

MATÉRIAUX

2014

24-28 nov.

Montpellier



RECUEIL DES RÉSUMÉS
Colloques 02

Sommaire

- [02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie](#) (n=138)
- [Index des auteurs](#)

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

AF-02-3

Caractérisation du microclimat d'une serre de grandes dimensions en conditions réelle de culture. Stockage de l'excès de chaleur sous serre dans un lit de roche.

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-3

L. Gourdo, A. Wifaya, A. Aharoune, L. Bouirden.

faculté des sciences - Agadir (Maroc).

La serre était essentiellement perçue comme un moyen de piéger et de retenir la chaleur et de constituer un abri efficace contre les intempéries. Elle a aussi pour objet de réduire l'introduction des divers agents nuisibles à la culture tout en permettant une maîtrise de son alimentation hydrominérale et de sa nutrition carbonée.

La ventilation naturelle est le système le plus économique pour réguler le microclimat interne de la serre. A ce propos, nous avons déterminé et présenter les caractéristiques microclimatiques, pendant une campagne de mesures, de l'intérieur d'une serre, Une fois ces conditions sont étudiées, nous avons établi le bilan d'énergie et de vapeur d'eau à l'intérieur de l'abri serre en vue de déterminer son taux de renouvellement d'air.

Le chauffage est en effet le deuxième poste en terme de coût après la main d'œuvre. Par conséquent, il est pour les serristes, une préoccupation majeure qui

s'est accentuée avec la hausse du prix des combustibles, pour cela nous avons opter à utiliser des lits de roches déposé sur les côtés de la serre, et sous les rangées de plantations, et précisément le gravier de Oued Souss qui est de petite taille et de forme plus au moins sphérique et dont la capacité calorifique par unité de volume s'avère très satisfaisante pour retenir le maximum de chaleur, ces lits de roches peuvent :

- Stocker l'excès de chaleur durant le jour, ce qui va permettre d'abaisser la température à l'intérieur de la serre.
- La chaleur stockée par ces roches durant le jour va être restitué de façon autonome à la serre durant la nuit quand la température est très basse. Ce qui va permettre d'augmenter la température de l'air de la serre durant la nuit..

AF-02-45

Utilisation de l'Electrolyse à Membrane dans la Production d'Hydrogène

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-45

S. Menia, F. Lassouane, A. Khellaf.

cdcr - Alger (Algérie).

L'hydrogène est souvent considéré comme le meilleur moyen de stocker de l'énergie provenant des sources renouvelables et intermittentes. L'électrolyse à membrane polymère (PEM) fournit une solution durable pour la production d'hydrogène. Dans cette étude, l'électrolyse à membrane de l'eau est globalement mise en valeur et discutée. Le message principal est de définir clairement l'état de l'art pour les technologies de l'électrolyse PEM, être perspicace sur la recherche déjà faite et les défis qui existent encore. Cette information fournira plusieurs orientations de la future recherche et une feuille de route afin d'aider les scientifiques dans l'établissement de l'électrolyse à membrane comme solution de production d'hydrogène commercialement viable. L'hydrogène est souvent considéré comme le meilleur moyen de stocker de l'énergie provenant des sources renouvelables et intermittentes. Avec la capacité croissante de sources d'énergie renouvelables localisées dépassant le domaine du gigawatt, un système de stockage d'égale puissance est nécessaire. L'électrolyse à membrane polymère (PEM) fournit une solution durable pour la production d'hydrogène, et est parfaitement adaptée pour le couplage avec des sources d'énergie, comme l'énergie éolienne et l'énergie solaire. Toutefois, en raison de la faible demande en hydrogène par électrolyse au siècle dernier, peu de recherches ont été faites sur l'électrolyse PEM avec de nombreux défis encore inexplorés. Le désir croissant pour l'énergie verte a ravivé l'intérêt de l'électrolyse PEM, ainsi, la compilation et la reprise des recherches passées et développements est importante et nécessaire. Dans cette étude, l'électrolyse à membrane de l'eau est globalement mise en valeur et discutée. Le message principal est de définir clairement l'état de l'art pour les technologies de l'électrolyse PEM, être perspicace sur la recherche déjà faite et les défis qui existent encore. Cette information fournira plusieurs orientations de la future recherche et une feuille de route afin d'aider les scientifiques dans l'établissement de l'électrolyse à membrane comme solution de production d'hydrogène commercialement viable.

M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, D. Stolten, "A comprehensive review on PEM water electrolysis", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 4901-4934, 2013.

AF-02-74

Caractérisation des propriétés physico-mécaniques de la couche de diffusion d'une pile à combustible de type PEMFC en vue de la définition des spécifications d'élaboration

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-74

Y. Faydi, Y. Meyer, R. Lachat, P. Lesage.

UTBM - Belfort (France).

La membrane échangeuse de protons est l'une des technologies les plus prometteuses dans le domaine des piles à combustible. Cependant, plusieurs problématiques freinent sa commercialisation à grande échelle. On peut citer le coût des matériaux pour l'élaboration des composants comme la couche active (le Platine), le problème de gestion d'eau (Evacuation limitée) ou le risque de pollution du système à cause de la corrosion de certains matériaux (Plaque Bipolaire). Ainsi, l'ensemble des efforts est concentré sur le développement des matériaux innovants contribuant à l'augmentation des performances, à une baisse des coûts de production et à l'augmentation de la durée de vie. La couche de diffusion (GDL), sujet central de notre étude, est un composant critique de la pile qui doit assurer une circulation uniforme des gaz réactifs, avoir une bonne conductivité électrique, résister à des contraintes en compression atteignant les 10 MPa, permettre une évacuation optimale de l'eau et résister aux variations de température. Plusieurs modèles numériques sont utilisés pour optimiser ces contraintes en vue de spécifier un cahier des charges du composant. Néanmoins, la validation de ces modèles a été peu investiguée. Dans cette perspective, notre étude porte sur le développement de nouvelles méthodes de caractérisation physico-mécanique visant à alimenter des modèles et à la mise en situation réelle de la GDL en choisissant judicieusement les conditions d'essais.

Mécaniquement, l'objectif est de mesurer les effets de serrage de la pile sur le comportement de la GDL. Nous avons travaillé avec la méthode « Dynamic Mechanical Analysis », qui consiste à balayer en force statique et à maintenir une

force dynamique constante. Les effets de vibrations subies par le système sont représentés par un balayage en fréquences. Le paramètre «Température» a été aussi évalué. Nous obtenons en sortie, après traitement, le module de Young en compression en fonction des paramètres d'entrée.

Nous avons ensuite étudié l'influence des contraintes mécaniques sur la résistance électrique de contact entre une GDL et une Plaque bipolaire. Sa détermination est primordiale car elle renseigne sur le rapport rendement/ choix des matériaux en contact. Pour ce faire, nous avons utilisé une méthode dite « Transmission Line Modeling (TLM) ». Elle est intéressante par rapport à la méthode quatre points généralement employée, car elle dissocie la résistance de contact et les résistances dans le plan.

KN-02-86

Apports récents de la spectroscopie Raman dans le domaine des matériaux pour batteries au lithium et lithium-ion

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#KN-02-86

R. Baddour-Hadjean, J.P. Pereira-Ramos.

iCMPE/CNRS - Thiais (France).

Des résultats marquants obtenus sur des matériaux fonctionnant à 3V, 4V et 5V seront développés pour illustrer l'intérêt récent de la spectroscopie Raman dans le domaine des batteries au lithium et Li-ion¹. En effet, la spectroscopie Raman permet d'explorer à l'échelle de la liaison chimique les changements structuraux induits par la réaction électrochimique. Des informations originales sont alors accessibles, qui enrichissent la connaissance des relations structure-propriétés des matériaux d'électrode, essentielles à l'identification des facteurs qui affectent leurs performances électrochimiques.

- L'application de la spectroscopie Raman comme sonde structurale en fonctionnement de matériaux d'intercalation du lithium en configuration réelle a été démontrée, avec à la clé l'établissement du diagramme de phases réseau hôte/taux de Li. Cette approche a permis notamment d'identifier les différentes phases lithiées produites au cours de la décharge de V_2O_5 et de mettre en évidence un effet nanométrique dans le cas du film mince^{2,3}.

- L'analyse par spectroscopie Raman s'est révélée très pertinente pour caractériser les films minces de $LiCoO_2$ préparés par pulvérisation cathodique⁴. L'identification quantitative des différentes phases présentes dans ces films a été permise en fonction d'une combinaison de paramètres de dépôts, ce qui est remarquablement efficace pour garantir la qualité d'un dépôt. Les films les plus performants à l'heure actuelle ont été obtenus.

- Enfin, l'étude de $LiNi_{0.4}Mn_{1.6}O_4$, composé cubique particulièrement performant fonctionnant à 5V, a mis en évidence une grande variabilité de l'empreinte Raman au cours de la charge, qui permet le suivi quantitatif des différents états d'oxydation du nickel. Ce résultat, nouveau et original dans le domaine de la spectroscopie

vibrationnelle, est d'une grande portée dans le domaine des matériaux pour batteries Li-ion. Cette approche a trouvé une application unique pour suivre et estimer le phénomène d'autodécharge de ce matériau cathodique.

References

1. R. Baddour-Hadjean, J. P. Pereira-Ramos, Chem. Rev. 110 (2010) 1278.
2. R. Baddour-Hadjean, C. Navone, J.P. Pereira-Ramos, Electrochim. Acta 54 (2009) 6674.
3. R. Baddour-Hadjean, A. Marzouk and J. P. Pereira-Ramos, J. Raman Spectroc. 43 (2012) 153
4. S. Tintignac, R. Baddour-Hadjean, J. P. Pereira-Ramos, R. Salot Electrochim. Acta 60 (2012) 121, J. Power Sources 245 (2014) 76
5. Y. Dridi, Thèse de doctorat de l'Université Paris Est Créteil (2012).

AF-02-90

Membranes Innovantes pour la Séparation de l'Hydrogène

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-90

V. Rouessac ¹, M. Haacké ¹, R. Coustel ¹, P. Pullumbi ², M. Basin ², S. Roualdès ¹, A. Julbe ¹, C. Charmette ¹, T. Lagarde ³, C. Pupier ⁴, E. Louradour ⁵.

¹CNRS-IEM - Montpellier (France), ²Air Liquide - Jouy-En-Josas (France), ³HEF R&D - Boréal Plasmas - Le Pont De Claix (France), ⁴IREIS HEF Groupe - Andrézieux-Bouthéon (France), ⁵CTI SA - Salindres (France).

Le projet MISHY (2010-2014) a pour objectif le développement de membranes de carbonitride de silicium permselectives à l'hydrogène obtenues par CVD assisté par plasma micro-ondes (MO-PECVD).

Le consortium de ce projet est composé d'Air Liquide, coordinateur du projet, leader mondial des gaz industriels, d'IREIS HEF groupe spécialisé dans le traitement de surface par PVD et PECVD, de CTI, PME produisant des les céramiques industrielles en particulier pour les applications de traitement des gaz, et de l'IEM, Institut Européen des Membranes, qui a mené les premières études prospectives sur ce type de membrane [1].

Au cours de ce projet, différentes tâches ont été réalisées :

- conception et mise au point de supports tubulaires céramiques à porosité asymétrique ;
- conception et réalisation d'un réacteur de laboratoire permettant de déposer une couche mince par PECVD sur un support tubulaire mésoporeux ;
- transfert des résultats précédemment obtenus sur des membranes laboratoires par PECVD à basse fréquence (BF) ;
- modélisation microstructurale et relation propriété-structure des dépôts BF-PECVD [2] ;
- optimisation des paramètres MO-PECVD (température du support, proportion des gaz réactifs, puissance électrique) pour obtenir une membrane a-SiCN:H permselective à l'hydrogène à l'échelle laboratoire ;
- transfert à l'échelle industrielle dans un réacteur pré-industriel MO-PECVD ;

- conception et réalisation d'un module membranaire multi tubes ;
- intégration de ces membranes dans une unité de production de H₂ par vaporeformage du méthane et évaluation des gains potentiels.

[1] W. Kafrouni, V. Rouessac, A. Julbe, J. Durand, J. Membr. Sci. 329 (2009) 130–137.

[2] R. Coustel, M. Haacké, V. Rouessac, J. Durand, M. Drobek, A. Julbe, Microporous Mesoporous Mat. 191 (2014) 97-102.

CM-02-95

Etude cinétique de l'hydrolyse de l'hydrure de lithium

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-95

J. Guichard ¹, E. Sciora ², F. Bouyer ², F. Bernard ², H. Lecoq ³, J.P. Bellat ².

¹CEA valduc/Université de Bourgogne - Dijon (France), ²Université de Bourgogne - Dijon (France), ³CEA valduc - Is-Sur-Tille (France).

L'hydrure de lithium, LiH, et ses dérivés sont des matériaux très attractifs dans le domaine des nouvelles technologies pour l'énergie telles que la fusion contrôlée et la filière hydrogène pour les piles à combustible. LiH apparaît comme un candidat potentiel pour le stockage de l'hydrogène. Avec une capacité volumique de $2000 \text{ cm}^3_{\text{TPN}} \text{ d'H}_2 \cdot \text{cm}^{-3}$, une faible masse volumique ($0,8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) et une décomposition ne nécessitant pas d'activation thermique, il est particulièrement attractif pour les applications mobiles de petite taille.

Cependant, LiH est extrêmement hygroscopique et réagit violemment avec l'eau en dégageant de l'hydrogène et de la chaleur. Afin de prévenir tout risque d'inflammation, il doit donc être manipulé en boîte à gants, sous atmosphère "contrôlée" (atmosphère sèche et gaz inerte).

Dans de précédents travaux (thèse de C. Maupoix ^[1]), la cinétique d'hydrolyse de LiH a été étudiée dans une gamme de pressions de vapeur d'eau allant de 0,05 à 1 hPa. Il a été montré que l'étape limitante de l'hydrolyse est la réaction entre LiH et H₂O. En se basant sur le modèle cinétique du cœur rétrécissant, une loi cinétique en fonction de la pression de vapeur d'eau a été établie en bon accord avec l'expérience. Cependant, pour des pressions inférieures à 0,1 hPa, le modèle diffère des valeurs expérimentales. Dans ce cas, la réaction chimique n'est peut-être plus l'étape limitante. C'est dans cette perspective que s'inscrivent ces travaux.

Afin de déterminer le mécanisme et la cinétique d'hydrolyse de LiH à très faible pression, deux montages expérimentaux ont été conçus pour réaliser des expériences dans une gamme de pressions de vapeur d'eau étendue (de 10^{-4} hPa à 5 hPa). Le premier montage permet de suivre l'hydrolyse par manométrie en imposant à LiH une

quantité de vapeur d'eau finie. Le second permet le suivi de l'hydrolyse de LiH par manométrie couplée à la calorimétrie différentielle. LiH est soumis à une pression de vapeur d'eau constante pendant toute la durée de l'expérience. Par mesure de la pression totale, l'avancement de la réaction d'hydrolyse est déterminé.

Les résultats obtenus par le biais de ces deux montages montrent que pour des pressions inférieures à 0,2 hPa, l'hydrolyse de LiH conduit à la formation de Li₂O. En utilisant le modèle du cœur rétrécissant, il est démontré que la vitesse de la réaction est dans ce cas limitée par la diffusion de H₂O à travers la couche de Li₂O.

[1] C. Maupoix, Thèse de l'Université de Bourgogne. (2009)

AF-02-131

Etude de l'évolution des propriétés électriques et thermiques de la PANI en milieux agressifs

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-131

Y. Hattab ¹, N. Benharrats ².

¹université de chlef - Oran (Algérie), ²université d'Oran - Oran (Algérie).

L'objectif visé est l'étude du comportement thermique et électrique des PANI en milieu fortement acide et fortement basique et la détermination des paramètres optimaux de synthèse.

Il s'agit de suivi de l'évolution de la conductivité électrique de la Polyaniline (PANI) en fonction du temps pour des échantillons vieillis dans des solutions fortement basique KOH et NaOH (9M) et fortement acides HCl et H₂SO₄ (5M) à différentes températures (ambiante et 80°C). Des fractions de produits seront prélevées régulièrement et caractérisés par FTIR, UV/visible, AFM et MEB. La conductivité sera suivie par la méthode des 4 pointes.

L'étude sera complétée par l'évaluation de la stabilité thermique de la PANI (DSC, ATD-ATG).

Les stabilités thermiques et électriques permettront de déterminer les domaines d'applications possibles des PANI en milieu corrosif soit comme suspension dans les peintures soit des piles.

AF-02-137

Elaboration and characterization of a Clay hybrid ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ -LiCl) as a solid electrolyte for Lithium ion battery.

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-137

N. Jaafar, A. Ben Haj Amara, H. Ben Rhaïem.

UR05/13-0;1PMLNMH - Bizerte (Tunisie).

Hybrid Nacrite-LiCl was synthesized from a tunisian nacrite and labeled $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4\text{-LiCl}]$. This complex was functionalized in presence of acetone at room temperature. The intercalation of Li^+ cations within the interlayer space of nacrite influences both structural and electrical properties. XRD analysis allowed us to determine the structural parameters of the intercalated entities in the interlamellar space and their position along the normal of the layers. The basal spacing values increase from 7.2 Å to 11.43 Å. Moreover, Infrared Spectroscopy (IR) indicates interactions between nacrite functional surface groups, intercalated ions and water molecules due to hydrogen bonds formed between the hydrated salt and the inner-surface hydroxyls. The electrical properties of nacrite-LiCl were also investigated by means of electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The experiments were performed within a large frequency range (10 Hz –13 MHz) and temperature (from ambient until 873K) including the phase transition temperature. The dc conductivity evolution is consistent with the universal Arrhenius law. The dc conductivity values vary from $28.6 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ at 508 K to $11.5 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ at 873 K. The activation energy ($E_a(\text{dc})$) is equal to 0.84 eV for temperatures between 508 and 668°K and to 0.82 eV in the temperature range (673-873K). This indicates that nacrite-LiCl behaves as a super-ionic conductor at high temperatures. A similar behavior is denoted at high frequency (1MHz) for the ac conductivity. The activation energy ($E_a(\text{ac})$) was found to be equal to 0.51 eV in the temperature range (508-668K) and 0.71 eV in the temperature range (673-873K). Thus, the ionic conduction mechanism proposed is related to the Li^+ cations mobility thermally activated. This phenomenon is consistent with the hopping model. The dielectric permittivity) decreases whereas the dielectric losses increases with increasing temperature. The thermogravimetric and the differential thermal analyses (TG/DTA) show, that the hybrid thermal decomposition is reasonably consistent with the ionic conductivity measurements. We conclude that the hybridization of nacrite by incorporation of Li^+

ions, results in a considerable enhancement of the electrochemical properties of the obtained hybrid. Finally, this innovative nacrite-LiCl hybrid exhibits high ionic conductivity at high temperature and low cost compound, thus, it can be used as a solid electrolyte for Li-ion batteries.

CM-02-148

Propriétés thermoélectriques du matériau ZnSb : intérêt d'une distribution bimodale de grains.

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-148

R. Pothin ¹, R.M. Ayrat ², F. Rouessac ¹, P. Jund ¹.

¹UM2 - Montpellier (France), ²CNRS - Montpellier (France).

Les modules thermoélectriques, formés par la jonction de deux matériaux thermoélectriques de type p et n, constituent des générateurs convertissant directement la chaleur en électricité. L'efficacité de ce procédé à une température T

donnée, est estimée par le facteur de mérite sans dimension ZT . L'objectif de cette étude est de synthétiser, caractériser et mettre en forme des matériaux thermoélectriques dans la gamme de températures 300-500°C, ceci dans le cadre d'une collaboration industrielle avec Total/Hutchinson.

Dans cette gamme de températures, un des meilleurs candidats est le matériau ZnSb. Celui-ci a suscité peu de recherches jusqu'à présent dû essentiellement à une

valeur de conductivité thermique élevée ($\kappa_{\text{ZnSb}} = 1,6 \text{ W/m/K}$) par rapport à celle de Zn_4Sb_3 ($\kappa_{\text{Zn}_4\text{Sb}_3} = 0,64 \text{ W/m/K}$).

Des études récentes ont montré qu'une distribution bimodale de poudres permettait à la fois d'augmenter le pouvoir de Seebeck et de diminuer la conductivité thermique pour une augmentation globale du facteur de mérite. En effet, la présence de particules de taille nanométrique dans le mélange doit conduire à une augmentation

du facteur de puissance (S^2/ρ): la valeur du coefficient de Seebeck au carré dans cette valeur du facteur de puissance compensant largement la diminution de la conductivité électrique) et à une diminution de la conductivité thermique globale.

Cette présentation a pour objectif de décrire les conditions de synthèse des poudres de ZnSb pures de taille micrométrique obtenues par solidification classique. Cette

méthode inclut une étape de fusion de l'alliage suivie d'une trempe et d'un recuit. Le lingot ainsi obtenu est broyé et tamisé pour obtenir une répartition homogène de la granulométrie. Les poudres de taille nanométriques sont obtenues par mécanosynthèse. Les caractérisations chimiques et microstructurales sont réalisées par diffraction des RX, microscopie électronique à balayage et analyse calorimétrique différentielle. Le conditionnement de ces poudres pour obtenir une répartition bimodale sera décrit. Le mélange ainsi constitué est densifié par SPS (Spark Plasma Sintering) avant d'être caractérisé d'un point de vue thermoélectrique et comparé aux caractéristiques de ZnSb pur.

CM-02-177

Design de matériaux composites à base de carbones poreux fonctionnalisés par des nanoparticules de métaux de transition: vers des applications pour le stockage d'hydrogène

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-177

C. Lebouin, G. Shukla, D. Fernand, B. Kuchta, P. Llewellyn, V. Hornebecq.

LABORATOIRE MADIREL, UMR 7246, Aix-Marseille Université-CNRS - Marseille (France).

Dans le contexte énergétique actuel, l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur d'énergie alimentant une pile à combustible tient une place importante dans les solutions mises en œuvre pour palier l'épuisement des ressources fossiles. Dès lors, la problématique d'un stockage performant de l'hydrogène est primordiale pour la mise en œuvre de tels systèmes. Plusieurs stratégies sont possibles : la compression du gaz à haute pression, son insertion dans des alliages métalliques de terres rares ou son adsorption sur des matériaux à grandes aires spécifiques. C'est dans ce contexte de l'adsorption que se situe cette étude. Le choix du système de départ a été guidé par plusieurs critères : l'adsorbant doit notamment être le plus léger possible et posséder une grande aire spécifique. De plus, il doit développer avec l'hydrogène des interactions permettant une adsorption spécifique importante et une désorption peu coûteuse énergétiquement. Ainsi, l'incorporation au sein de matrices de carbones poreux de nanoparticules de métaux de transition (Ni, Fe) devrait permettre d'élaborer un matériau répondant aux critères précédents. La première étape de ce travail concerne donc la synthèse des matériaux composites. Partant d'une matrice de carbone préalablement synthétisée, des nanoparticules métalliques ont été incorporés par voie électrochimique ou par voie chimique en phase liquide et gazeuse en utilisant deux types de précurseurs: des sels de métaux et des complexes organométalliques

(ces derniers étant de nature à produire des particules de petites tailles - ~ 2 nm -). Une importante étape de caractérisation a également été réalisée afin d'étudier les propriétés texturales et la chimie de surface des matériaux ainsi que les caractéristiques des particules incorporées. Dans une troisième étape, les propriétés d'adsorption de H₂ sur ces matériaux ont été étudiées en couplant la manométrie d'adsorption et la microcalorimétrie, permettant de déterminer les isothermes et les enthalpies d'adsorption. Parallèlement, une étude théorique de l'adsorption de H₂ sur ces matériaux a été menée. Elle comprend la modélisation des isothermes d'adsorption et le calcul des énergies d'interaction en utilisant principalement la méthode DFT. Enfin, l'étude de l'influence des paramètres de synthèse sur les caractéristiques des matériaux et sur les propriétés d'adsorption a été réalisée. Elle met en exergue les degrés de liberté qui conduisent à une fonctionnalité optimisée.

CM-02-186

L'apport des calculs *ab initio* dans le développement de nouveaux matériaux thermoélectriques

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-186

P. Jund, K. Niedziolka, A. Berche, P. Hermet.

UM2-ICGM - Montpellier (France).

L'adaptation de matériaux thermoélectriques à des applications industrielles exige de concevoir des matériaux relativement complexes. La recherche et l'optimisation de ces matériaux exige non seulement d'avoir une connaissance approfondie de leur propriétés thermoélectriques, mais aussi d'autres propriétés physiques telles que leur stabilité mécanique et thermodynamique souvent liée à la présence de défauts structuraux .

Expérimentalement l'étude de ces propriétés ne peut souvent pas être effectuée de manière exhaustive et est parfois difficile à aborder en particulier concernant les défauts. C'est là que les calculs *ab initio* peuvent être d'une aide précieuse en particulier en permettant de sélectionner les meilleurs matériaux *in silico* avant de passer à l'étape de synthèse.

Dans cette présentation, nous allons illustrer l'apport des calculs premiers principes sur trois aspects et pour trois matériaux thermoélectriques différents :

- l'influence des défauts / dopants sur les propriétés thermoélectriques de **ZnSb** ¹
- la stabilité des phases dans les siliciures de manganèse (**HMS**) ²
- les propriétés mécaniques et thermiques des composés de type semi-Heusler et Heusler **Ni-Ti-Sn** ³

¹ P. Jund *et al.*, *Physical Review B*, 85, 224105 (2012)

² A. Berche *et al.*, *Intermetallics*, 47, 23-30 (2014)

³ P. Hermet *et al.*, *RSC Advances*, 3, 22176-22184 (2013)

CM-02-210

Encres à base de MnO₂ pour la fabrication d'électrodes pour supercondensateurs

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-210

L. Coustan, F. Favier.

Institut Charles Gerhardt Montpellier UMR 5235 CNRS, Université Montpellier 2 - Montpellier (France).

Toujours plus petits et performants, les dispositifs technologiques évoluent de telle manière que la distance entre l'utilisateur et l'électronique devient la plus étroite possible jusqu'à leur intégration dans les vêtements. A cet effet, les dispositifs d'alimentation électrique mais aussi de stockage d'énergie tendent à être de plus en plus petits et légers. En complément de leur densité de puissance et d'énergie, d'autres caractéristiques sont nécessaires à l'intégration de ces dispositifs dans le textile : légèreté, épaisseur, sécurité, étanchéité, flexibilité, et biocompatibilité. Au regard de toutes ces spécifications, l'intégration de dispositifs de stockage tels que des batteries Li-ion ou des supercondensateurs dans les vêtements représente un pari difficile mais percutant.

Les supercondensateurs à base de matériaux d'électrodes en oxydes métalliques pseudo-capacitifs, utilisables en milieu aqueux et neutre semblent être les mieux ajustés aux conditions requises pour cet usage. Cette étude s'inscrit donc dans cette thématique, le développement d'électrodes pour supercondensateurs à partir de dépôt de MnO₂ sur des collecteurs de courant flexibles. Pour ce faire, plusieurs approches sont envisageables et ont déjà été étudiées pour la fabrication de supercondensateurs flexibles, notamment en permettant l'obtention d'un dispositif flexible dont les assemblages collecteurs de courant/matériaux électro-actifs conserveraient leur intégrité mécanique et électrochimique, même sous contraintes. Plusieurs techniques comme l'électrodépôt, le spin-coating, le spray ou l'impression permettent le dépôt de matière sur des collecteurs flexibles [1]. Des tensio-actifs comme le dodécyl sulfate de sodium (SDS), le Triton X100 ou l'acide caféique ont été utilisés dans plusieurs études et ont permis l'obtention de suspension de particules de MnO₂ aux propriétés nécessaires pour la fabrication d'électrodes homogènes et performantes grâce à ces techniques de dépôt.

Afin d'augmenter les propriétés rhéologiques d'encres préparées pour la fabrication d'électrodes, nous avons considéré l'emploi de ces différents tensio-actifs ajoutés au cours de la synthèse de particules de MnO₂. Cette étude est donc ciblée sur l'impact de ces trois surfactants utilisés pendant la synthèse de MnO₂, sur les propriétés électrochimiques des poudres ainsi obtenues.

