

Nanomatériaux pour l'énergie

Philippe Knauth

Université de Provence (Aix-Marseille I)
UMR 6264: « Laboratoire Chimie Provence »



Arras, 29-30 mai 2008

Groupe Français de Microscopie
Electronique et Microanalyse

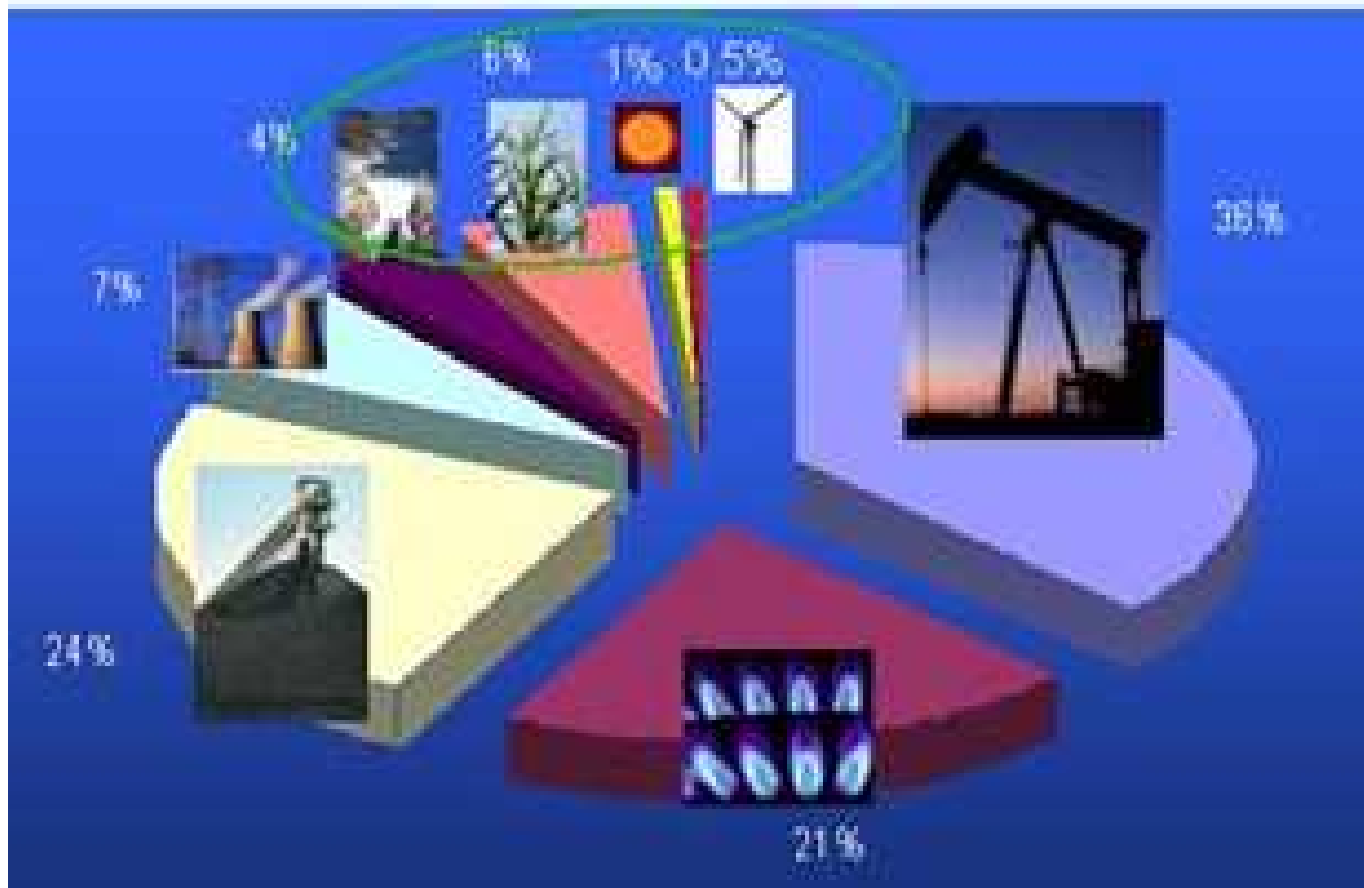


Philippe Knauth

Nanomatériaux pour l'énergie

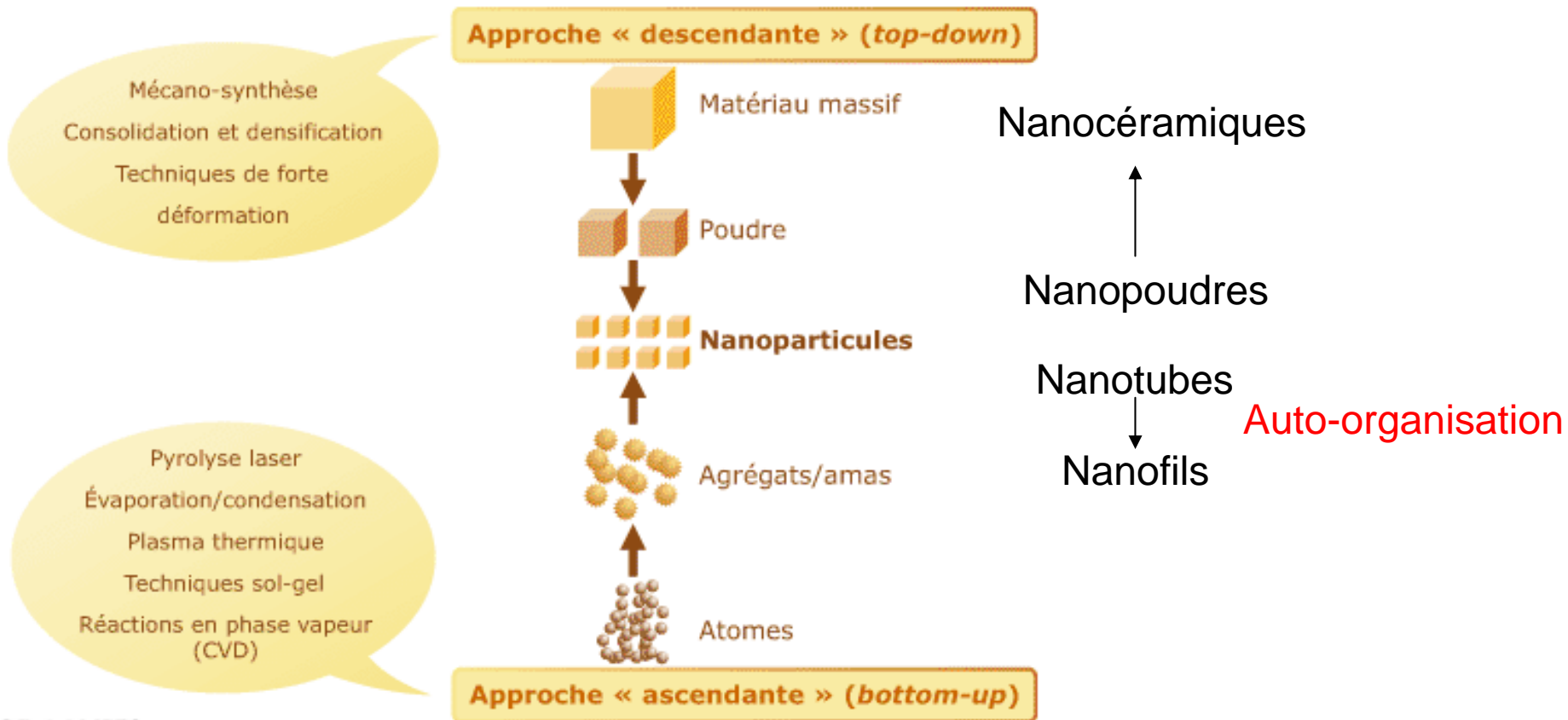
1. Énergie et nanomatériaux
2. Nanomatériaux pour piles solaires
3. Nanomatériaux pour batteries lithium ions

Sources mondiales d'énergie



Les moins chers, les plus polluants (81% combustibles fossils)...

2 approches d'élaboration des nano-objets et des nanomatériaux



© Elsevier / INRS

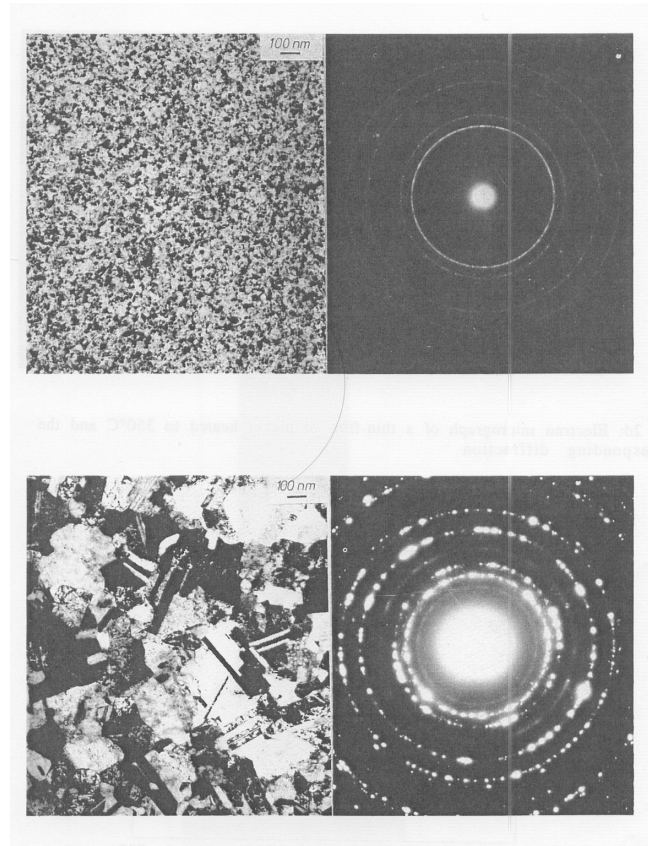
Pourquoi les nanomatériaux pour l'énergie ?

Avantages prévisibles des nanomatériaux

- ☺ Grande aire d'interface/surface (photovoltaïque)
- ☺ Chemins de diffusion courts (batteries rechargeables)
- ☹ Réactivité élevée (peut aussi poser des problèmes!)

« But still try – for who knows what is possible? » (M. Faraday)

Films minces nanocristallins de Ni: analyse calorimétrique de la croissance cristalline



Energie moyenne
 des joints de grains

$$\gamma = \frac{r\Delta H}{gV} = (0.7 \pm 0.3) \text{ J/m}^2$$

Diffusion intergranulaire du Ni

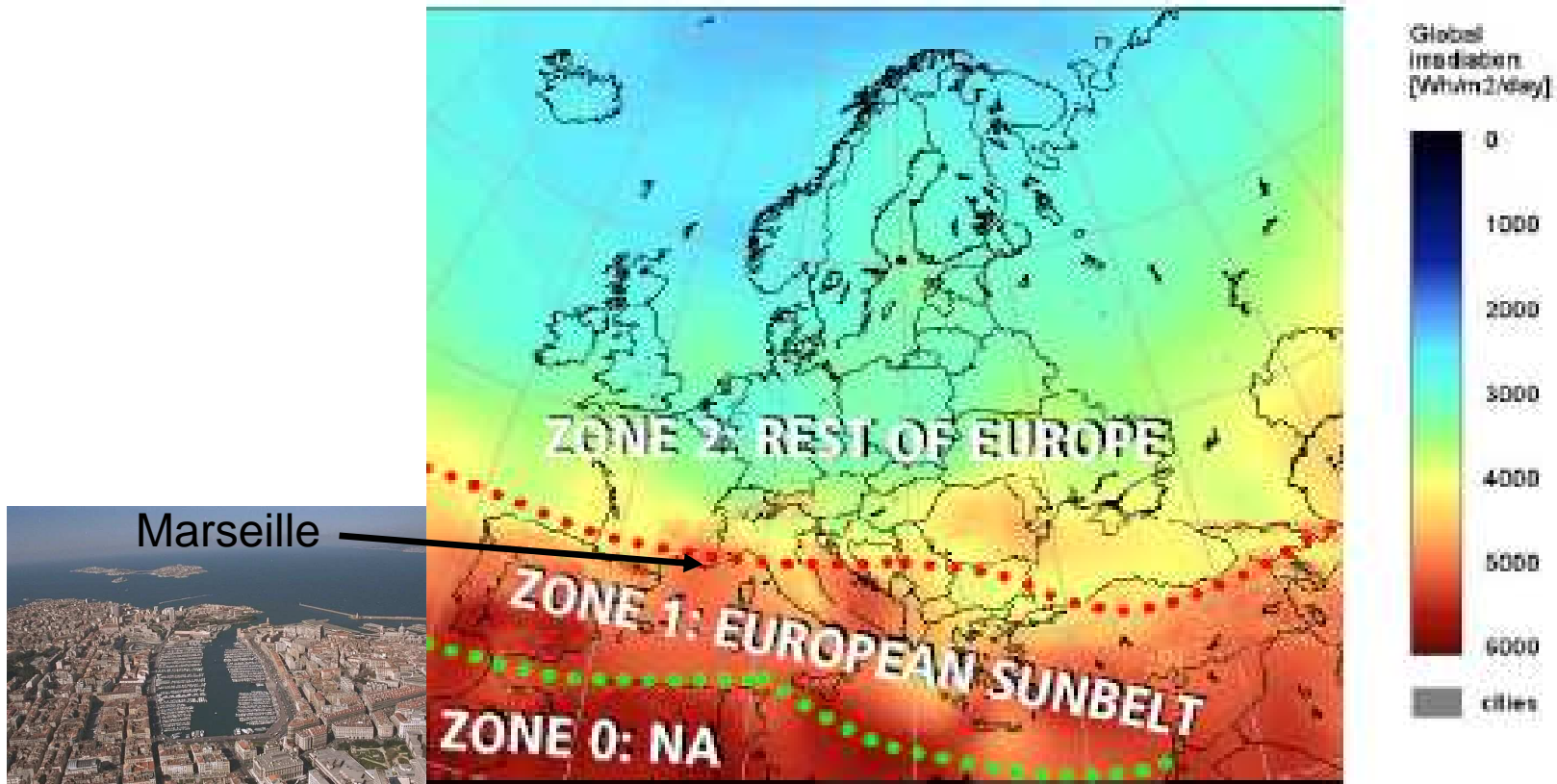
$$E_A = (220 \pm 50) \text{ kJ/mol}$$

P. Knauth, A. Charaï, P. Gas,
 Grain growth of pure Ni and a Ni-Si solid solution studied by DSC on nanometer-sized crystals,
 Scr. Mater., 28, 325 (1993).

