
1 H hydrogen [1.007, 1.009]	2
3 Li lithium [6.938, 6.997]	4 Be beryllium 9.012
11 Na sodium 22.99	12 Mg magnesium [24.30, 24.31]
19 K potassium 39.10	20 Ca calcium 40.08
37 Rb rubidium 85.47	38 Sr strontium 87.62
55 Cs caesium 132.9	56 Ba barium 137.3
87 Fr francium	88 Ra radium



I. Compréhension des mécanismes d'intercalation

Utilisation des composés graphite-alcalin

En tant qu'intermédiaire réactionnel pour la préparation de composites **graphite-métal**

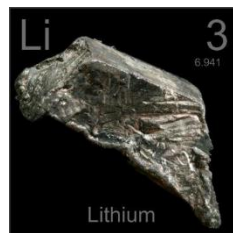
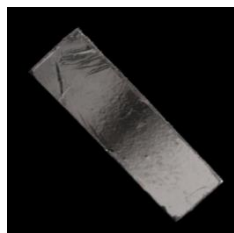


Obtention de SiNP dispersées dans une matrice graphitique
(600 mAh.g⁻¹)

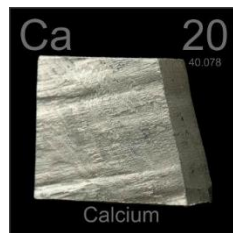
I. Compréhension des mécanismes d'intercalation

Utilisation des alcalins comme vecteur d'insertion

1 H hydrogen [1.007, 1.009]	2
3 Li lithium [6.938, 6.997]	4 Be beryllium 9.012
11 Na sodium 22.99	12 Mg magnesium [24.30, 24.31]
19 K potassium 39.10	20 Ca calcium 40.08
37 Rb rubidium 85.47	38 Sr strontium 87.62
55 Cs caesium 132.9	56 Ba barium 137.3
87 Fr francium	88 Ra radium



Lithium



Calcium



Strontium



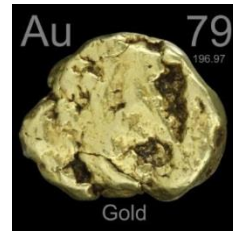
Barium



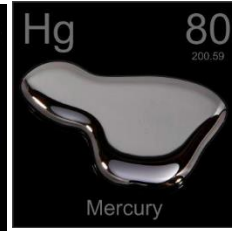
Europium



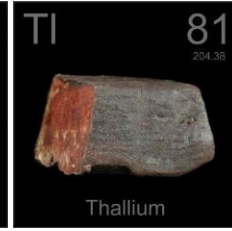
Potassium



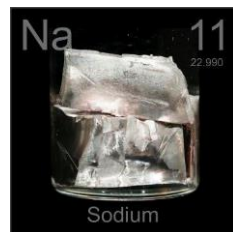
Gold



Mercury



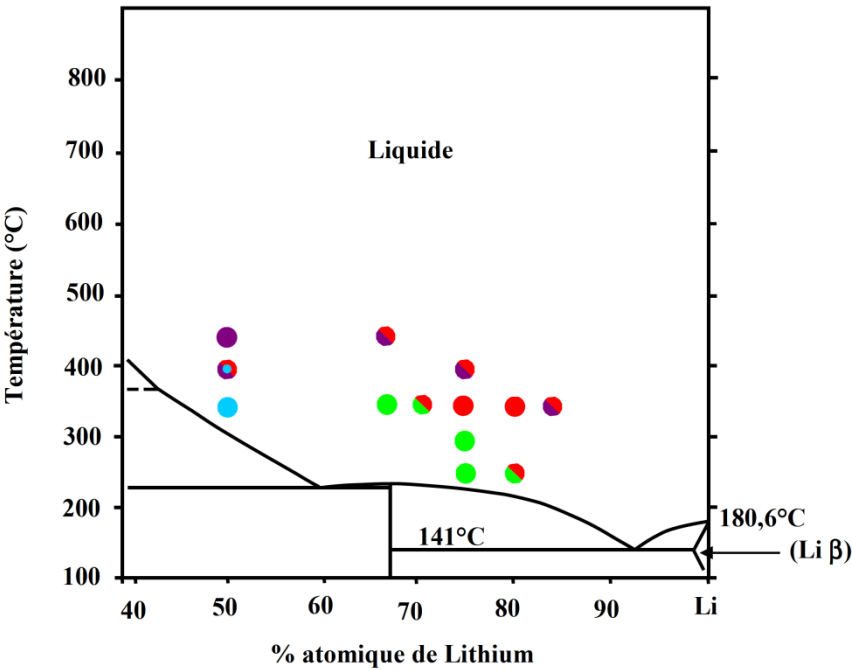
Thallium



Sodium

I. Compréhension des mécanismes d'intercalation

Systeme graphite-Li-Ca



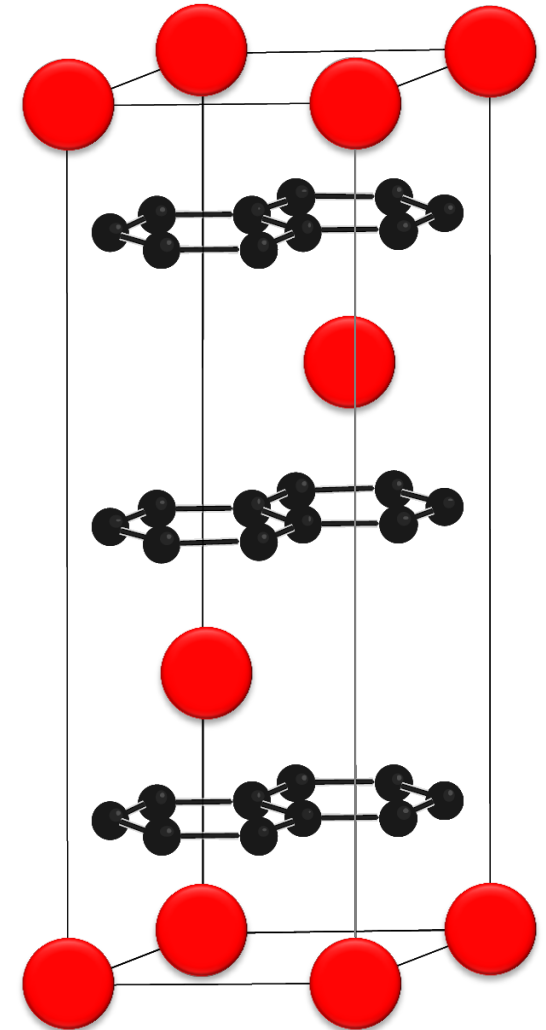
(● LiC₆, ● CaC₆, ● Li_{0,5}Ca₃C₆, ● Li₃Ca₂C₆, après 10 jours de réaction)