[1] J. Keskinen, E. Sivonen, S. Jussila, M. Bergelin, M. Johansson, A. Vaari, M. Smolander, *Electrochimica Acta* 85 (2012) 302-306

AF-02-213

Electronic and thermoelectric properties of complex double perovskite Ba₂CoMoO₆

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-213

M. Sahnoun ¹, O. Sahnoun ², M. Driz ³, C. Daul ⁴.

¹Laboratoire de Physique Quantique de la Matière et Modélisation Mathématique (LPQ3M), University of Mascara, Algeria - Mascara (Algérie), ²Laboratoire de Sciences des Matériaux (LSM), University of Sidi Bel Abbes, Algeria - Mascara (Algérie), ³Laboratoire de Sciences des Matériaux (LSM), University of Sidi Bel Abbes, Algeria - Sidi Bel Abbes (Algérie), ⁴Department of Chemistry, University of Fribourg, Switzerland - Fribourg (Swaziland).

The structural and electronic properties of pure double perovskite Ba₂CoMoO₆ has been calculated with the full potential linearized augmented plane wave (FPLAPW) method. Calculations of spin polarization for this compound show the ground state ferromagnetic configuration with half-metallic nature which is consistent with experimental observation. Based on the electronic results, the temperature dependence of the thermoelectric properties of Ba₂CoMoO₆ was investigated in temperature range from 200 to 1100 K. The Seebeck coefficient, S, of Ba₂CoMoO₆ gives n-type semiconducting in the whole temperature range, indicating the highest value of figure of merit ZT at 200K.

CI-02-214

Matériaux nanostructurés pour le stockage capacitif : les supercondensateurs.

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CI-02-214

P. Patrice Simon.

Université Paul Sabatier, CIRIMAT UMR 5085, RS2E, CNRS 3104 - Toulouse (France).

Le stockage de l'énergie est un enjeu stratégique, que ce soit pour le stockage des énergies renouvelables ou encore pour limiter l'émission de gaz à effet de serre dans les transports (voiture hybrides ou électriques, bus, trams...). La diversité des besoins fait que la solution ne sera pas unique mais fera appel à différentes technologies, dont le stockage électrochimique.

Si des efforts conséquents ont abouti à la réalisation d'accumulateurs performants tels que les batteries Li-ion, un autre type de système est aujourd'hui en plein développement : ce sont les supercondensateurs. Les supercondensateurs peuvent délivrer ou absorber des pics de puissance sur des durées de plusieurs secondes, ce qui en fait des systèmes complémentaires et parfois même alternatifs) aux batteries dans de nombreuses applications [1]. Ils stockent les charges par adsorption des ions dans les pores de carbones de grande surface spécifique ou par réaction rédox de surface. Le développement de ces systèmes connaît aujourd'hui un essor important.

Dans cet exposé, nous montrerons comment le contrôle de la structure de matériaux (carbones ou oxydes métalliques par exemple) peut améliorer de façon drastique les performances électrochimiques [2-4]. En particulier, ces travaux ont permis de mettre en évidence un effet important du confinement des ions dans les carbones poreux, qui ont conduit à proposer de nouveaux modèles pour la charge de la double couche électrochimique dans les pores sub-nanométriques.

References

[1] J. Chmiola et al. Science, 313, 1760-1763 (2006).

[2] V. Augustyn et al., *Nature Materials* 6 (2013) 518-522.

[3] W.-Y. Tsai et al., *Nano Energy* 2 (2013) 403-411

[4] W.-Y. Tsai et al. *JACS* (2014, in press)

KN-02-218

APPORT DES CALCULS AB INITIO À LA COMPRÉHENSION DE LA DYNAMIQUE VIBRATIONNELLE ET DES TRANSITIONS DE PHASES DE V2O5

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#KN-02-218

M.B. Smirnov ¹, R. Baddour-Hadjean ², V.Y. Kazimirov ³, K.S. Smirnov ⁴, J.P. Pereira-Ramos ².

¹Fock Institute of Physics, Université de St. Petersburg - 198904 Saint Petersburg (Russie, fédération de), ²Institut de Chimie et Matériaux Paris-Est, GESMAT, UMR 7182 CNRS et Université Paris-Est - 94320 Thiais (France), ³Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research - 141980 Dubna (Russie, fédération de), ⁴Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, LASIR, UMR 8516 CNRS et Université Lille1 - 59655 Villeneuve D'ascq (France).

Les performances de -V₂O₅ comme matériau cathodique pour accumulateur au lithium sont étroitement liées aux particularités de leur structure lamellaire et aux modifications structurales induites lors des cycles de «charge-décharge». La spectroscopie de diffusion Raman est reconnue comme un outil puissants pour l'étude de la structure à courte et moyenne portée et la caractérisation de la force des liaisons chimiques dans les oxydes. Le pentoxyde de vanadium constitue un modèle sans équivalent pour explorer et comprendre les corrélations «structure-spectre vibrationnel-électrochimie».

Nous présenterons dans cette contribution les résultats d'étude de la structure et de la dynamique vibrationnelle de formes polymorphes de V₂O₅ vierges de lithium () par calculs DFT *ab initio*. Les résultats des modélisations sont confrontés aux données obtenues par spectroscopie Raman et permettent :

- de fournir pour la première fois des attributions univoques des spectres Raman et de révéler des signatures spectrales des unités structurales de chacune des formes polymorphes à partir de la comparaison de leur spectre théorique et expérimental [1,2]. L'attribution fiable de signatures spectrales à des modes vibrationnels permet d'envisager l'utilisation de cette technique pour l'analyse rapide et non destructive de ces matériaux en dispositif *in situ*.

- de proposer un modèle atomique de la transition de phase \square - V_2O_5 basé sur deux hypothèses : une déstabilisation de la structure de \square - V_2O_5 par la pression externe et un glissement des couches de V_2O_5 induit par mouvement thermique [3]. Les calculs ont donné l'énergie d'activation de la transition en bon accord avec la valeur expérimentale. Ainsi, on démontre de façon originale dans le cas d'un oxyde qu'un mécanisme de transition sous pression peut être décrit à partir de glissements de feuillets.

Les résultats obtenus sur ces formes polymorphes de V_2O_5 ouvrent la voie à la caractérisation par spectroscopie Raman des structures impliquées dans le fonctionnement électrochimique de ces matériaux.

References

- [1] R. Baddour-Hadjean, M.B. Smirnov, K.S. Smirnov, V. Yu Kazimirov, J.M. Gallardo-Amores, U. Amador, M.E. Arroyo-de Dompablo, J. P. Pereira-Ramos, *Inorg. Chem.*, 51 (2012) 3194
- [2] M. B. Smirnov, R. Baddour-Hadjean, V. Y. Kazimirov, K. S. Smirnov, J. P. Pereira-Ramos, *J. Phys. Chem. Lett.*, submitted
- [3] M. B. Smirnov, V. Y. Kazimirov, R. Baddour-Hadjean, K. S. Smirnov, J. P. Pereira-Ramos, *J. Phys. Chem. Solids*, 75 (2014) 115

CM-02-229

Nouvelles électrodes pour batteries Na-ion à base d'intermétalliques: Performances et Mécanisme électrochimique

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-229

A. Darwiche ¹, M.T. Sougrati ², J. Fullenwarth ³, B. Fraisse ³, B. Donnadiou ³, L. Stievano ², L. Monconduit ².

¹ICG-AIME, RS2E - Montpellier (France), ²CG-AIME, RS2E, ALISTORE-ERI - Montpellier (France), ³ICG-AIME - Montpellier (France).

Les systèmes de stockage à base de Na fonctionnant à température ambiante ont subi un regain d'intérêt considérable depuis 2012. La recherche sur les matériaux d'électrodes négatives est encore très limitée et se concentre sur les « hard-carbones » dont les meilleures capacités avoisinent les 300 mAh/g.[1, 2] L'augmentation de rayon ionique de Na⁺ par rapport au Li⁺ limite les réactions d'insertion et affectent également les réactions de conversion ou d'alliages du fait d'une expansion massive lors de la réaction avec Na. Pourtant les performances en termes de capacité (de 600 à 1000 mAh/g) et cyclabilité (plusieurs centaines de cycles) obtenues récemment avec des phases intermétalliques et phosphures de métaux de transition montrent que ces composés sont très prometteurs comme électrodes négatives pour batteries Na-ion.[3-8] Mettant à profit notre connaissance des électrodes à base d'éléments post-transitionnels, nous étudions les performances et les mécanismes de ces phases dans des batteries Na, et les mécanismes électrochimiques qui ont pu être déduits de ces premières études montrent la formation de phases intermédiaires tout aussi inattendues que les bonnes performances associées. Cette communication sera focalisée sur les électrodes à base d'antimoine et de phosphures (NiP₃). Les performances électrochimiques vis-à-vis de Na ainsi que les mécanismes électrochimiques mis en jeu seront détaillés. Une étude comparative versus Na et Li sera aussi présentée, montrant que les mécanismes de ces électrodes dans les batteries Li ne sont pas toujours transposables à ceux rencontrés dans les batteries Na.

Référence

1. S. Komaba, W. Murata, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, T. Ozeki, T. Nakayama, A. Ogata, K. Gotoh, K. Fujiwara, *Adv. Funct. Mater.*, 21 (2011) 3859
2. A. Ponrouch, A.R. Goñi, M. Rosa Palacín, *Electrochem. Comm.*, 27 (2013) 85
3. L. Xiao, Y. Cao, J. Xiao, W. Wang, L. Kovarik, Z. Nie, J. Liu, *Chem. Commun.*, 48 (2012) 3321
4. J. Qian, Y. Chen, L. Wu, Y. Cao, X. Ai, H. Yang, *Chem. Commun.*, 48 (2012) 7070
5. S. Komaba, Y. Matsuura, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, W. Murata, S. Kuze, *Electrochem. Comm.*, 21 (2012) 65
6. A. Darwiche, C. Marino, M.T. Sougrati, B. Fraise, L. Stievano, L. Monconduit, *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (2012) 20805
7. A. Darwiche, M. T. Sougrati, B. Fraise, L. Stievano, L. Monconduit *Electrochem. Comm.*, (2013) 18–21
8. J.Fullenwarth, A. Darwiche, A. Soares, B. Donnadieu, L. Monconduit *J. Mat. Chem.* (2013), 2 ,7 , 2014, 1993–2428

AF-02-231

Etude de suspensions de graphite utilisées dans les électrodes négatives de batteries Li-ion

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-231

S. Lorant ¹, J. Salomon ², M. Cerbelaud ³, B. Lestriez ³, M. Chami ², S. Jouanneau ², D. Guyomard ³.

¹Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) ; Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN) - Grenoble, Nantes (France),

²Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) - Grenoble (France), ³Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN) ; Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E) - Nantes (France).

Le graphite est communément employé comme matériau d'électrodes négatives pour batteries au lithium de part ses propriétés d'intercalation et de désintercalation du lithium, de son bas potentiel vis-à-vis du couple Li^+/Li^0 , de sa faible expansion volumique, de son excellente stabilité au cours du cyclage électrochimique et de son faible coût.

Ces électrodes sont généralement mises en forme par le procédé d'enduction, qui consiste à déposer sur un collecteur de courant une épaisseur contrôlée d'une suspension composée de matériau actif (ici le graphite) et de liants. Les études électrochimiques montrent que les performances des batteries dépendent de la structure des électrodes qui est liée au comportement des suspensions utilisées dans les procédés de mise en forme. Il est donc important de bien comprendre le comportement de ces suspensions pour essayer d'améliorer les performances électrochimiques finales de la batterie.

Dans la société actuelle, un procédé de fabrication respectueux de l'environnement a de plus en plus d'intérêt et est de plus en plus recherché par les industriels. Dans cette étude, nous nous intéressons ainsi à des suspensions aqueuses de graphite, où la Carboxymethylcellulose (CMC) sert de polymère liant qui permet à la fois de contrôler la viscosité de la suspension, de maintenir les propriétés d'écoulement appropriées et de limiter la sédimentation des particules de graphite.

Cette étude vise à comprendre comment le graphite se disperse dans une solution de CMC lors de la préparation de la suspension. Pour cela, nous analysons le comportement des suspensions en associant des techniques « originales » telles que la spectroscopie d'impédance sur les suspensions, des observations en microscopie électronique à balayage après lyophilisation des suspensions en complément à des techniques plus classiques comme la rhéologie et la sédimentation. L'ensemble de ces méthodes de caractérisation, nous a permis de comprendre l'influence de la concentration de la CMC et les effets du temps de dispersion du graphite sur la suspension.

KN-02-237

Systeme innovant de generation thermoélectrique à base de polymères

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#KN-02-237

Y. Contie ¹, N. Massonnet ¹, O. Jaudouin ¹, A. Carella ¹, R. Demadrille ², P. Rannou ², J.P. Simonato ¹.

¹CEA / DRT / LITEN / DTNM / SEN / LSIN - Grenoble (France), ²CEA / DSM / INAC / SPrAM / LEMOH - Grenoble (France).

Le constat, selon lequel environ 60 % de l'énergie utilisée sont perdus sous forme de chaleur, a conduit à des recherches ayant pour but de trouver des technologies efficaces de conversion énergétique. En ce sens, les générateurs thermoélectriques permettant de transformer un flux de chaleur en électricité grâce à l'effet Seebeck sont intéressants (fig 1).

Récemment, les recherches se sont concentrées sur les matériaux organiques et hybrides fonctionnant à basse température (40-200°C), constituant donc une alternative prometteuse au matériau toxique et cher qu'est le Bi₂Te₃.

Le matériau *p* utilisé est le PEDOT : PSS qui présente l'avantage d'avoir une haute conductivité électrique ainsi qu'une faible conductivité thermique. [i]

Le matériau *n* est un polymère de coordination composé de Nickel complexé par des ligands de type éthylène-tétrathiolate.[ii]

Un module thermoélectrique, combinant ces deux matériaux (fig. 2), a pu être assemblé prouvant ainsi le concept de récupération d'énergie thermique à température ambiante en utilisant des matériaux abondants et éco-compatibles.

[i] Massonnet, N.; Carella, A.; Jaudouin, O.; Rannou, P.; Laval, G.; Celle, C.; Simonato, J.-P. J. Mater. Chem. C 2014, 2, 1278.

[ii] Sun, Y.; Sheng, P.; Di, C.; Jiao, F.; Xu, W.; Qiu, D.; Zhu, D. *Adv. Mater.* 2012, 24, 932

AF-02-241

« Ionobrid »: ionogel hybride organique-inorganique modulable

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-241

A. Guyomard-Lack ¹, J. Abusleme ², P. Soudan ¹, B. Lestriez ¹, D. Guyomard ¹, J. Le Bideau ¹.

¹Institut des Matériaux Jean Rouxel – CNRS - Université de Nantes - Nantes (France), ²Solvay Speciality Polymers - Bollate (Italie).

Des propriétés remarquables de liquides ioniques (LI) comme leur haute conductivité, leur inflammabilité rare, leur bonne stabilité chimique et thermique, leur pression de vapeur négligeable, leurs donnent des perspectives intéressantes en sciences des matériaux. De plus, ils peuvent être mis sous forme de solides tout en conservant leurs propriétés avantageuses de l'état liquide. Nos travaux s'intéressent donc à les immobiliser au sein de diverses matrices, de caractéristiques choisies, afin d'élaborer des ionogels: nous présentons ici un matériau alliant remarquablement de bonnes caractéristiques de solide avec de bonnes caractéristiques de liquide.

La synthèse et les propriétés du nouvel électrolyte solide sera détaillée; il est obtenu par immobilisation d'un LI au sein d'une matrice hybride organique-inorganique. Cette synthèse s'effectue par une solubilisation d'un polymère, spécifiquement un copolymère PVDF-co-HEA, d'un alcoxysilane et d'un liquide ionique, suivi par une polycondensation in situ des siloxanes. Cet électrolyte solide présente d'excellentes propriétés : i) une haute conductivité ionique, de l'ordre de celle du liquide ionique initial; ii) une excellente transparence dans une large gamme spectrale, de l'UV à l'IR; iii) de bonnes propriétés mécaniques (Figure ci-dessous). Toutes ces propriétés sont modulables en adaptant la composition du ionogel hybride. Un exemple d'application de ce matériau en batterie lithium sera aussi présenté.

CM-02-244

Ionogel nanocomposite à base de biopolymère: électrolyte solide biosourcé à haute performance

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-244

A. Guyomard-Lack, N. Buchtova, J. Le Bideau.

Institut des Matériaux Jean Rouxel – CNRS - Université de Nantes - Nantes (France).

Des propriétés remarquables de liquides ioniques (LI) comme leur haute conductivité, leur inflammabilité rare, leur bonne stabilité chimique et thermique, leur pression de vapeur négligeable, leur donnent des perspectives intéressantes en sciences des matériaux. Ils peuvent être mis sous forme de solides appelés ionogels, tout en conservant leurs propriétés avantageuses de l'état liquide. Entre autres, nous élaborons des ionogels à bases d'une matrice polysaccharidique réticulée et d'un liquide ionique hydrophobe, lequel offre pour des applications batteries lithium, une alternative aux électrolytes polymères basés sur la pétrochimie.

Dans cet exposé nous présenterons une nouvelle forme de ionogel basée sur un dérivé cellulosique fonctionnalisé avec des groupements siloxanes pendants qui peuvent réticuler par processus sol-gel, créant ainsi des ponts entre les chaînes de biopolymère. La polycondensation initiale a lieu en milieu aqueux, puis des échanges successifs eau / LI hydrophile, puis LI hydrophile / LI hydrophobe sont réalisés (Figure ci-dessous). Cependant, même si ce protocole permet d'aboutir à un liquide ionique hydrophobe confiné dans un réseau hôte hydrophile, ce réseau s'effondre s'il n'est pas renforcé par des nanofibres de silice (NFs). Ce ionogel possède une bonne stabilité thermique ; on obtient une bonne conductivité ionique, similaire à celle du liquide ionique non confiné, qui peut être considérablement améliorée par l'ajout de 4 wt% de NFs dans l'hydrogel de départ. La conductivité d'un ionogel avec 4 wt% de NFs atteint 4.5 mS.cm^{-1} à température ambiante, ce qui est supérieur à la conductivité ionique du liquide ionique non confiné (2.8 mS.cm^{-1}). De plus, ce ionogel de biopolymère peut être utilisé en tant qu'électrolyte solide durable (réseau hôte issu de ressources renouvelables) en batterie lithium et montre même d'excellentes performances.

AF-02-246

Matériaux thermoélectriques organiques pour le développement de capteurs de flux flexibles

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-246

Y. Contie ¹, N. Massonnet ¹, O. Jaudouin ¹, A. Carella ¹, P. Rannou ², J.P. Simonato ¹.

¹CEA / DRT / LITEN / DTNM / SEN / LSIN - Grenoble (France), ²CEA / DSM / INAC / SPrAM / LEMOH - Grenoble (France).

Ces dernières années, les recherches ayant pour but de trouver des technologies efficaces de conversion énergétique se sont intensifiées. En ce sens, les efforts sur le développement de matériaux thermoélectriques organiques et hybrides pouvant servir d'alternatives au matériau toxique et cher qu'est le Bi₂Te₃ se sont amplifiées.

Le PEDOT : PSS présente l'avantage d'avoir une haute conductivité électrique ainsi qu'une faible conductivité thermique mais également une grande flexibilité pour des couches minces. Une technique de dépôt compatible avec un large éventail de géométrie a été développée au laboratoire. Le pouvoir thermoélectrique a pu être amélioré en modifiant le degré d'oxydation du polymère (fig. 1). [i]

Un polymère de coordination de type *n* composé de Nickel complexé par des ligands de type éthylènetétrathiolate a pu être obtenu sous la forme d'une dispersion stable dans un liquide ionique. [ii]

Un capteur de flux 100 % organique présentant une bonne flexibilité ainsi que de bonnes propriétés thermoélectriques a pu être fabriqué (fig. 2).

[i] Massonnet, N.; Carella, A.; Jaudouin, O.; Rannou, P.; Laval, G.; Celle, C.; Simonato, J.-P. *J. Mater. Chem. C* 2014, 2, 1278.

[ii] Sun, Y.; Sheng, P.; Di, C.; Jiao, F.; Xu, W.; Qiu, D.; Zhu, D. *Adv. Mater.* 2012, 24, 932

CM-02-248

Propriétés Thermoélectriques hautes températures des composés tétraédrites $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-x}\text{Te}_x\text{S}_{13}$

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-248

Y. Bouyrie, C. Candolfi, J. Tobola, P. Masschelein, A. Dauscher, B. Lenoir.

Institut Jean Lamour - Nancy (France).

Over the last years, an increasing number of studies were devoted to the identification of new efficient thermoelectric materials based on non-toxic and abundant elements. Sulfur-containing natural minerals such as sulfosalts belong to this class of materials. Tetrahedrites of general chemical formula $(\text{Ag,Cu,Fe})_{12}(\text{Sb,As})_4\text{S}_{13}$ were recently shown to exhibit interesting thermoelectric properties. The rather complex cubic lattice results in very low thermal conductivity values ($0.3 - 0.4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ at 300 K). Combined with high thermopower values, promising ZT values were reached in $\text{Cu}_{12-x}\text{Zn}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (1.0 at 673 K for $x = 0.5$).

In this study, we tried to optimize the thermoelectric properties of $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ via substitution of Te for Sb. The tetrahedrites $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-x}\text{Te}_x\text{S}_{13}$ ($0 < x < 2$) were synthesized by using a conventional powder-metallurgy route with either pure elements or precursors. Bulk materials were prepared in sealed quartz tube under inert atmosphere at 723 K. The resulting ingots were annealed at lower temperature, grounded into fine powders and densified by spark plasma sintering. The thermal stability was probed by temperature-dependent powder X-ray diffraction and differential scanning calorimetry.

The thermoelectric properties, including thermopower, electrical resistivity and thermal conductivity were investigated between 300 and 723 K. The thermal conductivity was found to be independent of the Te concentration remaining as low as $0.5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. The electrical resistivity and thermopower increase with x , a result consistent with a gradual shift from a metallic state ($x = 0.0$) towards a semiconducting behavior ($x = 2.0$) and with electronic band structure calculations. A maximum ZT of ~ 1.0 was obtained for $x = 1.0$ at 723 K.

CM-02-251

Propriétés thermoélectriques et microstructure de composites à base de verres de chalcogénures

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-251

J.B. Vaney ¹, C. Candolfi ¹, V. Ohorodniichuk ¹, A. Piarristeguy ², E.B. Lopes ³, A. Pradel ², B. Lenoir ¹.

¹Institut Jean Lamour - Nancy (France), ²Institut Charles Gerhardt - Montpellier (France), ³Instituto Superior Técnico - Sacavem (Portugal).

Le contexte énergétique actuel justifie l'intérêt croissant pour une technologie comme la thermoélectricité. Afin d'améliorer les performances des matériaux thermoélectriques, il peut être intéressant de fabriquer des composites à l'aide d'une phase thermoélectrique bien connue et d'une autre phase semi-conductrice de conductivité thermique beaucoup plus faible.

Les verres de chalcogénures sont des composés étudiés dans de nombreux domaines, pour leurs propriétés variées et plus récemment pour leurs propriétés thermoélectriques. Dans ce contexte, même si leur performance thermoélectrique reste faible, ils présentent de nombreux avantages à être associés à des phases thermoélectriques pour des composites. Leur conductivité thermique est faible (environ 0.3 W/m.K) et leur température de transition vitreuse assez basse (un peu au dessus de 400 K), ce qui permet une fabrication aisée des composites, sous pression, par fluage du verre.

En utilisant les modèles de Landauer [1] et Sonntag [2], qui, associés, permettent de prédire les propriétés thermoélectriques des composites en fonction de la fraction cristalline, nous avons étudié la possibilité d'améliorer le facteur de mérite ZT, qui représente numériquement ces performances. Ces modèles sont basés sur la théorie des milieux effectifs et donc, n'incluent pas les problématiques d'interfaces pour la diffusion de la chaleur ou des électrons. Nous avons donc essayé d'associer à un verre adéquat (un verre du ternaire Si-As-Te), deux phases thermoélectriques

différentes : $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ et As_2Te_3 afin d'observer les écarts au modèle relatifs à la fois aux interfaces (propres à chacune des deux phases) mais aussi à la microstructure.

1. Landauer, R., The electrical resistance of binary metallic mixtures. *Journal of Applied Physics*, 1952. 23(7): p. 779-784.
2. Sonntag, J., Thermoelectric power in alloys with phase separation (composites). *J Phys Condens Matter*, 2009. 21(17): p. 175703.

KN-02-265

Les phases de Zintl MSi (M étant un métal alcalin) pour le stockage de l'hydrogène

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#KN-02-265

R. Janot ¹, J.N. Chotard ¹, W.S. Tang ¹, P. Raybaud ².

¹LRCS - Amiens (France), ²IFP - Solaize (France).

Les siliciures alcalins MSi (M=Na, K, Rb, Cs) sont des phases de Zintl pour lesquelles le silicium forme des tétraèdres [Si₄]⁴⁻ (iso-électroniques avec les molécules P₄) qui sont contrebalancés par les cations M⁺. Si ces phases sont bien connues, elles n'avaient pas été étudiées jusqu'à présent comme possible matériaux de stockage de l'hydrogène, bien que les silanures MSiH₃ soient également des composés rapportés dans la littérature. Les silanures MSiH₃ sont classiquement préparés par réaction en solution (souvent dans le monoglyme) entre le métal alcalin M et le silane SiH₄. Nous avons étudié de façon systématique les propriétés d'hydrogénation des phases de Zintl MSi et déterminé, à la fois expérimentalement et par des calculs DFT, l'équilibre thermodynamique entre les phases MSi et MSiH₃.

Pour M=K, Rb, Cs, nous avons montré que l'hydrogénation directe de la phase de Zintl MSi est possible et conduit à la formation de MSiH₃. De façon intéressante, un effet de compensation entre enthalpie et entropie de la réaction d'hydrogénation se produit, de sorte qu'une pression d'équilibre en hydrogène de 1 bar est obtenue à 130°C, quelque soit le métal alcalin considéré [1]. Ce couple pression-température souligne l'intérêt de ces matériaux pour un stockage réversible de l'hydrogène dans des conditions proches de l'ambiante. Le couple KSi/KSiH₃ apparaît le plus intéressant avec un stockage de 4.3 % massique d'hydrogène à 100-200°C [2]. La nature de la liaison chimique Si-H, la mobilité des groupements [SiH₃]⁻ et la structure cristallographique des différentes phases MSiH₃ seront discutées à partir des résultats de diffraction de neutrons obtenus sur des produits deutérés.

Par ailleurs, dans le but d'augmenter la capacité de stockage de l'hydrogène, l'hydrogénation des phases avec Na et Li sera abordée [3]. Une nouvelle méthode de synthèse de la phase LiSi par broyage mécanique sera notamment présentée (à la place des synthèses sous hautes pressions classiquement utilisées) [4] et nous

discuterons de l'éventuelle stabilisation du groupement $[\text{SiH}_3]^-$ avec les cations alcalins légers (Li, Na).

[1] Tang, W.S., Chotard, J-N., Raybaud, P., Janot, R., J. Phys. Chem. C (2014), 118, 3409.

[2] Chotard, J.N., Tang, W.S., Raybaud, P., Janot, R., Chem. Eur. J. (2011), 17, 12302.

[3] Tang, W.S., Chotard, J-N., Raybaud, P., Janot, R., Phys. Chem. Chem. Phys. (2012), 14(38), 13319.

[4] Tang, W.S.; Chotard, J-N.; Janot, R., J. Electrochem. Soc. (2013), 160, A1232.

CM-02-269

Hydruure réversible sur substrat flexible

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-269

L. Laversenne ¹, M. Coste ², H. Le Quoc ², A. Lacoste ³.

¹CNRS Institut Neel - Grenoble (France), ²CNRS Institut Neel/ LPSC - Grenoble (France), ³LPSC- UJF - Grenoble (France).

Les films minces d'hydruures réversibles sont envisagés dans des applications telles que les « smart windows » ou « switchable mirrors » qui sont des surfaces aux propriétés physiques ou optiques ajustables. Ainsi par le control de sa teneur en hydrogène, le film mince d'hydruure se comporte comme un miroir réfléchissant (état métallique) ou comme un milieu transparent (état hydruré semiconducteur). Le film mince d'hydruure offre également la possibilité de variation entre ces deux états et peut être envisagé, par exemple, pour réguler les flux lumineux et flux de chaleur à la surface de panneaux photovoltaïques. Les recherches actuelles se focalisent sur des matériaux réversibles présentant de bonnes propriétés de cyclage; il a été montré récemment que la cyclabilité des films minces est reliée à la fois à la microstructure et à la stabilité au niveau de l'interface film-substrat.