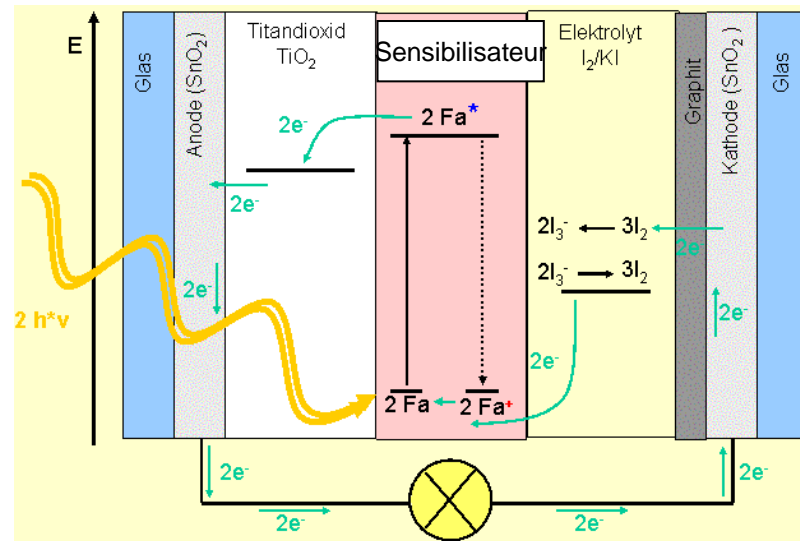
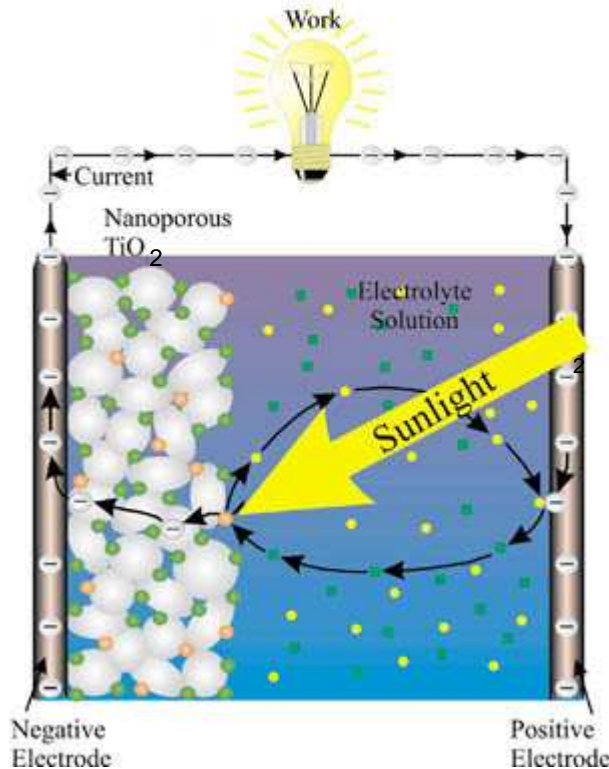
Nanomatériaux pour l'énergie

- Énergie et nanomatériaux
 - Nanomatériaux pour piles solaires
- Nanomatériaux pour batteries lithium ions

Photovoltaïque (PV)



Cellules solaires avec sensibilisateur



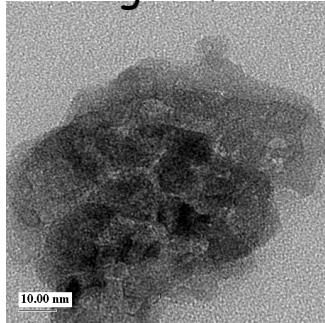
B. O'Regan, M. Grätzel, Nature (1991).

Nanopoudres TiO₂ : une question de taille

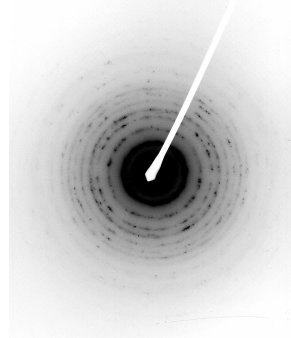
Température
de Calcination

Image MET

300°C



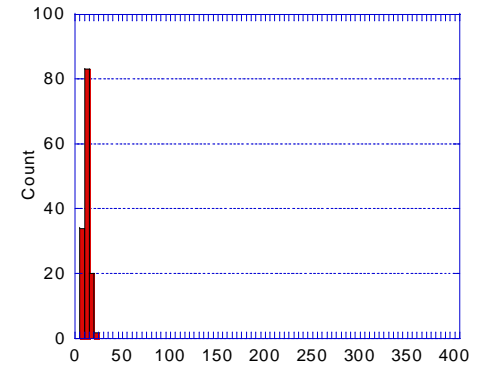
Diffraction
d'Electrons



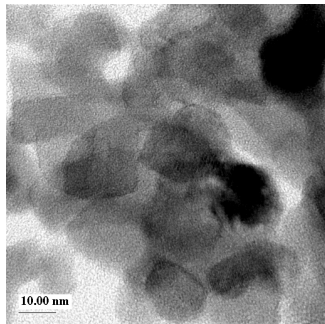
~10 nm

Anatase

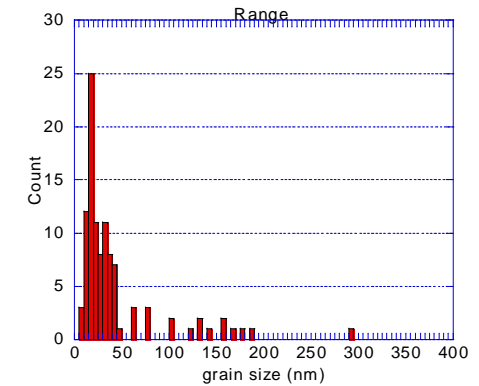
Distribution de taille



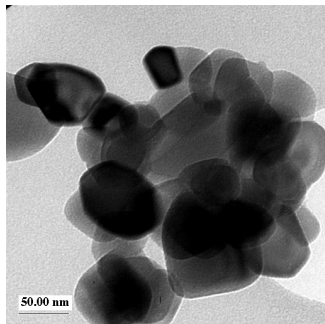
600°C



~25 nm

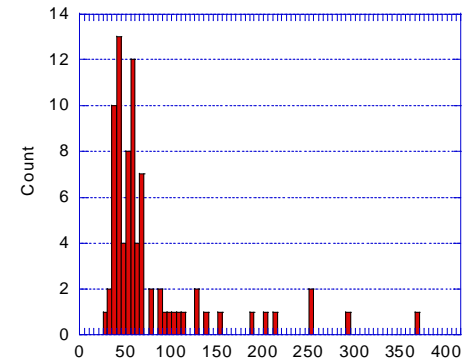


800°C



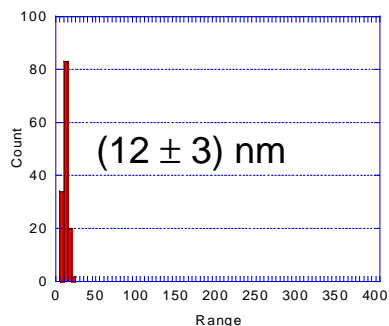
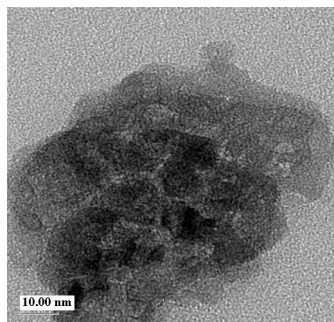
~70 nm

Anatase

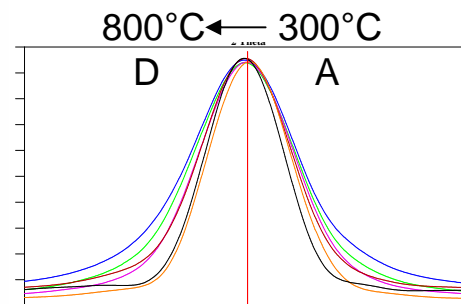
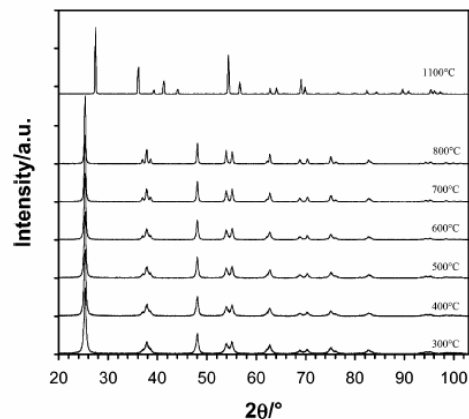


Détermination de taille des Nanoparticules : Anatase TiO₂

TEM

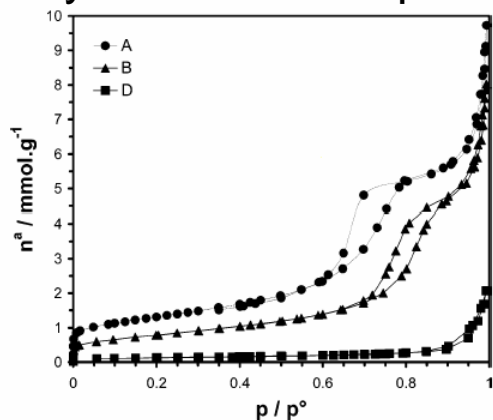


XRD

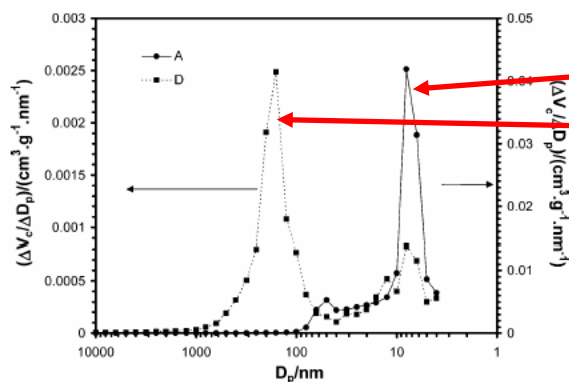


BET

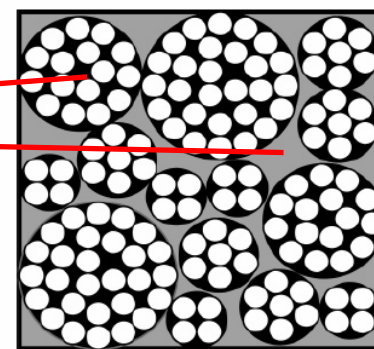
Hysteresis: mesopores



Mercury porosimetry



Agglomerate Pore Model



A. Weibel, R. Bouchet, F. Bouc'h, P. Knauth, Chem. Mater., **17**, 2378-2385 (2005)

Arras, 29-30 mai 2008

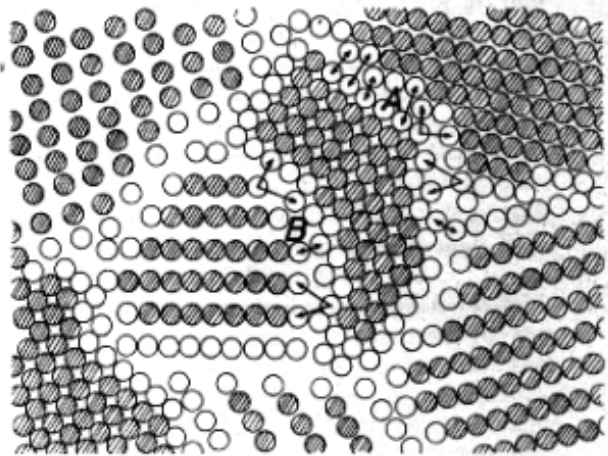
Groupe Français de Microscopie
 Electronique et Microanalyse

Philippe Knauth

11

Nanocéramiques

Définition:
 matériau 3D,
 non-métallique,
 de haute densité,
 formé de grains nanométriques

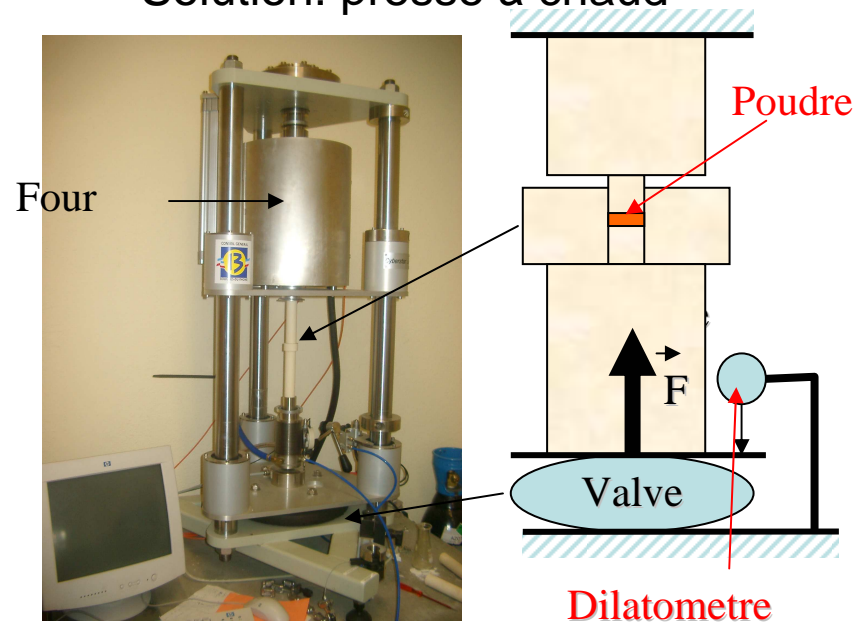


Principe

H. L. Gleiter, Acta Mater., 43, 1 (2000)

Arras, 29-30 mai 2008

Problème: fabrication?
 Solution: presse à chaud

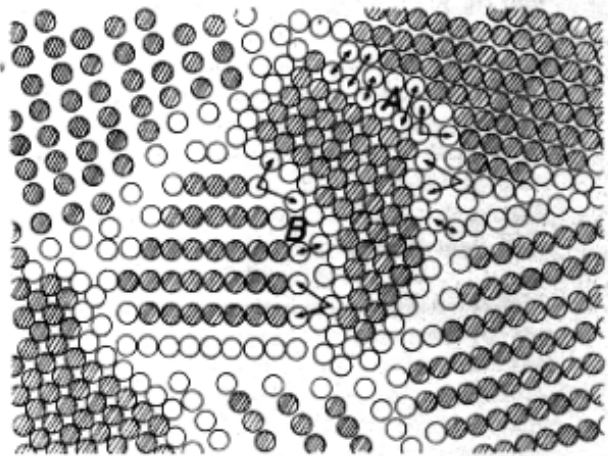


- $P = 0.44 \text{ GPa}$ (4.4 kbar)
- $T = 490^\circ\text{C}$
- Rampe = 5 K/min
- Refroidissement: intrinsèque

A. Weibel et al., J. Europ. Ceram. Soc. 27, 2641 (2007)

Nanocéramiques TiO₂ Anatase

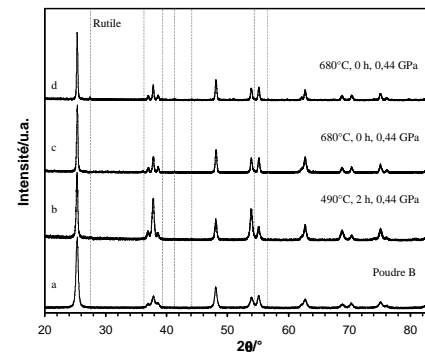
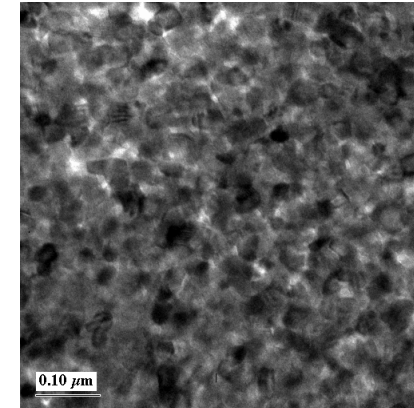
Définition:
 matériau 3D,
 non-métallique,
 de haute densité,
 formé de grains nanométriques



Principe

$D_{\text{moyen}} \approx 30 \text{ nm}$
 $d_{\text{rel}} = 93\%$

TiO₂ Anatase
 métastable!