CaC₆

Supraconducteur

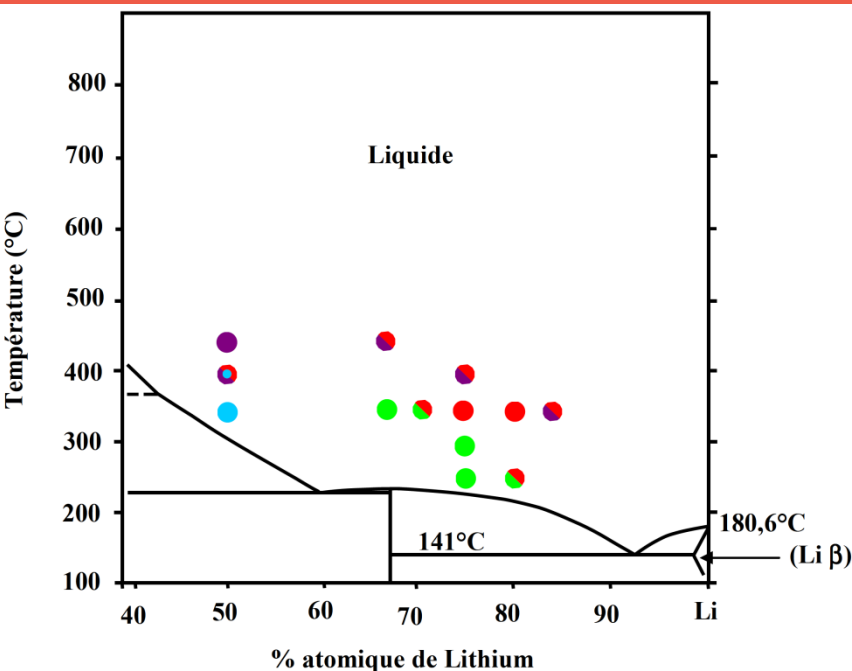
$T_C = 11,5K$

200 publications



I. Compréhension des mécanismes d'intercalation

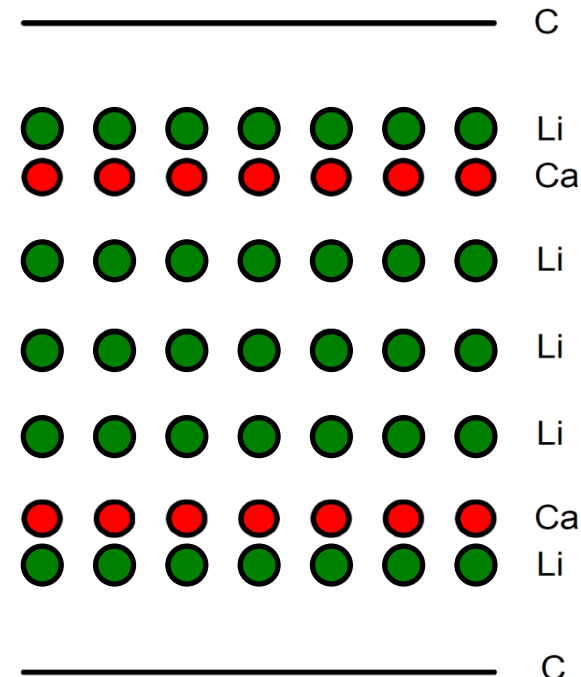
Systeme graphite-Li-Ca



(● LiC_6 , ● CaC_6 , ● $\text{Li}_{0,5}\text{Ca}_3\text{C}_6$, ● $\text{Li}_3\text{Ca}_2\text{C}_6$, après 10 jours de réaction)



Supraconducteur
 $T_C = 11,15\text{K}$



$$C_M = \frac{26,8 \cdot \Delta x}{M}$$

$$= 528 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$$

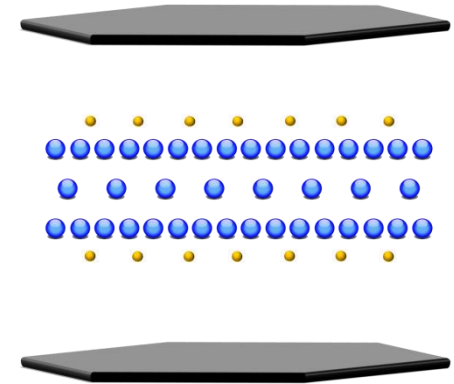
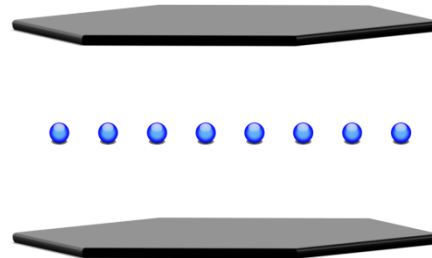
Pas de réversibilité

Pression chimique permet de stabiliser 3 Li
(LiC_3 métastable)

I. Compréhension des mécanismes d'intercalation

Systeme graphite-Li-Eu

Composés magnétiques



I. Compréhension des mécanismes d'intercalation

Systeme graphite-Li-Eu

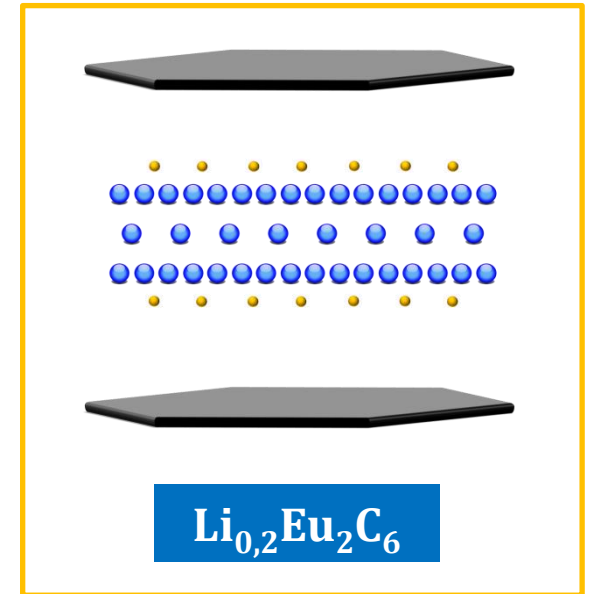
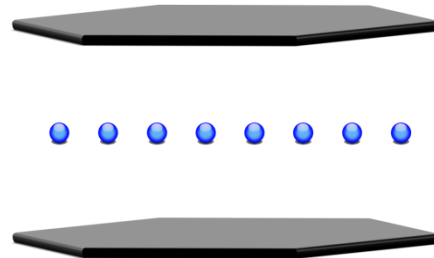
Composés magnétiques

S. Cahen *et al.*, Carbon 77 (2014) 803

T. Shirola *et al.*, Carbon 63 (2013) 294

H. Rida *et al.*, Carbon 48(11) (2010) 3190

N. Emery *et al.*, J. Solid State Chem. 181 (2008) 2924



- * Challenge lié à l'analyse chimique des composés d'intercalation du graphite
- * Rares techniques pour doser les éléments légers
- * Difficulté du dosage simultané et non destructif