Dans ce travail, nous avons utilisé la technique de pulvérisation assistée par plasma réactif pour élaborer des films d'hydruure de magnésium. La technique utilisée permet de découpler la production du plasma (micro-onde) et la polarisation des cibles et du substrat. Ceci offre une grande flexibilité du procédé en termes de flux et d'énergie des espèces pulvérisées, permettant un control de la microstructure et de la stœchiométrie du film. L'optimisation des paramètres du procédé réactif (basé sur l'utilisation d'un gaz plasmagène composé d'un mélange argon-hydrogène) nous permet de déposer, en une seule étape des films d'hydruure de magnésium hydrurés à 98%. Les films de quelques microns d'épaisseur ont été déposés sur différents type de substrats flexibles. Nous proposons de présenter les résultats de caractérisation de cyclage (absorption/désorption) de ces films, de l'évolution de leur cinétique et capacité de sorption en relation avec la microstructure et l'interface substrat-film.

Remerciements: Ce travail est soutenu financièrement par l'ANR "Maria's story" (ANR-12-JS09-0011-01) et par l'Institut Carnot Energies du Futur.

CM-02-281

Résistance au feu des réservoirs haute pression de stockage d'hydrogène

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-281

A. Benelfellah, D. Halm, T. Rogaume, D. Bertheau.

**Institut Pprime UPR 3346 – CNRS – ENSMA – Université de Poitiers –
Département Physique et Mécanique des Matériaux - Futuroscope Chasseneuil
(France).**

L'hydrogène peut être vu comme une source d'énergie alternative aux énergies fossiles. Dans ce contexte, la sécurité du stockage de l'hydrogène doit être augmentée. Les réservoirs de type IV (liner polymère, coque en composite carbone / époxy bobiné) sont l'une des technologies les plus prometteuses. Afin de répondre à la question de la sécurité des usagers en cas d'événements accidentels comme une exposition au feu, une étude expérimentale est menée pour améliorer la compréhension des mécanismes de dégradation thermique et par combustion des réservoirs à haute pression. Dans un deuxième temps, un modèle thermo-mécanique est développé pour prédire le comportement de ces réservoirs.

Dans la partie expérimentale, des tests d'exposition à un cône calorimètre sont réalisés sur éprouvettes caractéristiques de la structure du réservoir pour divers flux de chaleur et sont arrêtés à des temps caractéristiques différents. Ensuite, les propriétés mécaniques résiduelles sont caractérisées par des essais de traction. L'évolution du module d'élasticité longitudinal montre que la densité d'énergie est le facteur principal conduisant à la dégradation mécanique, à condition que l'échantillon ait subi une inflammation. Dans un deuxième temps, afin de caractériser les cinétiques de dommage lors d'un chargement couplé impliquant à la fois une charge mécanique et une exposition au feu, un dispositif de test spécifique a été développé. Ce dispositif associe une machine d'essais mécaniques permettant de solliciter une éprouvette en flexion sous charge ou déplacement contrôlé à une source de chaleur de type cône calorimètre ou brûleur. Ce montage a pour but de d'analyser l'influence réciproque d'une contrainte mécanique et des modes de dégradation de la résine.

Dans la partie simulation, un modèle thermomécanique est développé sur la base du modèle de Hashin étendu en 3D en ajoutant des dommages par délaminage. Les essais de flexion sont simulés par éléments finis afin de déterminer la relation entre

la zone affectée par la chaleur et un état d'endommagement mécanique équivalent. La validation du modèle d'endommagement thermomécanique est effectuée en simulant le comportement de structures plus complexes tels que les réservoirs sous haute pression avec et sans agression thermique.

AF-02-284

Couches minces thermoélectriques Mg₂(Si,Sn) déposées par co- pulvérisation assistée par plasma micro-onde

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-284

C. Prahoveanu ¹, L. Laversenne ², C. De Vaulx ³, K. Azzouz ³, S. Béchu ¹, A. Lacoste ¹.

¹LPSC, Université Grenoble-Alpes, CNRS/IN2P3, 53 rue des Martyrs, 38026 - Grenoble (France), ²CNRS, Inst NEEL, F-38042 - Grenoble (France), ³Valeo Thermal Systems, 8 rue Louis Lormand, BP 517 La Verrière, 78321 - Le Mesnil Saint Denis (France).

Des couches minces de solutions solides Mg₂(Si,Sn) avec une stœchiométrie spécifique ont été déposées sur des substrats de SiO₂/Si, du verre et du Ni par la méthode de co-pulvérisation assistée par plasma micro-onde. Ces solutions solides ont été choisies en raison de leurs propriétés thermoélectriques prometteuses et de la perspective de les exploiter au sein de modules thermoélectriques miniaturisés. La dépendance des propriétés thermo-mécaniques des couches minces à l'égard du processus de dépôt et la nature du substrat sur lequel elles sont été élaborées a été étudiée. De même, leurs propriétés thermoélectriques (la conductivité électrique, le coefficient Seebeck) et leur stabilité thermique après traitements thermiques à des températures allant jusqu'à 773 K ont été examinées. Le caractère métastable de la solution solide déposée a été confirmé par une séparation de phases qui se produit dès le premier traitement thermique (623 K). Nous avons proposé d'étudier l'effet de cette séparation de phases sur les propriétés thermoélectriques des couches minces. Par ailleurs, les traitements thermiques à température élevée conduisent à la décomposition du matériau, marquant la limite de température pour la stabilité thermique de la solution solide.

CM-02-296

Composés intermétalliques, matériaux d'anode pour batteries métal/air

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-296

P. Montagné, M. Tillard.

Institut Charles Gerhardt - Montpellier (France).

Le développement de nouvelles technologies et la recherche de nouveaux matériaux destinés à la production d'énergies alternatives sont fortement motivés par l'appauvrissement des réserves en énergies fossiles et par des considérations environnementales. C'est la raison du regain d'intérêt, à coté des batteries lithium-ion et des piles à combustible, pour les recherches sur les batteries métal air (Metal Air Fuel Cells). Ces dispositifs constitués d'une anode métallique consommable et d'une cathode alimentée en continu par l'oxygène de l'air permettent d'atteindre des densités énergétiques potentiellement très importantes et même supérieures à celles accessibles par la technologie Li-ion.

Le magnésium présente des avantages (légèreté, abondance, non toxicité, stabilité relative...) pour la constitution de telles anodes. Dans ce travail, nous avons envisagé le remplacement de l'anode métallique de magnésium par une anode constituée de composés intermétalliques à base de magnésium. Parmi les composés sélectionnés figurent MgB_2 de structure lamellaire, Mg_2Si structure covalente type diamant, Mg_3Ag , Mg_4Ag et Mg_2Al_3 aux structures complexes basées sur des empilements polyédriques compacts. Ces composés ont été testés comme matériau d'anode pour des batteries métal/air et leur résistance vis-à-vis d'électrolytes salins et alcalins a été évaluée par des mesures de polarisation linéaire au sein de systèmes électrochimiques à trois électrodes. Les potentiels de corrosion mesurés restent relativement proches de celui du Mg métal. Cependant, il apparaît que la méthode de mise en forme des électrodes, selon que le matériau est utilisé sous forme de produit massif, réduit en poudre et compacté, soumis à un traitement thermique, présence de liant... peut avoir une incidence sur les performances de l'électrode avec un déplacement du potentiel de corrosion et une variation de la cinétique de réaction. Les matériaux choisis ont également été testés au sein de batteries métal air face à une cathode constituée d'une couche catalytique Pd/C alimentée par un flux continu d'oxygène. L'anode de Mg_2Al_3 a montré un comportement très intéressant avec une remarquable stabilité

dans le temps. L'électrode est le siège de réactions d'oxydoréduction complexes impliquant les deux éléments dans un processus homogène de corrosion.

CM-02-303

Electrode à oxygène nano structurée innovante pour pile à combustible tout solide

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-303

E. Djurado, D. Marinha, L. Dessemond.

Univ. Alpes Grenoble - Grenoble (France).

La pertinence de l'étude entreprise relève du besoin à améliorer les performances des piles à combustible à oxydes solides fonctionnant à température abaissée (IT-SOFC). Cette réduction de la température de fonctionnement s'accompagne d'une baisse des performances de la pile due en partie à une augmentation des surtensions à la cathode. Pour améliorer ces performances électrochimiques, nous proposons de faciliter le transport des gaz et de maximiser le nombre de sites réactionnels en augmentant la surface active de la cathode.

Pour cela, l'optimisation de la microstructure de la cathode, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF), a été réalisée à partir d'une méthode unique en France de dépôt de films d'oxydes, l'atomisation électrostatique ou ESD, basée sur les lois de l'électrohydrodynamique [1]. Une grande variété de morphologies originales (dense, colonnaire et corail) des films de LSCF nanostructurés (taille moyenne des cristallites de 30 nm), de 4 à 20 μm d'épaisseur, a été obtenue après un recuit à 900°C en faisant varier les nombreux paramètres du procédé.

La surface active normalisée des dépôts denses et poreux a été quantifiée par la technique de tomographie FIB-MEB 3D donnant des valeurs de 2 et 28, respectivement. Le comportement cathodique de ces trois morphologies a été caractérisé par spectroscopie d'impédance complexe à l'équilibre de 400 à 600°C sous air. Des valeurs de résistance spécifique de surface (ASR) ont diminué fortement de 5,9 à 1,1 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ à 600°C pour des morphologies allant du dense au poreux, respectivement pour un taux de cobalt de 20% mol. La plus faible valeur d'ASR a été déterminée à 0,13 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ à 600°C pour LSCF poreux et colonnaire en optimisant le collectage du courant [2]. Cette valeur inédite correspond aujourd'hui à la plus faible valeur d'ASR dans la littérature pour $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$. La diminution de la résistance de polarisation a été attribuée à une amélioration du transport de l'oxygène dans le volume de LSCF et à une augmentation de la cinétique d'échange interfacial.

En conclusion, la valeur ajoutée de ce travail réside dans la synergie entre une voie d'élaboration originale (ESD) et des caractérisations avancées des propriétés électrochimiques en utilisant les microstructures étudiées par MEB/FIB et par tomographie.

[1] D. Marinha et al., *Journal of Solid State Chemistry*, 182, 2009, 1742.

[2] D. Marinha et al., *Journal of Power Sources*, 196, 2011, 5084.

CM-02-322

Synthèse et caractérisations structurales et électrochimiques de nanostructures poreuses d'oxyde de fer pour applications en tant qu'électrode de supercondensateur

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-322

O. Gerber ¹, E. Barraud ¹, S. Lemonnier ¹, B. Pichon ², D. Begin ³, S. Pronkin ³, S. Begin-Colin ³, F. Moitrier ⁴.

¹Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis - Saint-Louis (France), ²Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg - Strasbourg (France), ³Institut de chimie et procédés pour l'énergie, l'environnement et la santé - Strasbourg (France), ⁴ISL - Strasbourg (France).

Les dispositifs de stockage de l'énergie tels que les supercondensateurs permettant de stocker et de délivrer des courants électriques élevés font depuis quelques années l'objet de recherches intensives. La nature, les morphologies et les dimensions des matériaux d'insertions d'ions utilisés en tant qu'électrode ont un rôle prépondérant sur les caractéristiques de ces dispositifs. Parmi les matériaux explorés, la magnétite $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ est un candidat potentiel pour ce type d'application du fait de sa haute capacité de stockage, son faible coût, son abondance et son faible impact environnemental.

Dans ce contexte, les travaux menés ont pour but le développement de matériaux à hautes aires spécifiques pour la réalisation d'électrode de supercapacités. Pour cela, des nanostructures $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ont été synthétisées par voie solvothermale. Ces nanostructures poreuses ont des tailles sub-micrométriques et sont composées de cristaux de quelques nanomètres leur conférant une aire spécifique élevée. Ces travaux se concentrent sur le contrôle de la morphologie, des dimensions, de la porosité et du degré d'oxydation des particules synthétisées par le biais de différents paramètres de synthèse tels que la durée de réaction ou la concentration des différents réactifs. Pour cela, différentes morphologies de nanostructures ont été synthétisées puis caractérisées (DRX, MEB, MET, isotherme d'absorption d'azote, Mössbauer) en

faisant varier les conditions de synthèse. Des électrodes ont été élaborées à partir de ces nanostructures et leurs caractéristiques ont été évaluées. Les mesures effectuées ont donné des résultats prometteurs avec des valeurs de capacité spécifiques atteignant 63 F/g après 5000 cycles de charge/décharge. D'autre part, les influences de la nature de la phase, de l'air spécifique et de la cristallinité sur les performances des électrodes élaborées ont été mises en évidence.

CM-02-361

Développement d'absorbants solaires haute température par projection thermique

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-361

S. Boudet, A. Quet, O. Bodin, L. Bianchi.

CEA DAM Le Ripault - 37260 Monts (France).

Pour nombre d'experts, les technologies du solaire sont destinées à jouer un rôle clé dans le futur mix énergétique mondial. Le solaire thermique à concentration offre des solutions de stockage et d'hybridation qui permettent au secteur de se développer activement. L'optimisation du rapport performances/coût des centrales constitue l'un des principaux axes d'amélioration.

L'étude présentée concerne le développement de nouveaux absorbants solaires sélectifs élaborés par projection thermique. Ayant fait ses preuves en terme de protection contre l'oxydation, ce procédé laisse la possibilité d'utiliser tout type de support pour les récepteurs. Cependant, il a été peu exploité pour l'élaboration de revêtements à fonction optique.

En misant sur le potentiel de la projection thermique, les choix réalisés intègrent le besoin de stabilité des revêtements sous air et à des températures élevées (> 450 °C), caractéristique pour l'instant problématique des nouvelles générations d'absorbants solaires sélectifs.

Le couplage de ce procédé aux techniques couches minces (du type PVD) nous a permis de développer de nouvelles architectures selon les concepts décrits dans la littérature [*C.E. Kennedy, Review of Mid- to High- Temperature Solar Selective Absorber Materials, July 2002*].

Le travail engagé offre ainsi des perspectives intéressantes en termes d'innovation et d'industrialisation.

AF-02-368

Nouvelle génération de carbures nanocomposites pour la conversion photothermique haute température

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-368

M. Coulibaly, X. Deschanel, G. Arrachart, A. Mesbah.

ICSM-UMR CEA/CNRS/UM2/ENSCM Marcoule - Bagnols-Sur-Cèze (France).

Les centrales solaires à concentration sont des technologies destinées à la production d'électricité. L'absorbeur qui convertit le rayonnement solaire en énergie thermique joue un rôle crucial dans le rendement global du système. En effet, en plus de devoir assurer sa principale fonction de conversion, le matériau doit conserver de bonnes propriétés mécanique, physique et chimique sous des conditions de fonctionnement sévères ($>1000^{\circ}\text{C}$). De fait, le carbure de silicium (SiC) est généralement utilisé. Ce matériau se comporte comme un corps noir. Ainsi, il réémet sous forme de rayonnement infrarouge (IR) une grande partie de l'énergie absorbée. Afin d'améliorer les performances du système, l'idée consiste à conférer au SiC un comportement optique sélectif. La sélectivité spectrale se caractérise par une forte absorbance dans le visible et proche infrarouge et une faible émissivité dans la gamme de longueur d'onde IR.

L'objectif dans cette étude est d'associer le SiC à un carbure de métal de transition (TiC, ZrC, HfC, etc.) car ces derniers présentent un comportement optique sélectif [1] comme définit dans le paragraphe précédent. Les deux types de matériaux seront donc unis dans une structure de type carbure nanocomposite afin de tirer profit des avantages de chaque phase. Pour ce faire, une voie de synthèse dite moléculaire a été mise en œuvre. L'objectif étant donc d'obtenir un carbure nanocomposite intimement mélangé à partir de précurseurs moléculaires après une carboréduction à des températures autour de 1550°C . L'intérêt de cette voie réside dans le fait que, les caractéristiques des précurseurs utilisés ont une influence non seulement sur la composition du produit final mais aussi sur le nombre ainsi que la distribution des phases [2]. Les précurseurs et les échantillons synthétisés ont fait l'objet d'un certain nombre de caractérisation comme la DRX ; le MEB, les mesures optiques (UV-Visible et IR) à température ambiante, etc. Une amélioration des propriétés optiques a été observée sur le composite SiC-TiC.

References :

[1] Comparaison of two soft chemistry routes for the synthesis of mesoporous carbon/ β -SiC nanocomposites, Journal of Materials Science 48[11] (2013) 4097-4108, Xavier DESCHANELS, Guilhem ARRACHART, Damien HERAULT

[2] Angew. Chem. Int. Ed. 39 (2000), R.J.P. CORRIU

CM-02-381

Développement par procédés plasma de polymères conducteurs protoniques de type phosphonique pour piles à combustible

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-381

J. Bassil, S. Roualdes.

IEM, UM2 - Montpellier (France).

Les piles à combustible à membrane électrolyte polymère (PEMFC) constituent actuellement le type de piles le plus prisé. Leurs applications sont multiples autant dans le domaine automobile que dans les domaines stationnaire et portable. Afin de rendre ces piles à combustible réellement compétitives, un certain nombre d'inconvénients liés à l'utilisation de la membrane électrolyte Nafion® restent à contourner, en particulier la baisse de conductivité protonique à des températures supérieures à 80°C (due aux faibles taux d'humidité relative). Dans l'optique de pouvoir opérer à plus hautes températures (jusqu'à 120°C), le développement de membranes et de liants d'électrodes moins sensibles à l'eau s'avère donc déterminant. De par leur caractère amphotère, les polymères à base de fonctions acide phosphonique sont considérés comme des candidats potentiels pour une application membranaire dans les PEMFC haute température. Dans ce travail, des polymères à base de groupements acide phosphonique ont été préparés par polymérisation plasma à partir du précurseur organique allyl diméthyl phosphonate. La polymérisation plasma connue aussi sous le nom de « Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma » (PECVD) est une technique de dépôt de films minces, denses, réticulés et sans défauts à la surface d'un substrat mécanique. Les polymères déposés sur différents substrats sont denses, homogènes, riches en groupements acide phosphonique probablement favorables pour la conduction protonique; les films sont stables thermiquement dans la gamme de température 80°C-120°C. Dans les conditions optimales de synthèse, des valeurs de CEI de l'ordre de 4,6 meq.g⁻¹ et de conductivité proche de 17 mS.cm⁻¹ à 60°C et 50% HR ont pu être mesurées. La perméabilité de ces couches à différents combustibles a été étudiée jusqu'à une température de 90°C ; les coefficients de diffusion du méthanol et de l'éthanol sont de l'ordre de 10⁻¹² m².s⁻¹, celui de glycérol est de l'ordre

de $10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Que ce soit en termes de conduction protonique ou de rétention au combustible, les polymères plasma présentent donc de bonnes performances, compte tenues de leurs faibles épaisseurs (de l'ordre de quelques microns). Des tests en pile de ces matériaux, envisageables en tant que membranes ou liants d'électrodes, sont actuellement en cours.

CM-02-382

Le laitier de haut fourneau, un candidat de choix pour le stockage thermique haute température

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-382

G. Dejean ¹, R. Olivès ², X. Py ², E. Véron ³, A. Cagnac ⁴.

¹PROMES/CNRS et EDF R&D - Perpignan (France), ²PROMES/CNRS - Perpignan (France), ³CEMHTI/CNRS - Orléans (France), ⁴EDF R&D - Chatou (France).

De nombreux procédés industriels nécessitent un stockage thermique à haute température (CSP, a-CAES, ...). Or, les matériaux actuellement utilisés présentent des limites en termes de coût, de disponibilité, de température, etc. L'AIE a donc établi 8 critères que doivent satisfaire les nouveaux matériaux de stockage thermique. Parmi ces derniers, les matériaux issus de la valorisation de déchets industriels semblent être des candidats particulièrement prometteurs[1].

Les travaux présentés ici ont conduit à l'élaboration de pièces de forme (fig.1) pour le stockage thermique par un procédé innovant de fusion-mise en forme contrôlées à partir de laitier de haut fourneau sans additifs.

Des caractérisations physiques (DSC, DRX, etc.), thermomécaniques (module d'Young) et une boucle à air chaud prototype ont permis de quantifier leurs propriétés pour le stockage thermique, et de mettre en valeur leur stabilité en température (jusqu'à 1000°C, fig.2) et leur résistance aux cyclages thermiques (après une centaine de cycles de stockage/déstockage entre l'ambiante et 850°C).

[1] A. Kere, G. Dejean, N. Sadiki, R. Olives, V. Goetz, X. Py, E. Mercier-Allart, Vitrified industrial wastes as thermal energy storage materials for high temperature applications, Waste Engineering, sept 10-13, 2012, Porto

CM-02-410

SPECIATION ET MECANISMES ELECTROCHIMIQUES : DIFFRACTION X ET SPECTROMETRIE MÖSSBAUER EN MODE OPERANDO

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-410

L. Aldon, M.T. Sougrati, J. Olivier-Fourcade, P.E. Lippens, J.C. Jumas.

ICGM (UMR 5253) - Montpellier (France).

Parmi les divers systèmes utilisés pour le stockage de l'électricité les accumulateurs Li-ion après avoir conquis le marché des applications portables sont maintenant des candidats sérieux pour les applications transport. Leurs performances dépendent principalement des propriétés intrinsèques de leurs électrodes, une recherche intensive pour le développement de nouveaux matériaux est actuellement en cours. Des études fondamentales sont ainsi indispensables pour les caractériser et comprendre les mécanismes réactionnels qui conditionnent performances et vieillissement des électrodes afin de permettre leur optimisation pour une application industrielle.

Le fer et/ou l'étain étant souvent présents dans ces nouveaux matériaux, la spectrométrie Mössbauer s'avère être une technique performante pour assurer la spéciation du fer ou de l'étain au cours de leurs synthèses, mises en forme et mises en électrode. Elle est ensuite particulièrement utile pour l'étude de leurs mécanismes électrochimiques par la possibilité de réaliser des mesures in situ en mode operando. Le couplage avec la Diffraction X permet alors de suivre les modifications structurales et électroniques au cours des cycles de charge/décharge. Nous présenterons ainsi un dispositif monté au laboratoire pour associer ces deux techniques (Figure 1) [1].

Plusieurs exemples choisis dans différentes familles de nouveaux matériaux seront présentés pour illustrer l'apport de la Spectrométrie Mössbauer dans le domaine du stockage électrochimique de l'énergie.

Référence

[1] J.-C. Jumas, L. Stievano, M.T. Sougrati, J. Fullenwarth, B. Fraisse, Brevet Français, N° de dépôt 12 58086 (30/08/2012) Extension PCT/FR2013/051981 (28/08/2013)

Remerciements

Les auteurs remercient le Réseau Européen ALISTORE-ERI et le Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E) pour leur soutien financier.

AF-02-462

Ionogels biopolymère-silice: dynamique du liquide ionique confiné

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-462

C. Cerclier ¹, J.M. Zanotti ², D. Morineau ³, R. Lefort ³, J. Le Bideau ¹.

¹IMN - Nantes (France), ²CEA-LLB - Saclay (France), ³IPR - Rennes (France).

Les propriétés bien connues des liquides ioniques (LI) les rendent intéressants pour des applications en stockage d'énergie.¹ On peut exploiter leurs propriétés remarquables en les confinant sous forme de matériaux solides, au sein de réseaux hôtes polymériques, inorganiques ou hybrides. Les ionogels présentent alors les propriétés des LIs, qui sont même quelquefois améliorées.² Les transitions de phases peuvent être modifiées, parfois avantageusement dans le cas d'un abaissement de la température de solidification.³

Ce travail porte sur un ionogel composé de dérivé cellulosique auto-réticulable et de silice confinant un LI en présence de sel de lithium (1-butyl,3-méthylimidazolium bis-trifluoromethanesulfonylimide, noté BMIm TFSI, facilement synthétisé en per-deutééré). Nous discuterons l'influence du confinement sur la dynamique moléculaire du BMImTFSI, à l'aide d'étude combinée de diffusion quasi-élastique de neutrons (QENS) et de spectroscopie diélectrique large bande. Ces techniques permettent une observation directe de la dynamique et la mesure de gammes de temps caractéristiques complémentaires. Un exemple de QENS montre le faible ralentissement de la dynamique à l'échelle locale (Figure 1).

Cette compréhension en profondeur de la physique des ionogels permet d'envisager des améliorations aux applications déjà avérées des ionogels en énergie ou en photo-dispositifs.

(1) Le Bideau, J.; Ducros, J.-B.; Soudan, P.; Guyomard, D. *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 4073; A. Guyomard-Lack, J. Abusleme, P. Soudan, B. Lestriez, D. Guyomard, J. Le Bideau, *Adv. Energ. Mater.* (2014), on line 13-02-14

(2) Buchtova N., Guyomard-Lack A., Le Bideau J., Green Chem. 16 (2014) 16
1149

(3) Le Bideau, J.; Viau, L.; Vioux, A. Chem. Soc. Rev. 40 (2011) 907

Programme de recherche soutenu par Total-Hutchinson

Figure 1: Elargissement quasi-élastique vs. vecteur d'onde

CM-02-478

ACV d'un matériau éco-efficace pour le stockage thermique des CSP

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-478

Y. Lalau ¹, A. Meffre ², R. Olives ¹, X. Py ¹.

¹PROMES CNRS - Perpignan (France), ²Eco-Tech Ceram - Perpignan (France).

D'après l'AIE, plus de 10 Mt/an de matériaux de stockage thermique sont nécessaires pour le développement des centrales solaires à concentration. Aucun matériau ne répond actuellement à la fois aux critères de disponibilité, de performances techniques, de coût et d'écobilan. Le Cofalit, céramique réfractaire issue de la valorisation de déchets d'amiante, semble être un candidat prometteur [1]. Il présente un triple avantage technique, économique, et écologique : c'est un matériau éco-efficace.

Afin de quantifier son empreinte écologique, une Analyse de Cycle de Vie [2] a été réalisée. L'objectif est de comparer les impacts environnementaux d'un stockage conventionnel « deux cuves / sels fondus » [3] à ceux du stockage innovant « thermocline / Cofalit et sels fondus », où le Cofalit vient se substituer aux sels. L'application choisie est la centrale Andasol [4]. La difficulté réside dans la définition du périmètre du cycle de vie du Cofalit, matière première secondaire issue de la valorisation d'un déchet dangereux.

Les réductions d'impact par rapport à la technologie conventionnelle sont de l'ordre de 40% pour le potentiel de changement climatique, 30% pour la consommation d'énergie primaire et 60% pour la consommation d'eau. Ces impacts sont calculés pour un périmètre d'élaboration du Cofalit favorisant l'usage de la matière première secondaire : le procédé d'inertage est rattaché au cycle de vie amont (amiante). Dans le cas où il est inclus, le temps de retour énergétique du stockage reste inférieur à 2 ans. Ce type de valorisation à haute valeur ajoutée offre des arguments pour le traitement des déchets, priorité environnementale trop souvent bridée par son poids économique et environnemental.

[1] X. Py and al., "Recycled Material for Sensible Heat Based Thermal Energy Storage to be Used in Concentrated Solar Thermal Power Plants," J. Sol. Energy Eng., vol. 133, no. 3, p. 031008, 2011.

[2] ISO 14040, "Management environnemental : Analyse du cycle de vie - Principes et cadre." 2006.

[3] J. J. Burkhardt, G. a Heath, and C. S. Turchi, "Life cycle assessment of a parabolic trough concentrating solar power plant and the impacts of key design alternatives.," Environ. Sci. Technol., vol. 45, no. 6, pp. 2457–64, Mar. 2011.

[4] Y. Lechón, C. de la Rúa, and R. Sáez, "Life Cycle Environmental Impacts of Electricity Production by Solarthermal Power Plants in Spain," J. Sol. Energy Eng., vol. 130, no. 2, 2008.

AF-02-499

Stockage d'hydrogène dans le système FeTi

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-499

F.Z. Bentayeb, A. Khadraoui.

laboratoire de Magnétisme et de Spectroscopes des Solides, Université Badji Mokhtar - Annaba (Algérie).

Le stockage d'hydrogène à l'état solide est un des objectifs les plus recherchés pour des applications technologiques modernes. Il compte parmi les solutions de remplacement envisagées des combustibles fossiles. La force de la liaison métal-hydrogène dépend du nombre d'atomes d'hydrogène mis en jeu dans la réaction, des distances hydrogène-hydrogène et métal-hydrogène dans le solide ainsi que des sites d'insertion et de leur taille. Dans cette étude, nous nous intéressons à l'insertion de l'hydrogène dans l'intermétallique FeTi. La structure électronique de FeTi et de son hydrure FeTi-H est examinée en utilisant la théorie fonctionnelle locale de la densité (DFT). Les calculs sont effectués en utilisant le code SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulation of Thousand of Atoms). L'analyse des résultats obtenus permet de comprendre le rôle joué par l'hydrogène tant au niveau de la variation de la densité d'état que de celui de la liaison chimique contracté avec le Fe et le Ti.