XRD: A. Garnier

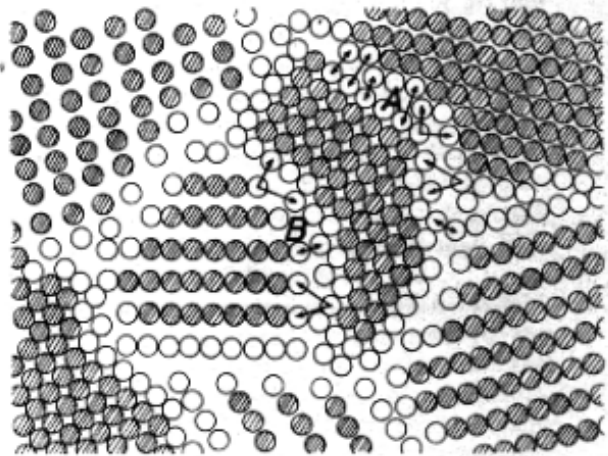
Réalité

H. L. Gleiter, Acta Mater., 43, 1 (2000)

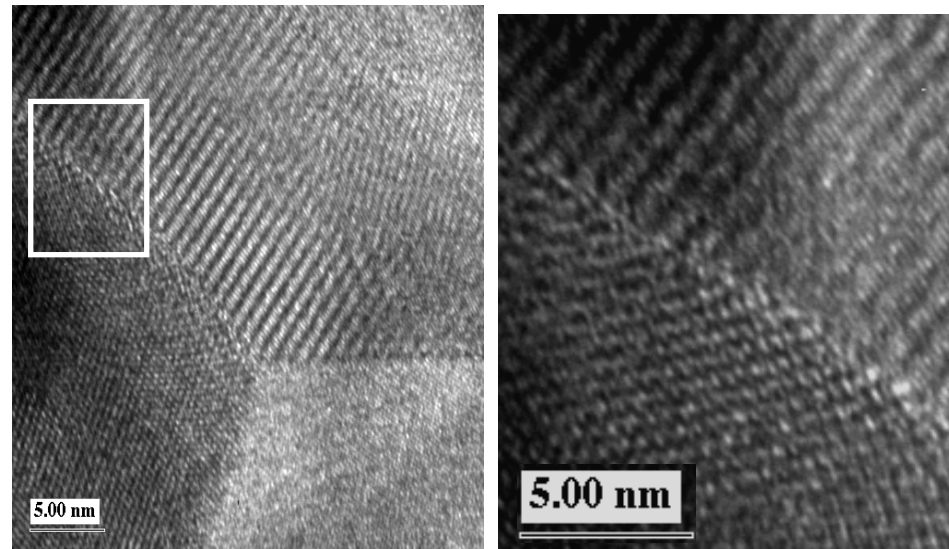
A. Weibel et al. Acta Mater. 54, 3575 (2006).

Nanocéramiques TiO₂ Anatase

Définition:
matériau 3D,
non-métallique,
de haute densité,
formé de grains nanométriques



Principe



Jointes triples sans précipités ou zones vitreuses

H. L. Gleiter, *Acta Mater.*, 43, 1 (2000)

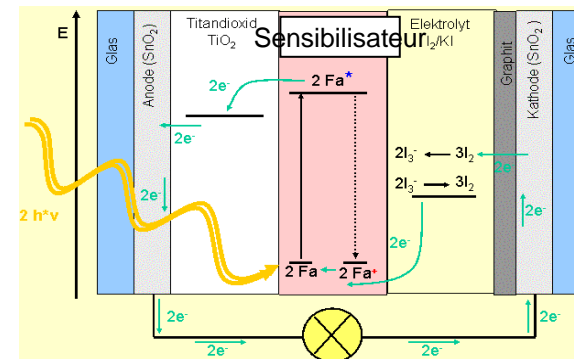
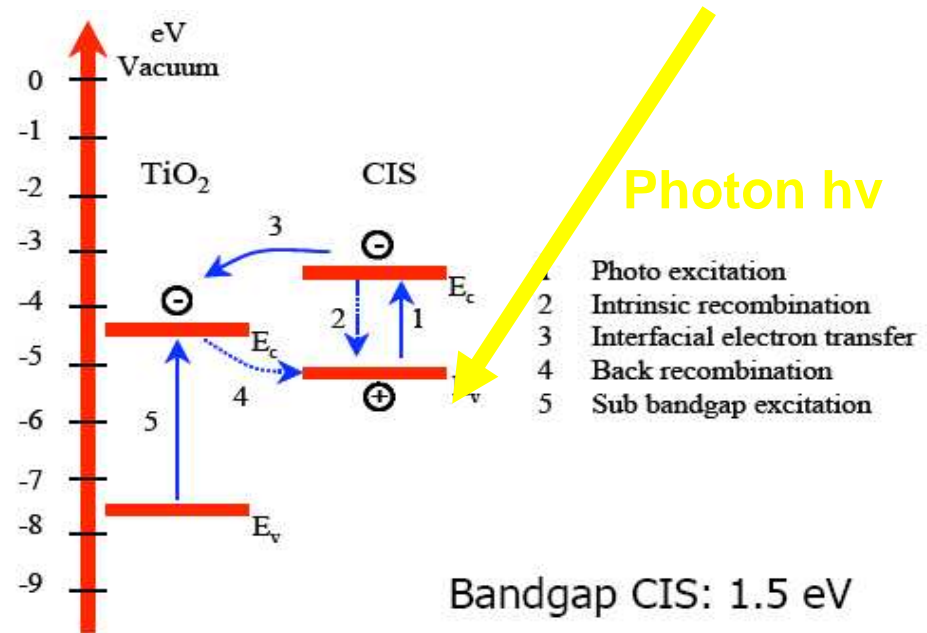
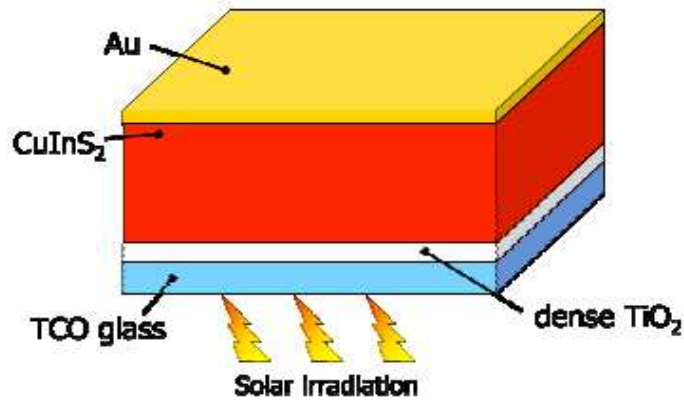
A. Weibel et al. *Solid State Ionics*, 177, 229-236 (2006)

Arras, 29-30 mai 2008

Groupe Français de Microscopie
Electronique et Microanalyse

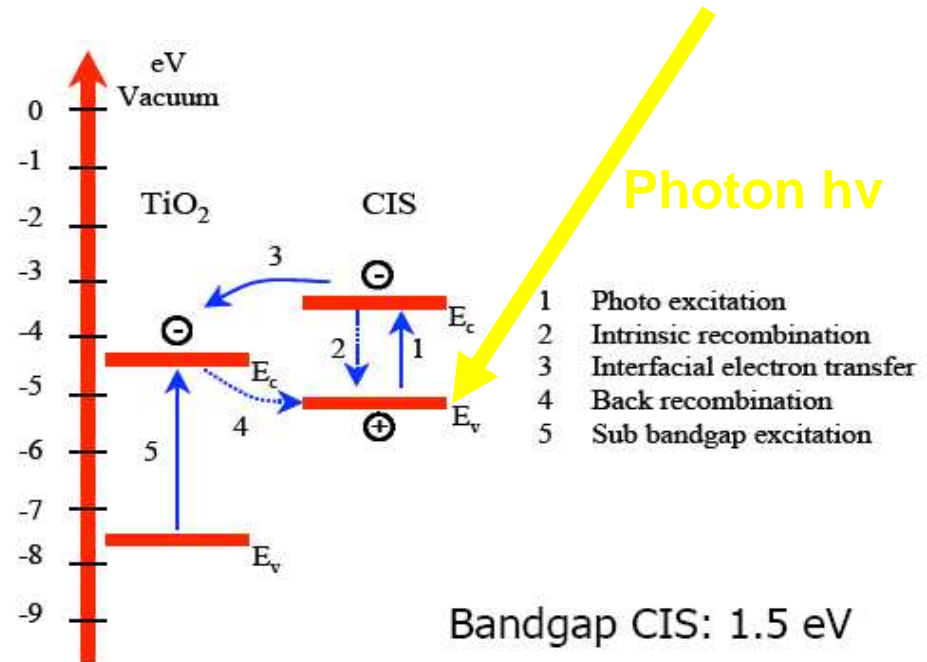
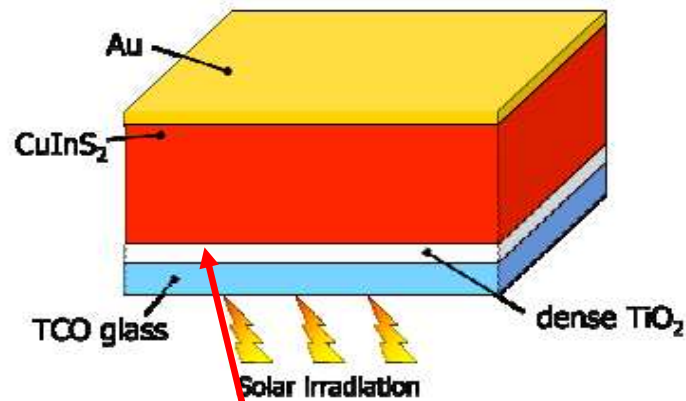
Philippe Knauth 14

Photovoltaïque: $\text{CuInS}_2/\text{TiO}_2$ (hétérojonction p-n)



M. Nanu, F. Boulch, J. Schoonman, A. Goossens, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 42103

Photovoltaïque: $\text{CuInS}_2/\text{TiO}_2$ (hétérojonction p-n)



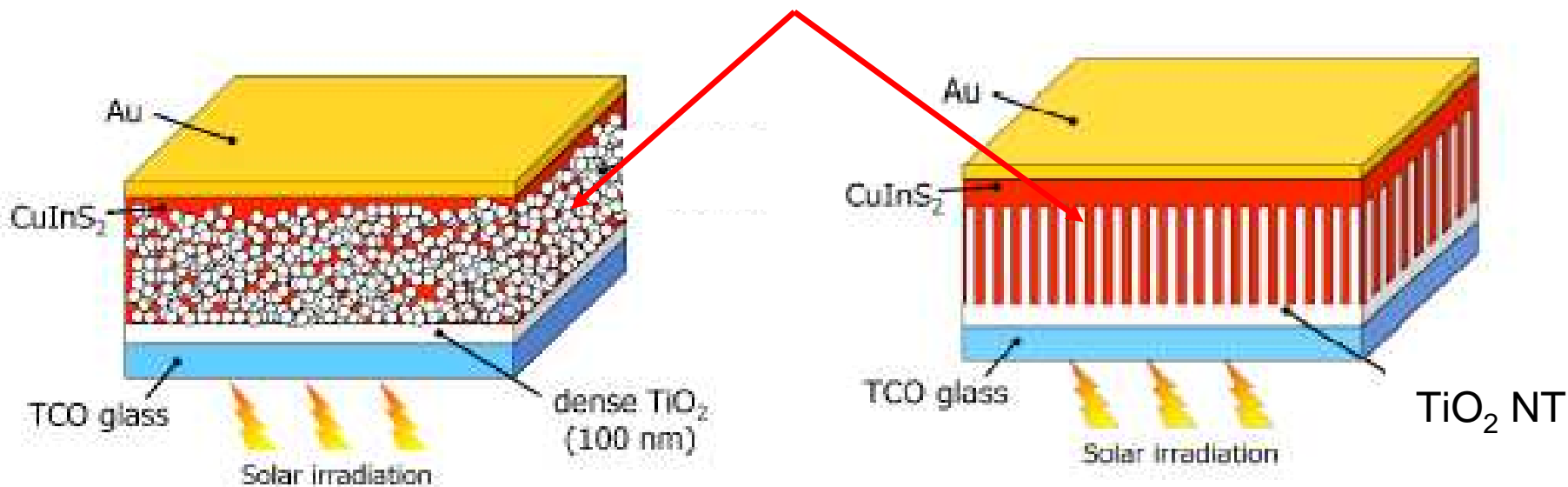
😊 cellule solaire tout solide: stabilité, miniaturisation possible!

☹️ aire interfaciale réduite: rendement faible!

M. Nanu, F. Boulch, J. Schoonman, A. Goossens, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 42103

Optimisation de piles solaires $\text{CuInS}_2/\text{TiO}_2$

😊 Aire interfaciale!