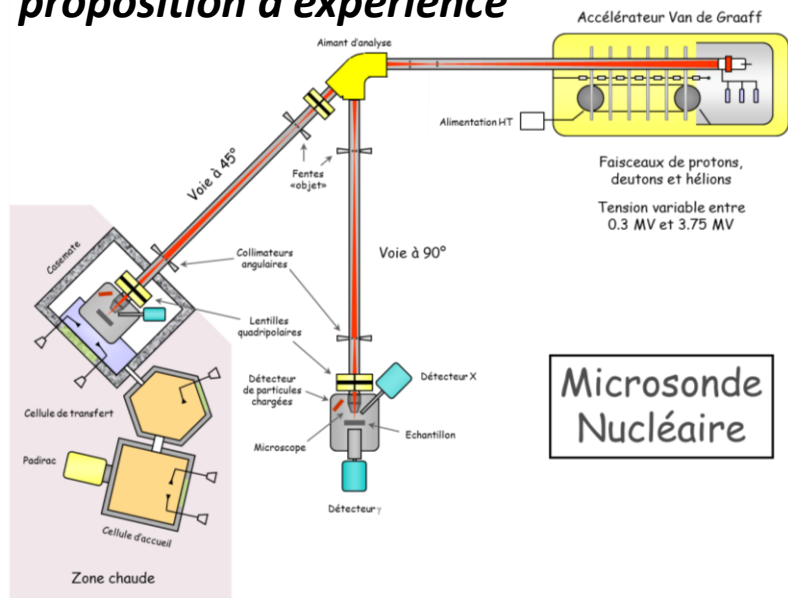
Analyse par faisceau d'ions



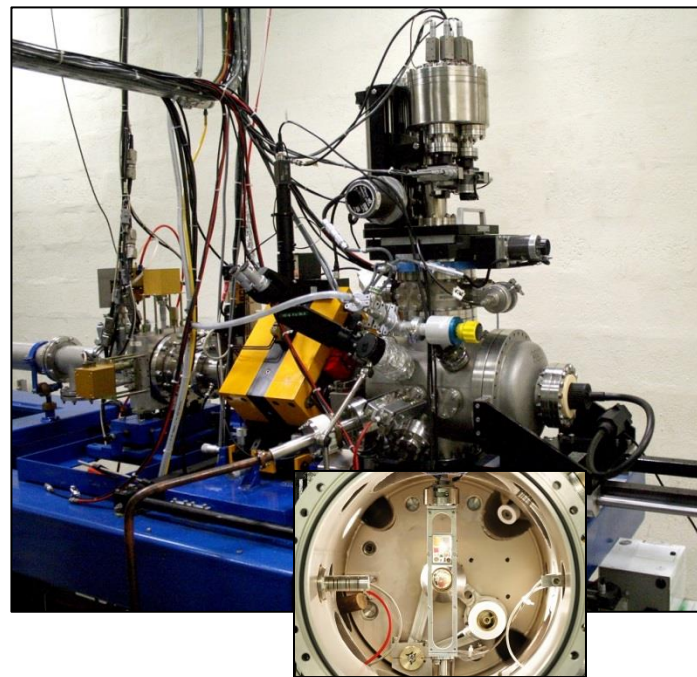
I. Compréhension des mécanismes d'intercalation

Analyse par faisceau d'ions (microsonde nucléaire)

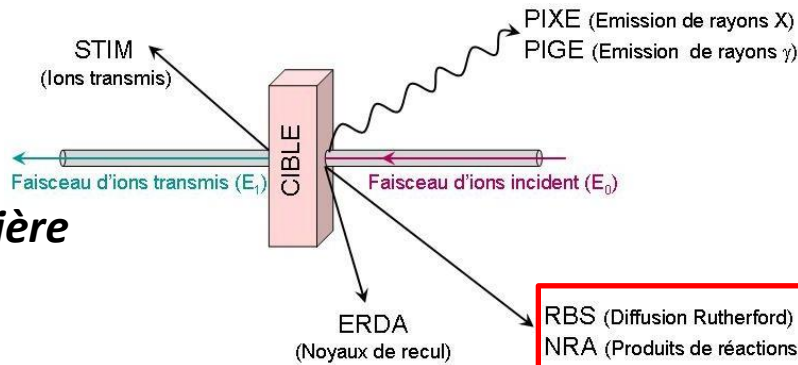
Sur proposition d'expérience



Microsonde Nucléaire



Interaction rayonnement/matière

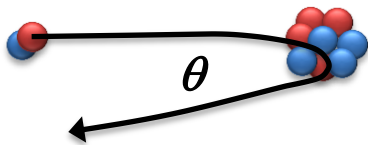


pour l'analyse des composés d'insertion

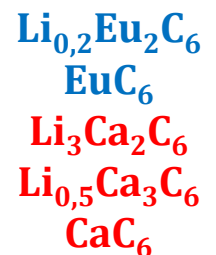
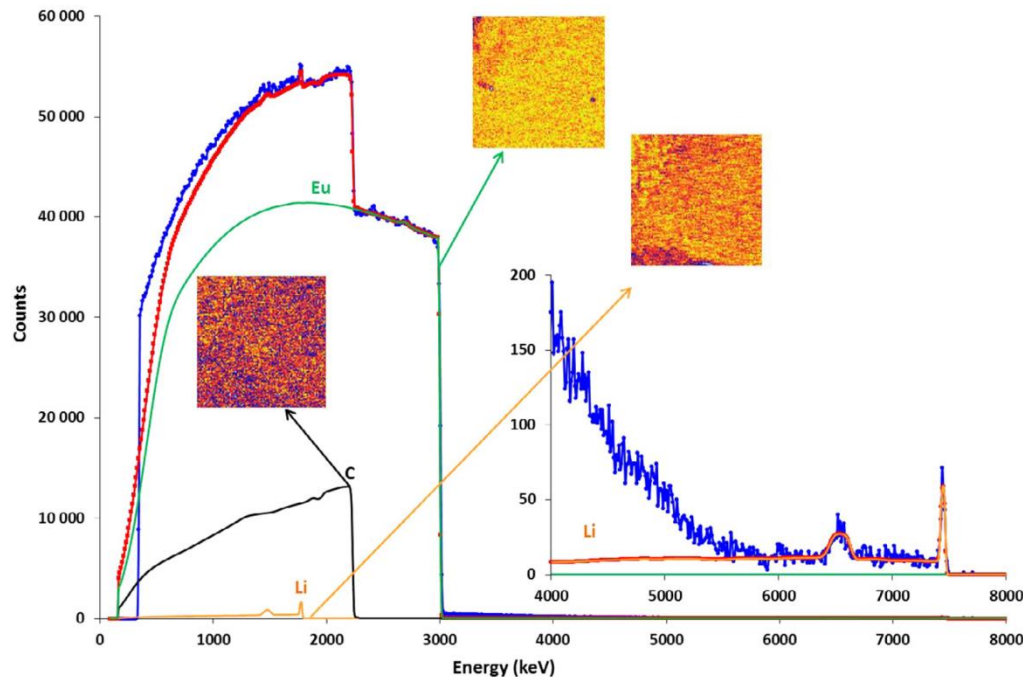
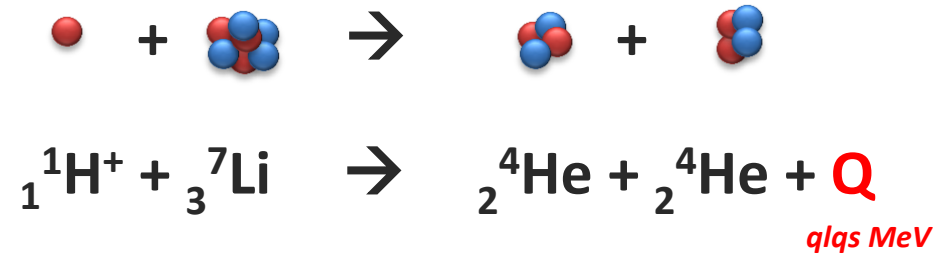
I. Compréhension des mécanismes d'intercalation