AF-02-501

Formation and study of the nanostructured $\text{CuAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$ synthesized by mechanical alloying processing

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-501

M. Benabdeslem.

Laboratoire LESIMS.Université d'Annaba - Annaba (Algérie).

Nanostructured chalcopyrite $\text{CuAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$, (CAGT) has been prepared by milling a mixture of reactants, copper, aluminium, gallium and tellurium. The crystal structure, morphology, and composition of the prepared samples have been characterized by means of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectrometry (EDS) and electron microscopy transmission (TEM). X-ray diffraction has revealed the presence of the characteristic peaks of the chalcopyrite phase for the $\text{CuAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$ milled powders. The crystallite size and internal strain have been evaluated by XRD patterns using the Williamson-Hall method. The average particle size decreases as the milling time is prolonged, while the lattice parameters and internal strain increase. The TEM confirmed the formation of $\text{CuAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$ nanoparticles. The band gap has been found to increase from 1.42 eV up to 1.45 eV as the process time varies respectively from 60 min to 360 min.

CM-02-512

Application d'huiles végétales en tant que fluide de transfert pour les centrales solaires thermodynamique à concentration

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-512

J.F. Hoffmann ¹, V. Goetz ¹, X. Py ¹, P. Convert ².

¹CNRS PROMES - Perpignan (France), ²Aqylon - Paris (France).

Dans une centrale solaire à concentration CSP, Le fluide de transfert (HTF), ou fluide caloporteur, permet de transférer l'énergie thermique produite par le champ solaire au bloc de puissance. La gamme de température d'utilisation de la centrale solaire permet d'orienter le choix des différents fluides de transfert. Les sels fondus, les huiles thermiques, la vapeur saturée et l'air chaud sont les candidats possibles pouvant être utilisés dans les centrales solaires à concentration. Le programme de recherche est dédié à la sélection et à la validation d'une huile thermique pour une centrale solaire équipée de linéaire Fresnel couplé à un cycle organique de Rankine (ORC) utilisant une gamme de température comprise entre 160°C et 210°C. Actuellement dans le solaire thermodynamique, à cette gamme de température, les huiles de synthèse et minérales sont les principaux types utilisés. Mais les huiles thermiques présentent des limitations liées à son utilisation comme les pressions de vapeur élevées, leur empreinte environnementale, leur coût et la nécessité d'utiliser un système hydraulique adapté. Le choix de l'utilisation des huiles végétales comme HTF est rapidement devenu une évidence car outre leur grande disponibilité, leur fonctionnement à pression atmosphérique et leurs faibles prix, elles possèdent un impact environnemental avantageux. L'usage de ces huiles pour cette nouvelle application nécessite de porter une attention particulière à leurs conditions d'utilisations, en particulier au sein du stockage thermique dans lequel le fluide de transfert sera en contact direct avec des matériaux de stockage naturels ou des céramiques issues de déchets. Un banc de compatibilité a été conçu pour simuler le vieillissement accéléré des huiles préalablement sélectionnées à la température d'utilisation durant une durée définie. Ce démonstrateur permet également de tester les compatibilités physico-chimiques entre les huiles végétales et les matériaux solides. Pour quantifier la dégradation de l'huile au cours du temps, un panel d'huiles

végétales témoins est caractérisé. Les propriétés thermiques et thermo-physiques caractérisées en fonction de la température sont la conductivité thermique, la chaleur spécifique, la densité, la viscosité dynamique. La comparaison des huiles végétales avant et après les tests de compatibilité nous permet de sélectionner lesquelles de ces huiles seront des bonnes candidates en tant que fluide de transfert pour les centrales CSP.

AF-02-543

Analyse par tomographie RX de mousses de Cu et d'électrodes de Si pour batteries Li-ion

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-543

A. Etienne ¹, J. Adrien ¹, É. Maire ¹, H. Idrissi ¹, L. Roué ².

¹MATEIS, INSA-Lyon - Villeurbanne (France), ²INRS-EMT - Varennes (Canada).

L'utilisation de substrats tridimensionnels (ex : mousses de Cu) agissant à la fois comme collecteur de courant et comme matrice structurante a récemment démontré son intérêt pour la préparation d'électrodes négatives à base de silicium pour batteries Li-ion. Ainsi, malgré la forte variation volumique du Si au cours du cyclage, des électrodes délivrant des capacités surfaciques aussi élevées que 10 mAh/cm² (à 1200 mAh/g Si) pendant plus de 400 cycles ont été obtenues [1].

La structure complexe de ces électrodes composites et son évolution au cours du cyclage rendent leur caractérisation morphologique difficile. Les méthodes d'imagerie classiques (MEB principalement) ne renseignent que très partiellement sur la structure 3D de telles électrodes. Or, cette caractérisation est primordiale pour pouvoir optimiser leurs performances et établir leur mode de dégradation en fonction de leur composition et méthode de préparation. À ce titre, la tomographie RX apparaît comme un outil de caractérisation particulièrement bien adapté pour l'analyse morphologique 3D de ces électrodes avec une résolution sub-micrométrique [2].

Dans la présente étude, une analyse morphologique 3D de mousses de cuivre à cellules ouvertes (fabriquées en utilisant un procédé innovant de métallurgie des poudres [3]) est réalisée au moyen d'un tomographe RX de laboratoire avec une résolution de 0,5 µm, inégalée à ce jour avec ce type d'équipement [4]. Les paramètres morphologiques (taille et distribution des pores, tortuosité, surface spécifique...) de la mousse sont déterminés. L'effet d'un traitement par dissolution chimique sur les caractéristiques morphologiques de la mousse est également mis en évidence. L'intérêt de ces mousses de Cu en tant que collecteurs de courant 3D pour batteries Li-ion sera discuté sur la base de leurs caractéristiques morphologiques. Enfin, nos travaux les plus récents sur l'analyse tomographique RX d'anodes de silicium avant et

après cyclage permettant de visualiser/quantifier le gonflement/fissuration de l'électrode et la fracturation des particules de Si seront présentés.

[1] D. Mazouzi, D. Reyter, M. Gauthier, P. Moreau, D. Guyomard, L. Roué, B. Lestriez. *Adv. Energy Mater.*, 2014, 1301718.

[2] P. Shearing, Y. Wu, S. J. Harris, N. Brandon. *Interface*, 20 (3) 2011, 43.

[3] L. P. Lefebvre, Y. Thomas, US Patent 6,660,224 B2, Dec. 9, 2003.

[4] A. Etienne, J. Adrien, E. Maire, H. Idrissi, D. Reyter, L. Roué. *Mater. Science Eng B*, under revision.

AF-02-546

Effets d'intercalation des métaux alcalins sur les propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques des dichalcogénures de métaux de transition

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-546

S. Méziane, I.H. Faraoun.

Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables (URMER) - Université de Tlemcen, Algérie. - Tlemcen (Algérie).

Les dichalcogénures de métaux de transition MX₂ constituent une classe de matériaux très prometteuse pour être utilisés en thermoélectricité, particulièrement les matériaux d'intercalation A⁺MX₂ (avec A⁺ un ion d'un métal alcalin, M = Métal de transition et X = S, Se ou Te). Dans cette étude, nous cherchons à optimiser les propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques des A⁺MX₂ et A⁺MX₂ pouvant être utilisés comme matériaux d'électrodes dans des accumulateurs d'énergie électrique. Un stockage d'une grande quantité d'énergie électrique et une durée de vie optimale des batteries sont souhaités. De ce fait, un choix approprié du matériau pouvant satisfaire ces critères s'avère primordial. Dans ce contexte, l'étude de la relation entre les divers paramètres (structure de maille, structure électronique, nature des liaisons chimiques, topologie, taux d'occupation de l'espace, coefficients électriques, etc.) pourrait nous fournir les bases conceptuelles pour mieux comprendre les mécanismes rentrant en jeu dans ces matériaux. Le principe de composés d'intercalation, dans lesquels des ions de métaux alcalins comme le lithium Li⁺ et de sodium Na⁺ sont insérés est alors proposé. La démarche adoptée consiste à réaliser des calculs ab-initio moyennant la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT pour déterminer les propriétés structurales et électroniques de ces matériaux. La théorie semi-classique de Boltzmann est ensuite utilisée pour déterminer les coefficients de transport électriques.

AF-02-555

Etude ab initio de l'effet d'insertion d'hydrogène sur les propriétés structurales, électroniques, et magnétiques des composés FeTi, NiTi et (Fe_{1-x}Ni_x)Ti dans la phase B2.

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-555

L. Rabahi, N. Kherrouba, B. Mehdi, R. Badji.

Welding and NDT Research Center (CSC) - Algiers (Algérie).

L'étude de l'absorption de l'hydrogène par les systèmes intermétalliques et les alliages est une thématique de recherche largement développée dans plusieurs instituts de recherche. Ce travail vise à étudier l'effet de l'insertion d'hydrogène sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés FeTi, NiTi et (Fe_{1-x}Ni_x)Ti dans la phase cubique B2. Nous avons utilisé la méthode des pseudopotentiels basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que les ondes planes. Les résultats des paramètres de maille, module de compression ainsi que les énergies de formation des composés FeTi et NiTi montrent un excellent accord avec les résultats expérimentaux. L'insertion d'hydrogène, entraîne un accroissement considérable du volume des deux phases, ce qui modifie les distances interatomiques et provoque des distorsions de type tétragones dans la phase B2. Pour le composé pseudo binaire, (Fe_{1-x}Ni_x)Ti, l'effet de l'hydrogène a été étudié pour différentes concentrations du Nickel (0 0.25 0.5 0.75 et 1). Les résultats ont été discutés et comparés à ceux des composés FeTi et NiTi.

CM-02-577

Nanocomposites à base de polymères conducteur électroniques et nanotubes de carbone alignés pour dispositifs de stockage électrochimiques d'énergie

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-577

F. Tatard ¹, M. Porcher ², F. Ghamouss ², F. Tran-Vans ², M. Mayne-L'hermite ¹, M. Pinault ¹, P.H. Aubert ³, P. Boulanger ⁴.

¹CEA-Saclay - Gif Sur Yvette (France), ²Univ. Francois Rabelais-PCM2E - Tours (France), ³Univ. Cergy Pontoise-LPPI - Cergy Pontoise (France),

⁴NAWatechnologies - Gardanne (France).

Avec le développement des supercondensateurs comme dispositifs de stockage d'énergie, les polymères conducteurs électroniques (PCE) ont suscité un intérêt majeur pour l'élaboration des matériaux d'électrode en raison de leur capacitance spécifique qui peut théoriquement atteindre 200 à 1000 F/g avec des dérivés de polythiophène, polyaniline ou polypyrrole. Cependant, utilisés seuls et en couche épaisse leur faible stabilité au cyclage de seulement quelques milliers de cycles reste un obstacle majeur pour un large développement. Pour surmonter ce problème, l'utilisation à la fois de liquide ionique en tant que milieux électrolytiques et/ou d'électropolymérisation [1] et de supports d'électrodes nanostructurés agissant comme substrat pour l'électropolymérisation sont des voies prometteuses et peuvent améliorer leur capacité de stockage [2].

Dans cette étude, nous présentons l'élaboration et la caractérisation de nanocomposites à base de poly (3-méthylthiophène) (P3MT) électrodéposé sur électrodes nanostructurées constituées de nanotubes de carbone alignés multiparois (NTC) obtenus par dépôt chimique en phase vapeur catalytique (CCVD) assisté aérosols. Nous exposerons d'abord l'optimisation des conditions de croissance de NTC alignés sur différents substrats en utilisant ou non le dépôt d'une sous-couche céramique conduisant à la formation de tapis de NTC alignés, longs et dense aux morphologies variables (diamètre, longueur, densité). Nous présenterons ensuite l'optimisation des paramètres de l'électropolymérisation qui conduit à une épaisseur contrôlée du PCE sur les NTC en fonction de plusieurs paramètres (concentration,

densité de courant, profil galvanostatique). L'homogénéité du revêtement polymère dans la profondeur du tapis est confirmée par analyses en MEB-EDX effectuées le long de la section transversale des différents lots de tapis alignés [3]. Les caractérisations électrochimiques des différentes morphologies de nanocomposites résultant montrent une évolution significative de la capacité spécifique en fonction du diamètre des NTC alignés. Enfin les performances de stockage des nanocomposites en configuration supercondensateur et la possibilité d'obtenir des tapis nanocomposites auto-supportés et flexibles seront présentées.

References:

1. S. Lagoutte et al. , , *Electrochimica Acta*, 106 (2013) 13
2. M. Mallouki et al. , *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 299
3. S; Lagoutte et al., *Electrochimica Acta*, (2014), accepted

KN-02-599

Etudes structurales par diffraction des neutrons in-situ de nanohydrures légers synthétisés par broyage réactif

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#KN-02-599

F. Cuevas ¹, M. Ponthieu ¹, Z. Li ¹, L. Laversenne ², J. Zhang ¹, M. Latroche ¹.

¹ICMPE/CNRS - Thiais (France), ²CRG-D1B/ILL - Grenoble (France).

Le broyage mécanique sous hydrogène gazeux est une technique puissante pour la synthèse de nanohydrures métalliques ou complexes ayant des cinétiques de réaction rapides, une propriété majeure pour les applications de stockage d'hydrogène. Pour mieux comprendre leurs propriétés d'hydrogénation, nous avons réalisé des études structurales *in-situ* par Diffraction des Neutrons (*is*-DN) à ILL-Grenoble pour deux familles de matériaux : des nanocomposites MgD₂-TiD₂ et des imidures du système Li-Mg-N-D. Pour le système MgD₂-TiD₂, les études par *is*-DN ont confirmé que la cinétique de déshydrogénation de la phase MgD₂ s'accélère en présence de TiD₂ (Fig. 1). Ceci s'explique par l'état nanocristallin, par la formation de phases sous-stœchiométriques et par l'existence d'un couplage entre les interfaces MgD₂/TiD₂. Pour le système Li-Mg-N-D, de nouvelles phases métastables sont obtenues lors du broyage réactif. Il s'agit d'imidures mixtes Li_{2+x}MgN₂D_{2-x} dont la composition et la structure évoluent pendant les réactions de sorption (Fig.2). La nature et la stabilité de ces phases seront discutées.

Fig. 1 : Courbes de désorption et diffractogrammes *is*-DN du composite 0.7MgH₂-0.3TiH₂ du MgH₂

Fig. 2 : Diffractogrammes *is*-DN lors de l'absorption de deutérium dans l'imidure Li_{2+x}MgN₂D_{2-x}

CM-02-613

Hydrures comme électrode négative pour batterie à ion-lithium : état de l'art.

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-613

L. Aymard ¹, J.P. Bonnet ¹, L. Huang ¹, M. Latroche ², C. Zlotea ², Y. Oumellal ².

¹Université de Picardie Jules Verne LRCS UMR CNRS 7314 - Amiens (France),

²Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est CNRS UPEC UMR 7182 - Thiais (France).

L'utilisation des hydrures comme électrode négative pour la technologie à ion lithium, couplant l'avantage des hautes capacités massiques et volumiques avec la haute densité d'énergie des batteries Li-ion a été présentée en 2008 [1] comme un nouveau concept pour des applications mobiles et stationnaires puis explorée par différents groupes de recherche académiques et industriels [2-5].

Parmi tous les hydrures, MgH₂ est particulièrement attractif, avec une capacité réversible expérimentale de 1480 mAh/g (quatre fois celle du graphite), la plus faible polarisation des courbes potentiel-capacité (<0.2V) de tous les systèmes de conversion à un potentiel moyen de 0.5 V. par rapport au lithium. A côté de l'intérêt fondamental indéniable que présente l'étude des réactions de conversion avec les hydrures ($MH_x + xLi^+ + xe^- \rightleftharpoons M + xLiH$ [1-3, 6]) un important défi technologique reste à résoudre pour permettre l'application de ces systèmes. Il est en effet nécessaire de compenser la faible conductivité électronique de LiH et de contrôler la variation importante de volume des électrodes lors de l'extraction du lithium.

L'état de la recherche sur les réactions de conversion avec les hydrures est présenté et discuté à l'aide de divers exemples portant sur les hydrures binaires, ternaires et complexes. Ces recherches montrent que le développement d'électrodes de hautes capacités à base d'hydrures doit s'inspirer des recherches menées sur les nano-électrodes. Cet échange de savoir-faire entre la communauté du stockage de l'hydrogène et des batteries à ion lithium propose une route prometteuse pour réussir dans ce nouveau domaine de recherche.

- [1] Nature Materials 7 (2008) 916
- [2] Journal of Power Sources 192 (2009) 698
- [3] Journal of Power Sources 196 (2011) 2854–2857
- [4] International Patent, TOYOTA, (2012), WO2012/007830A1
- [5] MRS Symp Proc, 1496 (2013)
- [6] The Journal of Physical Chemistry 115, 11 (2011) 4971-4979
- [7] International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012) 7831-5

CM-02-617

Electrodes fonctionnalisées pour l'optimisation des piles à combustibles

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-617

A. Desforges ¹, S. Fontana ¹, C. Hérold ¹, Y. Xia ², F. Lopicque ², C. Bonnet ², G. Maranzana ³.

¹Institut Jean Lamour, CNRS - Université de Lorraine, Faculté des Sciences et Technologies, B.P. 70239 - Vandœuvre Les Nancy (France), ²Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, CNRS - Université de Lorraine, ENSIC, BP 20451 - Nancy (France), ³Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée, CNRS - Université de Lorraine, ENSEM - Vandœuvre (France).

Les piles à combustibles sont une technologie prometteuse pour générer de l'électricité sans avoir recours aux énergies fossiles. Certains verrous demeurent cependant, empêchant une utilisation commerciale à large échelle. Les problèmes de fonctionnement, tels que la durabilité ou la gestion de l'eau, se couplent au problème économique du coût des composants.

Classiquement, le catalyseur de platine est supporté par un matériau carboné poreux pour augmenter l'aire de contact avec les réactifs. De plus, le support doit pouvoir conduire à la fois les protons et les électrons de manière optimale. Si le support carboné est adapté pour la conduction des électrons, il est nécessaire de lui adjoindre un conducteur protonique. Il s'agit d'un ionomère de nafion, mais celui-ci, en plus d'être peu économique, peut restreindre la perméabilité aux gaz et bloquer les sites réactifs. De nouvelles approches ont été proposées, comme l'ajout d'agents conducteurs de protons sur le support carboné, par exemple la sulfonation du carbone par l'acide 2-aminoéthane sulfonique par Xu et al. [1]. Ces études sont cependant peu complètes et ne combinent pas caractérisation des matériaux, études électrochimiques et étude du comportement en pile.

Dans ce travail, des groupements acide sulfonique ont été greffés sur la surface d'un noir de carbone (Vulcan XC72) préalablement fonctionnalisé avec des nanoparticules de platine par deux méthodes : la polymérisation radicalaire in-situ du 4-styrène sulfonate et la réduction de diazonium. Les résultats montrent une amélioration assez nette des performances lors des tests en demi-pile, de l'ordre de 40%.

Les matériaux ont été caractérisés par HRTEM, XRD, XPS et par analyse élémentaire. L'activité électrochimique a été déterminée par voltammétrie cyclique en demi-pile, puis par des tests en piles (voltammétrie, spectroscopie d'impédance).

[1] Z. Xu, Z. Qi, A. Kaufman, *Electrochem. Solid-State Lett.* 6 (2003) A171.

AF-02-624

Mécanismes de carbonatation de CaO : le rôle des défauts ponctuels dans CaCO₃ étudié par simulations atomiques

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de
l'énergie

#AF-02-624

R. Besson ¹, L. Favergeon ².

¹Université de Lille - CNRS-UMET - Villeneuve D'ascq (France), ²Ecole Nationale Supérieure des Mines - SPIN-EMSE - Saint-Etienne (France).

Afin d'améliorer la compréhension des mécanismes qui sous-tendent la carbonatation de CaO par CO₂, une réaction de grande importance pratique pour le captage de ce gaz, nous présentons une étude détaillée à l'échelle atomique, au moyen de simulations ab initio, des propriétés de défauts ponctuels dans la calcite CaCO₃. Pour ce faire, une investigation précise des potentiels chimiques pertinents pour les conditions expérimentales est requise. Considérant plus spécifiquement les défauts C et O liés à la diffusion de CO₂, les simulations mettent en évidence l'absence de C interstitiel, excepté peut-être sous forme complexe liée à d'autres défauts, ce qui contraste nettement avec la stabilité de O interstitiel. De plus, alors que les lacunes de C et O ne sont pas significatives à l'état neutre, leur rôle est mis en évidence dans les conditions expérimentales et incluant des états chargés. Les énergies de formation des lacunes de C et O, confrontées aux profils de potentiels chimiques à travers la couche de calcite en croissance, suggèrent la diffusion conjointe de C et O par des mécanismes lacunaires distincts et d'amplitudes semblables. Concernant la possible influence de défauts complexes, nos résultats indiquent que la diffusion interstitielle de CO₂ est défavorable. A l'inverse, la forte énergie de liaison de la lacune de CO₂ devrait être responsable d'une nette accélération de la diffusion de ce gaz.

AF-02-660

L'ETAIN DANS DES ALLIAGES: ELECTRODE NEGATIVE POUR ACCUMULATEUR Li-ION

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-660

A. Ladam ¹, L. Aldon ¹, P.E. Lippens ¹, J. Olivier-Fourcade ¹, J.C. Jumas ¹, P. Willmann ².

¹ICGM (UMR5253) - Montpellier (France), ²CNES - Toulouse (France).

L'amélioration des performances des batteries Li-ion nécessite la recherche de nouveaux matériaux et une meilleure compréhension de leurs mécanismes électrochimiques. Comme électrode négative les matériaux à base d'étain peuvent présenter de fortes capacités de stockage (jusqu'à 990 mAh/g) liées à la formation d'alliages riches en lithium (Li_7Sn_2 ou $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$). Cependant les fortes variations volumiques ayant lieu au cours des cycles de charge/décharge limitent grandement la durée de vie de telles électrodes. Pour résoudre ce problème différentes possibilités (matériaux composites, multi éléments métalliques) sont actuellement explorées.

Récemment nous avons montré que les paramètres hyperfins Mössbauer pouvaient être utilisés pour prédire et expliquer les performances électrochimiques des matériaux à base d'étain [1].

Dans ce travail nous montrerons leurs applications au système Ni-Ti-Sn.

[1] S. Naille, J.-C. Jumas, P.-E. Lippens, J. Olivier-Fourcade, Journal of Power Sources, 189, 814-817 (2009).

Les auteurs remercient le CNES (Toulouse) et le Labex Chemisyst pour leur soutien financier.

CM-02-676

Nouvelle voie d'élaboration d'un métal poreux en vue de la réalisation d'une pile SOFC (Solid Oxide Fuel Cells)

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-676

D. Al-Kattan ¹, P. Lenormand ², P. Rozier ², F. Ansart ².

¹Doctorante - Toulouse (France), ²Maître de conférence - Toulouse (France).

La troisième génération des piles SOFC (Solid Oxide Fuel Cells) est basée sur l'utilisation d'un métal poreux servant de support mécanique sur lequel sont déposés les matériaux actifs de la cellule. Les matériaux les plus conventionnels sont la zircone yttrée pour l'électrolyte ($ZrO_2-8\%Y_2O_3$) [1], le cermet nickel-zircone yttrée pour l'anode (Ni-YSZ) [2] et les nickelâtes de lanthanide pour la cathode (La_2NiO_4) [3].

L'un des défis majeurs consiste à assembler la cellule par application de différents traitements thermiques successifs, tout en préservant l'intégrité du métal poreux support et en assurant une densification optimale de l'électrolyte.

Pour cela, nous proposons dans un premier temps d'élaborer les différentes parties de la pile par chimie douce (voie sol-gel) en passant par des oxydes puis de consolider l'ensemble par frittage flash SPS (Spark Plasma Sintering), bien connu pour densifier en conservant la microstructure initiale des matériaux pulvérulents grâce à des temps de frittage très courts. Cet empilement sera ensuite réduit sous hydrogène pur pour obtenir l'empilement complet sous forme métallique.

Les paramètres de synthèse des poudres (nature, concentrations des précurseurs, traitements thermiques, pureté des phases...), leur mise en forme par SPS (compositions, traitements thermiques...) et leur réduction sous hydrogène (phases obtenues après réduction, porosité...) seront décrits.

L'influence sur la nature et la microstructure du métal poreux support, des paramètres de synthèse, de mise en forme et de réduction, sera présentée et discutée notamment en relation avec les contraintes de mises en forme des matériaux actifs de la cellule.

[1] J.W. Fergus, «Electrolytes for solid oxide fuel cells», *Journal of Power Sources* 162, 30 (2006) 1.

[2] W.Z. Zhu, S.C. Deevi, «A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells», *Materials Science and Engineering A* 362 (2003), 228.

[3] H. Zhao, F. Mauvy, C. Lalanne, J.M. Bassat, S. Fourcade, J.C. Grenier, «New cathode materials for ITSOFC: Phase stability, oxygen exchange and cathode properties of $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$ », *Solid State Ionics* 179 (2008) 35-36.

KN-02-688

Membranes composites Nafion-Sépiolite pour pile à combustible à membrane échangeuse de protons

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#KN-02-688

C. Beauger ¹, G. Lainé ¹, A. Burr ¹, A. Taguet ², B. Otazaghine ².

¹MINES ParisTech - Sophia Antipolis (France), ²Ecole des Mines d'Alès - Alès (France).

Du fait de leur large domaine applicatif (transport, mobile ou stationnaire), les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) comptent parmi les piles les plus étudiées. Augmenter leur température d'utilisation permettrait entre autre de mieux valoriser la chaleur produite, de réduire la taille des systèmes de refroidissement ou encore de réduire les problèmes d'empoisonnement du catalyseur. Cela nécessite de développer des membranes alternatives au Nafion largement employées aujourd'hui.

L'objectif des travaux présentés, menés dans le cadre d'actions du groupe Nanomines, était donc de préparer et d'évaluer des membranes composites, Nafion-sépiolite, capables de fonctionner à plus haute température et à faible humidité relative pour éviter de devoir augmenter la pression de fonctionnement des systèmes, la conduction protonique nécessitant que la membrane soit humidifiée.

Ces membranes ont été préparées par évaporation de solvant à partir d'une dispersion de Nafion dans l'alcool additionnée de sépiolite fonctionnalisée. Elles ont été insérées dans des assemblages membrane-électrodes (AMEs) pour pouvoir être testées sur banc de test monocellule dans les conditions de fonctionnement des piles à combustible.

Les résultats obtenus montrent des évolutions de performances en fonction du type de fonctionnalisation effectuée sur la sépiolite et son taux de charge dans la membrane composite. Les propriétés mécaniques sont significativement améliorées ainsi que les performances en pile, particulièrement à « haute » température et faible humidité relative. Le gain de puissance à 0.6 V est de 50% à 100 °C et 50% d'humidité relative.

AF-02-706

Performances et mécanisme d'un matériau d'électrode négative prometteur pour batteries Li-ion : TiSnSb

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-706

C. Marino ¹, A. Darwiche ², P. Antitomaso ³, N. Dupré ⁴, H.A. Wilhelm ⁵, B. Lestriez ⁴, H. Martinez ⁶, R. Dedryvere ⁶, W. Zhang ⁷, F. Chamous ⁸, D. Lemordant ⁸, L. Monconduit ².

¹ICG-UMR 5253, CNRS - Montpellier (France), ²ICG-UMR 5253, RS2E - Montpellier (France), ³ICG-UMR 5253, CNRS - Montpellier (France), ⁴IMN, CNRS UMR 6502, RS2E - Nantes (France), ⁵IMN, CNRS UMR 6502 - Nantes (France), ⁶IPREM-ECP CNRS UMR 5254, RS2E - Pau (France), ⁷IPREM-ECP CNRS UMR 5254, PCM2E, Université F. Rabelais, Tours - Pau (France), ⁸PCM2E, Université F. Rabelais - Tours (France).

TiSnSb (600 Ah/kg après 200 cycles) a récemment montré des performances remarquables en tant que matériau d'électrode négative de type conversion.[1, 2] La formulation d'électrodes a permis de minimiser les effets de l'importante expansion volumique que subissent ces phases intermétalliques au cours du cyclage de la batterie. Nous avons étudié l'impact de différents liants et la CMC (carboxyméthylcellulose) a montré le meilleur compromis en termes de capacité réversible, cinétique et rendement faradique. L'amélioration de la percolation électrique apportée permet dès lors de cycliser la batterie TiSnSb/Li à des régimes relativement élevés (C à 8C, 1C: 1Li⁺/heure). Il a également été montré que les additifs (carbonate de vinylène (VC) et carbonate de fluoroéthylène (FEC)) présents dans l'électrolyte (LiPF₆ dans EC:PC:3DMC) ont un rôle déterminant sur la cyclabilité de ces électrodes, du fait de leur impact sur la nature de la SEI.[3] Néanmoins à bas potentiel, exacerbés par les changements volumiques provoqués par la réaction de conversion, les phénomènes de dégradation d'électrolyte (à base de LiPF₆ et d'alkyl carbonates) représentent toujours un frein à la cyclabilité de l'électrode. Pour comprendre la formation de la couche de passivation (SEI) qui en résulte, et son évolution en cyclage, nous avons utilisé des techniques de

caractérisations complémentaires : XPS, RMN, spectroscopie Mössbauer et impédance complexe, dont les principaux résultats seront détaillés dans cette présentation.[4]

Les auteurs remercient ALISTORE-ERI et l'ANR pour le financement de H. Wilhelm et A. Darwiche.