Nanocomposite ($\eta \approx 5\%$)

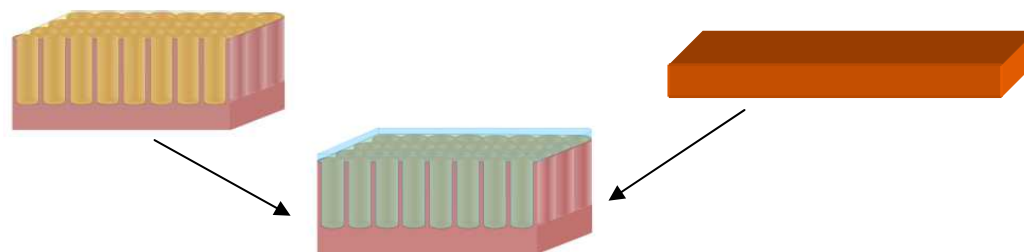
Nanotubes TiO_2

M. Nanu, A. Goossens, J. Schoonman, Adv. Mater. 2005

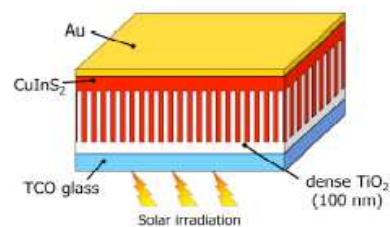
Technique de synthèse simple et peu onéreuse: l'électrochimie

TiO₂ nanotubes auto-organisés

CuInS₂ films



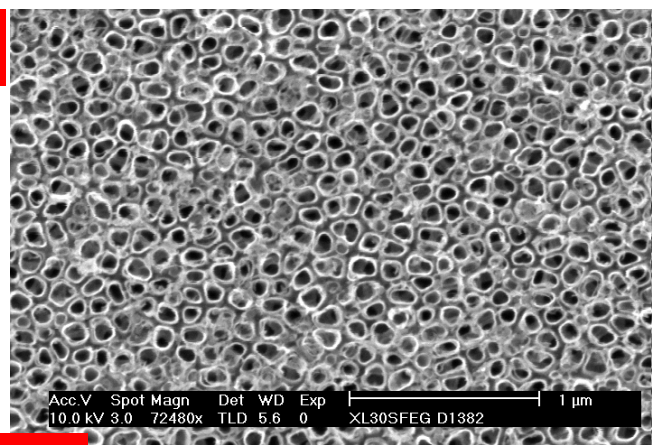
CuInS₂ sur NanotubesTiO₂



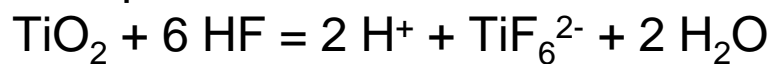
Nanotubes TiO₂ auto-organisés

☺ Anodisation électrochimique

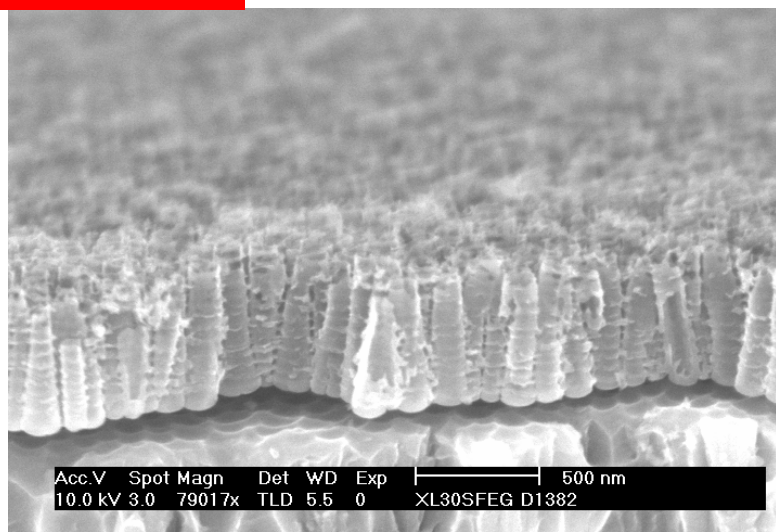
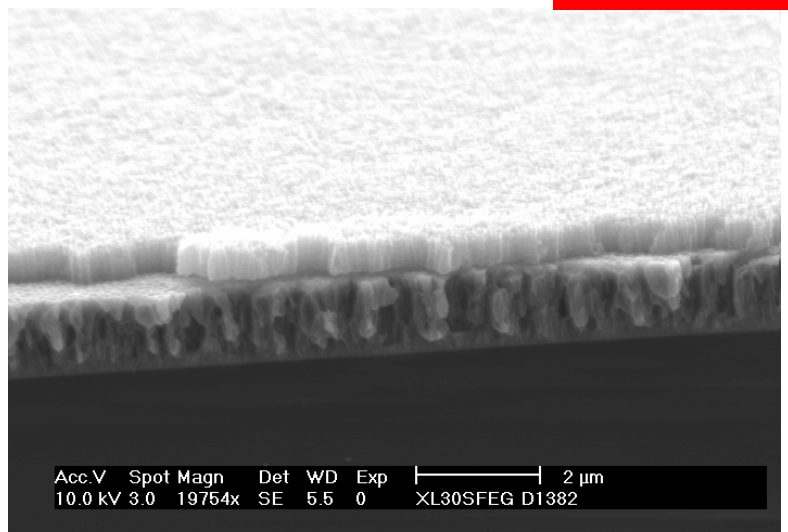
Top view



- film de Titane sur substrat Si(100) type p
- potentiel anodique constant : 20 V / 20 min
- électrolyte: 1M H₃PO₄+1M NaOH+0.5 wt% HF
- température ambiante

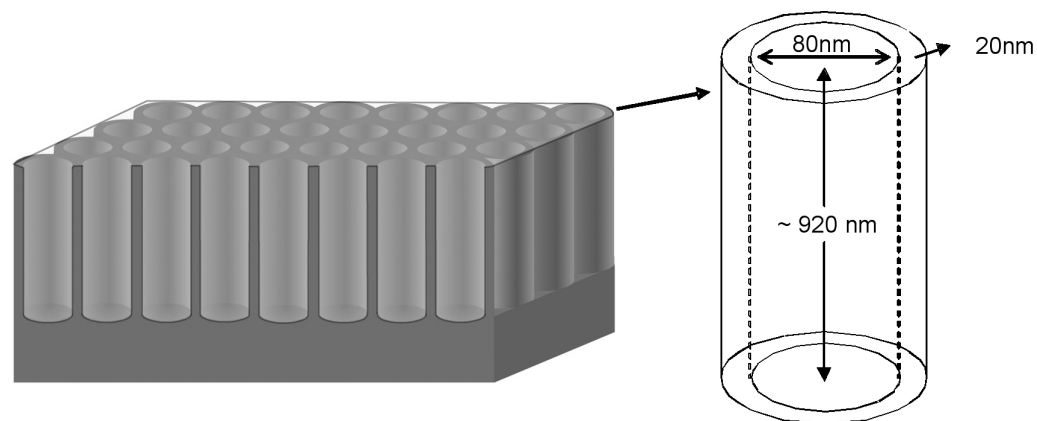
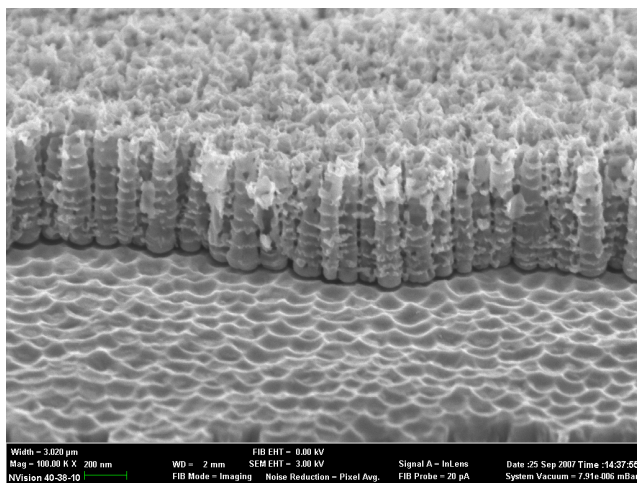
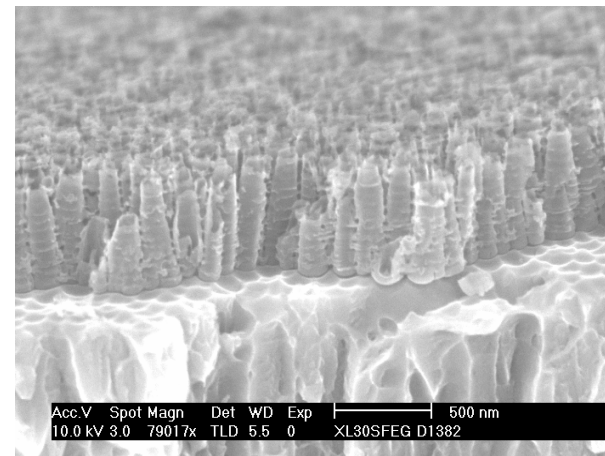
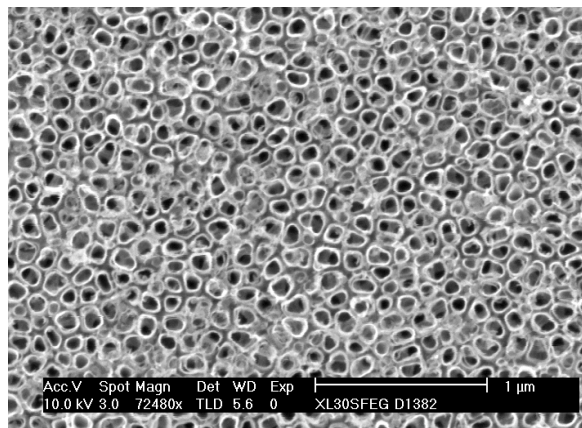


Cross-sectional view



Y. D. Premchand, T. Djenizian, F. Vacandio, P. Knauth, *Electrochem. Comm.* **8**, 1840-1844, 2006

Nanotubes TiO_2



Y. D. Premchand, T. Djenizian, F. Vacandio, P. Knauth, *Electrochem. Comm.* **8**, 1840-1844, 2006

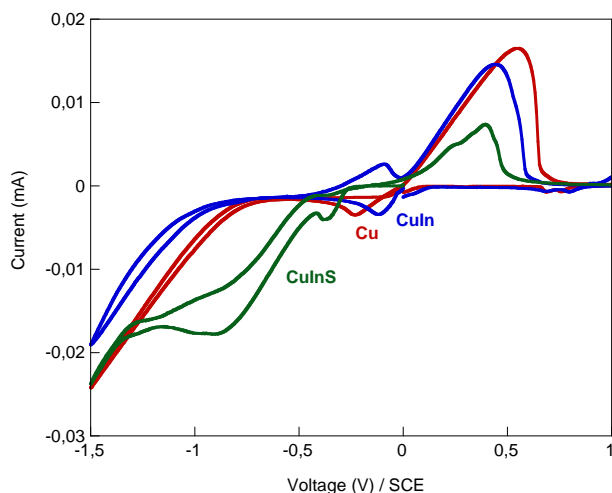
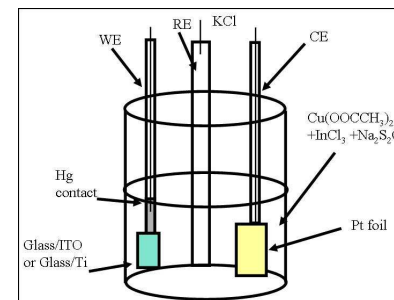
Arras, 29-30 mai 2008

Groupe Français de Microscopie
 Electronique et Microanalyse

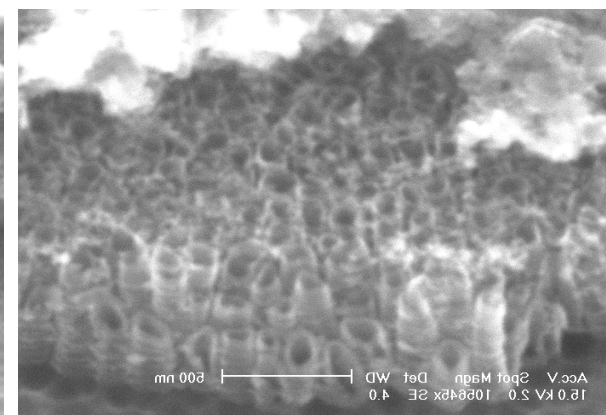
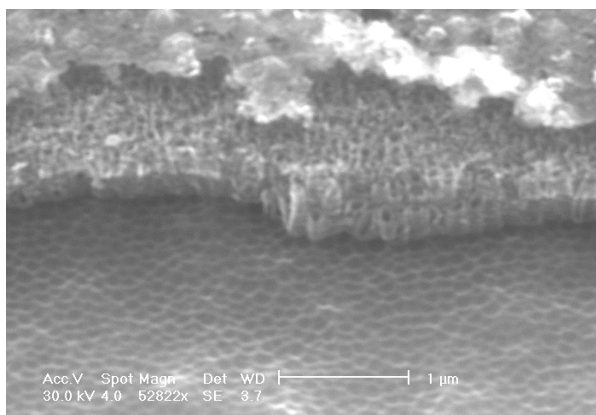
Philippe Knauth 20

Electrodépôt de Films CuInS_2

Précurseurs : $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, InCl_3 and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
 Composition (Cu/In/S) : 10/10/400 mM
 pH = 1.5, Potential de Dépôt : -1V/SCE



Cyclovoltammétrie

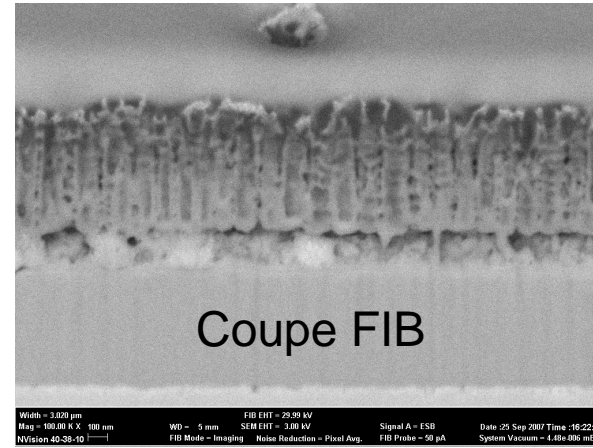
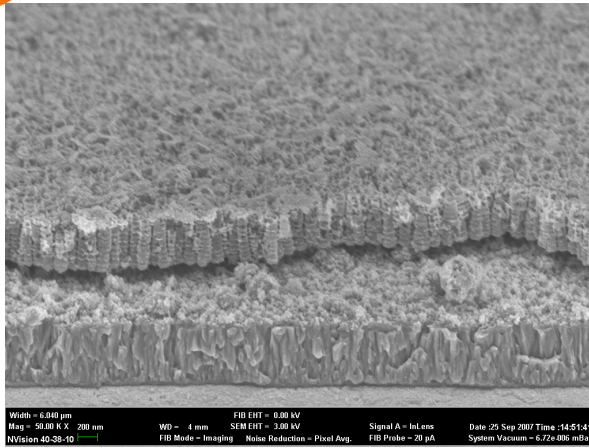


SEM: CuInS_2 déposé sur nanotubes TiO_2

- ☺ Phase Chalcopyrite cristalline pure après recuit
- ☺ Grande vitesse de dépôt (≈ 50 nm/min)
- ☺ Morphologie de surface?