Analyse par faisceau d'ions (microsonde nucléaire)

Rétrodiffusion élastique de protons



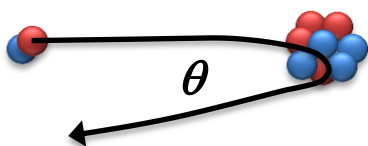
Réaction nucléaire



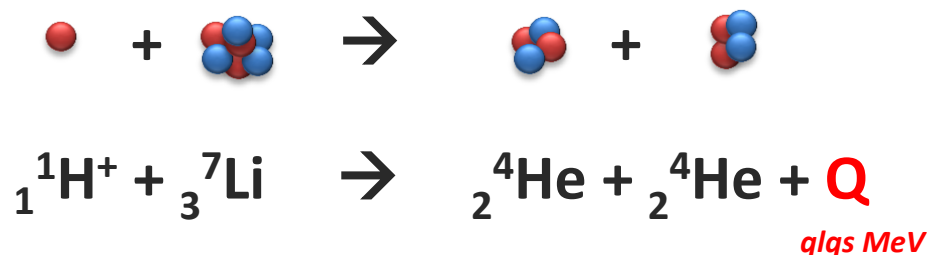
I. Compréhension des mécanismes d'intercalation

Analyse par faisceau d'ions (microsonde nucléaire)

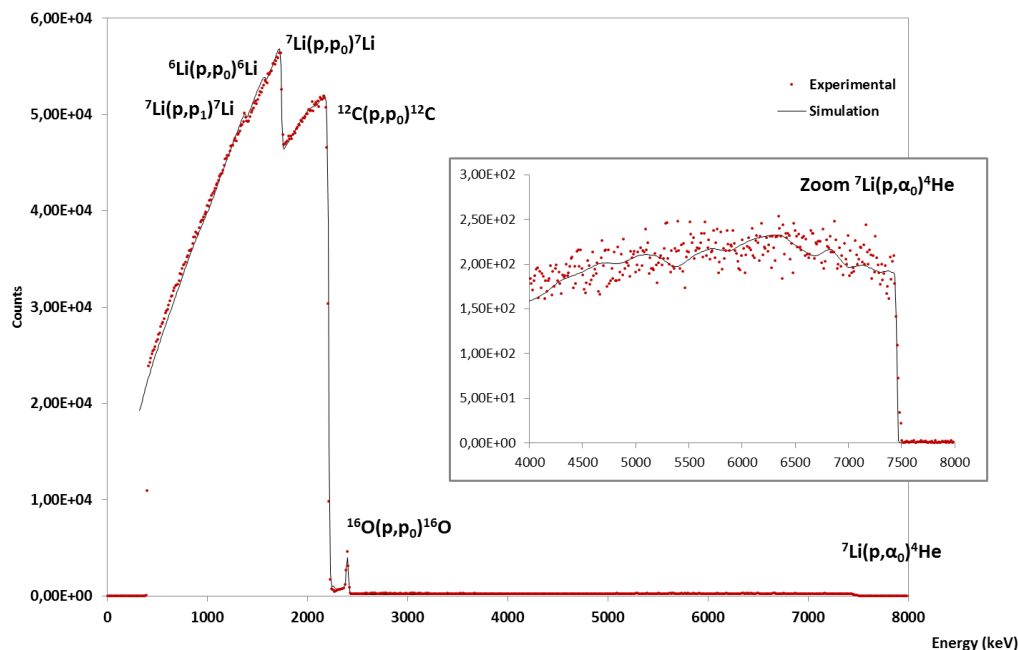
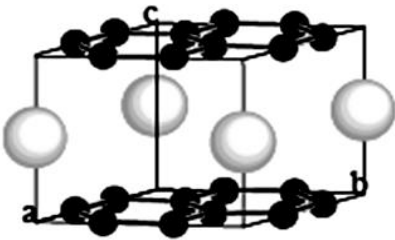
Rétrodiffusion élastique de protons



Réaction nucléaire



LiC_6 (phase vapeur)



**Base de données
pour la communauté
des batteries**

Les matériaux carbonés et le stockage électrochimique de l'énergie

I. Compréhension des mécanismes d'intercalation
dans le graphite

II. Quelques éléments liés à la sécurité des batteries

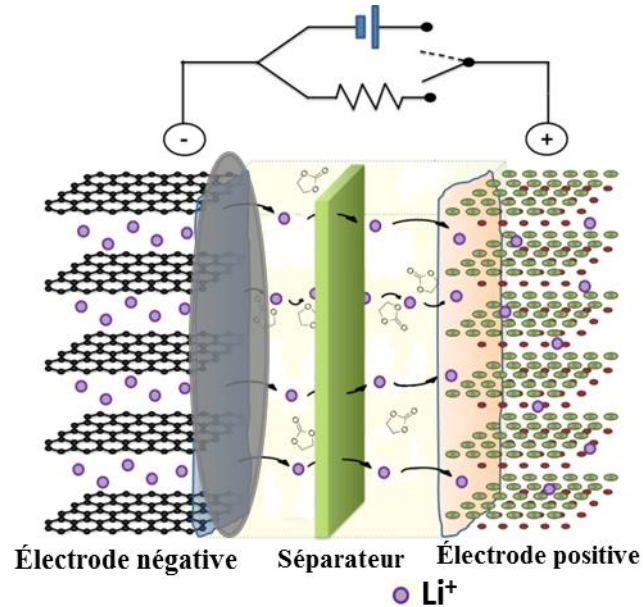
Li-ion



III. Quelques perspectives à l'IJL

II. Quelques éléments liés à la sécurité des batteries

Changement d'échelle des batteries Li-ion



Batterie
smartphone



Cellule pour voiture



Pack batterie

→ Vers l'utilisation massive de véhicules électriques

→ La sécurité est un enjeu majeur (importante énergie embarquée)