Référence :

- (1) M.T. Sougrati, J. Fullenwarth, C. Marino, B. Fraisse, J.C. Jumas, L. Monconduit, J. Mater. Chem., 2011, 21 (27), 10069
- (2) C. Marino, M. T. Sougrati, A. Darwiche, J. Fullenwarth, B. Fraisse, J.C. Jumas, L. Monconduit, Journal of Power Sources, 2013, 736-741
- (3) H. Wilhelm, C. Marino A. Darwiche, L. Monconduit, B. Lestriez, Electrochemistry Communications, 24, 2012, 89
- (4) C.Marino, A. Darwiche, N. Dupre, H. Wilhelm, B. Lestriez, H. Martinez, R. Dedryvere, W. Zhang, F. Ghamouss, D. Lemordant, L. Monconduit, J. Phys. Chem. C., 2013, 117, 19302

AF-02-728

Polymères liquides ioniques redox. Une opportunité pour les batteries du future

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-728

E. Mourad, M. Meyer, A. Mehdi, A. Vioux, O. Fontaine.

ICGM-CMOS - Montpellier (France).

La conception de batteries flexibles organiques à base de polymères liquides ioniques (PILs) correspond à une demande actuelle du marché.[i] La technologie polymère offre la possibilité de moduler les propriétés (redox, conduction, mécanique) du matériau visé.[ii]

Les PILs synthétisés dans le cadre de cette étude ont pour objectif l'obtention de matériaux d'électrodes ou d'électrolytes (Figure 1). Leur fonctionnalisation par des groupements redox comme l'antraquinone ou le TEMPO permettront l'élaboration de la cathode ou l'anode (Figure 1). Plusieurs combinaisons de PILs redox avec des nanotubes de carbone pour former des nanocomposites ont été réalisées (Figure 1). D'autres PILs reticulés, à base de fonctions vinyliques, ont été élaborés pour servir comme électrolytes (Figure 1).

Les résultats obtenus en électrochimie (conductivité, voltammétrie cyclique) montrent l'intérêt de l'utilisation des PILs pour fabriquer les différents composants d'une batterie entièrement organique, et ouvrent la perspective d'en augmenter sa capacité. Dans cette communication, l'élaboration, les caractérisations, ainsi que l'utilisation du support PILs, seront présentées.

[i] Nishide.H, Science, 319,737 (2008)

[ii] Nishide and al, Adv. Mat, 21, 1627-1630 (2009)

CM-02-738

Electrodes de microsupercondensateur et de microbatterie sur structures 3D en silicium

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-738

E. Eustache ¹, C. Douard ¹, C. Lethien ², T. Brousse ¹.

¹Institut des Matériaux Jean Rouxel - Nantes (France), ²Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie - Lille (France).

Un défi majeur du développement des réseaux de capteurs communicants est de leur procurer une autonomie énergétique. A ce titre, les microbatteries Li-ion et les microsupercondensateurs semblent être de bons candidats pour stocker énergie et puissance. Néanmoins, la miniaturisation contraint à réduire fortement la surface de ces systèmes qui sont également limités en épaisseur, de par leur conception planaire à base de films minces. Afin d'améliorer leurs performances, la topologie 3D est idéale : l'épaisseur des couches de matériau actif (distance de diffusion des ions de l'électrolyte) est diminuée, alors la quantité de matériau par unité de surface (énergie stockée) est augmentée.

Dans cette étude, un substrat de silicium est gravé pour générer un réseau très dense de piliers ou de tubes. Un dépôt conforme d'une couche isolante (Al_2O_3) et d'un collecteur de courant (Pt) est réalisé par dépôt par couches atomiques (ALD). A partir de ce substrat générique, on réalise une électrode de supercondensateur en MnO_2 (fig.1) par électrodépôt ou une électrode de batterie en TiO_2 par ALD présentant une capacité exacerbée (fig.2). Nos derniers résultats vers la fabrication d'un supercondensateur 3D à électrodes interdigitées et d'une microbatterie Li-ion 3D solide monobloc seront présentés.

CM-02-747

Chaleur d'adsorption de la vapeur d'eau sur des matériaux solides : application pour la pompe à chaleur

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-747

A. Jabbari-Hichri, S. Bennici, A. Auroux.

Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon - Villeurbanne (France).

Le déficit énergétique imposé par l'épuisement des ressources fossiles d'une part, et l'augmentation de la consommation énergétique d'autre part, favorise de plus en plus l'utilisation de ressources propres et intermittentes telles que l'énergie solaire. En particulier, le stockage à sorption de vapeur d'eau par un matériau composite offre une capacité de stockage de chaleur thermique importante à long terme [1] par rapport aux autres technologies de stockage existantes telles que le stockage par chaleurs sensible, latente ou chimique [2]. Le stockage thermochimique, qui se fait habituellement par le biais de composés à base d'une matrice poreuse et d'un sel hygroscopique, se caractérise par une alliance entre la chimisorption et la physisorption.

L'objectif de ce travail consiste à élaborer de nouveaux composites qui permettent de libérer de la chaleur tout en se régénérant dans une gamme de température compatible avec la consigne donnée par les capteurs solaires. L'étape la plus difficile dans le développement de ce matériau est le choix de la matrice poreuse qui va être imprégnée par des hydrates salins. La capacité d'adsorption/désorption d'eau et la chaleur générée correspondante sont les propriétés les plus importantes à estimer pour les adsorbants dans les systèmes de stockage thermochimique. Ces propriétés ont été déterminées pour différentes zéolithes commerciales (CLP, 5A, Na-X et HY) en utilisant un analyseur thermique TG-DSC 111 de Setaram. Des cycles successifs d'hydratation (à 20°C) / déshydratation (à 150°C) ont été effectués pour vérifier la cyclabilité du système.

Il a été montré que les chaleurs d'adsorption/désorption d'eau mesurées pour les différentes zéolithes sont fonction de la quantité totale d'eau sorbée. La chaleur dégagée par kg de matériau augmente dans l'ordre CLP, 5A, Na-X et H-Y (402, 619,

658 et 703 $\text{kJ.kg}^{-1}_{\text{zéolithe}}$ respectivement) de façon concomitante avec la capacité de sorption de la vapeur d'eau (0.09, 0.15, 0.18, 0.22 et $\text{kJ.kg}^{-1}_{\text{H}_2\text{O}}$ respectivement). Ceci peut être attribué aux fortes interactions des molécules d'eau avec les cations compensateurs de charge[3].

En conclusion, on constate que les zéolithes 5A, Na-Y et H-Y sont des candidats prometteurs pour les applications de stockage thermique à long terme en raison de leur très forte chaleur d'adsorption à l'exception de la clinoptilolite qui est une zéolithe naturelle avec une faible teneur en Al ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3= 9.6$) et par conséquent un nombre réduit de cations.

CM-02-769

Valorisation du CO₂ par voie solaire à partir de cycles thermo-chimiques basés sur de nouvelles structures pérovskites

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-769

A. Demont ¹, S. Abanades ¹, E. Beche ¹, M. Drobek ², A. Julbe ².

¹Laboratoire Procédés, Matériaux et Energie Solaire, PROMES-CNRS (UPR 8521), 7 Rue du Four Solaire, 66120 Font-Romeu, France - Font Romeu (France), ²Institut Européen des Membranes (UMR 5635 CNRS, ENSCM, UM2), Université Montpellier 2- cc47, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5, France - Montpellier (France).

Ce travail s'inscrit dans le contexte de la valorisation du CO₂ par thermo-chimie solaire à haute température. L'objectif visé est le recyclage du CO₂ par la production de monoxyde de carbone CO qui est un des constituants principaux du gaz de synthèse. Le procédé étudié est basé sur un cycle thermo-chimique réalisé en présence d'un catalyseur de type oxyde, de manière à minimiser la température nécessaire à la dissociation du CO₂ (Fig.1). Ce cycle thermo-chimique implique d'abord une réduction de l'oxyde à haute température (réaction 1), pour ensuite faire intervenir CO₂ dans une ré-oxydation du matériau, libératrice de CO (réaction 2). L'oxyde de départ étant reformé, il peut donc être considéré comme catalyseur et ces réactions sont donc cyclables.

A l'heure actuelle, il est nécessaire de concevoir des catalyseurs capables d'abaisser les températures requises pour les réactions impliquées dans ces cycles thermo-chimiques tout en gardant un niveau de performance comparable par rapport aux composés qui sont actuellement les plus attractifs dans le domaine, tels que la cérine substituée au zirconium.¹ Les matériaux que nous avons étudiés sont des oxydes de type pérovskite ABO₃, principalement pour deux raisons : d'une part la richesse compositionnelle des matériaux de structure pérovskite permet d'envisager une grande variété de matériaux pour réaliser ces cycles. D'autre part, cette structure présente une cristallographie adaptée (Fig. 1), avec un rôle important de la chimie de défauts aboutissant par exemple à une non-stœchiométrie anionique

matérialisée par la valeur de δ dans la formule $ABO_{3-\delta}$. La combinaison d'un degré d'oxydation variable pour les cations métalliques du site B (ex. : Mn, Co, Fe) avec cette flexibilité de la teneur en oxygène nous a permis d'obtenir une réactivité prometteuse à la fois pour la réduction et la ré-oxydation du catalyseur, avec des productions en CO comparables à celles obtenues pour la cérine, et pour certains composés, l'abaissement des températures de cyclage. Nous présenterons ces résultats en nous appuyant principalement sur des données collectées par analyse thermogravimétrique et diffraction des rayons X sur poudre.

Référence :

[1] A. Le Gal, S. Abanades, J. Phys. Chem. C 116 (2012) 13516

CM-02-773

Etude par RMN de l'état de l'³He dans du Pd vieilli sous tritium

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-773

M. Segard ¹, T. Charpentier ², M. Moskura ², S. Challet ¹, A. Fabre ¹.

¹CEA Valduc - Is-Sur-Tille (France), ²CEA Saclay - Gif-Sur-Yvette (France).

Le palladium est utilisé comme catalyseur dans les techniques de traitement de gaz hydrogénés. Dans le cas du traitement de mélanges gazeux contenant du tritium (l'isotope radioactif de l'hydrogène) se pose une problématique particulière. La décroissance radioactive du tritium en ³He est responsable d'un phénomène de vieillissement, en grande partie dû à la nucléation et à la croissance de nano-bulles d'³He au sein même du métal.

Des expériences utilisant la technique de RMN sont utilisées pour mesurer la pression d'³He à l'intérieur de ces bulles en fonction du vieillissement, puisque le temps de relaxation spin-réseau de l'³He est lié à son état physique au sein des bulles [1]. En abaissant la température de l'échantillon, typiquement de la température ambiante à 150 K, les mesures des temps de relaxation montrent un changement significatif quand une transition fluide↔solide de l'³He intervient. En utilisant la température à laquelle ce phénomène se produit et une équation d'état de l'hélium appropriée, la pression moyenne d'³He à l'intérieur des bulles est calculée et comparée aux prédictions de modèles de vieillissement.

Dans cette étude, les pressions d'³He estimées au sein des bulles varient de 5 à 15 GPa dans des échantillons de palladium vieillis ayant des ratios He/Pd compris entre 0,01 et 0,19.

[1] G. C. Abell and A. Attalla, Phys. Rev. Lett. 59 (1987) 995-997

AF-02-785

Electrodéposition de films épais de $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ par modulation périodique de couches successives d'alliages BiSb et de Te élémentaire.

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-785

M. Maas ¹, S. Diliberto ¹, C. Boulanger ¹, C. De-Vaulx ², K. Azzouz ².

¹Institut Jean Lamour UMR CNRS 7198, Université de Lorraine - Metz (France),
²Valeo Systèmes Thermiques - Le Mesnil Saint Denis (France).

L'intégration de générateurs thermoélectriques dans les échangeurs thermiques des voitures peut offrir la possibilité de convertir une partie de la chaleur perdue en énergie électrique afin d'améliorer le rendement global d'un moteur thermique. Cet objectif d'intégration nécessite la synthèse de films relativement épais de composés thermoélectriques de type p, $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$. L'élaboration électrochimique directe de ce semi-conducteur est particulièrement difficile car le contrôle de la stoechiométrie et l'obtention d'une rugosité faible requièrent des protocoles complexes par synthèses en mode pulsé [1,2]. Toutefois, à notre connaissance les protocoles actuellement proposés dans la littérature ne permettent pas de dépasser 50 μm . Nous proposons une méthode originale qui consiste à élaborer dans un premier temps un film composite constitué de couches successives de BiSb_3 et de Te^0 ayant des épaisseurs dans un rapport compatible avec la stoechiométrie visée puis dans un deuxième temps, le recuire à 200°C sous argon pendant 12h afin de provoquer l'interdiffusion des éléments et obtenir ainsi un film monophasé de stoechiométrie $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$. Nous présentons les différentes conditions expérimentales de synthèses et les caractérisations des films constituant le film composite initial ainsi que les conditions de traitement thermique qui nous ont permis la synthèse d'un film ternaire BiSbTe de 100 μm d'épaisseur. Les premières caractérisations des propriétés thermoélectriques mettent en évidence le caractère p du film.

Nous remercions l'ADEME pour son soutien financier.

1. D Del Frari, S Diliberto, N Stein, C Boulanger, JM Lecuire

Journal of Applied Electrochemistry, 36, 4, 2006 p 449-454

2. V. Richoux, S. Diliberto, C. Boulanger, J.M. Lecuire

Electrochimica Acta 52, 2007, 3053-3060

AF-02-791

Etude et élaboration par Close-Space Vapor Transport (CSV), d'absorbeurs $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) en couches minces polycristallines destinés à la réalisation de photopile à faible coût

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-791

A. Sagna ¹, K. Djessas ², C. Sene ³, H. Chehouani ⁴.

¹Laboratoire PROMES-CNRS, UPR 8521, PRocédés Matériaux et Energie Solaire, Rambla de la thermodynamique, Technosud, 66100 Perpignan, France. ² Université de Perpign - Perpignan (France), ²Laboratoire PROMES-CNRS, UPR 8521, PRocédés Matériaux et Energie Solaire, Rambla de la thermodynamique, Technosud, 66100 Perpignan, France. ² Université de Perpignan Via Domitia (UPVD), 52 avenue Paul Alduy, 68860, Perpignan Cedex9,France. - Perpignan (France), ³Laboratoire Semi-conducteur et Energie Solaire, Université Cheikh Anta Diop de Dakar, 5005 Dakar-Fan, Sénégal. - Dakar (Sénégal), ⁴Laboratoire procédés métrologie et matériaux pour l'énergie et l'environnement (LP2M2E), faculté des sciences et technique du Marrakech, - Marrakech (Maroc).

Le matériau CZTS est un semi-conducteur de type p, à gap direct (1,5 eV) et à structure tétragonale. En 1988 Ito et al ont mis en évidence ses grandes potentialités en tant qu'absorbeur dans les cellules solaires photovoltaïques. Malheureusement, ce matériau n'a pas suscité beaucoup d'intérêt depuis. Par ailleurs, les statistiques montrent que les filières photovoltaïques en couches minces à base de CIGS et CdTe, déjà existantes sur le marché, souffriront dans un avenir proche de la rareté et de la cherté des éléments tels que In, Ga, Te, et surtout de la toxicité et la pollution que peut engendrer le Cadmium. Pour ces raisons, récemment des recherches intensives sont menées sur le matériau CZTS. En 2013 un rendement record de 12.6% est obtenu pour le $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se},\text{S})_4$. Ce rendement reste très loin du rendement théorique de 32%.

Nos travaux de recherches s'inscrivent dans ce dynamisme, à savoir l'élaboration et la caractérisation de CZTS à travers de nouveaux procédés à faible coût, de synthèse

et de mise en forme en couches minces, pour améliorer les rendements de conversion affichés. Pour se faire, dans un premier temps, nous avons synthétisé le matériau massif CZTS pour la première fois à partir d'un protocole original utilisant la méthode du refroidissement lent programmé du bain fondu. Le matériau obtenu a été caractérisé par DRX, MEB et EDS et les résultats montrent un lingot homogène, sans phase secondaire et quasi-stœchiométrique. Par la suite, le lingot a été préalablement broyé en poudres micrométriques (taille de grains $<40\mu\text{m}$) et des sources d'évaporation de CZTS compactes ont été préparées à partir de celles-ci. Dans un second temps, pour déposer le matériau CZTS en couches minces, nous avons choisi un procédé original et à faible coût basé sur le principe de la CSVT, qui est similaire à celui de la CVD à très courte distance, à savoir l'obtention d'un équilibre chimique réversible et un transport avec l'iode solide dans une phase gazeuse. Les couches minces de CZTS ont été déposées sur des substrats de verre et verre conducteur de type SnO₂ dopé Fluor. Pour différentes conditions expérimentales d'élaboration (températures de source et de substrat, pression d'iode dans le réacteur, distance source-substrat), et d'après les caractérisations structurales, optiques et électriques effectuées sur les échantillons obtenus, des propriétés optimales ont été atteintes pour produire des couches minces absorbantes de CZTS de bonne qualité.

AF-02-796

Transitoire thermique dans un écoulement microfluidique diphasique pour la stimulation d'un élément pyroélectrique en PZT sérigraphié : Application à la récolte d'énergie.

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-796

B. Charlot, D. Coudouel, F. Very, B. Sorli, P. Combette, A. Giani.

IES CNRS université Montpellier 2 - Montpellier (France).

La pyroelectricité permet de convertir un transitoire thermique en courant électrique. Dans une application à la récolte d'énergie à partir de sources thermiques (eau chaude) nous avons développé un système microfluidique diphasique qui permet à partir d'une source de pression unique la génération d'un signal électrique basé sur l'emploi d'un élément pyroélectrique. Cet élément pyroélectrique est un empilement de couche d'argent (pour les électrodes) et de PZT (couche active) obtenu par sérigraphie et frittage à chaud sur un substrat en verre. Un circuit microfluidique en PDMS comprenant une jonction en T est aligné et plaqué sur le substrat puis est alimenté par deux fluides non miscibles à des températures différentes. Un train de gouttelles est alors créé qui va produire un transitoire thermique lors du passage des gouttes sur l'élément pyroelectric. Le courant produit pendant les phases de montée et de descente en température peut alors être exploité pour de la récupération d'énergie.

KN-02-854

Nano-particules de SnO₂ confinées dans un carbone mesoporeux comme électrode négative pour batteries Li-ion

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#KN-02-854

J. Ali ¹, M.G. Camelia ², M. Laure ³, V.G. Cathie ⁴.

¹Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), UMR 7361 CNRS, CG/AIME (UMR 5253 CNRS), Université Montpellier II, Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), FR CNRS 3459, - Mulhouse (France),

²Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), UMR 7361 CNRS, Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), FR CNRS 3459 - Mulhouse (France), ³ICG/AIME (UMR 5253 CNRS), Université Montpellier II, Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), FR CNRS 3459 - Montpellier (France), ⁴Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), UMR 7361 CNRS, Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), FR CNRS 3459 - Mulhouse (France).

Sn et SnO₂ sont des matériaux d'électrode négative très étudiés du fait de la forte capacité qu'ils permettent d'atteindre en batteries Li. Néanmoins ils souffrent d'une cyclabilité limitée due à l'expansion volumique inhérente au mécanisme d'alliage et à une agrégation des particules d'étain systématique après quelques cycles, à l'origine de la perte de contact électrique entre grains. Les effets du nanoconfinement sont étudiés depuis quelques années dans le domaine des matériaux de stockage de l'hydrogène, avec notamment des effets de taille et d'interface modifiant les propriétés thermodynamiques et cinétiques des matériaux de stockage, et restent peu regardés dans le domaine des batteries Li. Les composites SnO₂/carbones de la littérature sont généralement obtenus via des méthodes de préparation complexes à base de « template » de silice pour lesquels ni le confinement dans la porosité, ni la taille nanométrique ne sont clairement mis en évidence. Par une méthode plus simple nous avons préparé un composite micro/mésoporeux C/SnO₂ par simple imprégnation d'un carbone poreux (obtenu par voie « soft-templating ») par une solution de SnCl₄.5H₂O. Les nanoparticules (»2.0 nm) de SnO₂ sont alors confinées de manière homogène dans la matrice poreuse de carbone. L'étude électrochimique (vs. Li), a montré des performances exceptionnelles (par rapport à l'état de l'art) avec

une capacité de 560 mAh/g après 100 cycles maintenue à 445 mAh/g après 2000 cycles à un régime de C (1.4 A/g) avec un rendement faradique proche de 100%.^[i]

^[i] A. Jahel, C. Matei Ghimbeu, L. Monconduit, C. Vix-Guterl, *Adv. Energ. Mat.*
DOI:10.1002/aenm.201400025

CM-02-855

Alternative ionomers for redox - flow batteries

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-855

L. Pasquini ¹, R. Narducci ², K. Pelzer ¹, P. Knauth ¹, M.L. Di Vona ².

¹Aix Marseille Université, CNRS, MADIREL UMR 7246 - Marseille (France),

²Università di Roma Tor Vergata, Dip. Scienze e Tecnologia Chimiche - Rome (Italie).

The need to improve the distribution of resources on the earth, including clean and renewable energy, the necessity to reduce the pollution and the continuous increase of petrol cost, have reinforced the interest of the scientific community in systems for energy conversion and storage for medium to large scale application. In this scenario, electrochemical systems appear a good choice, given their flexibility, high efficiency and noise-less operation.

This has projected our attention to the study of polymeric membranes able to increase the efficiency of operation and decrease the costs of electrochemical energy storage devices like redox - flow batteries (RFB).

RFB can operate both with protonic and anionic membranes so that we study different ionomers to obtain both types of ionic conduction. We mainly focused our attention on the functionalization of aromatic polymers, especially polyetheretherketone (PEEK), because of its relatively low price and high chemical, thermal and mechanical stability.

To realize protonic conducting membranes, we synthesized sulfonated PEEK (SPEEK) by the introduction of sulfonic acid groups on the main chain and we stabilized them via cross-linking sulfone bridges using a reticulation agent (DMSO). We were able to maximize the ionic conductivity by controlling the degree of sulfonation (DS) of the membranes and, by crosslinking, to lower the water uptake and consequently the swelling and deformation of the membranes.

Furthermore, we synthesized and studied anion exchange membranes based on sulfaminated aromatic polymers made in a first step by chlorosulfonation of the polymer, which reacts in a second step with secondary amines (dimethylamine or

diethylamine). The cast membranes were then functionalized by reaction with various inorganic acids (HCl, HBr, H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄) to obtain anion-conducting ionomers. The main objective was to obtain membranes with high ionic conductivity, and excellent chemical, mechanical and thermal stability controlling the degree of sulfamination (DA).

Thermogravimetric analysis showed that the anionic membranes are thermally stable above 200°C, while mechanical tests gave a high elastic modulus and relatively low ductility; water uptake and ionic conductivity can be tuned by the degree of functionalization thus to obtain values of conductivity up to ≈ 3 mS/cm.

KN-02-859

Calcul et modélisation de systèmes binaires métal–hydrogène

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#KN-02-859

J.C. Crivello, N. Bourgeois, J.M. Joubert.

CMTR-ICMPE-CNRS - Thiais (France).

Cette étude a pour objectif de coupler la méthode DFT et la modélisation Calphad afin de décrire l'équilibre thermodynamique d'un élément métallique avec l'hydrogène.

Prenons l'exemple de l'élément Er qui cristallise en maille hexagonale compacte (*hcp*), offrant la possibilité d'y insérer de l'hydrogène dans 3 sites de différentes natures (*Cf Fig*). Sous une pression d'hydrogène, il est observé expérimentalement qu'un premier hydrure ordonné ErH_2 se forme, accompagné d'une transition structurale en phase cubique, et qu'enfin, un hydrure ErH_3 se forme dans une maille trigonale. Afin de s'assurer de la séquence de formation et surtout d'estimer leur énergie de formation pour les exploiter dans un modèle Calphad, notre étude s'est focalisée sur des calculs DFT systématiques de toutes les phases (*hcp*, *fcc*, trigonale) en envisageant l'occupation de l'hydrogène de tous les sites possibles. Les résultats des enthalpies de formation (*Cf Fig*) révèlent un accord avec l'expérience à la fois qualitatif, puisque les deux phases ErH_2 et ErH_3 sont les seules structures stables, mais aussi un accord quantitatif puisqu'ils sont en excellent accord avec les valeurs expérimentales.

Nous avons commencé à appliquer cette approche de manière systématique à différents systèmes *M-H*. Les résultats sont concluants, puisque non seulement il a été possible de décrire correctement la ligne de stabilité en accord avec l'expérience. Mais, de plus, des calculs de vibration de réseau (phonons) ont été réalisés et nous ont permis d'extraire les énergies de point zéro (ZPE), ainsi que des grandeurs thermodynamiques à température finie, telle que l'entropie vibrationnelle et la capacité calorifique.

Pour illustrer cette démarche, différents systèmes prototypes seront présentés tels que Pd-H, Ni-H, V-H, Mg-H.

Référence

J.-M. Joubert et J.-C. Crivello. *Int J Hydrogen Energy*, 37, p. 4246, 2012

CM-02-883

Etude en rampe en température des propriétés thermophysiques de composites PCL/Microcapsules de paraffine

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-883

S. Sari-Bey, M. Fois, L. Ibos, Y. Candau.

Certes - Créteil (France).

Afin de pouvoir modéliser les transferts dans des matériaux contenant des matériaux à changement de phase il est nécessaire de connaître l'évolution des propriétés avec la température. Cette évolution doit être mesurée quand la paraffine est à l'état solide mais aussi à l'état liquide. La microencapsulation de la paraffine permet d'éviter son écoulement lorsqu'elle est à l'état liquide, l'étude des propriétés thermophysiques est donc possible en utilisant une technique dédiée aux matériaux solides. La méthode périodique nommé DICO [1] et développée au laboratoire a été utilisée en rampe en température entre -15 et 42°C pour mesurer la conductivité (λ) et de la diffusivité thermique(a).

Ce travail porte sur l'étude des caractéristiques thermophysiques de différents composites à matrice polymère. Le MCP utilisé est une paraffine qui a récemment été microencapsulée. Des microcapsules de paraffine encapsulées dans du PMMA ont été mélangées à du PCL pour former des composites, différents pourcentages massiques de microcapsules ont été utilisés. La DSC a été utilisée pour mesurer les températures et les enthalpies des changements de phase ainsi que la capacité calorifique des composites.

Pour le PCL, nous avons observé que la conductivité thermique diminue quand la température augmente ce qui est normal car, pour un polymère semi-cristallin, la conductivité thermique diminue régulièrement avec l'augmentation de

température en dessous du point de fusion. Le même comportement a été observé sur la variation de la diffusivité thermique. Par contre les capacités calorifiques volumique et massique augmentent avec la température. L'ajout de microcapsules de paraffine au polymère modifie peu les propriétés thermophysiques en dehors des phénomènes de changement de phase. Par contre lors des transitions solide-solide et solide-liquide de la paraffine on observe une nette diminution de la conductivité et de la diffusivité thermique apparentes qui se combinent pour induire une augmentation de la capacité calorifique volumique. L'augmentation de la capacité calorifique est également observée en DSC.

[1] L. Ibos, R. Tlili, A. Boudenne, M. Fois, N. Dujardin, Y. Candau, Caractérisation thermophysique de matériaux polymères en fonction de la température en utilisant une méthode périodique, Congrès SFT 2013, Gerardmer.

CM-02-898

Elaboration de nouveaux composites à base de graphène et de nanoparticules d'oxyde métalliques : application dans les batteries Li-ion

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-898

D. Begin ¹, X.J. Liu ¹, O. Gerber ², S. Bégin-Colin ¹, B. Pichon ¹, C. Pham Huu ¹, J. Come ³, P.L. Taberna ³, P. Simon ³.

¹CNRS - Uds - Strasbourg (France), ²CNRS - ISL - Strasbourg (France), ³CNRS - Université Sabbatier - Toulouse (France).