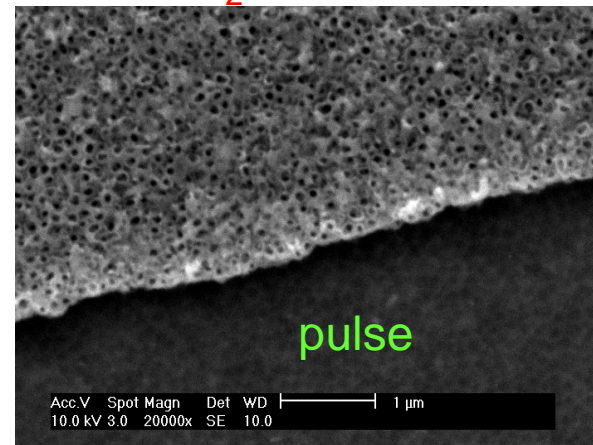
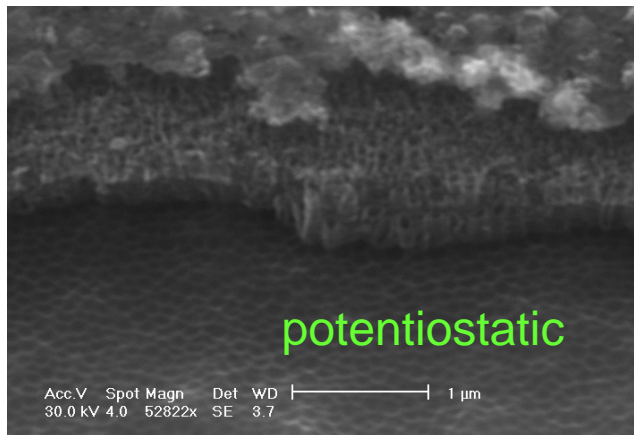
R. Cayzac, F. Boulc'h, M. Bendahan, M. Pasquinelli, P. Knauth, C. R. Chimie, sous presse.

Dépôts électrochimiques de CuInS_2



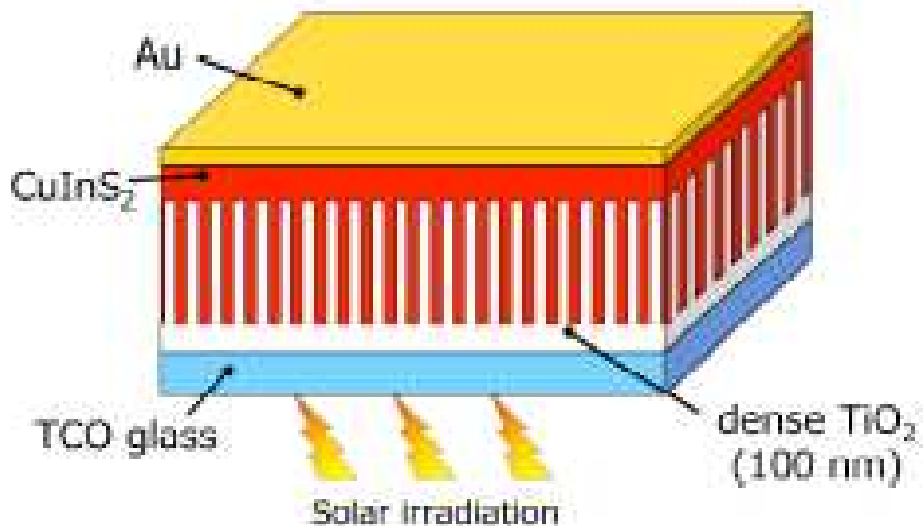
\diamond CuInS_2
 \updownarrow TiO_2
 \diamond CuInS_2
 \updownarrow Ti

Pas de CuInS_2 dans les nanotubes?

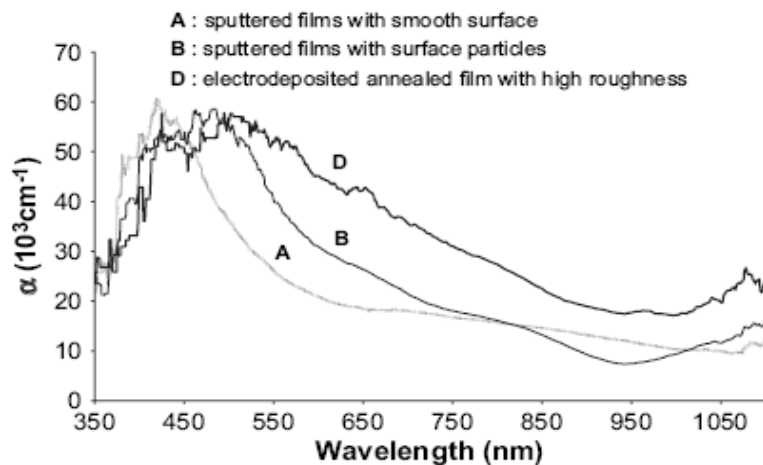


Dépôt pulsé plus efficace!

Caractérisation optique et photovoltaïque?



En cours...



Nanomatériaux pour l'énergie

- Nanomatériaux
 - Nanomatériaux pour piles solaires
 - **Nanomatériaux pour batteries lithium ions**

Batteries Rechargeables : Recherche et Développement

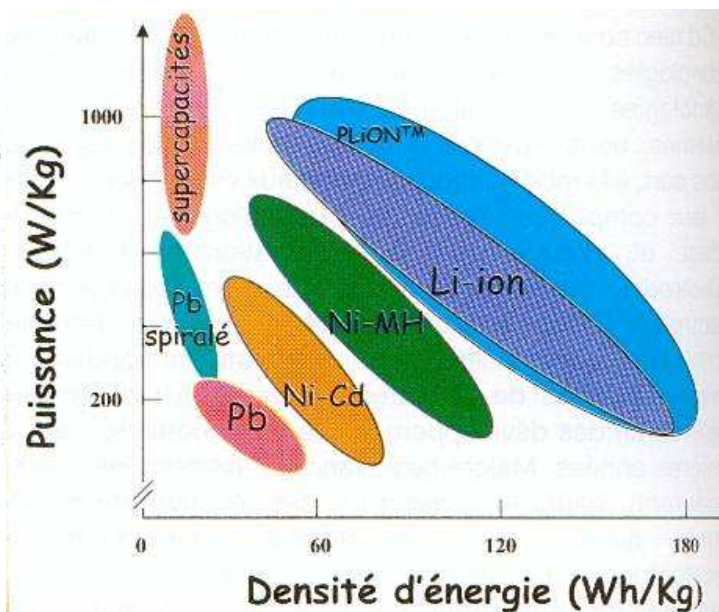
- Alessandro Volta, 1801
(Cu/Zn)
- 1839 Fuell cell
- 1859 Pb Batteries
- 1899 Ni-Cd
- 1973 Li metal
- 1975 Ni-MH
- 1979 Li^o-Polymere



Li-ion , 1990, Sony



Plastic Li-ion,
 2000,



J. M. Tarascon



ALISTORE MAIN GOALS

Develop Advanced lithium energy storage system with high energy and power.

For: → Hybrid or electric vehicles

→ To ensure the quality of electricity

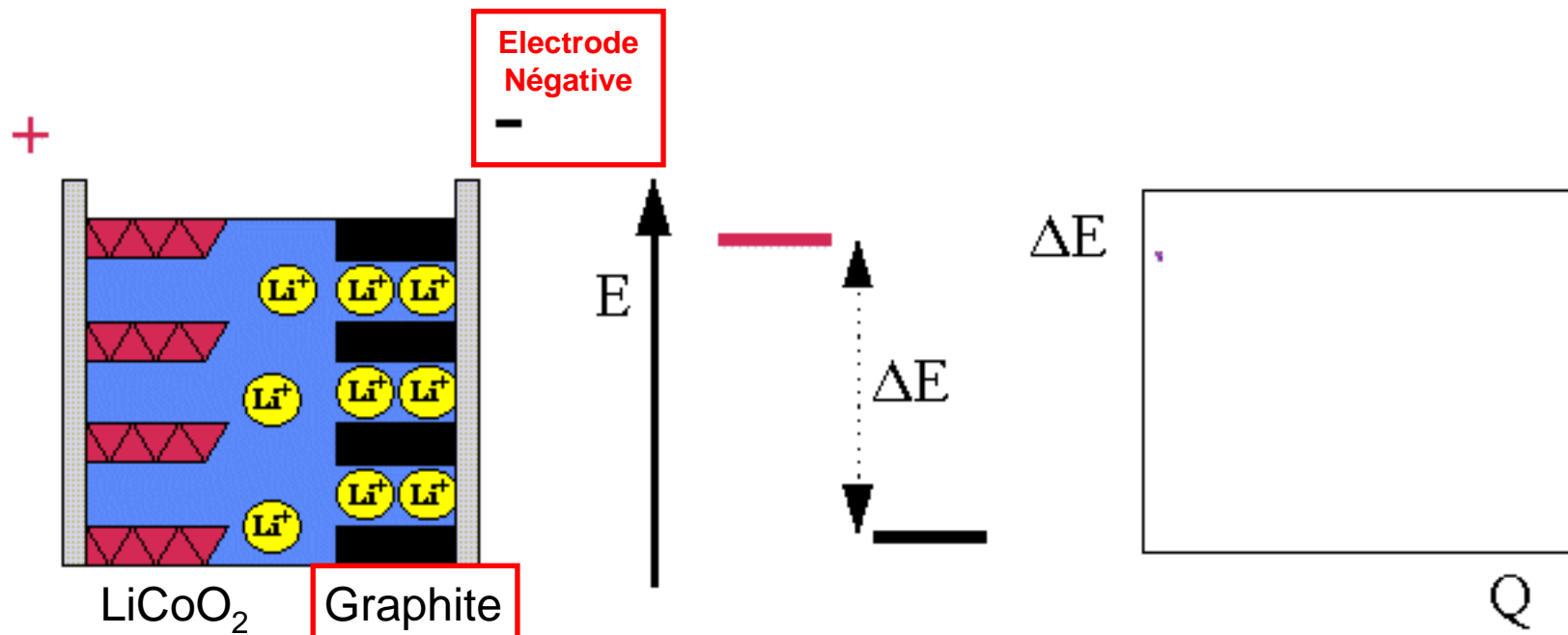
→ UPS back-up systems

→ renewable energy sources



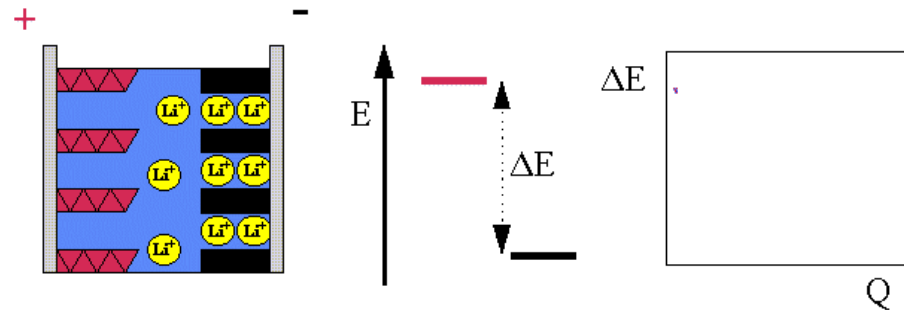
<http://www.u-picardie.fr/alistore/>

Fonctionnement d'une batterie Lithium ions



<http://www.cienciateca.com/stslibat.html>

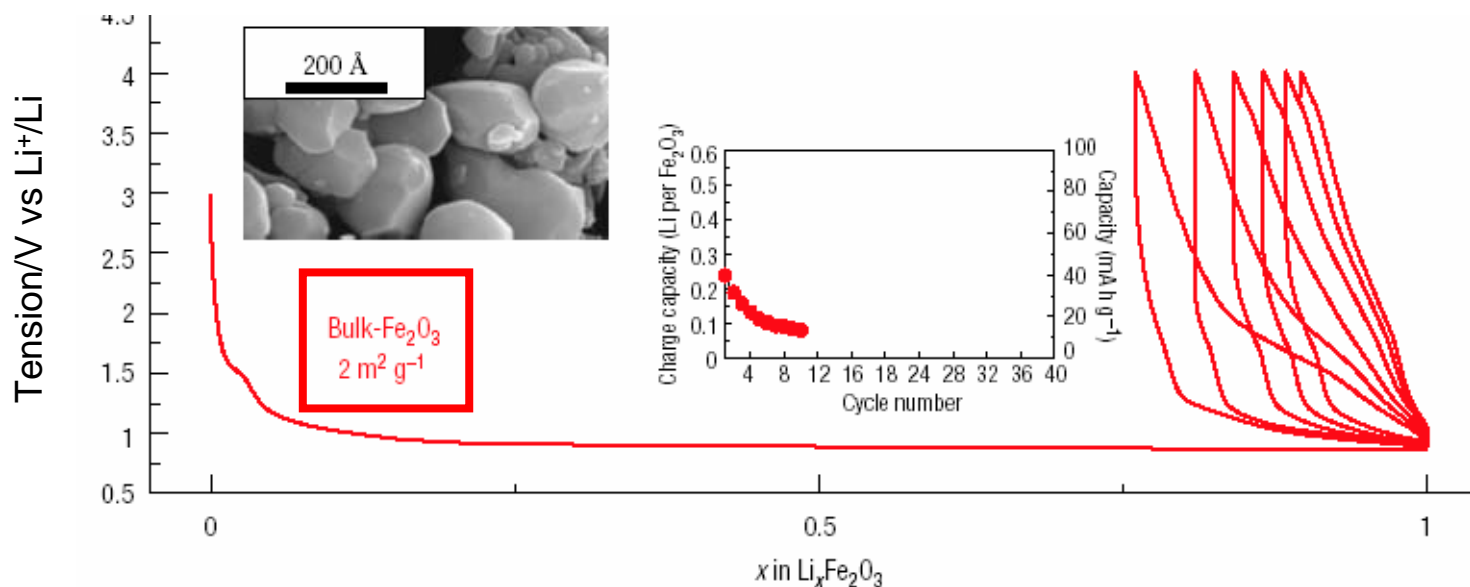
Possibles avantages d'une réduction de taille pour les batteries rechargeables?