II. Quelques éléments liés à la sécurité des batteries

Contrôle du risque

Le risque zéro n'existe pas

La sécurité a un coût

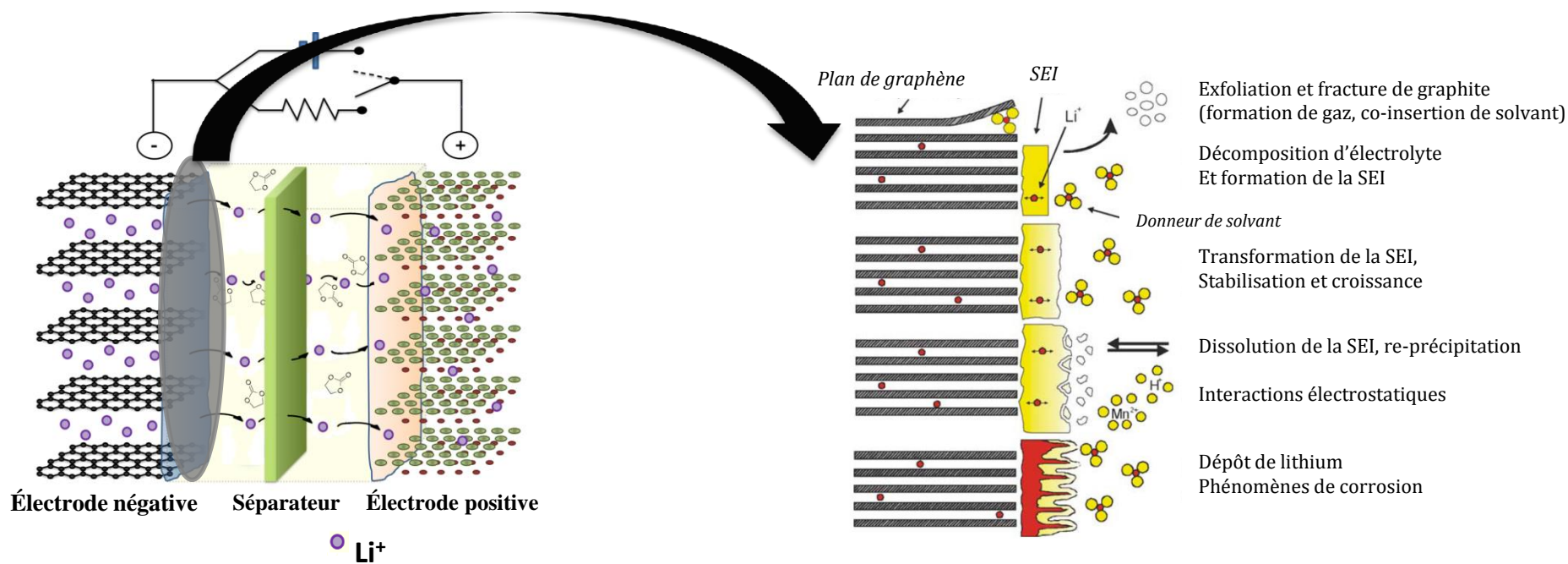
La sécurité peut être améliorée grâce à

la chimie : chimie des matériaux, séparateurs, SEI, enrobage, additifs électrolytes, liquides ioniques...

la conception des cellules et l'électronique : système de gestion et de surveillance de la batterie, gestion thermique, contrôle de pression...

II. Quelques éléments liés à la sécurité des batteries

Les batteries, un problème d'interfaces



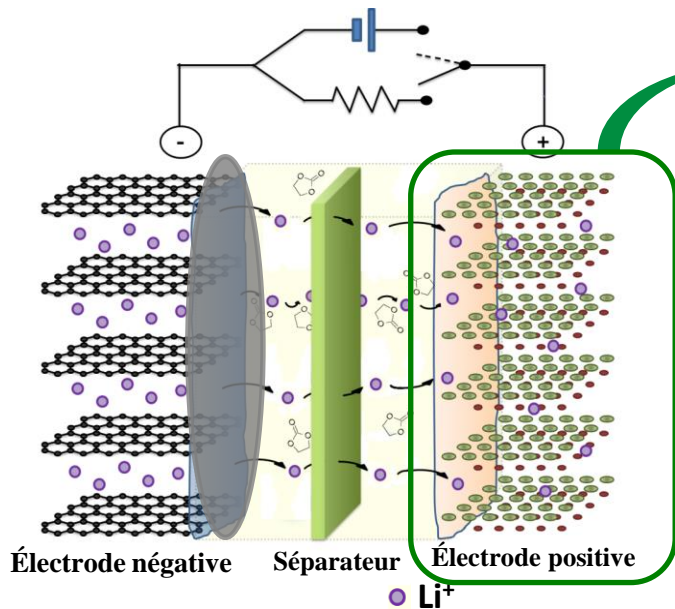
→ passivation de l'électrode négative (SEI)