~~L'élargissement du marché des batteries et les exigences toujours plus grandes en termes de cyclabilité, de coût et de performances nécessitent de développer de nouveaux matériaux pour répondre à ces besoins. Parmi eux, les oxydes de transitions font partie des matériaux les plus prometteurs et connaissent actuellement un fort engouement du fait de leur coût, de leur abondance et surtout de leur aptitude à pouvoir stocker une quantité importante d'ions lithium. Ainsi, la capacité théorique de la magnétite est trois fois supérieure à celle du graphite (plus de 900 mAh.g⁻¹). Ces oxydes métalliques présentent cependant deux défauts : leur tenue mécanique et leur faible conductivité électrique. Ainsi, nous avons associé du graphène multicouche avec des particules de magnétite de morphologie framboise élaborées par une voie polyol solvothermale. Le rôle de la concentration en particules par rapport au support est primordial : une forte affinité avec le support carboné est observée. Les premiers résultats électrochimiques effectués au CIRIMAT sont prometteurs : en effet dans le cas d'un composite Fe₃O₄/ graphène avec un ratio (massique) de 5, une capacité d'une valeur de 660 mAh.g⁻¹ a été obtenue. D'autres nanoparticules ont tout récemment été synthétisées à partir d'autres métaux et nous discuterons de leur aptitude en tant qu'électrode de batterie.

High rate capabilities Fe₃O₄ based Cu nanoarchitected electrodes for lithium-ion battery applications Taberna P.L., Mitra S., Poizot P., Simon P., Tarascon J.M. Nature Materials 5 (2006) 567-574

Projet soutenu par l'Institut CARNOT "MICA" (Material Institut Carnot Alsace)

CM-02-903

Optimisation d'un nanocomposite Si/Ni_{3.4}Sn₄/Al/C utilisé comme électrode négative dans des accumulateurs Li-ion

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-903

C. Thaury ¹, F. Cuevas ¹, M. Latroche ¹, T. Azib ¹, C. Jordy ², G. Caillon ², T. Hézèque ².

¹CMTR - ICMPE - UMR 7182, CNRS-UPEC - Thiais (France), ²SAFT Batteries - Bordeaux (France).

Les batteries à ion lithium possèdent un potentiel de travail et une densité d'énergie élevées, une grande fiabilité et une flexibilité de conception. Pour améliorer l'autonomie de ces batteries, l'électrode négative en graphite (372 mAh/g) peut être remplacée par des éléments plus capacitifs tels que Si (3900 mAh/g) et Sn (994 mAh/g) [1]. Malheureusement, ces éléments subissent une forte expansion volumique lors du cyclage entraînant une mauvaise tenue mécanique [2]. Une solution pour limiter les changements de volume est d'enrober le silicium dans une matrice métallique. Avec cette approche, un matériau nanocomposite de composition massique 20Ni-48Sn-20Si-3Al-9C a été récemment développé avec une bonne capacité (~900 mAh/g) et une longue durée de vie (300 cycles) [3]. Il est constitué de nanoparticules de Si enrobées dans une matrice multi élémentaire contenant principalement du carbone et le composé intermétallique Ni_{3.4}Sn₄. Nos recherches se focalisent actuellement sur l'optimisation de ce matériau pour atteindre de meilleures performances. Plusieurs voies ont été explorées : Changement de rapport entre constituants, modification de la taille et de l'état de surface du silicium et remplacement du composé Ni_{3.4}Sn₄ par d'autres intermétalliques. Les caractéristiques structurales et microstructurales des composites obtenus ont été étudiées par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage et en transmission. Les propriétés électrochimiques ont été évaluées par cyclage galvanostatique et voltamétrie cyclique.

[1] W.-J. Zhang, J. Power Sources. 196 (2011) 13–24.

[2] L. Beaulieu, et al, *Electrochem. Solid State Lett.* 4 (2001) A137–A140.

[3] Z. Edfouf, et al, *J. Power Sources.* 196 (2011) 4762–4768.

KN-02-908

New Fe-based oxyfluorides as rechargeable lithium ion battery at high voltage (average > 3V vs. Li⁺/Li)

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#KN-02-908

A. Demourgues.

CNRS-Univ Bordeaux - Pessac (France).

The phospho-olivine LiFePO_4 is considered as the most promising positive electrode material for next generation large scale Li-ion batteries for electric vehicles, because of its large theoretical capacity, low material cost, low toxicity and safety. Metal fluorides present similar advantages, but have been ignored as rechargeable cathode active materials due to their insulating nature until the late 1990's. The Fe-based oxyfluorides with HTB (Hexagonal Tungsten Bronze) networks as positive electrode material in lithium battery have been investigated and exhibit outstanding Li intercalation properties depending on the composition and especially the O/F ratio. Fe hydroxyfluoride $\text{FeF}_{2.2}(\text{OH})_{0.8}$, $0.33 \text{ H}_2\text{O}$ (as-synthesized precursor) with HTB network have been prepared by hydrothermal routes. From room temperature to 350°C under Argon atmosphere, HTB-type structure remained stable without any fluorine loss and only water departure. At $T=600^\circ\text{C}$ under Argon atmosphere, after decomposition into $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hematite and $\alpha\text{-FeF}_3$, Fe_2O_3 content has been refined and oxygen content into the iron oxyfluoride has been determined. Then, the as-prepared Fe-based oxyfluorides have been annealed under Ar at various temperatures after the water departure and the stabilization of O^{2-} and anionic vacancies substituting for F-. Various Fe-based oxyfluorides containing different content of F-/OH-/ O^{2-} and H_2O have been firstly characterized by X-Ray diffraction, Partial Distribution Function (PDF) and Rietveld refinement for the structural features as well as Mossbauer spectroscopy for the local environment of Fe^{3+} . Then, as far as the Fe-based oxyfluoride annealed at $T=350^\circ\text{C}$ under Ar is concerned, the occurrence of Fe^{3+} five-fold and six-fold coordinated to oxygen and fluorine have been shown. For the first time, the stabilization of anionic vacancies into the HTB network has been proposed. Pair Distribution Functions obtained on lithiated and delithiated samples indicated that the HTB network is maintained (in the 2 – 4.2 V voltage range) during the intercalation processes.. The distribution of various anions (F-, O^{2-} , OH-) and vacancies around Fe allow a better perturbation and polarization

of the Fe-X chemical bonding during the redox process. The best electrochemical performance was obtained for the Fe-based oxyfluoride containing the higher rate of O²⁻ and anionic vacancies as well as the lower content of structural water and hydroxyl groups.

CM-02-917

Electrode négative de batterie Li-ion de grande capacité surfacique à base de nanofils de silicium interconnectés

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-917

L. Leveau ¹, A. Gohier ², B. Laïk ³, J.P. Pereira-Ramos ³, P. Tran-Van ², C.S. Cojocaru ¹.

¹Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces, Ecole Polytechnique - Palaiseau (France), ²Renault, technocentre - Guyancourt (France), ³Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, ICMPE/GESMAT - Thiais (France).

En raison de sa grande capacité spécifique (3580 mAh/g), le silicium est l'un des matériaux les plus prometteurs pour remplacer les anodes en graphite dans les batteries au lithium. Malgré les grandes variations de volume qu'il subit au cours des cycles de charge/décharge successifs, des améliorations significatives de la stabilité du cyclage ont pu être obtenues grâce à l'utilisation de nanostructures^[1]. Cependant, la quantité de silicium déposée sur ce type d'électrode reste en général inférieure à 0,5 mg/cm², ce qui correspond finalement à une capacité surfacique inférieure à l'état de l'art qui de l'ordre de 2 mAh/cm².

Une nouvelle structure de nanofils de silicium interconnectés a donc été synthétisée grâce à un procédé CVD (chemical vapor deposition) en deux étapes, afin d'augmenter la capacité surfacique de l'électrode. La première étape correspond à la formation des nanofils standards. Puis un deuxième dépôt de catalyseur d'or suivi d'une deuxième croissance CVD mènent à la formation des nanofils secondaires, comme mis en évidence par l'image MEB présentée sur la figure ci-dessous. Différents échantillons ont été préparés en variant l'épaisseur du catalyseur, qui a une influence sur le diamètre des nanofils^[2], et la durée de la croissance qui détermine leur longueur. Ainsi des grammages de silicium allant jusqu'à 2,4 mg/cm² ont pu être obtenus.

Les premiers tests électrochimiques, réalisés face à Li, entre 20 mV et 0,8 V, avec un électrolyte EC/DMC + LiPF₆ 1M + FEC 5wt%, montrent que ce type d'électrode

peut délivrer une capacité surfacique supérieure à 6 mAh/cm² à faible régime (C/20) et qu'une capacité d'environ 4 mAh/cm² peut être maintenue pendant plusieurs dizaines de cycles lors d'un cyclage à C/5.

[¹] H. Wu , Y. Cui , Nano Today 7 , 14 (2012)

[²] A. Gohier, B. Laïk, J.-P. Pereira-Ramos, C.-S. Cojocaru, P. Tran-Van J. Power Sources 203, 135 (2012)

AF-02-921

Des oxydes conducteurs transforment l'eau en carburant électronique

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-921

A. Evstratov, A. Grishin, J.C. Roux.

MINES Alès - Alès (France).

Un comportement « inhabituel » des anodes d'oxydes dans les milieux aqueux commençait à attirer l'attention de chercheurs depuis les années 1960 – 1980s. Nous avons démontré récemment que les anodes composites, dont les surfaces sont formées par des films fins d'oxydes conducteurs, procèdent, dans des milieux aqueux, l'oxydation directe des anions d'hydroxyle adsorbés [1].

Un schéma simplifié des réactions élémentaires sur la surface d'anode élaborée en oxyde conducteur est le suivant : $Mn^{n+} - O^{2-} \rightarrow Mn^{n+} - O_{h+}^{-} + 1 e^{-}$, sous un potentiel positif appliqué à l'anode (1); $Mn^{n+} - O_{h+}^{-} + HO^{-} \rightarrow Mn^{n+} - O_{h+}^{-} \cdot HO_{ads}^{-}$ (2); $Mn^{n+} - O_{h+}^{-} \cdot HO_{ads}^{-} \rightarrow Mn^{n+} - O^{2-} \cdot HO_{ads}^{\circ}$ (3); $Mn^{n+} - O^{2-} \cdot HO_{ads}^{\circ} + HRS \rightarrow Mn^{n+} - O^{2-}$ (4); $M - O^{2-} \rightarrow M^{n+} - O_{h+}^{-} + 1 e^{-}$ (1), etc. Dans le schéma présent, M^{n+} signifie un cation de métal ; O^{2-} – un atome (anion) d'oxygène, dont l'état d'oxydation correspond à la valeur (-2) ou à la configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^6$; O_{h+}^{-} – un atome (anion) d'oxygène, dont l'état d'oxydation correspond à la valeur (-1) ou à la configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^5$; h^{+} – un trou électronique dans la bande de valence d'oxyde ; HRS – un agent réducteur (*hydroxyl radical scavenger*) permettant de transformer les radicaux hydroxyles HO° en anions d'hydroxyle HO^{-} . Une charge électrique complémentaire provenant directement de l'eau peut donc être récupérée à l'extérieur de la cellule génératrice.

La partie expérimentale de cette étude a été réalisée à l'aide d'une installation de laboratoire : la cathode – une plaque de cuivre doré ayant $0,1 \text{ cm}^2$ de surface, l'anode – une plaque de verre conducteur SOLARONIX® ayant 2 cm^2 de surface, le milieu réactionnel – l'eau déminéralisée contenant 40 mg/L de l'hydroquinone $C_6H_4(OH)_2$ en tant qu'agent HRS.

La cellule de laboratoire chargée de 1 mL de solution « eau + HRS » générait le courant continu de 2,5 – 3,0 μA . Un calcul préliminaire montre qu'une cellule pilote alimentée par l'eau chargée d'un agent réducteur en solution (débit $\sim 5 \text{ m}^3 / \text{h}$), disposant de la

surface totale d'anode de 480 m² et fonctionnant sous assistance d'une source d'énergie renouvelable (150W de puissance électrique) peut être considérée comme une source du courant contenu indépendant, dont l'intensité monte à 6A.

[1]. Evstratov A., Grishin A., Roux J.-C., et al., Intern. Conf. on Advanced Complex Inorganic Nanomaterials ACIN-2013 (July 15th-19th, 2013, Namur, Belgium), Sci. Program, contribution P-065.

AF-02-928

Influence des conditions de cyclage sur les performances électrochimiques des électrodes de nanofils de silicium pour les batteries Li-ion

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-928

L. Leveau ¹, B. Laïk ², J.P. Pereira-Ramos ², A. Gohier ³, P. Tran-Van ³, C.S. Cojocaru ¹.

¹Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces, Ecole Polytechnique - Palaiseau (France), ²Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, ICMPE/GESMAT - Thiais (France), ³Renault, technocentre - Guyancourt (France).

L'un des matériaux d'anode les plus prometteurs pour les batteries Li-ion est le silicium qui a une capacité de 3580 mAh/g. Son inconvénient majeur est cependant qu'il subit d'importantes variations de volume (de l'ordre de 300%) au cours des cycles de charge/décharge successifs. L'électrode est donc soumise à de fortes contraintes mécaniques qui entraînent la pulvérisation du matériau et la perte de contact avec le collecteur de courant. L'utilisation de nanostructures comme les nanofils de silicium a déjà permis d'améliorer la durée de vie grâce à une meilleure accommodation des variations de volume et à un contact direct avec le collecteur de courant^[1,2]. Pour améliorer davantage la stabilité du cyclage, différentes structures plus complexes ont été proposées^[3], nécessitant des synthèses en plusieurs étapes. Ici, au contraire, la caractérisation électrochimique est effectuée sur de simples nanofils de silicium et c'est l'influence des conditions de cyclage qui est étudiée, en particulier celle du potentiel de fin de délithiation (cut-off). Pour un cyclage avec une capacité fixée à 900 mAh/g et un électrolyte contenant du FEC (fluoroéthylène carbonate), un accroissement du nombre de cycles est ainsi obtenu en abaissant le cut-off, allant de 660 cycles pour 2V à plus de 2300 cycles pour 0,6V, ce qui est une performance exceptionnelle pour ce type d'électrode. De plus, un excellent rendement coulombique, supérieur à 99,5% est obtenu dans ce dernier cas après seulement 20 cycles et il se stabilise autour de 99,8% après 500 cycles.

L'évolution de la morphologie et de l'épaisseur de l'électrode est suivie grâce à des images MEB ex-situ effectuées à différents stades du cyclage. Il apparaît que l'abaissement du cut-off de délithiation mène à la formation d'une SEI (Solid Electrolyte Interphase) plus compacte au début du cyclage et à une réduction des craquelures au sein du matériau en fin de délithiation. Une dissolution partielle de la SEI a probablement lieu à haut potentiel, ce qui est préjudiciable pour la réversibilité du cyclage et pour la tenue mécanique de l'électrode. L'abaissement du cut-off permet de conserver une morphologie plus stable et de prolonger ainsi la durée de vie.

[¹] C. K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X. F. Zang, Y. Cui, Nat. Nanotechnol. 3, 31 (2008)

[²] B. Laïk, D. Ung, A. Caillard, C.-S. Cojocaru, D. Pribat, J.-P. Pereira-Ramos, J. Solid State Electrochem. 14, 1835 (2010)

[³] H. Wu , Y. Cui , Nano Today 7 , 14 (2012)

CM-02-932

GexSi1-x (x = 0.1, 0.25, 0.5) comme matériaux d'électrodes négatives pour batterie Li-ion

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-932

D. Duveau ¹, L. Monconduit ¹, F. Cunin ².

¹ICGM-UM2 - Montpellier (France), ²MACS-ENSCM - Montpellier (France).

L'essor des questions environnementales nécessite de trouver des alternatives aux ressources fossiles (1), comme l'énergie d'origine photovoltaïque ou éolienne. Ces sources d'énergie sont localisées et intermittentes et nécessitent le stockage de l'électricité produite (2). Les batteries lithium-ions (LIB) jouent un rôle clef dans ce stockage de l'électricité de par leurs stabilités et leur faible entretien mais présentent une capacité trop faible.

Les électrodes à base de silicium possèdent une forte capacité théorique (3500 mAh/g) mais nécessitent encore d'être améliorées en terme de tenue en cyclage. Le germanium possède aussi une bonne capacité théorique (1384 mAh/g) et des conductivités ionique et électronique supérieures au silicium (4), mais reste onéreux.

Nous nous sommes intéressés dans ce travail à la synergie entre les éléments Si et Ge pour une application comme électrode dans les LIB. Les travaux d'Abel et al montrent que la formation de solutions solides silicium/germanium est bénéfique pour augmenter la tenue en cyclage des électrodes à base de silicium (4). Nous avons réalisé la synthèse de composés GexSi1-x (x= 0.1, 0.25, 0.5) par mécanochimie. L'affinement des paramètres de maille à partir des diffractogrammes de rayon X et les spectres Raman montrent la formation des différentes phases souhaitées. La morphologie et taille de grains des phases obtenues ont été déterminées par microscopie électronique à balayage. L'analyse électrochimique des différents échantillons vis-à-vis du lithium montrent i) un meilleur maintien de la capacité pour les électrodes GexSi1-x, par rapport au silicium, ii) pour une capacité supérieure à celle du Ge. L'effet de synergie entre Si et Ge est donc démontré. La solution solide Ge0.1Si0.9 présente un bon compromis performances/prix (quantité de Ge) pour une synthèse simple. Le mécanisme d'insertion du lithium dans cette électrode étudié par DRX operando sera discuté.

Les auteurs remercient le Labex Chemisyst et l'institut Carnot CED2 pour le financement de ces travaux.

Références:

- (1) J. Gomes, J. Nascimento, H. Rodrigues. International journal of greenhouse gas control. 2 (2008) 130.
- (2) J. Cabana, L. Monconduit, D. Larcher, J. R. Palacin Advanced Materials. 22 (2010) E170.
- (3) J. Goodenough, Y Kim Chemistry of Materials. 22 (2010) 587.
- (4) P. Abel, A. Chockla, Y-M. Lin et al. ACS nano 7 (2013) 2249.

CM-02-969

Synthèse, structure et propriétés d'intercalation d'un oxyfluorure de titane présentant un réseau anatase

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-969

D. Dambournet ¹, W. Li ¹, D. Corradini ¹, M. Salanne ¹, H. Groult ¹, M. Body ², C. Legein ², K. Chapman ³, M. Fukunishi ⁴, S. Komaba ⁴.

¹Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, UMR-CNRS 8234 PHENIX, 75005 Paris, France. - Paris (France), ²LUNAM Université, Université du Maine, UMR CNRS 6283, Institut des Molécules et des Matériaux du Mans (IMMM), Avenue Olivier Messiaen, 72085 Le Mans Cedex 9, France. - Le Mans (France), ³X-ray Science Division, Advanced Photon Source, Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois, USA. - Argonne (États-unis), ⁴Dept. Applied Chemistry, Tokyo Univ. of Science, 1-3 Kagurazaka, Shinjuku, Tokyo 162-8601, Japan. - Tokyo (Japon).

Les matériaux à base de graphite sont couramment utilisés comme électrode négative pour les accumulateurs lithium-ion. Néanmoins, ils souffrent d'un inconvénient majeur relatif à la sécurité, limitant ainsi leur utilisation dans les véhicules hybrides ou électriques. L'insertion du lithium s'effectuant principalement à 0.1V vs Li/Li+, un dépôt de lithium métallique peut se produire à la surface conduisant à des problèmes majeurs de sécurité. De plus, à faibles potentiels (<1V), la réduction de l'électrolyte à la surface de l'électrode forme une interface solide appelée SEI (Solid Electrolyte Interface) qui est thermiquement instable.

Dans la recherche d'alternative au graphite, une des voies adoptées est l'utilisation de matériaux plus électropositifs opérant dans la gamme de stabilité de l'électrolyte (>1V). Les composés à base de titane (TiO₂, Li₄Ti₅O₁₂...) opèrent dans cette gamme de potentiel, à savoir entre 1.4 et 1.8V, et font l'objet d'une recherche soutenue depuis plusieurs années. L'oxyde de titane présentant la structure du minerai Anatase est un des matériaux envisagé comme électrode négative. La réaction électrochimique entre le lithium et l'anatase est caractérisée par un plateau à 1.7-1.8V indiquant une transition de phase réversible (tétraogonale vers orthorhombique). Sous forme nanométrique, l'anatase peut délivrer une capacité

proche de celle basée sur l'utilisation du couple Ti^{3+}/Ti^{4+} , ainsi que des densités de puissance élevée. Une approche complémentaire à l'utilisation de nanomatériaux consiste en l'introduction de lacune cationique dans le réseau cristallin afin d'accroître la mobilité du lithium.

Nous nous sommes intéressés à la stabilisation d'un réseau anatase dans lequel une partie de l'oxygène a été substitué par du fluor. La méthode de synthèse utilisée permet ainsi d'obtenir un matériau non-stœchiométrique dont la composition peut être modulée en modifiant les paramètres de synthèse. La structure/composition du réseau cristallin a fait l'objet d'une étude particulière en combinant différentes techniques physico-chimiques (diffraction des rayons X, PDF, RMN du noyau ^{19}F , XPS...). De plus, la stabilisation de lacunes cationiques a fait l'objet d'une étude par calcul DFT. Finalement, les propriétés d'intercalation vis-à-vis du lithium et du sodium seront discutées.

AF-02-975

Etude de polymères utilisés comme liants d'électrodes positives organiques pour accumulateurs au lithium

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-975

K. Fahsi ¹, A.E. Lakraychi ¹, F. Dolhem ², P. Poizot ³, L. Aymard ⁴, K. Djellab ⁵, J.P. Bonnet* ⁴.

¹Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS), UMR CNRS 7314, Université de Picardie Jules Verne, 33 rue Saint-Leu, 80039 Amiens; Laboratoire de Glycochimie des Antimicrobiens et des Agro-ressources (LG2A), FRE CNRS 3517, Université de Picardie Jules Verne, 10 rue Baudelocque, 80039 Amiens - Amiens (France), ²Laboratoire de Glycochimie des Antimicrobiens et des Agro-ressources (LG2A), FRE CNRS 3517, Université de Picardie Jules Verne, 10 rue Baudelocque, 80039 Amiens - Amiens (France), ³Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), UMR CNRS 6502, Université de Nantes, 2 rue de la Houssinière, 44322 Nantes cedex 3 - Nante (France), ⁴Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS), UMR CNRS 7314, Université de Picardie Jules Verne, 33 rue Saint-Leu, 80039 Amiens - Amiens (France), ⁵Plateforme de Microscopie Électronique (PME), Université de Picardie Jules Verne, 100 rue Saint Leu, Bâtiment des Minimes, 80039 Amiens - Amiens (France).

Les accumulateurs lithium-ion constituent des sources de courant actuellement largement répandues pour des applications nomades. Un problème est que les composés inorganiques habituellement utilisés comme matériaux actifs d'électrodes positives (par exemple LiFePO₄) sont difficilement recyclables. Une alternative est l'utilisation de composés organiques conjugués en tant que matériaux électroactifs. Des cellules électrochimiques à faible impact environnemental, présentant une facilité de recyclage/destruction peuvent ainsi être envisagées. Cette alternative se heurte à plusieurs problèmes, avec en particulier une solubilisation de ce type de matériaux dans l'électrolyte.

L'idée de cette étude est de remédier à cet inconvénient par la mise au point et l'étude de liants polymères afin de limiter la dissolution de ce type de composés organiques dans les électrolytes courants. L'étude des potentialités offertes par la matière organique pour la fabrication d'électrodes, développée dans le cadre de projets antérieurs entre le LRCS et le LG2A [1], a abouti à l'obtention de performances électrochimiques prometteuses (550 mAh/g pour le rhodizonate de dilithium [2,3]). A ce niveau, une étude systématique de la mise en forme d'une électrode composite pourrait permettre d'accroître encore ces performances. Pour cette étude, nous avons choisi comme molécule modèle l'indigo carmine disulfonate [4,5] qui présente un potentiel redox de 2.2 V et une capacité théorique de 110 mAh/g. Nous avons préparé différents type d'électrodes composites, en associant cette molécule à un additif carbone conducteur électronique et plusieurs types de macromolécules : d'une part des polymères perfluorés ou non (PVDF, PTFE, CMC) ainsi qu'à un polymère de type polyélectrolyte cationique synthétisé. Les caractéristiques de la batterie étudiées et optimisées sont : le mode de mélange des différents composants (broyage manuel ou broyeur Spex) et le choix de l'électrolyte.

De façon intéressante, une amélioration des performances électrochimiques est notée lorsque l'indigo carmine disulfonate est associé au polymère de type polyélectrolyte cationique, avec une capacité électrochimique initiale accrue en comparaison avec l'utilisation de polymères perfluorés.

[1] Energy Environ. Sci., 2010, 3, 1929–1933

[2,3] J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 8984- 8988 ; Electrochem. Solid-State Lett., 2009, 12, A102- A106

[4,5] Chemistry Letters, 2010, (39), 9, 950-952 ; Scientific Reports, 2014, DOI: 10.1038/srep03650

AF-02-985

Etude de la réactivité à l'interface graphite/électrolyte lors de l'emballement thermique d'une batterie Li-ion

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-985

C. Forestier ¹, S. Grugeon ², S. Laruelle ², A. Lecocq ³, G. Marlair ³, L. Sannier ⁴.

¹Renault /LRCS/ INERIS - Guyancourt/ Amiens/ Verneuil-En-Halatte (France), ²LRCS - Amiens (France), ³INERIS - Verneuil-En-Halatte (France), ⁴Renault - Guyancourt (France).

Ces dernières années, le véhicule électrique a été mis sur le marché afin de lutter contre les problèmes de pollution et de dépendance énergétique. Cependant, l'aspect sécuritaire des batteries Li-ion, utilisées dans la majorité de ces véhicules, peut facilement être remis en cause par les médias (Boeing 787). La sécurité de ces batteries nécessite donc d'être abordée rigoureusement et scientifiquement et plus particulièrement le phénomène d'emballement thermique. En effet, une augmentation de la température peut provoquer un enchaînement de réactions exothermiques mettant principalement en jeu l'électrolyte et la surface de l'électrode négative de graphite (SEI).

Des récentes études de DSC en condition isobare d'un graphite lithié avec un électrolyte à base de LiPF₆ dissous dans un mélange de carbonates ont montré une contribution exothermique entre 100 et 300°C. Des techniques analytiques ont permis d'identifier ces phénomènes impliquant des processus chimiques et de réduction.⁽²⁾ (figure)

Le but de l'étude est de déterminer, à l'échelle du matériau, le degré de contribution du graphite et de l'électrolyte sur la réactivité à l'interface graphite lithié/électrolyte lors de l'emballement thermique.

Ce comportement thermique étant principalement expliqué par la stabilité des composants de la SEI vis-à-vis du PF_5 , des additifs permettant de modifier la nature et la quantité de la SEI seront utilisés dans une première partie et leur influence sur le comportement thermique du graphite lithié/électrolyte sera étudiée. La deuxième partie sera consacrée à l'étude de l'influence des caractéristiques du graphite (morphologie, surface BET...) sur ce comportement thermique. Enfin, l'effet du liant utilisé dans la composition des électrodes composites sera étudié.

(1) G. Gachot et al. / *Electrochimica Acta* 83 (2012) 402–409

(2) G.G. Eshetu et al. / *Electrochimica Acta* 102 (2013) 133–141

CM-02-1036

Oxydes réduits nanométriques pour le stockage de l'énergie

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-1036

J. Besnardière ¹, T. Le Mercier ², D. Portehault ¹, S. Cassaignon ¹.

¹UPMC - Collège de France - Paris (France), ²Solvay Rhodia - Paris (France).

Oxydes réduits nanométriques pour le stockage de l'énergie

Parmi les oxydes, on peut distinguer les oxydes dits "réduits", dans lesquels le cation métallique est présent à un (ou plusieurs) degré(s) d'oxydation plus faible. La modification du degré d'oxydation du cation, et de la structure où celui-ci est incorporé, permet de modifier profondément les propriétés des solides observés.

L'objectif de ce travail a été de synthétiser par chimie douce en solution aqueuse des phases réduites de vanadium, molybdène et tungstène à l'échelle nanométrique pour le stockage de l'énergie. Ainsi, des phases relativement peu observées voire nouvelles ont été obtenues avec des tailles plus faibles que ce qui est répertorié dans la littérature.