Augmentation de l'aire interfaciale
 grande capacité de double couche
Chemins de diffusion plus courts
 rechargeabilité et puissance

- **permet de surmonter des limitations cinétiques**
 nouvelles réactions possibles (gains de capacité et/ou matériaux bas prix)
- **meilleure adaptation aux contraintes mécaniques (variations de volume)**
 durée de vie plus longue (meilleure rechargeabilité)

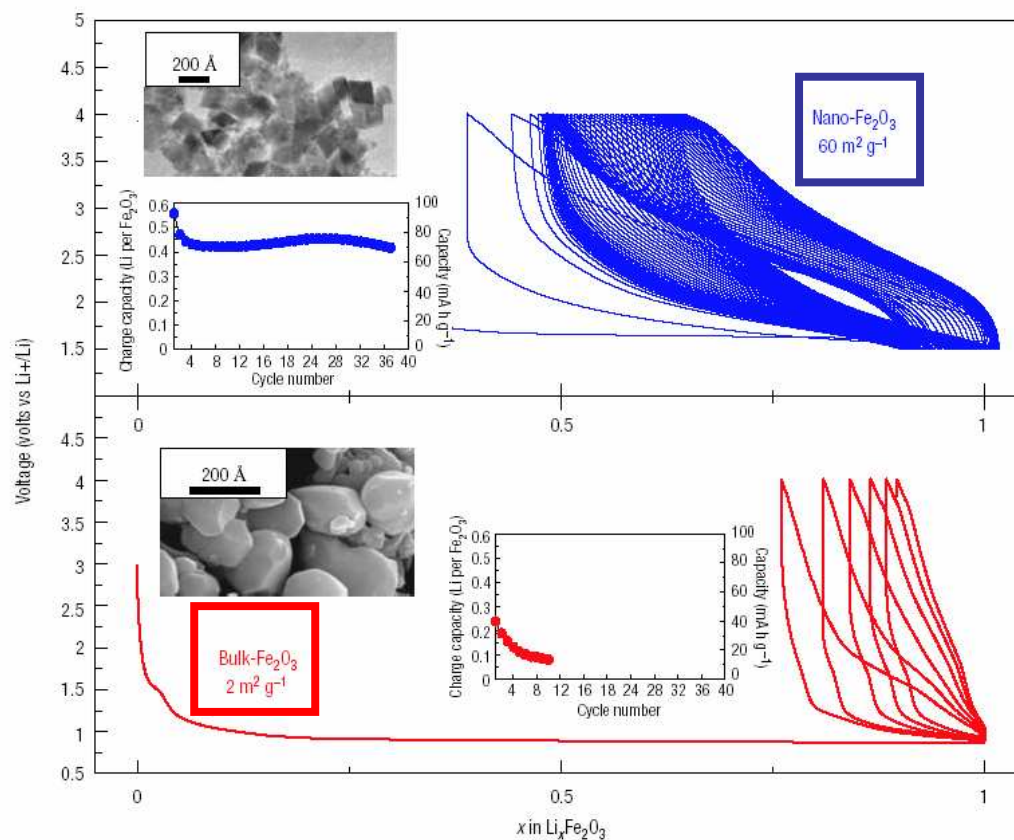
Anodes α -Fe₂O₃ dans les batteries Li ions



**Rechargeabilité
très mauvaise!**

D. Larcher et al., J. Electrochem. Soc., 150, A133 (2003)

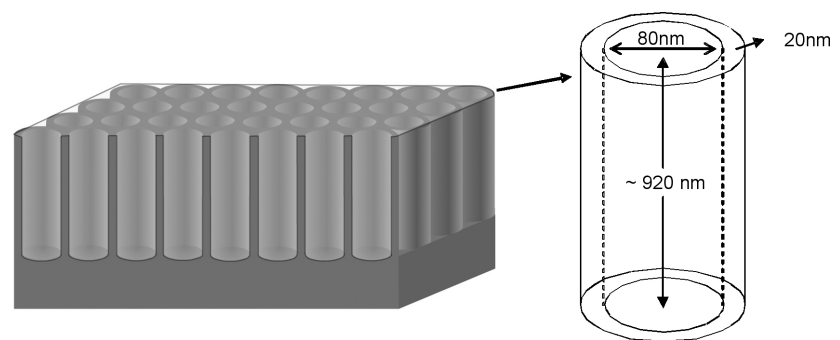
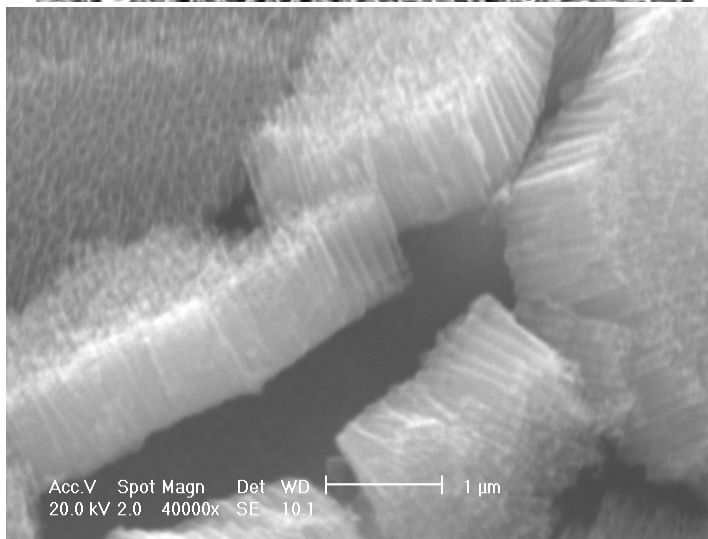
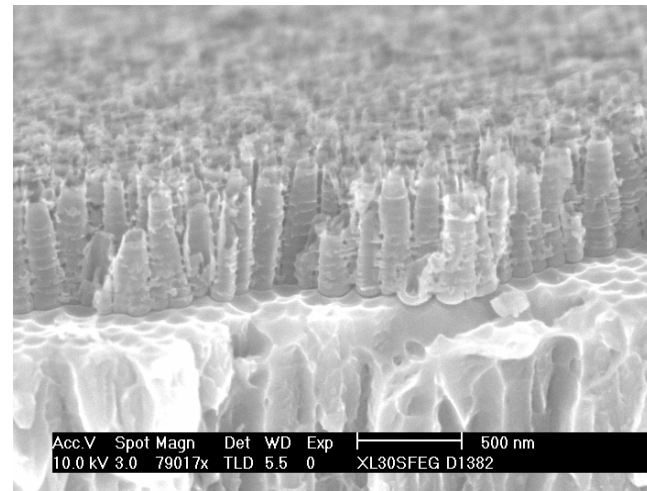
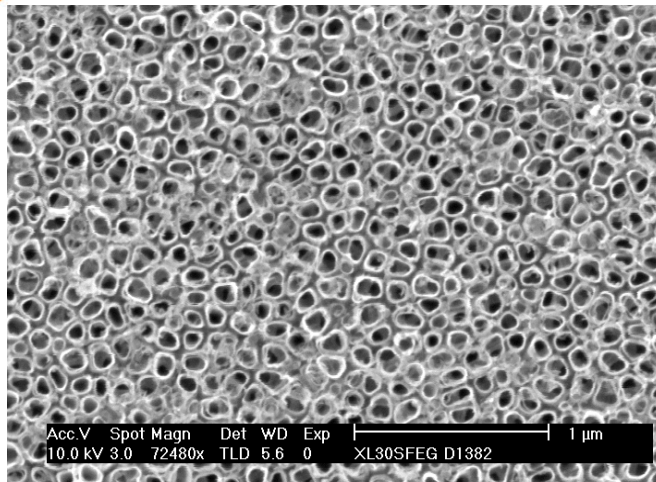
Anodes $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dans les batteries Li ions



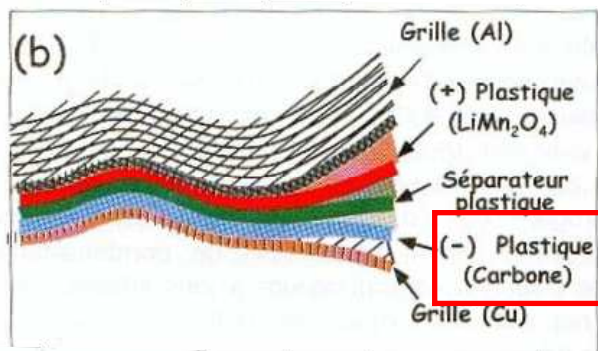
**Rechargeabilité
 bien meilleure!**

D. Larcher et al., J. Electrochem. Soc., 150, A133 (2003)

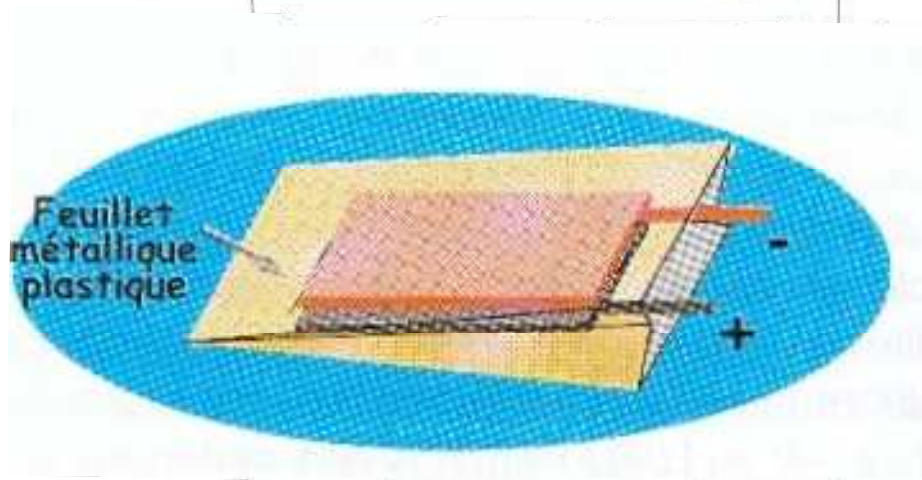
Nanotubes TiO_2



Realisation pratique d'une batterie "coffee-bag"



Technologie PLion

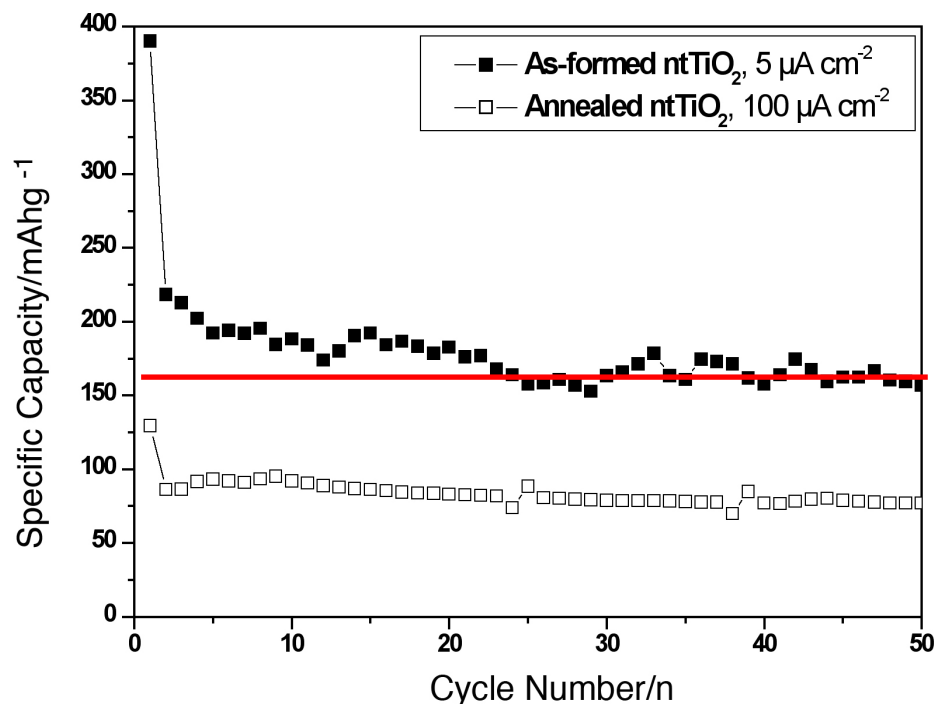


Li / LiPF₆ (EC:DEC) / ntTiO₂

Avantage de formulation: aucun ajout

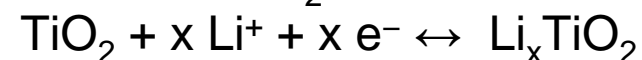
ni polymère (PVDF),
ni graphite

Capacité Spécifique de Nanotubes TiO₂



Réaction d'insertion/déinsertion dans

TiO₂:

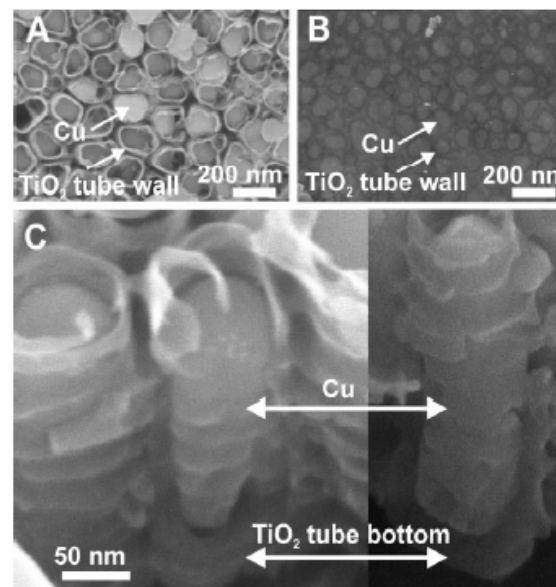
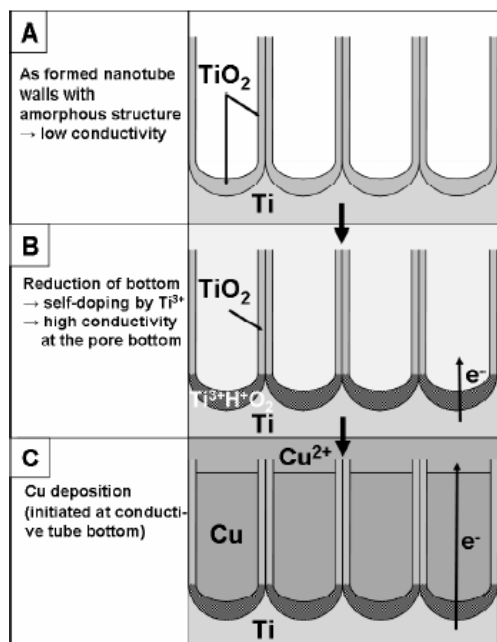


Anatase cristallin: $x = 0.5$
 capacité théorique = 168 Ah/kg

Nanotubes TiO₂ amorphes : ≈ 160 mAh/g après 50 cycles
 Intéressant pour applications à vitesse élevée (grande aire de surface)

G. F. Ortiz, I. Hanzu, T. Djenizian, P. Lavela, J. L. Tirado, P. Knauth, submitted

Dépôt électrochimique dans les nanotubes

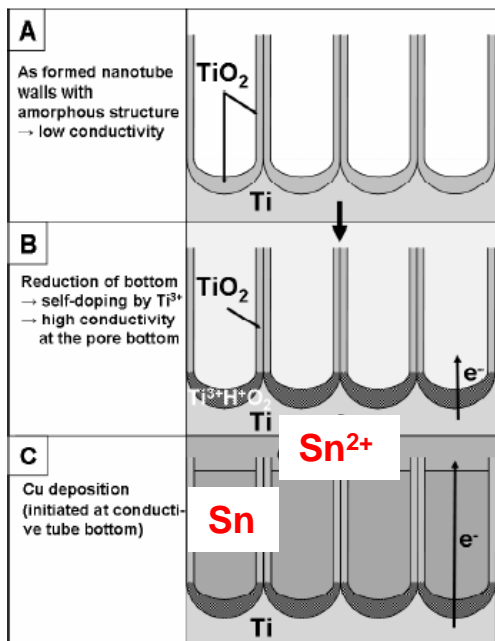


Exemple: cuivre

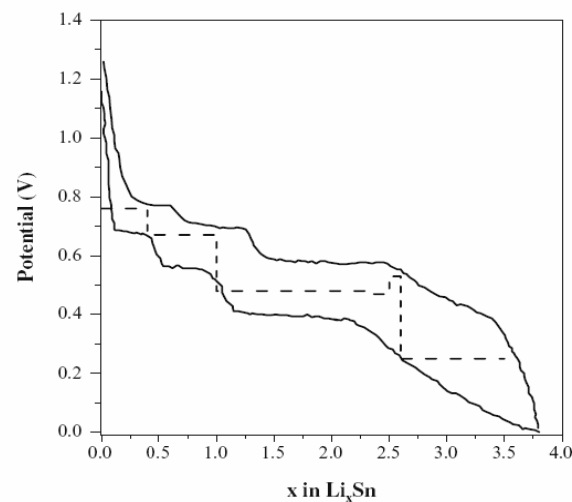
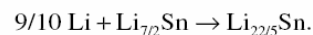
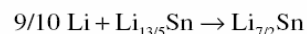
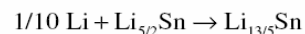
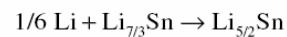
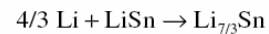
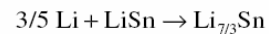
Principe

J.M. Macak et al., *ADVANCED MATERIALS*, 19, 3027 (2007)

Dépôt électrochimique dans les nanotubes: nanofils métalliques d'étain?