→ mécanisme de vieillissement

→ emballement thermique

II. Quelques éléments liés à la sécurité des batteries

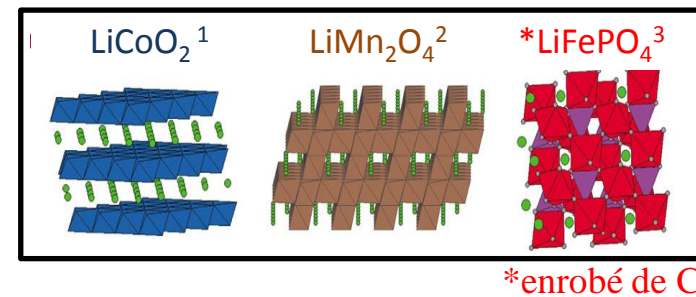
Les batteries, un problème d'interfaces



Dégradation thermique

Étude de la réactivité
électrolyte / matériaux d'électrode positive

LP30
EC/DMC (1:1) *mass.%*
+
1M LiPF₆

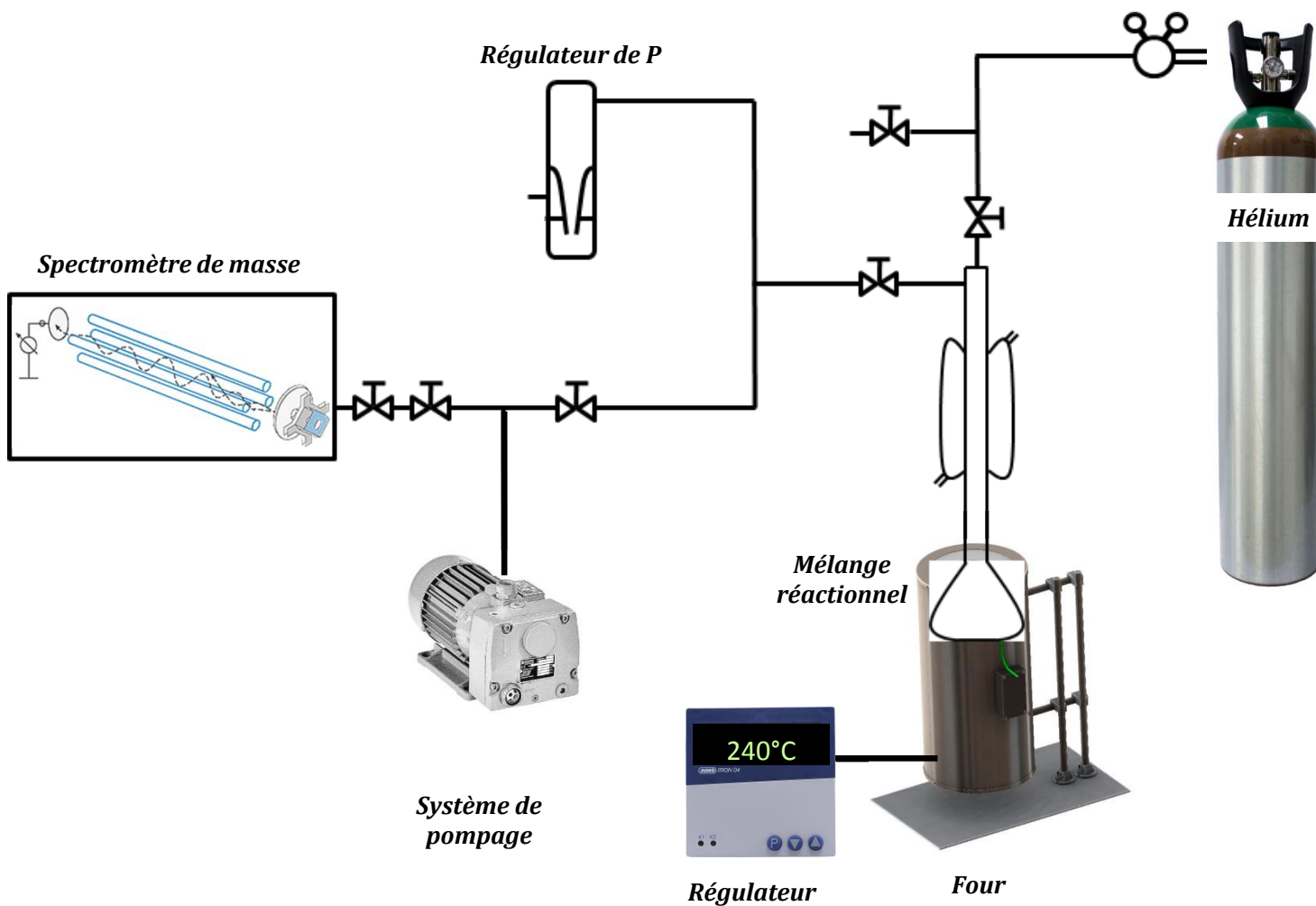


- Influence des matériaux d'électrode positive / de l'eau
- Identification des espèces volatiles et des réactions en conditions abusives (240°C)
- Prédire les risques en conditions abusives ⇔ **dispositif spécifique**

1) K. Mizushima *et al.*, Mat. Res. Bull., 15 (1980) 783-789.
2) M. M. Thackeray *et al.*, Mat. Res. Bull., 18 (1983) 461-472.
3) A.K. Padhi *et al.*, J. Electrochem. Soc., 144 (1997) 1188-1194.

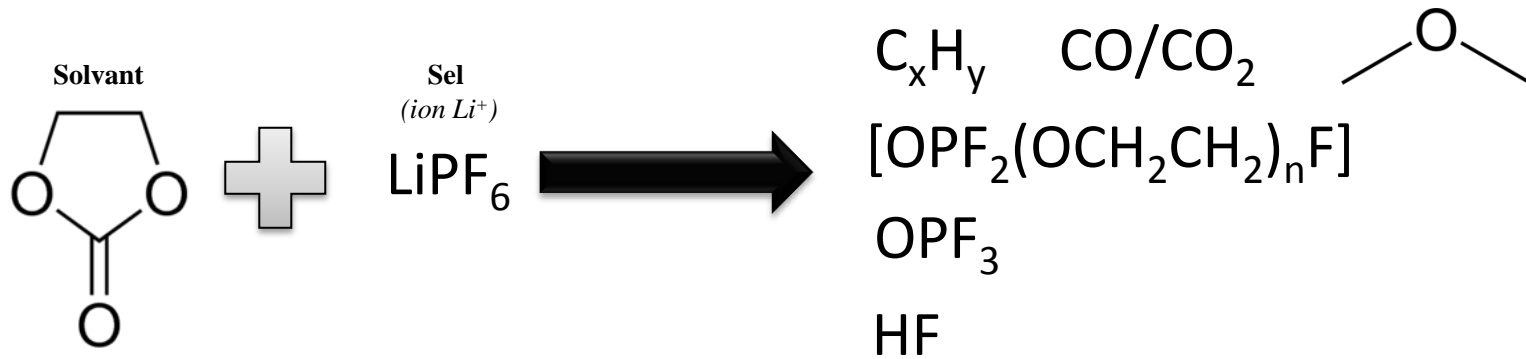
II. Quelques éléments liés à la sécurité des batteries

Dispositif développé au laboratoire



II. Quelques éléments liés à la sécurité des batteries

Dégradation thermique d'un électrolyte de batterie



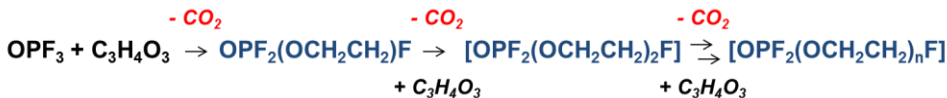
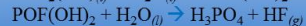
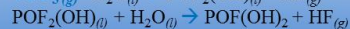
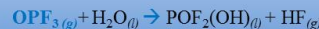
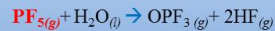
LiPF₆ : stabilité intrinsèque relative

LiPF₆ **Thermolyse/Hydrolyse**

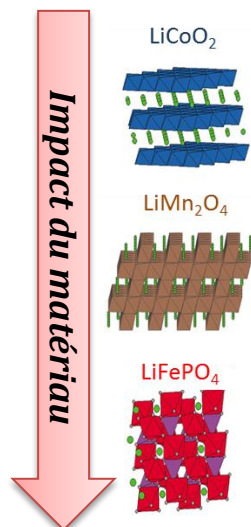
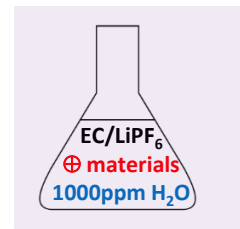
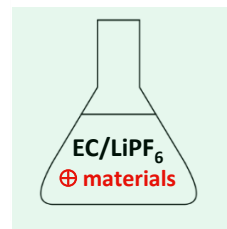
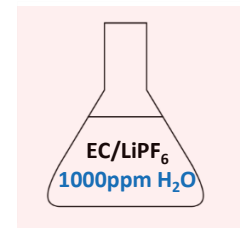
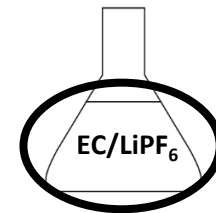
177°C-277°C