En ce qui concerne le vanadium, deux systèmes d'oxyhydroxydes réduits ont été étudiés. Ces phases nommées haggite $V_2O_3(OH)_2$ et duttonite $VO(OH)_2$ ont été obtenues par des voies de synthèses originales permettant d'obtenir des nanoparticules de taille inférieure d'un ordre de grandeur à ce qui est répertorié. Dans le cas des oxydes de molybdène MoO_2 , nous avons mis en évidence des conditions de synthèse permettant un contrôle de la taille des nanoparticules et la plus forte surface spécifique jamais répertoriée ($86 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Il a été aussi mis en évidence un système constitué d'architectures cœur-coquille $C@MoO_2$ obtenu en une étape et par chimie verte, qui présente l'avantage d'être spontanément texturé à l'échelle nano et micrométrique ce qui permet l'amélioration des propriétés mécaniques et électriques d'électrodes pour des batteries Li-ion. Pour ce système original, la capacité théorique attendue pour MoO_2 a été atteinte, et l'électrode révèle une très meilleure cyclabilité, ce qui confirme l'intérêt de la texturation de ce matériau capable intrinsèquement, à l'échelle nanométrique, de stocker/déstocker 4 électrons. Enfin, le travail mené sur les composés réduits du tungstène ont conduit à la

formation d'un bronze ammoniacé basé sur la structure hexagonale du tungstène. Ce composé, généralement obtenu de taille micrométrique a été synthétisé pour la première fois sous forme de nanoparticules qui présente des propriétés d'insertion intéressante.

CM-02-1051

Exfoliation de nanofeuillets de V₂O₅ pour les batteries au lithium par fluoration/défluoration.

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-1051

P. Bonnet ¹, D. Avignant ¹, A. Oudahmane ¹, E. Petit ¹, K. Guerin ¹, B. Laik ², J.P. Pereira-Ramos ², R. Baddour-Hadjean ², P. Willmann ³.

¹ICCF - Clermont Ferrand (France), ²ICMPE - Thiais (France), ³CNES - Toulouse (France).

Dans ce travail, des nanofeuillets V₂O₅ ont été synthétisés avec succès par une technique simple d'exfoliation en phase aqueuse fluorée. L'exfoliation a pu être obtenue par insertion puis désinsertion thermique de molécules de HF dans la matrice d'oxyde de vanadium. Après un traitement thermique adapté, la diffraction des rayons X mais aussi la microscopie électronique confirment l'obtention de nanofeuillets de V₂O₅. Cette nanostructuration permet d'envisager une amélioration des performances électrochimiques de V₂O₅ comme matériau de cathode Li-ion en raison de très courts trajets de diffusion des ions lithium et des électrons. Les mesures électrochimiques réalisées sur le matériau exfolié montrent un profil de charge-décharge assez continu, caractéristique d'un matériau nanostructuré avec des plateaux bien moins définis que pour un matériau massif, ainsi qu'une amélioration de la capacité du matériau comparée à celle de matériau massif: 290 mAh/g vs 270 mAh/g au premier cycle (fig 1). Dans cette présentation, nous détaillerons la réponse structurale de V₂O₅ nanométrique au cours du processus d'insertion-désinsertion du lithium dans les nanofeuillets de V₂O₅.

L'ensemble des composés a été caractérisé structuralement en particulier par diffraction des rayons X, mais aussi par spectroscopies Raman et infrarouge. L'analyse structurale révèle que l'intermédiaire fluoré adopte une structure cristallographique bidimensionnelle dérivée de WO₃, H₂O non décrite dans la littérature dans le cas du vanadium. Nous présenterons ici les structures des différentes phases obtenues et les mettrons en relation avec leurs performances électrochimiques.

Figure 1 : profil électrochimique à deux électrons échangés de V_2O_5 exfolié (noir), du V_2O_5 fluoré (bleu) et du précurseur commercial (rouge)

CM-02-1082

Matériaux greffés Graphène/Silicium comme électrode négative de batteries à ion-lithium

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-1082

O. Crosnier ¹, M. Weissmann ¹, B. Lestriez ¹, J. Gaubicher ¹, B. Humbert ¹, D. Guyomard ¹, C. Agnès ², L. Dubois ², F. Duclairoir ², G. Bidan ², T. Brousse ¹.

¹IMN - CNRS - Nantes (France), ²CEA - Grenoble (France).

Les performances en énergie et en puissance des batteries Li-ion dépendent fortement des propriétés physiques et chimiques des matériaux d'électrode. Parmi ceux-ci, les matériaux d'électrode négative offrent encore un vaste domaine à explorer afin d'améliorer à la fois leur capacité et la réversibilité pour le stockage de lithium. Dans ce contexte, l'élaboration d'électrodes négatives à base de silicium a conduit à de nombreuses recherches. En effet, la capacité spécifique élevée du silicium (3850 mAh.g⁻¹) est un atout majeur pour son utilisation même s'il présente plusieurs inconvénients (expansion volumique, formation irréversible d'alliages Li₆Si₆...) qui provoquent une dégradation précoce des électrodes et limitent ainsi son utilisation.

L'approche développée au laboratoire consiste à lier les deux matériaux par une liaison chimique covalente. Cette liaison, issue d'un greffage chimique d'un sel de diazonium (4-aminoaniline) permet la jonction des particules de graphène aux nanoparticules de silicium via un pont phényle.

Le graphène est particulièrement intéressant et prometteur en vue d'applications en batteries à ion lithium. Il possède une bonne conductivité électronique, et sa structure sous forme de feuillets est susceptible d'améliorer la résistance mécanique des électrodes en jouant le rôle de « tampon » lorsque les particules de silicium augmentent de volume, contribuant ainsi à maintenir la cohésion de l'électrode pendant les différents cycles de charge et décharge.

La synthèse de ces nanocomposites graphène / silicium se déroule en deux étapes différentes. Tout d'abord, la fonctionnalisation de feuilles de graphène est effectuée dans un milieu aqueux ou organique, par des groupes aminophényle. Ensuite, les groupes greffés sont diazotés, offrant ainsi la possibilité de relier les nanoparticules de silicium à celles de graphène.

Les matériaux d'électrodes ont été caractérisés par différentes techniques (ATG-SM, BET, MEB, IR/Raman, voltammétrie cyclique, cycles galvanostatiques...) aux cours des différentes étapes de synthèse (modification du graphène, couplage graphène/silicium) afin de montrer la présence de ponts moléculaires et de déterminer leur influence sur le fonctionnement d'une batterie Li-ions. Les performances montrent clairement une amélioration significative des matériaux greffés par rapport au mélange simple graphène / Silicium.

CM-02-1087

Greffage moléculaire appliqué aux matériaux pour le stockage de l'énergie

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-1087

T. Brousse ¹, D. Bélanger ², A. Le Comte ¹, J. Gaubicher ³, E. Lebègue ⁴, C. Cougnon ⁴, G. Pognon ¹, R. Retoux ¹.

¹Université de Nantes - Nantes (France), ²UQAM - Montréal (France), ³IMN-CNRS - Nantes (France), ⁴MOLTECH Anjou - Angers (France).

Les supercondensateurs sont des dispositifs de stockage de l'énergie intermédiaires entre accumulateurs et condensateurs diélectriques. Actuellement la majorité des dispositifs commerciaux sont constitués de deux électrodes de carbone poreux plongées dans un électrolyte organique. Les électrodes de carbone activé présentent une capacité de double couche limitée à quelques dizaines de $\mu\text{F}/\text{cm}^2$. De façon à augmenter leur densité d'énergie il est possible de greffer à la surface du carbone des molécules électroactives capables d'échanger réversiblement des électrons. Les réactions redox associées aux molécules greffées permettent l'ajout d'une contribution faradique à la capacité totale de l'électrode. Des poudres de carbone activé ont été modifiées avec succès en utilisant la méthode de réduction de sels de diazonium générés in-situ (1-4).

Des systèmes asymétriques fonctionnant en électrolyte aqueux ont ensuite été développés en associant une électrode négative de carbone modifié et une électrode positive en carbone modifié par une molécule électroactive dont la fenêtre électrochimique est complémentaire de la négative. La configuration asymétrique permet l'augmentation de la tension maximale de cellule. Les capacités de chaque électrode sont alors doublées par rapport au carbone initial. Le greffage de la 9,10-phenanthrenequinone sur carbone activé est une bonne illustration de ce type de dispositif. De très bonnes performances électrochimiques ont été obtenues : après 1000 cycles à 2 A/g la capacité totale d'une électrode greffée demeure 2 fois supérieure à celle d'une électrode de carbone non modifié.

Cette stratégie a été étendue à des systèmes fonctionnant en milieu organique, permettant ainsi de cumuler l'effet des molécules électroactives complémentaires greffées sur les deux électrodes de carbone et une tension de cellule plus importante

qu'en milieu aqueux. Les résultats concernant les deux milieux (aqueux et organiques) seront présentés et comparés, en donnant des perspectives à ces travaux.

(1) D. Bélanger, J. Pinson, *Chemical Society Reviews* 40 (2011) 3995

(2) G. Pognon, T. Brousse, L. Demarconnay, D. Bélanger, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 4117

(3) A. Le Comte, G. Pognon, T. Brousse, D. Bélanger, *Electrochemistry* 81 (2013) 863

(4) C. Cougnon, E. Lebègue, J. Gaubicher, T. Brousse, accepté pour publication dans *Journal of Materials Chemistry A* (mars 2014)

CM-02-1125

MATERIAUX ORGANIQUES /INORGANIQUES PAR EXTRUSION REACTIVE POUR L'OBTENTION de MEMBRANES de PILE A COMBUSTIBLE

**02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de
l'énergie**

#CM-02-1125

**V. Bounor-Legare ¹, S. Seck ², J.F. Gérard ², P. Buvat ³, J. Bigarre ³, B.
Ameduri ⁴, J. Chauveau ⁵.**

**¹IMP@LYON1 - Villeurbanne (France), ²IMP@INSA - Villeurbanne (France),
³CEADAM - Monts (France), ⁴ENSCM - Montpellier (France), ⁵Arkema -
Serquigny (France).**

Des matériaux hybrides organiques - inorganiques PVDF/silice fonctionnelle ont été élaborés par génération in situ de la phase inorganique (chimie sol-gel à partir de polydiméthoxysilane et de mercaptopropylethoxysilane) par extrusion réactive. Pour préparer ces membranes par extrusion réactive, les cinétiques des réactions d'hydrolyse-condensation ont été étudiées pour les rendre compatibles avec les paramètres de mise en œuvre du copolymère poly(VDF-co-HFP) conjointement à l'obtention d'une fonctionnalisation suffisante pour envisager entre autre la conductivité protonique requise. L'optimisation de la conductivité protonique étant fortement liée à la morphologie des matériaux obtenus (diamètre des domaine inorganique inférieur au mm); il est indispensable de synthétiser et d'incorporer des copolymères compatibilisants [copolymères poly(VDF-co-MAF (acide α -trifluorométhacrylique) et des poly(VDF-co-HFP) ADX (PVDF-HFP greffé anhydride maléique)] entre les phases organique et inorganique et d'optimiser le rendement des réactions d'oxydation des groupements SH initiaux en groupements SO₃H. Grâce au contrôle du procédé de mise en œuvre et des paramètres de synthèse, des matériaux organiques-inorganiques originaux comme membranes de pile à combustible ont été préparés à base de copolymères fluorés et de charges siliciées fonctionnalisées SH comportant 15% massique de silice. Leurs propriétés

électrochimiques ont été étudiées : CEI théorique de 2meq/g. (CEI expérimentales de 1 à 1.3 meq/g) pour des conductivités protoniques d'environ 30 à 80mS/cm.

CM-02-1146

**Thermoelectric properties of semi
conducting compound**

Sb_{71.22}Co_{2.97}Fe_{20.77}Ce_{5.04}

**02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de
l'énergie**

#CM-02-1146

M. Chitroub.

**Laboratoire des Sciences et Génie des Matériaux, Département de Métallurgie,
Ecole Nationale Polytechnique - Alger (Algérie).**

Thermoelectric properties of semi conducting compound
Sb_{71.22}Co_{2.97}Fe_{20.77}Ce_{5.04}

M.Chitroub¹, M. Bouhafs¹, A. Daimellah¹ and H.Scherrer²

¹Laboratoire des Sciences et Génie des Matériaux, Département de Métallurgie,
Ecole Nationale Polytechnique

10, Avenue Hassen Badi, BP: 182 El-Harrach 16200 Alger, Algérie

mohamed.chitroub@enp.edu.dz, Tél: 00213 21 97 57 29, Fax: 00 213 21 52 29 73

²Laboratoire de Physique des Matériaux, Ecole Nationale Supérieure des Mines de
Nancy

Parc de Saurupt, 54042 Nancy, France

scherreh@mines.u-nancy.fr, Tél/Fax: 00 333 83 58 41 61

Abstract

Hot-pressed samples of the semi-conducting compound $\text{Sb}_{71.22}\text{Co}_{2.97}\text{Fe}_{20.77}\text{Ce}_{5.04}$ were prepared and characterized by X-ray Thermal Differential Analysis and microprobe analysis. Thermoelectric characterization was done through measurements of the electrical and thermal conductivities as well as the Seebeck coefficient between room temperature and 900K. All samples had p-type conductivity. The dimensionless thermoelectric figure of merit ZT increases with increasing temperature and reaches a maximum value of 1.22 at 873K.

Keywords: Semiconductors; Thermoelectric; Hot pressing; CoSb_3 ; Skutterudite.

CM-02-1147

Synthèse et caractérisation d'une pile à combustible déposée sur un support métallique poreux par des procédés secs

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-1147

J. Fondard ¹, P. Bertrand ¹, A. Billard ², T. Franco ³, S. Fourcade ⁴, F. Mauvy ⁴, G. Bertrand ⁵, P. Briois ⁶.

¹IRTES-LERMPS - Belfort (France), ²LRC-CEA UTBM LIS-HP - Belfort (France), ³PLANSEE SE - Reutte (Autriche), ⁴ICMCB - Bordeaux (France), ⁵ENSIACET - Toulouse (France), ⁶FR FCLab CNRS 3539 - Toulouse (France).

La production d'énergie électrique par des processus propres et efficaces est un enjeu majeur depuis plusieurs décennies. Les piles à combustible (PaC) sont des dispositifs pouvant répondre à ce challenge car elles autorisent la production d'énergie électrique par une réaction électrochimique. Il existe différents types de PaC qui se distinguent essentiellement par leur température d'utilisation. Dans le cadre de ce travail, un intérêt est porté aux PaC à oxydes solides fonctionnant aux alentours de 1000°C. Un des verrous de ce type de PaC pour un emploi à grande échelle découle de cette haute température de fonctionnement car cela conduit à une forte réactivité entre les constituants de la pile et nécessite l'emploi de matériaux onéreux. La solution envisagée par les spécialistes du domaine passe par une diminution de la température d'utilisation vers 700°C, mais cela réduit considérablement les performances de la PaC. Il est possible de limiter cette chute de performances en élaborant le cœur de pile (Anode/Electrolyte/Cathode) en films minces.

Les piles de dernière génération sont réalisées sur des supports métalliques poreux. Pour cette étude, l'anode est un composé céramique/métal en nickel-zircone stabilisée à l'yttrium (Ni-YSZ) déposée par projection thermique en condition atmosphérique sur des supports poreux Fe-Cr nommés ITM (produits par PLANSEE SE). L'électrolyte en YSZ et la cathode en nickelate de lanthane (La₂NiO₄) sont ensuite synthétisés par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive.

Une barrière de diffusion en cérine gadolinée (GDC) est déposée par pulvérisation cathodique magnétron et est intercalée entre la zircone et le nickelate. La figure 1 montre des fractographies MEB de l'édifice. Enfin, une caractérisation de l'édifice est effectuée par spectroscopie d'impédance complexe dans les conditions de fonctionnement d'une pile.

CM-02-1150

Propriétés structurales et microstructurales en température de As_2Te_3

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-1150

C. Morin ¹, J. Carreaud ², J.B. Vaney ³, G. Delaizir ², E. Alleno ¹, A. Piarristeguy ⁴, J. Monnier ¹, C. Godart ¹, M. Ribes ⁴, A. Pradel ⁴, A.P. Gonçalves ⁵, E.B. Lopes ⁵, C. Candolfi ³, A. Dauscher ³, B. Lenoir ³.

¹ICMPE - Thiais (France), ²SPCTS - Limoges (France), ³Institut Jean Lamour - Nancy (France), ⁴Institut Charles Gerhardt - Montpellier (France), ⁵IST/ITN - Lisbonne (Portugal).

Le besoin en énergies alternatives a permis de renouveler l'intérêt pour les matériaux thermoélectriques (TE), qui offrent la possibilité de récupérer la chaleur perdue en la convertissant en énergie électrique grâce à l'effet Seebeck. Le rendement de ces matériaux peut être directement estimé par leur facteur de mérite ZT (sans dimension) défini par la relation :



avec T , la température (K); α , le coefficient Seebeck (V.K^{-1}); λ , la conductivité thermique ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et σ , la conductivité électrique (S.m).

Ainsi, le matériau idéal possède une mauvaise conduction thermique mais une bonne conductivité électrique. Dans ce cadre, les verres de chalcogénures, possédant un coefficient Seebeck élevé ($> 1 \text{ mV.K}^{-1}$) et une très faible conductivité thermique ($< 1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), apparaissent prometteurs. Cependant, leur faible conductivité électrique ($< 1 \text{ S.m}$) doit être améliorée. Ceci est possible par exemple grâce à la germination d'une phase métastable $\beta\text{-As}_2\text{Te}_3$ au sein d'un verre de chalcogénure de composition $\text{Cu}_{15}\text{As}_{30}\text{Te}_{55}$ lors d'un frittage SPS (Spark Plasma Sintering) ^[1].

Cette communication présente la germination de la phase $\beta\text{-As}_2\text{Te}_3$ et son évolution structurale au sein d'un verre $\text{Cu}_{15}\text{As}_{30}\text{Te}_{55}$ par un suivi de diffraction de neutrons en

température. Ainsi, il est démontré que la phase $\beta\text{-As}_2\text{Te}_3$ apparaît à la température de 403 K et disparaît à 408 K au bénéfice de la phase stable $\alpha\text{-As}_2\text{Te}_3$.

Plusieurs voies d'élaborations de la phase pure $\beta\text{-As}_2\text{Te}_3$ ont été envisagées. Ainsi, les résultats obtenus à partir d'un verre As_2Te_3 en fusion refroidi par ultra-trempe ou par trempe modérée sont détaillés.

Enfin, l'étude se focalise sur les évolutions microstructurales de $\beta\text{-As}_2\text{Te}_3$ au cours de broyages à haute énergie, et de l'influence des transformations observées sur les propriétés thermoélectriques de cette phase.

[¹]: J.B. Vaney et al., J. Mater. Chem. A [1] (2013), 8190

AF-02-1151

Phase change materials for cooling and better air quality

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-1151

A. Labihi ¹, N. Martaj ², R. Bennacer ³, M. El Ganaoui ⁴.

¹Université Cadi Ayyad - Marrakech (Maroc), ²EPF-Ecole d'Ingénieurs - Montpellier (France), ³ENS de Cachan - Cachan (France), ⁴Université de Lorraine - Nancy (France).

The performance of components of cooling machines is strongly related to their effectiveness. The climate control systems use the forced ventilation of the convection of the ambient air. The disadvantages of such systems are the noise, the consumption of electric power.

In this paper, we want to perform a study on the effectiveness of a cooling system using phase change materials (PCM) inside wall of a Mediterranean building.

The objective is to quantify the ability of the material to store and release energy and also to control the temperature of the building to be cooled.

The idea is to increase the thermal inertia of the building which will have the effect of significantly reducing the effect of diurnal external temperatures. To do this we have incorporated hydrated salts into concrete wall. The salt has the particularity to change phase at moderate temperature and thus store a large amount of energy. An optimization on both a numerical and experimental design is needed to reach a development process and implementation of this cooling system with PCM.

CM-02-1171

Nouvelle attaque chimique du Si en milieu HF-H₂O₂-AgNO₃ appliquée à la texturisation des cellules solaires au Si

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-1171

S. Bastide ¹, W. Bodian ², J.M. Joubert ¹, D. Kobor ².

¹ICMPE-CNRS - Thiais (France), ²Université Assane Seck de Ziguinchor - Ziguinchor (Sénégal).

Nous présentons la première étude d'une attaque chimique de Si catalysée par Ag pour laquelle sont utilisés simultanément deux oxydants, H₂O₂ et AgNO₃, en milieu HF. Les attaques de Si à l'aide de catalyseurs métalliques, découvertes dans les années 2000, présentent l'intérêt d'être ultra-localisée, c'est-à-dire de graver Si selon la forme du catalyseur avec une précision de ~10 nm. Il s'agit typiquement de HF-AgNO₃, qui conduit au dépôt d'un réseau de Ag et concomitamment à la formation de nanofils de Si [1], et HF-H₂O₂, permettant de former des mésopores à partir de nanoparticules de Ag déposées préalablement [2,3].

Nous avons imaginé combiner ces deux systèmes pour obtenir des structurations de surface inédites. En effet, en présence des trois composants une réaction supplémentaire intervient, l'oxydation de l'argent déposé par H₂O₂, qui doit modifier la morphologie du catalyseur et en conséquence le relief gravé dans Si. Nos premiers résultats indiquent que le dépôt d'Ag dépend bien de la concentration en H₂O₂, avec formation de dendrites micrométriques à faible concentration, qui devient limitée à des nanoparticules isolées à forte concentration. Dans le premier cas, après élimination d'Ag, la surface présente une forte rugosité qui permet de diminuer la réflectivité de manière contrôlée (Fig. 1). Ces résultats ouvrent de nouveaux champs d'investigation sur les mécanismes de dissolution dans ces systèmes et sur les applications à la texturisation de surface des cellules solaires au Si multicristallin pour lesquels les traitements actuels sont complexes et insuffisamment efficaces.

[1] K. Q. Peng, Z. P. Huang, J. Zhu, Adv. Mater. 16 (2004) 73

[2] K. Tsujino, M. Matsumura, *Adv. Mater.* 17 (2005) 1045

[3] C. Chartier, S. Bastide, C. Lévy-Clément, *Electrochim. Acta.* 53 (2008) 5509

CM-02-1181

Caractérisation de la corrosion calendaire développée sur les alliages (La, Mg)₂Ni₇ utilisés comme matériaux pour électrode négative dans les batteries Ni-MH

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de
l'énergie

#CM-02-1181

J. Monnier ¹, H. Chen ¹, S. Joiret ², J. Bourgon ¹, L. Goubault ³, P.
Bernard ³, M. Latroche ¹.

¹ICMPE UMR 7182 UPEC-CNRS - Thiais (France), ²LISE UMR 8235 UPMC-CNRS
- Paris (France), ³SAFT - Direction de la recherche - Bordeaux (France).

Dans l'objectif d'améliorer les performances des batteries nickel-métal hydrure, et en particulier leur durée de vie, l'utilisation d'une nouvelle famille d'alliages hydrurables de type (A, Mg)₂Ni₇ (A=Terres rares) à capacité massique augmentée par rapport aux alliages habituellement utilisés de type AB₅ est un paramètre clé. Dans ce contexte, la compréhension des phénomènes de corrosion en milieu alcalin pour les matériaux contenant du magnésium, notamment dans le système (La, Mg)₂Ni₇ présente un intérêt majeur.

Ainsi, la corrosion calendaire de ces nouveaux alliages incluant le magnésium dans leur composition a été étudiée en milieu fortement alcalin (KOH 8,7M) pour des durées variant de quelques heures à plusieurs mois. La morphologie des produits de corrosion développés a été observée par microscopies électronique à balayage et en transmission. La nature des phases formées a été étudiée en couplant la diffraction des rayons X en approche macroscopique, la spectrométrie Raman en approche micrométrique et la diffraction électronique en approche nanométrique. Par ailleurs, une caractérisation élémentaire des produits de corrosion a été menée par des cartographies STEM - EDX à l'échelle nanométrique.

En combinant les caractérisations morphologiques, élémentaires et structurales, nous avons démontré l'influence prépondérante du magnésium, qui

conduit à la formation d'un nouvel hydroxyde pseudo-binaire $Mg_{1-x}Ni_x(OH)_2$, alors que le lanthane forme au cours de son oxydation des aiguilles de $La(OH)_3$, possédant un coeur nanoporeux [1]. Les résultats observés sur les alliages 2:7 sont notamment comparés à des travaux antérieurs sur des alliages 1:5 [2].

References :

[1] J. Monnier et al., J. Power Sources (2014) soumis.

[2] F. Maurel, B. Knosp, M. Backhaus-Ricoult, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 78.

Ce travail est financé par le programme de recherche MALHYCE (ANR-2011-PRGE-006 01).

AF-02-1183

Propriétés thermoélectriques de $\text{Co}_{0.97}\text{Pd}_{0.03}\text{Sb}_3$ nanostructuré

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-1183

M. Benyahia ¹, O. Rouleau ¹, A. Dauscher ², B. Lenoir ², E. Alleno ¹.

¹Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est - UMR 7182 CNRS - Thiais (France), ²Institut Jean Lamour (IJL), UMR 7198 CNRS Université de Nancy - Nancy (France).

Les skutterudites $\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{Sb}_3$ (M = Ni, Pd) sont des matériaux thermoélectriques de type n [1]. Elles ont un facteur de mérite $ZT = \alpha^2 T / \rho \lambda = 0.6$ à 800K, avec α le coefficient Seebeck, T la température, ρ la résistivité électrique et λ est la conductivité thermique. Cette valeur, trop faible pour des applications en génération électrique, est limitée par leur conductivité thermique de réseau qui atteint environ $6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 300K. Nous avons montré lors de travaux antérieurs [2, 3] qu'il est possible de diminuer cette grandeur de 40% par réduction de la taille des grains (~ 250 nm). Les phonons qui transportent la chaleur sont alors diffusés aux nombreuses interfaces que constituent les joints de grains.

Nous présentons dans cette communication de nouveaux résultats obtenus sur $\text{Co}_{0.97}\text{Pd}_{0.03}\text{Sb}_3$ nanostructuré. Ce matériau est synthétisé au préalable par fusion – recuit des éléments. Lors du broyage à haute énergie qui permet de réduire la taille des grains, nous avons mis en œuvre de nouvelles conditions expérimentales de façon à atteindre des tailles encore plus petites tout en contrôlant au mieux le coefficient Seebeck et la résistivité. Pour inhiber la croissance des grains lors du frittage par Spark Plasma Sintering (SPS), nous avons ajouté des particules nanométriques de SiO_2 ou CeO_2 (effet Zener).

Après SPS nous obtenons des compacts de $\text{Co}_{0.97}\text{Pd}_{0.03}\text{Sb}_3$ avec des tailles de grains de l'ordre de 200 nm. Nous présenterons des mesures des propriétés de transport thermique et électrique qui devraient mettre en évidence les performances thermoélectriques accrues de ces matériaux nanostructurés.

[1] T. Caillat, A. Borshchevsky, J.P. Fleurial, J. Appl. Phys. 80 (1996) 4442.

[2] E. Alleno, L. Chen, C. Chubilleau, B. Lenoir, O. Rouleau, M. Trichet, and B. Villeroy, *J. Electron. Mater.* 39 (2010) 1966.

[3] E. Alleno, M. Gaborit, V. Ohorodniichuk, B. Lenoir, and O. Rouleau, *J. Electron. Mater.* 42 (2013) 1835.

CM-02-1188

EPITAXIE COHERENTE DE COMPOSES GAP ET GAASPN A AZOTE DILUE SUR SUBSTRATS DE SI POUR L'ELABORATION DE CELLULES PV TANDEM III-V/SI

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-1188

O. Durand ¹, S. Almosni ¹, Y. Ping Wang ¹, C. Cornet ¹, A. Létoublon ¹, C. Levallois ¹, L. Pedesseau ¹, A. Rolland ¹, J. Even ¹, N. Bertru ¹, A. Le Corre ¹, A. Ponchet ², P. Rale ³, L. Lombez ³, J.F. Guillemoles ³.

¹Université Européenne de Bretagne, FOTON-OHM, CNRS UMR 6082, INSA - Rennes (France), ²CEMES-CNRS, Université de Toulouse - Toulouse (France), ³Institut de Recherche et Développement sur l'Energie Photovoltaïque (IRDEP), UMR 7174 - CNRS-EDF-ENSCP, EDF R&D - Chatou (France).