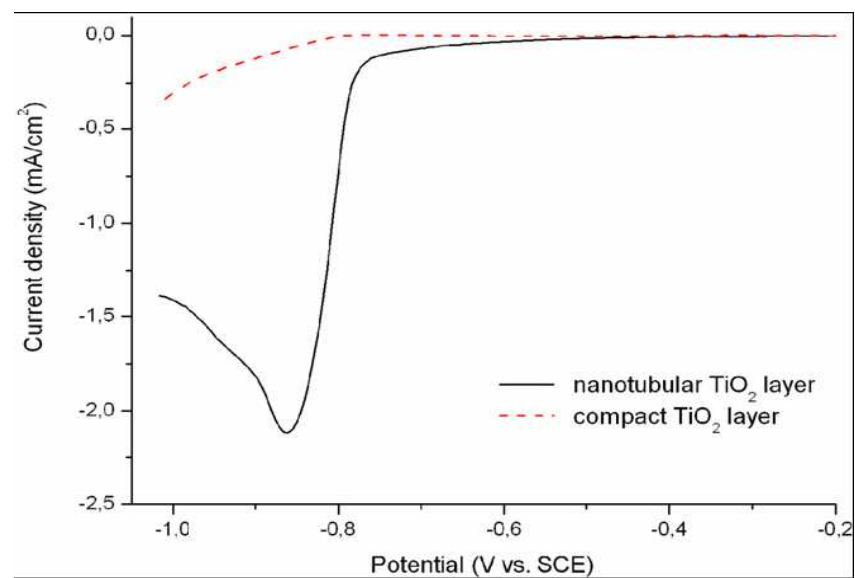


Principe



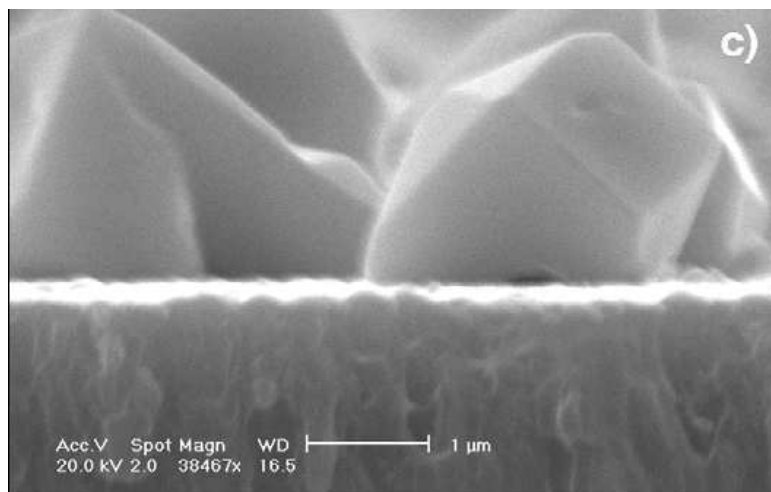
Capacité théorique élevée > 1000 Ah/kg

Dépôt électrochimique de nanofils d'étain?

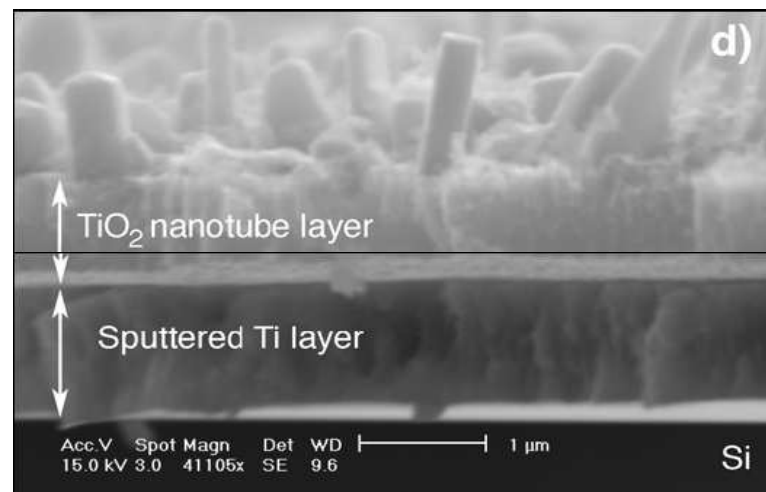


Courbe intensité-potentiel fortement modifiée

Dépôt électrochimique de nanofils d'étain?



Sur film TiO_2 compact



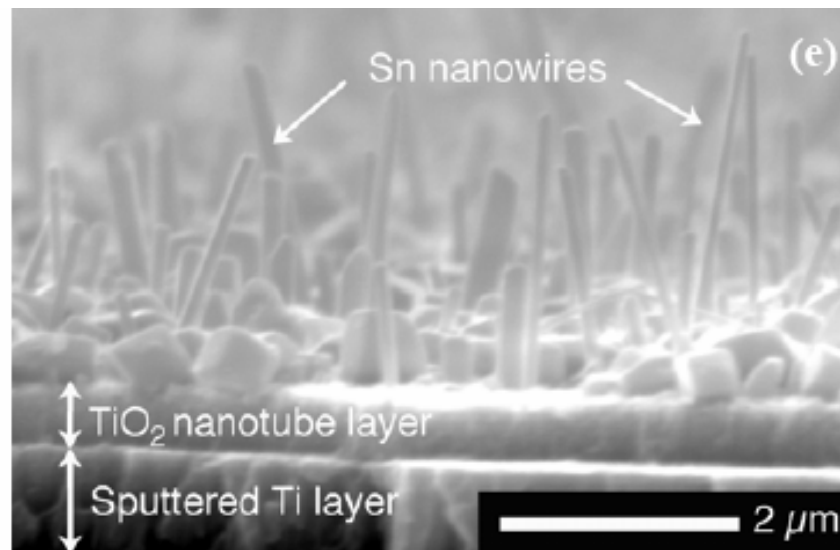
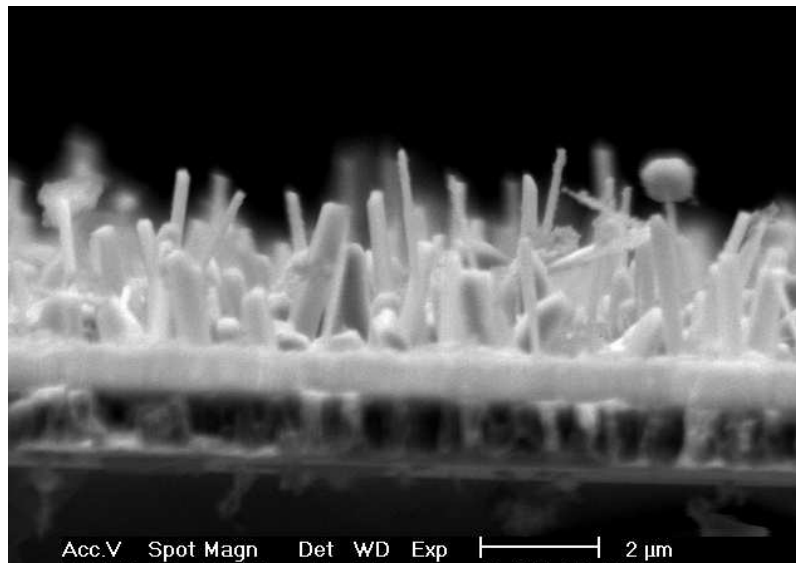
Sur nanotubes TiO_2

Vues sur la tranche de cristallites Sn par voie électrochimique

Morphologie et densité des cristallites Sn modifiés par la présence des nanotubes, avec formation of nanofils.

Nanofils Sn germinés sur nanotubes TiO_2

Dépôt électrochimique: 0.018M SnCl_2 + 0.025M citrate de sodium

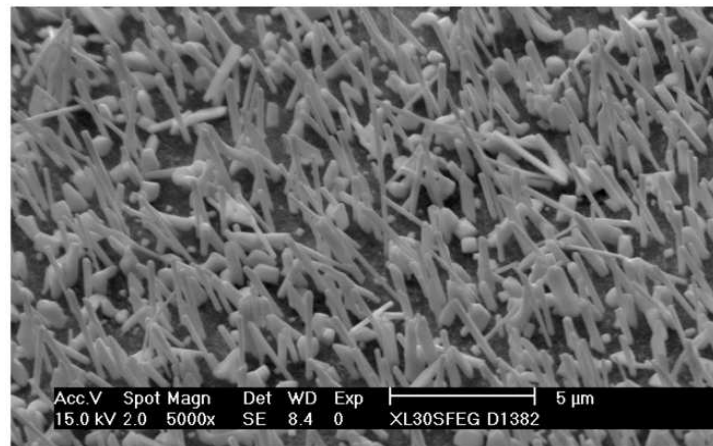


T. Djenizian, I. Hanzu, Y. D. Premchand, F. Vacandio, P. Knauth,
Electrochemical fabrication of Sn nanowires on titania nanotube guide layers,
Nanotechnology, 19, 205601 (2008).

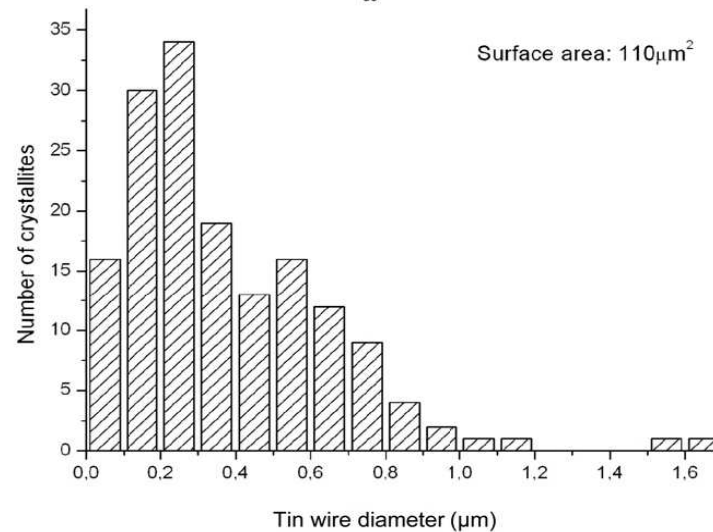
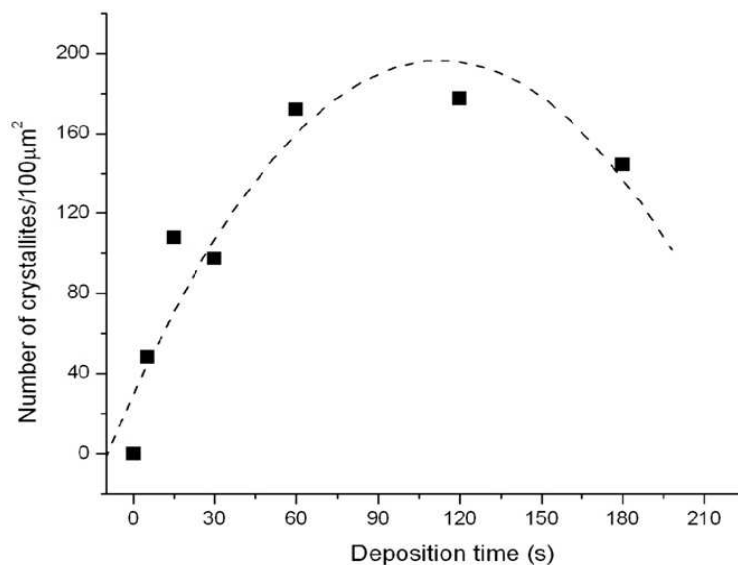
Conditions opératoires du dépôt de nanofils d'étain

0.036 M SnCl_2 + 0.05 M $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$I = -2.5 \text{ mA cm}^{-2}$, $t = 3 \text{ min}$



a



b

Analyse microstructurale après attaque FIB

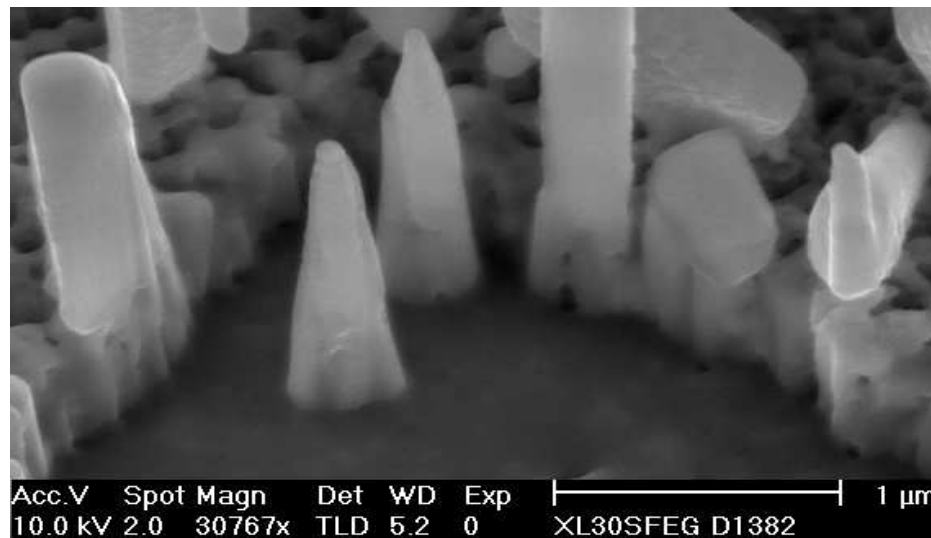
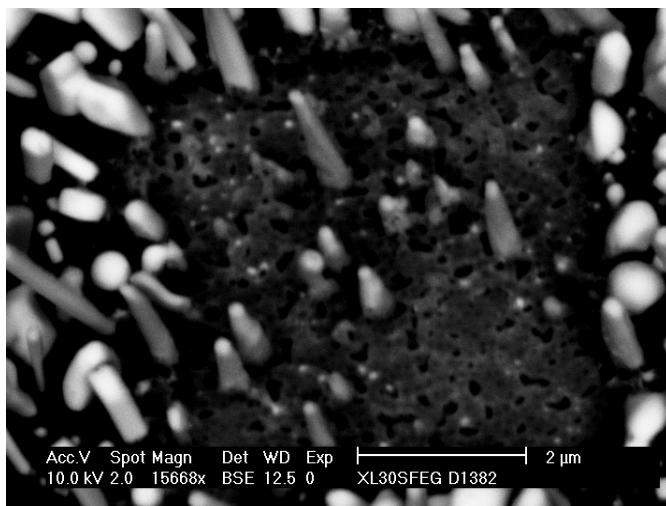