Produits d'hydrolyse issus de la décomposition de LiPF₆



Influence de l'eau →

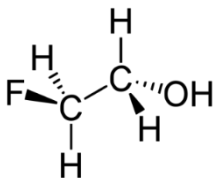


II. Quelques éléments liés à la sécurité des batteries

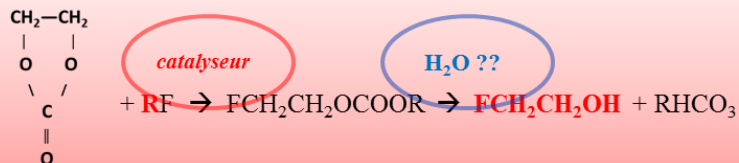
Influence des matériaux sur la dégradation en conditions abusives

Composé	Influence
LiCoO ₂	∅
LiNi _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3} O ₂	Inhibiteur de dégradation
LiMn ₂ O ₄	Catalyseur de dégradation
LiFePO ₄	Catalyseur +
H ₂ O	Formation de composés F-orga

B. Gaulupeau *et al.*, J. Power Sources, 342 (2017) 808-815



2-fluoroéthanol



Étude
d'électrodes
complètes



Matériau

Liant + C + collecteur Al

Les matériaux carbonés et le stockage électrochimique de l'énergie

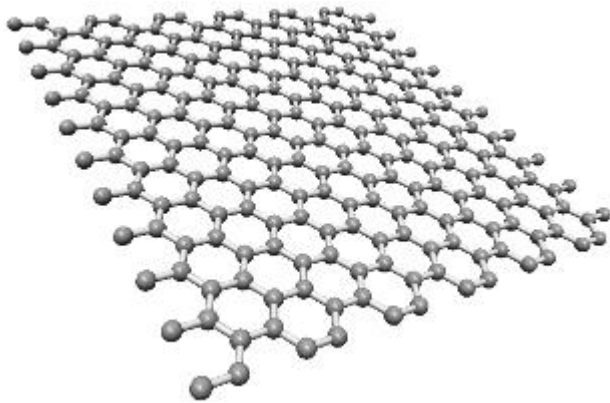
**I. Compréhension des mécanismes d'intercalation
dans le graphite**

**II. Quelques éléments liés à la sécurité des batteries
Li-ion**

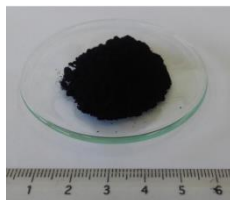
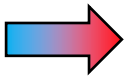
III. Quelques perspectives à l'IJL

Élaboration de matériaux carbonés innovants

À la recherche de nouveaux
(nano)matériaux carbonés



Clathrate
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$



Mousse de graphène

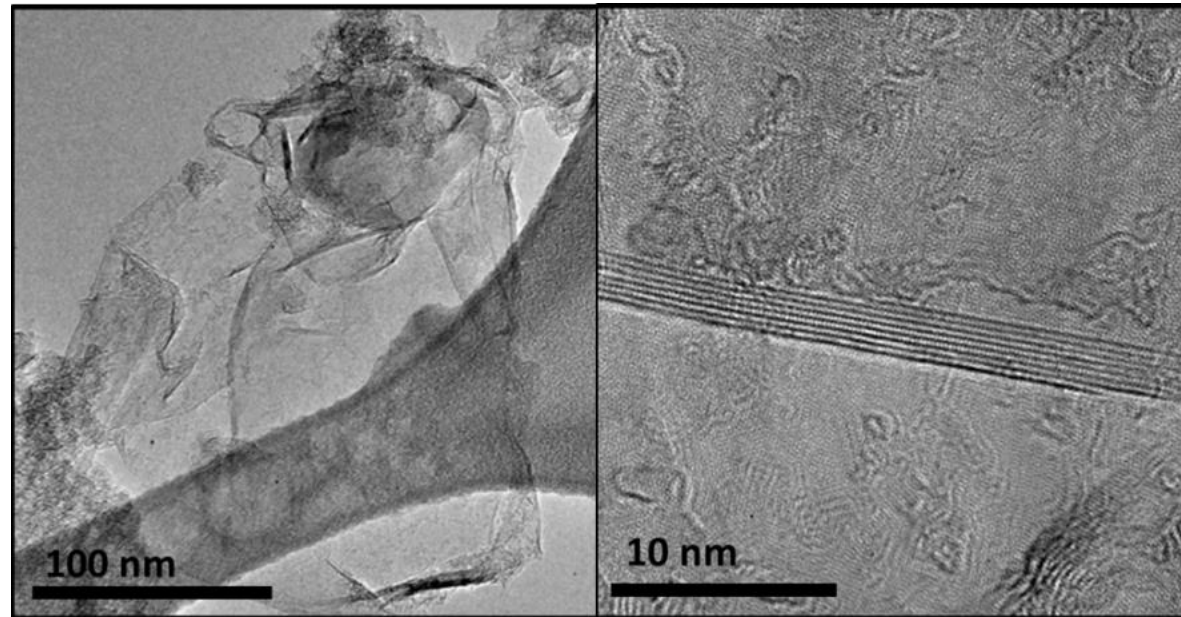
Propriétés remarquables

Inertie chimique

Propriétés mécaniques

Surface spécifique contrôlable

Propriétés électroniques/thermiques



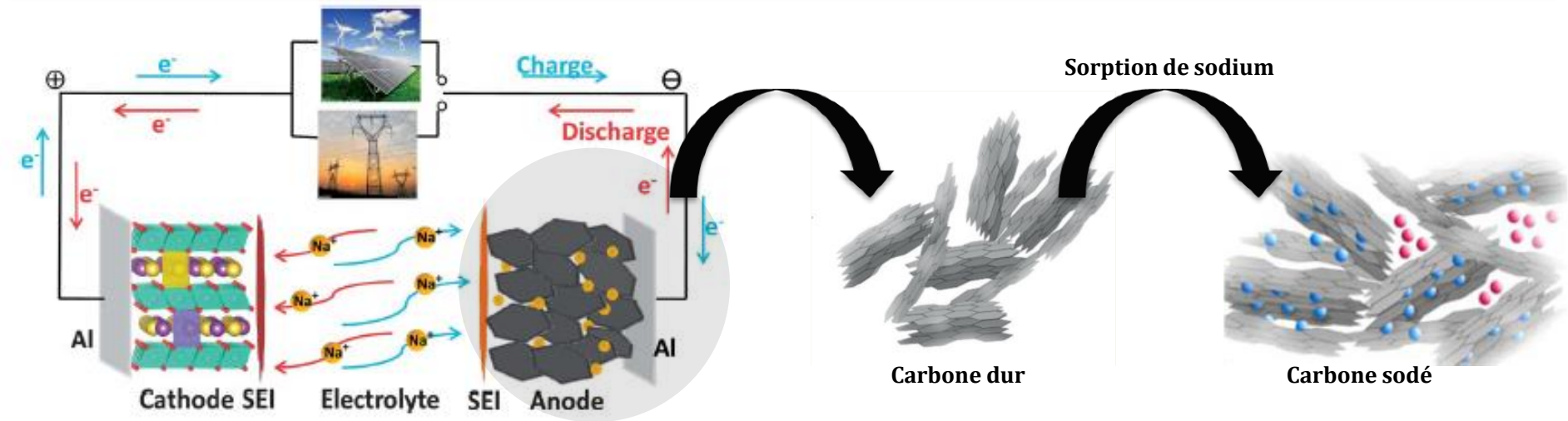
Mousses de graphène et batteries Na-ion

sodium (Na) vs lithium (Li)

Carbonate 35x moins cher

Ressources 1 000 fois supérieures

Des performances électrochimiques inférieures mais en accord avec DD



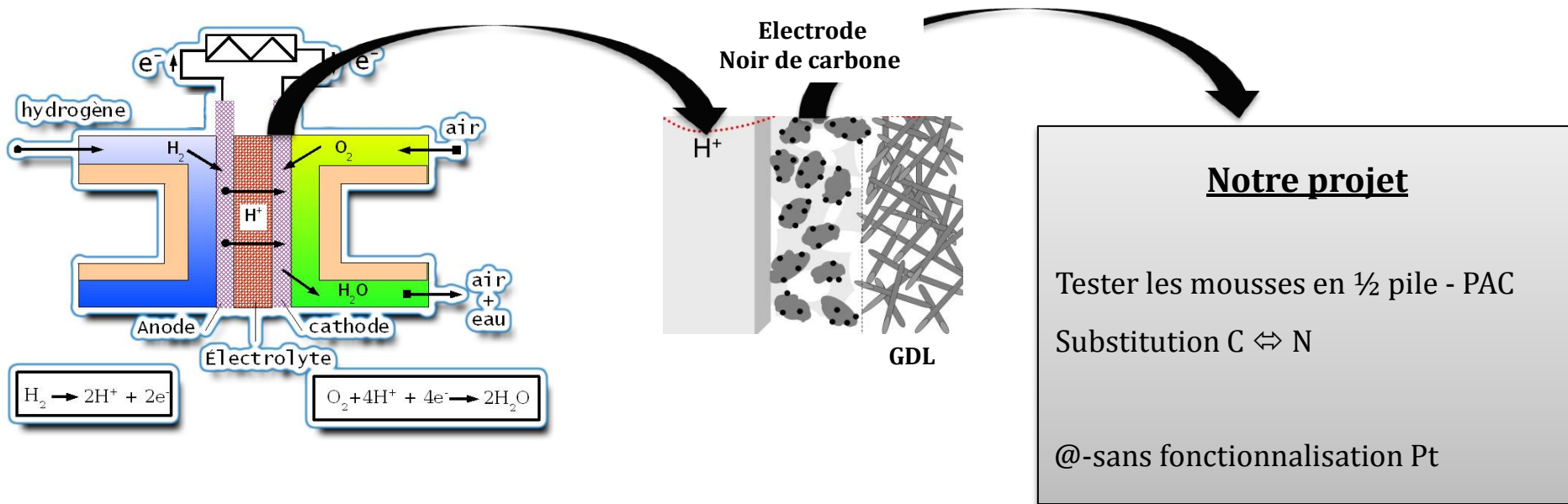
Notre projet

Tester les mousses (entre autre) en cellules électrochimiques

Adapter la texture / traiter chimiquement les mousses pour ➔ performances

Mousses de graphène et piles à combustible PEMFC

Stockage → Conversion d'énergie



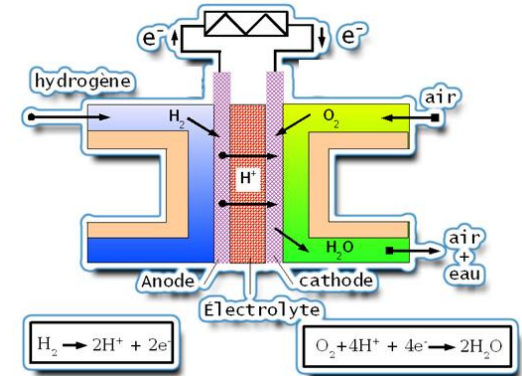
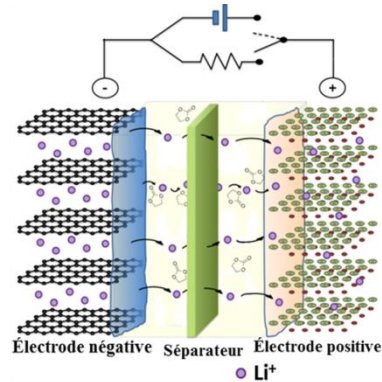
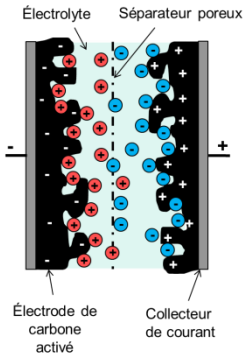
Projet IMPACT

Dispositif du programme **Lorraine Université d'Excellence**

Lié à des **thématiques de recherche ciblées**, contribuant à un ou plusieurs des **défis socio-économiques** de LUE
Pour déployer des projets à forte valeur ajoutée scientifique, pour augmenter le niveau d'excellence et le leadership international dans un domaine scientifique ou technologique considéré comme **stratégique à l'échelle nationale ou internationale**.



Pour la mobilité contemporaine



Supercondensateurs

Accumulateurs

Piles à combustible PEMFC



Bus (Shangai)



Zoé 40



Toyota Mirai



Hyundai ix35

Blue-Tram / Bus / Car
(Paris)

Citroën e-Mehari / Kia Soul EV / Nissan Leaf /
Tesla S / Hyundai Ioniq

Quelques messages

Une **recherche fondamentale forte** permet de maintenir une **recherche appliquée dynamique**

La performance est importante pour les technologies de stockage et de conversion de l'énergie
MAIS
La sécurité liée aux grandes densités d'énergie embarquée reste un **point clé**

La chimie du solide et les **matériaux carbonés** sont l'une des nombreuses voies
à envisager pour faire **sauter certains verrous technologiques**

Les matériaux carbonés et le stockage électrochimique de l'énergie



Merci pour votre attention

Sébastien **CAHEN**

Claire **HEROLD**