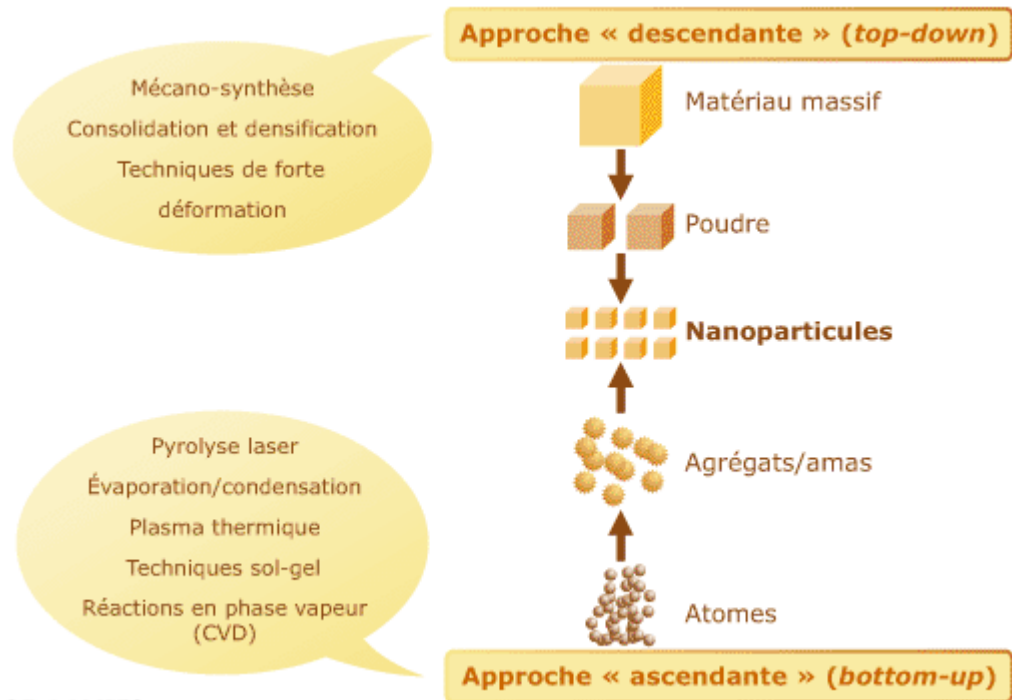
Image MEB en mode retrodiffusé

Caractérisation électrochimique

Questions ouvertes:
germination de Sn au fond des nanotubes?
coalescence des nanofils?



Conclusion: nanomatériaux pour l'énergie

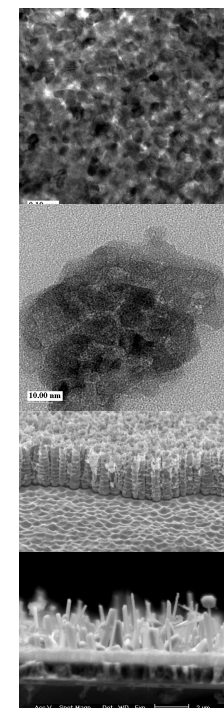


Nanocéramiques

Nanopoudres

Nanotubes

Nanofils



© H. Bouchard / CNRS

Remerciements

Thésards

- 👉 Dr. A. Weibel (now Univ. Toulouse)
- 👉 Dr. D. Marani (now Tokyo Univ. Technology)
- 👉 E. Sgreccia
- 👉 R. Cayzac
- 👉 I. Hanzu

Post-Docs

- 👉 Dr. P. S. Anantha (now Bangalore, India)
- 👉 Dr. Y. D. Premchand (now ETH Zurich)

LCP

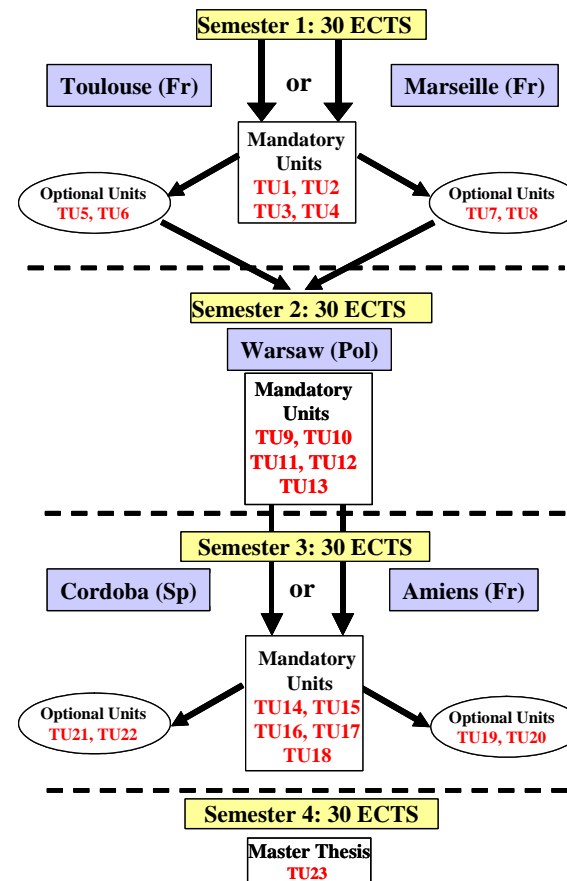
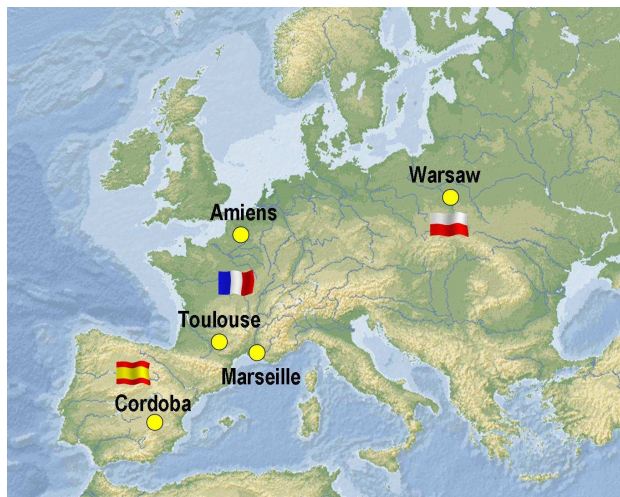
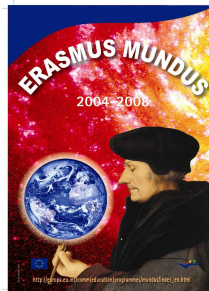
- 👉 Dr. F. Boulc'h
- 👉 Dr. T. Djenizian
- 👉 Dr. M. Khadhraoui
- 👉 Dr. F. Vacandio

Financement:

- 👉 Agence Nationale pour la Recherche (ANR)
- 👉 ALISTORE European Research Institute



Master Erasmus Mundus “Materials for Energy Storage and Conversion”

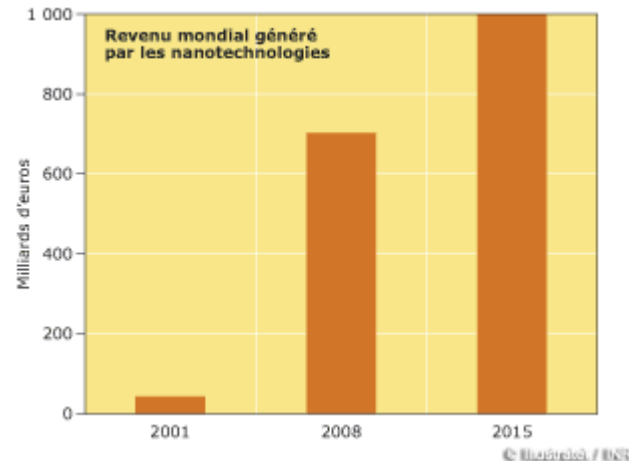
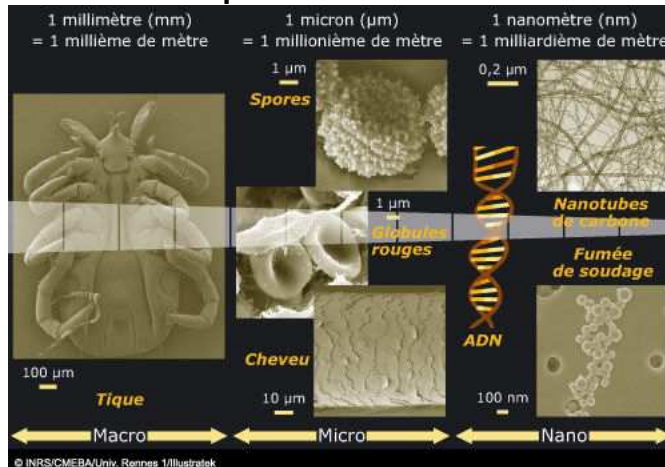


Les nanomatériaux

Un nano-matériau est constitué de nano-objets (dont la taille est comprise entre 1 et 100 nm en au moins une dimension), qui présentent des propriétés spécifiques de l'échelle nanométrique.

Il est possible de distinguer trois grandes familles de nano-objets:

- **les nanoparticules** dont aucune dimension n'est supérieure à 100 nm
- **les nanofilms et nanocouches** dont deux dimensions sont supérieures à 100 nm
- **les nanofibres, nanotubes, nanofilaments et nanobâtonnets** dont une dimension est supérieure à 100 nm



ETUDE PROSPECTIVE SUR LES NANOMATERIAUX, Ministère de l'Industrie, 2004
 H. Gleiter, Acta Mater. 43, 1 (2000).

Pistes de recherche: nanomatériaux pour l'énergie

Les batteries

Capacité de stockage des batteries conventionnelles: plutôt faible, nécessitant une mise en charge fréquente.

Durée de vie: également faible.

Nanomatériaux: augmentation des capacités grâce à l'augmentation de la surface d'interaction entre les matériaux actifs et les électrolytes.

Augmentation de ces interactions: également davantage de réactions parasites, entraînant des réactions d'autodécharge.

Enjeu technique du recours aux nanomatériaux: maîtriser les interactions entre matériaux et électrolyte.

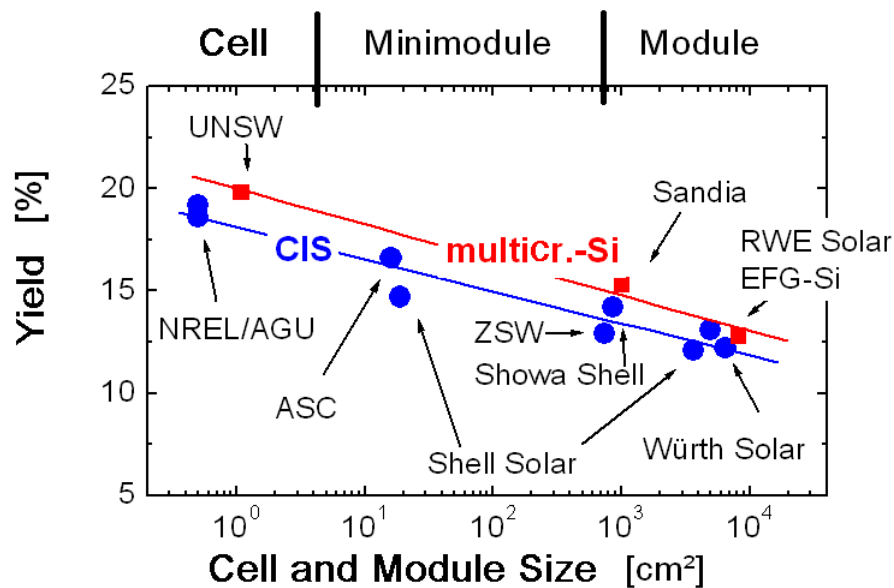
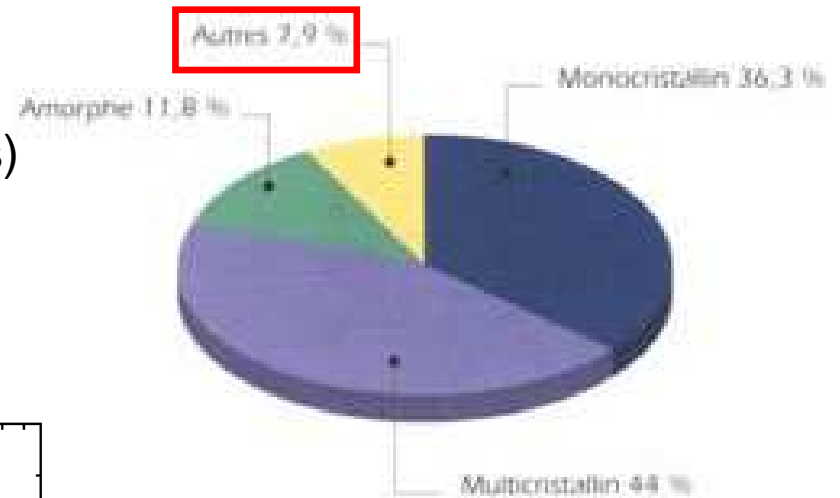
Le photovoltaïque

Elaboration de cellules photovoltaïques à haut rendement par sensibilisation de particules de semi-conducteurs nanocristallines et utilisation de nanosphères d'oxyde de titane.

Need for new photovoltaic materials?

Established Technology: Silicon
 (multicrystalline, monocrystalline, amorphous)

☹️ **Problem: expensive!**



☺️ **CIS: Copper Indium Selenide (or Sulfide) $\text{CuIn}(\text{Se},\text{S})_2$**