Les cellules solaires présentant les plus hauts rendements utilisent l'association de plusieurs matériaux III-V absorbants à gap direct renforçant ainsi l'efficacité d'absorption du rayonnement solaire. Cependant, l'intégration monolithique de ces matériaux dans une même cellule mène à des coûts de fabrication élevés. Notre étude porte sur l'intégration monolithique à bas coût d'une cellule PV multijonction sur Si monocristallin en développant une architecture du type tandem-cell constituée d'une jonction GaAsPN (1.7 eV) élaborée par épitaxie par jets moléculaires sur une couche ultra mince de GaP, cette hétérostructure étant déposée sur une jonction Si (1.1 eV) sur un substrat de Si. L'utilisation de matériaux de type GaAsPN, composés à azote dilué, en accord de maille sur Si permet de résoudre le problème du désaccord de maille rencontré lors de la croissance de la plupart des composés III-V sur substrat de Si. Bien que le GaP soit un matériau à gap indirect, les composés à azote dilué de type GaAsPN présentent des caractéristiques très proches de matériaux à gap direct et par conséquent une excellente absorption.

Un verrou lié à l'élaboration de ces hétérostructures consiste à obtenir une faible densité de défauts structuraux. Ces défauts (micro-macles et parois d'antiphases),

initiés à l'interface entre le GaP et le Si, sont inhérents à la croissance d'un matériau polaire (III-V) sur un matériau non-polaire (Si). Ils sont mis en évidence par des analyses structurales fines par DRX (en laboratoire et au rayonnement synchrotron) et TEM sur des couches minces de GaP épitaxiées sur substrats vicinaux de Si(001). L'optimisation des conditions de croissance montre une forte réduction des défauts structuraux à l'interface entre le GaP et le Si.

Des études de l'absorbeur GaAsPN (optimisation de la croissance et recuits post croissance), ont permis d'optimiser ce matériau, ainsi que son dopage. Des résultats préliminaires montrent un pic de PL (à température ambiante) à 1.75 eV, une excellente absorption, une grande longueur de diffusion des porteurs minoritaires, et un rendement quantique externe très encourageants pour l'élaboration de la jonction III-V.

En parallèle, la modélisation multi-échelles permet d'optimiser l'architecture visée notamment la jonction tunnel assurant la connexion électrique entre les deux jonctions III-V et Si.

Ces travaux sont financés par l'ANR à travers les projets MENHIRS (2011-PRGE-007-01) et SINPHONIC (2011 JS03 006-01)

CM-02-1192

Hydrures nanoconfinés comme matériaux d'anode pour batteries Li-ion

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-1192

Y. Oumellal ¹, C. Zlotea ¹, M. Latroche ¹, S. Basitde ¹, C. Cachet-Vivier ¹, E. Léonel ¹, S. Sengmany ¹, L. Aymard ².

¹ICMPE - Thiais (France), ²LRCS - Amiens (France).

L'utilisation des hydrures métalliques comme matériaux d'anode pour les batteries lithium-ion a été mise en évidence selon un mécanisme de conversion, où l'hydrures MH_x réagit avec les ions lithium pour former à la fin de la décharge le métal/alliage M et l'hydrures de lithium LiH : $MH_x + x Li^+ + x e^- \rightarrow M^0 + xLiH$. Parmi tous les hydrures métalliques, MgH₂ ($MgH_2 + 2 Li^+ + 2e^- \rightarrow Mg^0 + 2LiH$) a la capacité gravimétrique la plus élevée (2038 mAh/g).

Le présent travail rend compte de la réaction de conversion électrochimique des hydrures à base de Mg nanoconfinés dans des carbones poreux. L'utilisation de nanoparticules conduit à une diffusion plus rapide du lithium/hydrogène et à une meilleure conductivité électronique au sein de l'électrode composite, une plus faible polarisation et de meilleures performances électrochimiques sont ainsi attendues. Cette méthode de synthèse permet la formation des nanoparticules à base de Mg avec une taille moyenne de 5 à 10 nm par hydrogénation in situ d'un précurseur organométallique à base de Mg dans les pores d'un carbone hôte.

L'effet du rapport massique Mg/carbone (15, 25, 50 et 70 wt%) et les propriétés texturales de plusieurs types de carbones (surface spécifique, distribution et taille des pores) sur la distribution de la taille des particules à base de Mg a été étudiée.

Tous les hydrures synthétisés ont été testés électrochimiquement vis-à-vis du lithium comme matériaux d'électrode négative. Les résultats préliminaires montrent que ces matériaux ont des capacités de décharge/charge et une tenue en cyclage très prometteuses (figure 1).

CM-02-1203

Croissance et caractérisation de films de YF3 dopés terre rares par MOCVD en vue d'application pour la conversion du spectre solaire

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-1203

E. Payrer ¹, A.L. Joudrier ², P. Aschehoug ³, R. Almeida ⁴, C. Jimenez ¹, J.L. Deschanvres ¹.

¹LMGP - Grenoble (France), ²IRDEP - Chatou (France), ³IRCP - Paris (France), ⁴ICEMS - Lisboa (Portugal).

Dans l'objectif de modifier le spectre solaire reçu par une cellule photovoltaïque afin d'améliorer son efficacité en récupérant par le processus de up conversion l'énergie non absorbée dans l'infrarouge, le codopage par l'Erbium et l'ytterbium permet d'optimiser l'efficacité des processus de conversion photonique. Parmi les matériaux possibles qui peuvent servir comme matrice contenant les ions de terre rares, le fluorure d'Yttrium est potentiellement un bon candidat du fait de sa faible énergie de phonon en particulier par rapport aux matrices oxyde ce qui limite les pertes nonradiatives et favorise ainsi la conversion spectrale. Les études sur la synthèse d'YF3 en couche mince ne sont pas encore nombreuses. Nous rapportons sur l'élaboration par MOCVD de couches minces de YF3 dopées Er et Yb sur Silicium à partir de précurseurs fluorés de type hexafluoroacétylacétonate dissous dans du monoglyme. Les couches obtenues entre 550°C et 630°C cristallisent dans la phase YF3 ou dans une phase oxyfluorure selon les conditions expérimentales. Les propriétés structurales et les propriétés de luminescence des couches sont discutées en fonction des conditions de dépôt (température, pression) et de la variation du dopage à partir de l'analyse croisée des résultats des techniques de caractérisation utilisées dans cette étude (FTIR, XRD, spectroscopie Raman, MEB, Fluorescence et temps de vie). Les couches codopées avec l'Yb présentent un effet de luminescence par Up conversion 5 fois plus important que les couches monodopées Er. De plus le maximum d'effet de Up conversion pour une excitation à 980nm est obtenu pour une teneur en Yb de 10% avec une teneur en Er de 1.5% . Par ailleurs l'étude en fonction de la

puissance d'excitation confirme un processus à deux photons pour la luminescence verte et rouge de l'Er et à trois photons pour sa luminescence violette à 410nm.

AF-02-1210

Synthèse et caractérisation de matériaux à forte capacité volumique pour supercondensateurs fonctionnant en milieu aqueux

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-1210

N. Goubard ¹, O. Crosnier ¹, C. Payen ¹, F. Favier ², T. Brousse ¹.

¹IMN-CNRS - Nantes (France), ²ICG-CNRS - Montpellier (France).

Les supercondensateurs sont des dispositifs de stockage de l'énergie électrique intermédiaires entre les condensateurs et les batteries. Ils peuvent de fournir de fortes puissances sur des temps courts avec une fréquence de répétition élevée. Ils sont donc adaptés pour des applications qui requièrent des pulses d'énergie sur des temps très courts (grues portuaires, phase d'accélération des véhicules...).

La densité d'énergie et les performances des supercondensateurs sont largement dépendantes des propriétés physiques et chimiques des matériaux d'électrodes. La recherche de nouveaux matériaux, aux propriétés de stockage améliorées (énergie et puissance massique et volumique) est nécessaire pour répondre aux besoins en systèmes de stockage performants tout en considérant un coût de fabrication modéré et un faible impact environnemental.

Si les densités d'énergies et de puissances massiques doivent être augmentées, il est primordial d'augmenter la capacité volumique des supercondensateurs, qui est l'un des facteurs limitant des applications stationnaires aujourd'hui. Le diagramme ci-dessous compare la densité d'énergie volumique (Wh/L) de différents oxydes à celle d'un système commercial à base de carbone activé (C/C) en fonction de leur densité et de leur capacité spécifique. La tension de cellule du système C/C est de 2,7V et celle à base d'oxydes est de 1,2V. Ce graphique met clairement en évidence le potentiel des oxydes (ou nitrures) de forte densité.

Des oxydes à forte densité contenant différents éléments peu coûteux (Manganèse, Fer) ainsi que des éléments plus lourds (Tungstène, Bismuth,...), ont ainsi été synthétisés par différentes méthodes (sol gel, spray pyrolytique, voie céramique

haute température) afin de répondre à ces besoins. Les méthodes de synthèses, les caractérisations chimiques, physiques, et électrochimiques seront détaillées dans la présentation.

CM-02-1217

De l'utilisation de couches minces de tantale nitruré élaborées par plasma HIPPIMS pour la photo-électrolyse de l'eau

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-1217

M. Rudolph ¹, M.C. Hugon ¹, E. Foy ², J. Leroy ², T. Minéa ¹, B. Bouchet-Fabre ².

¹laboratoire de physique des gaz et plasmas - Orsay (France), ²CEA-NIMBE - Saclay (France).

Notre but est d'analyser l'utilisation de couches minces élaborées par des techniques de dépôt plasma pour la fabrication d'hydrogène par électrolyse solaire de l'eau. Nous présentons ici nos premiers résultats sur des couches minces de tantale nitruré, Ta-Nx, dont le gap optique peut varier de zéro pour le TaN semi-métallique à 2.3eV pour Ta₃N₅.

Une technique de pulvérisation cathodique magnétron pulsé à haute puissance (HIPPIMS) a été appliquée à la synthèse de ces films minces (30-80nm) de nitrure de tantale. Le générateur d'impulsions nous a permis d'appliquer directement sur la cathode des impulsions de forte puissance de 10 μs, à une fréquence de 1 kHz. La composition des films est contrôlée par le ratio gazeux [N₂] / [Ar + N₂] dans le réacteur et mesurée par techniques nucléaires élémentaires (RBS et NRA). La technique de HIPPIMS permet d'augmenter les espèces ionisées dans le plasma et par conséquent la concentration en azote dans les films. Elle induit aussi un effet de trempe entre deux impulsions et peut ainsi permettre de synthétiser des couches minces nanostructurées différemment des techniques de plasma continu. Nous montrerons comment cela peut induire des modifications sur la nanostructure des couches minces et permettre la synthèse de tantale nitruré semi-conducteur. Cet exposé sera basé sur l'étude de la nanostructure des couches minces par diffusion des RX en incidence rasante, de la bande de valence et des niveaux de cœur par XPS, de la morphologie par microscopie électronique à balayage et des mesures de transmission et réflexion optique entre le proche infrarouge et l'ultraviolet.

CM-02-1221

Un nouveau matériau d'électrode pour batteries Sodium-ion : $\text{Na}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-1221

S. Difi ¹, I. Saadouné ¹, R. Hakkou ¹, K. Edström ², M.T. Sougrati ³, P.E. Lippens ³.

¹Université Cadi Ayyad - Marrakech (Maroc), ²Uppsala University - Uppsala (Suède), ³Institut Charles Gerhardt - Montpellier (France).

En raison de son abondance naturelle, le sodium constitue une alternative intéressante au lithium pour le stockage électrochimique de l'énergie. Cependant il est nécessaire de trouver de nouveaux matériaux d'électrode et les phosphates de type nasicon à base de métaux de transition forment une famille prometteuse en raison des propriétés d'insertion des ions Na^+ et de leur stabilité structurale. Dans ce travail, nous avons évalué les performances électrochimiques et analysé les mécanismes d'insertion des phases $\text{Na}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$. Des particules submicrométriques enrobées de carbone ont été obtenues par voie solide. Deux plateaux de potentiel sont observés respectivement à 2,2 V et 0,4 V. Les résultats obtenus par diffraction des rayons X et spectrométrie Mössbauer operando montrent que le premier plateau est associé aux transformations réversibles $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ alors que le second plateau est principalement lié à la transformation $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}$. Pour le premier plateau, une capacité spécifique réversible de 120 mAh.g^{-1} , proche de la valeur théorique, a été obtenue à C/10 (1 Na/10 h). Une bonne tenue en cyclage est observée, même à 10 C.

Les auteurs remercient l'agence Campus France (PHC Volubilis-Toubkal) pour son soutien financier.

AF-02-1223

MODELISATION DU PROFIL DE LA DENSITEE DE COURANT DANS LE POLYETHYLENE NAPHTALATE EN TENANT COMPTE de l'effet Schottky et l'effet de la polarisation

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-1223

M. Abdellaou, N. Saidi.

usthb - Alger (Algérie).

A partir des résultats expérimentaux de mesures de courant sur des échantillons de PEN, ces derniers seront simulés en tenant compte du courant de conduction, pour cela nous avons considéré une injection de type Schottky.

Nous avons aussi tenu compte de l'effet de la polarisation, en utilisant la loi de polarisation obtenue expérimentalement, ainsi que les paramètres correspondant [1].

Ce travail nous a permis de comparer le courant calculer avec celui obtenu sur les films de polyéthylène- naphthalate à haut champ, et déduire le mécanisme de conduction prédominant dans chaque phase au cours de la charge, ce qui nous permettra de prévoir

A partir des résultats expérimentaux de mesures de courant sur des échantillons de PEN, ces derniers seront simulés en tenant compte du courant de conduction, pour cela nous avons considéré une injection de type Schottky.

Nous avons aussi tenu compte de l'effet de la polarisation, en utilisant la loi de polarisation obtenue expérimentalement, ainsi que les paramètres correspondant [1].

Ce travail nous a permis de comparer le courant calculer avec celui obtenu sur les films de polyéthylène- naphtalate à haut champ, et déduire le mécanisme de conduction prédominant dans chaque phase au cours de la charge, ce qui nous permettra de prévoir le claquage dielectric.

KN-02-1271

Multiple phases in the ϵ -VPO₄O - LiVPO₄O - Li₂VPO₄O system: a combined solid state electrochemistry and diffraction structural study

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#KN-02-1271

M. Bianchini ¹, J.M. Ateba-Mba ², E. Suard ³, P. Dagault ⁴, E. Bogdan ⁴, D. Carlier ⁴, C. Masquelier ⁵, L. Croguennec ⁴.

¹ILL-LRCS-ICMCB - Grenoble (France), ²LRCS-ICMCB - Amiens (France), ³ILL - Grenoble (France), ⁴ICMCB - Bordeaux (France), ⁵LRCS - Amiens (France).

Polyanionic materials attract great interest in the field of positive electrode materials for Li-ion batteries. Tavorite (LiFePO₄OH) type materials are widely investigated, in particular vanadium phosphates such as LiVPO₄X (X = F, O). In this work we focus our interest on the composition LiVPO₄O. This oxy-phosphate shows the ability to exploit two redox couples, V⁵⁺/V⁴⁺ at 3.95 V vs. Li⁺/Li and V⁴⁺/V³⁺ at an average potential of 2.3 V vs. Li⁺/Li upon Li⁺ extraction and insertion, respectively. The two domains show marked differences both in the electrochemical signature and in the phase diagram.

In the high-voltage domain, LiVPO₄O exploits the V⁵⁺/V⁴⁺ redox couple and it transforms via lithium extraction into the ϵ -VPO₄O polymorph. This reaction is not complete after the 1st cycle, as only the composition "Li_{0.5}VPO₄O" can be reached, but the capacity improves significantly upon cycling and it can reach its theoretical value after 30 cycles (electrochemical grinding observed via the broadening of the diffraction peaks). In-situ XRD confirms that "Li_{0.5}VPO₄O" is not a stable phase and that Li deintercalation is limited by the poor transport properties within large LiVPO₄O particles. Since the crystal structure of the delithiated form ϵ -VPO₄O has been long debated, we have determined it using DFT calculations and Rietveld refinements, confirming that it belongs to the Cc space group.

In the low-voltage domain, lithium is inserted in the framework of LiVPO₄O and vanadium is reduced to V³⁺. Here as well, full capacity is achieved only when the material is ball-milled significantly to reduce the particle size. The complex series of

phase transformations present in the phase diagram of LiVPO_4O has been studied thanks to in-situ XRD. Two intermediate phases $\text{Li}_{1.5}\text{VPO}_4\text{O}$ and $\text{Li}_{1.75}\text{VPO}_4\text{O}$ have been clearly identified. Their formation, through solid solutions or two-phase reactions will be discussed and we will especially highlight how the magnitude of the volume change can induce stresses during the intercalation/deintercalation reaction. Finally, the end member $\text{Li}_2\text{VPO}_4\text{O}$ has been isolated and its structure determined for the first time thanks to ex-situ X-Ray and neutrons diffraction. Changes in the vanadium environment and chemical bond will be discussed in details through the $\epsilon\text{-V}^{\text{V}}\text{PO}_4\text{O}$ - $\text{LiV}^{\text{V}}\text{PO}_4\text{O}$ - $\text{Li}_2\text{V}^{\text{III}}\text{PO}_4\text{O}$ phase diagram.

Bibliography: M. BIANCHINI et al., J.Mater.Chem. A, 2014, DOI:
10.1039/C4TA01518E

AF-02-1278

Microstructural and mechanical characterization of silica intended for photovoltaic application

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-1278

A. Kefafi ¹, T. Sahraoui ², A. Kheloufi ¹, N. Drouiche ¹.

¹Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Énergétique - Alger (Algérie), ²Université SAAD DAHLAB - Blida (Algérie).

In the technology of production of solar grade silicon for the photovoltaic cells manufacture, three successive stages can be distinguished: the mineral enrichment, the reduction of silica by carbon to obtain metallurgical grade silicon (MG-Si) and purification of metallurgical grade silicon for solar grade silicon obtaining (SoG). Our work focuses on the study of the raw material, namely silica: quartz, sandstone in order to we perform a metallographic characterization using an optical microscope which reveal the defects existing in the silica structure, such as inclusions and microcracks. So we made a taking hardness of Vickers hardness for the samples studied to demonstrate and confirm the existence of these imperfections which are causing bursting silica and producing as well fine particles in the furnace during a carbothermic process. The results allowed us to identify a correlation between the microstructure, mechanical properties of silica and silica behavior at high temperature in an electric arc furnace during the process of carbothermic.

KN-02-1282

How to advance the frontiers of H₂/O₂ biofuel cells ?

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#KN-02-1282

E. Lojou ¹, A. De Poulpiquet ¹, D. Ranava ¹, M.T. Giudici ¹, N. Mano ², R. Gadiou ³.

¹CNRS-BIP - Marseille (France), ²CNRS-CRPP - Bordeaux (France), ³CNRS-IS2M - Mulhouse (France).

H₂/O₂ biofuel cells are attractive devices able to take up the energy challenges launched by fossil fuel exhaustion. In this “green” device, hydrogen would be produced from biomass and biocatalysts would replace chemical catalysts. However, this biofuel cell development requires that: 1- biohydrogen production is enhanced, 2- hydrogenase, the key enzyme for H₂ oxidation is tolerant to oxygen, CO and sulfide, 3- current densities are enhanced, 4- the whole process is stable with time. A hyperthermophile [NiFe] hydrogenase was previously identified from an ancestral bacterium able to oxidize H₂ on a large range of temperature in the presence of O₂ and CO [1]. A preliminary H₂/O₂ biofuel cell was designed based on this enzyme immobilized in carbon nanotube network, which was demonstrated to deliver up to 300 μW.cm⁻² [2]. This work will discuss some relevant issues to get through the limitations highlighted by this first device.

First, [NiFe] hydrogenases are known to inactivate anaerobically at high potentials. This implies to use the biofuel cell in a restricted range of potentials. We will demonstrate in this work a light induced reactivation of the enzyme on quantum dots under turn-over which could be exploited in future biofuel cells [3]. Second, to enhance both the amount of electrically connected hydrogenases we turn to fishbone carbon nanofiber (CNF) network which develops high surface area and hierarchical porosity. We will especially focus on mass transport limitation in the CNF mesoporous film so that a great enhancement of the current densities for H₂ oxidation is observed [4]. Besides, we associate a thermostable bilirubin oxidase for O₂ reduction at the cathode to take benefit of the hyperthermophilic properties of the hydrogenase. We will discuss the design of a high power H₂/O₂ biofuel cell operating over a large range of temperature [5]. Finally, microbiology, microscopies and electrochemistry are coupled to study a synthetic microbial consortium which is

demonstrated to enhance hydrogen production. A modification in the metabolic pathway is discussed that can explain such a result [6].

[1] A. Ciaccafava et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2012).

[2] A. Ciaccafava et al., *Electrochem. Com.*, (2012).

[3] (a) A. Ciaccafava et al., *PCCP*, (2013); (b) C. Hamon et al., *Chem. Com.*, DOI/10.1039/c3cc49368g

[4] A. De Poulpiquet et al., *PCCP*, (2014).

[5] A. de Poulpiquet et al., *Electrochem. Com.*, (2014).

[6] S. Benomar et al., *Nat. Com.*, submitted (2014).

CM-02-1290

Analyse expérimentale et prédictive des états de contraintes et de déformations dans les cœurs de pile à combustible de type PEMFC

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-1290

C. Carral ¹, N. Charvin ¹, H. Trouvé ², N. Caqué ², P. Mélé ¹.

¹LEPMI - Le Bourget Du Lac (France), ²Axane - Sassenage (France).

L'état mécanique du cœur de pile (communément appelé MEA) joue un rôle essentiel sur la performance énergétique ou la durabilité d'une pile à combustible (PàC). Wen et al. ont par exemple montré que la méthode d'assemblage d'une pile affecte, à une échelle microscopique, le taux de compression du MEA et, à une échelle macroscopique, la performance globale du système [1].

Le développement d'un outil de prédiction 3D, intégrant les propriétés des différents matériaux ainsi que la géométrie de ses différents composants, s'est avéré indispensable afin d'optimiser le fonctionnement d'une PEMFC. Basé sur la méthode des éléments finis, un modèle numérique 3D a été développé dans cette étude, intégrant non seulement la géométrie réelle des cellules individuelles mais également les propriétés mécaniques linéaires ou non linéaires des différents matériaux présents dans les différentes couches du stack de la PàC [2].

En parallèle de ces travaux prédictifs, des moyens de mesures spécifiques ont été développés afin d'étudier le comportement mécanique de stacks au cours de la phase d'assemblage [3]. Pour ce faire, différents composants de la pile ont été instrumentés permettant la mesure synchrone des déformations des éléments d'extrémités de la pile et de la force appliquée lors du serrage. La comparaison entre les déformations et déplacements issus du modèle élément finis, avec les données issues des mesures expérimentales, a révélé des différences de 3 à 10%, permettant de vérifier la pertinence du modèle numérique.

Ces travaux ont notamment permis de mettre en évidence que la distribution des taux de compression des MEAs dépendait de la position de la cellule dans le stack d'une part, et des propriétés mécaniques des plaques bipolaires d'autre part.

[1] C. Wen et al. *Journal of Power Sources* 192 (2), 475-485, 2009.

[2] C. Carral et P. Mélé, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (9), 4516-4530, 2014.

[3] C. Carral et al. *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (9), 4493-4501, 2014.

CM-02-1329

Le bronze α' - NaV_2O_5 électroformé : un nouveau composé d'intercalation du sodium

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-1329

D. Muller-Bouvet, R. Baddour-Hadjean, M. Tanabe, N. Huynh, J.P. Pereira-Ramos.

CNRS-ICMPE - Thiais.

Récemment le concept de batteries sodium-ion est étudié afin d'offrir une alternative aux systèmes lithium-ion pour des raisons de coût et de réserves limitées en lithium. Avec un potentiel électrochimique proche de celui du lithium (potentiel standard de - 2.71 V au lieu de -3.04 V pour Li) on peut espérer obtenir des tensions raisonnables avec des matériaux d'intercalation appropriés. Par contre la taille plus importante de l'ion sodium laisse présager des capacités spécifiques inférieures au cas du lithium et probablement une cinétique de réaction d'insertion plus lente.

Le travail présenté concerne l'insertion du sodium dans du pentoxyde de vanadium V_2O_5 . Malgré une cinétique plus lente, on démontre que le sodium s'insère électrochimiquement dans V_2O_5 en 2 étapes bien définies dont une seule permet une rechargeabilité significative correspondant à une capacité de 110 mAh/g disponible aux alentours de 2V.

Ces résultats se distinguent fortement du système au lithium tant du point de vue du comportement électrochimique que de la nature des phases impliquées.

Une étude structurale combinant la diffraction des Rayons X et la microspectrométrie Raman a été mise en œuvre afin d'élucider le mécanisme structural mis en jeu en fonctionnement. On a pu démontrer que la première étape correspondait à la formation électrochimique du bronze orthorhombique $\text{Na}_1\text{V}_2\text{O}_5$, formé de façon irréversible mais qui autorise l'insertion réversible de sodium dans un domaine de composition allant jusqu'à la composition $\text{Na}_{1.8}\text{V}_2\text{O}_5$.

Il est remarquable de noter que le bronze formé électrochimiquement $\text{Na}_1\text{V}_2\text{O}_5$, possède la symétrie, les valeurs de paramètres de maille, et la signature Raman de la phase orthorhombique NaV_2O_5 décrite par Pouchard et coll. [1] élaborée dans leur cas, par voie solide à haute température.

Une cyclabilité très intéressante est observée pour la première fois avec une capacité spécifique de 90 mAh/g au régime C/5 sur 20 cycles.

1. Pouchard, M., Casalot, A., Galy, J., and Hagemuller, P., Bulletin de la société chimique de France, 1967, 11, 4343- 4348.

KN-02-1332

Ordre local et propriétés pseudo-capacitives de l'hydroxyde double lamellaire monométallique au cobalt

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#KN-02-1332

F. Leroux ¹, P. Vialat ¹, C. Mousty ¹, C. Taviot-Gueho ¹, G. Renaudin ¹, H. Martinez ², J.C. Dupin ².

¹ICCF UMR6296 - Aubiere (France), ²IPREM UMR5254 - Pau (France).

La structure en feuillet des Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) dérive de celle de la brucite $Mg(OH)_2$ avec la substitution d'une partie des cations divalents par des cations trivalents. Les feuillets sont ainsi constitués d'un plan d'octaèdres $M(OH)_6$ accolés par les arêtes et la charge positive induite par la présence de cations trivalents est contrebalancée par des anions situés dans le domaine interlamellaire. La formule générale des HDL est $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}[A^{m-x/m}]^{x-}.nH_2O$, où la présence de cations électro-actifs comme Ni^{2+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Fe^{2+} et Fe^{3+} peut procurer des propriétés d'oxydo-réduction intéressantes pour le stockage de l'énergie, l'électro-catalyse, ou le développement de biocapteurs.

Une réaction oxydative et topo-chimique est réalisée sur $\alpha-Co(OH)_2$ afin d'obtenir une phase HDL monométallique de formule $Co^{II}Co^{III}-CO_3$. Le taux de cations Co^{2+} oxydés dans le matériau HDL est déterminé par XPS et titration chimique et les caractérisations morphologiques et structurales sont, quant à elles, réalisées par DRX, IRTF, MEB et MET. La structure locale du composé a été étudiée par Absorption des Rayons X au seuil K du cobalt (EXAFS et XANES) ainsi que par l'analyse de la fonction de distribution de paires (PDF). Le comportement électrochimique de la phase HDL déposée en films minces est étudié en 0.1 M KOH par voltammétrie cyclique et spectroscopie d'impédance électrochimique.

Déterminée par la méthode de cyclage galvanostatique avec limitation de potentiel (GCPL), une capacité maximale de charge de $1490 F.g^{-1}$ est ainsi obtenue pour une densité de courant de $0.5 A.g^{-1}$, le diagramme de Ragone sera présenté. Une comparaison systématique des propriétés électrochimiques avec celles du composé HDL bimétallique de référence $CoAl-CO_3$ montre les particularités et les avantages que confère le couple Co^{II}/Co^{III} au sein des feuillets HDL. Une étude de la stabilité de la performance lors du cyclage charge/ décharge a mis en évidence une diminution

progressive de la capacitance mais avec une efficacité électrochimique restant toutefois constante. Une étude après cyclage (300 cycles) a permis de distinguer la part du matériau dit « bulk » de celle de surface et également de constater que l'ordre local des cations est maintenu avec un pourcentage en Co^{3+} , quant à lui, variant de 33 à 60 %, pour l'état réduit ou oxydé, respectivement, ce pourcentage étant de 13% avant traitement électrochimique.

AF-02-1343

A Synergic combination between polarized electrodes and polymeric membranes for photo-electrodeposition of lead

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-1343

H. Kerdjoudj, M. Trari, O. Arous.

USTHB - Alger (Algérie).

The present work combines the solar energy with the environmental protection through the membrane selectivity for metallic ions. Firstly, we have elaborated new polymeric membranes for ions separation. The membrane is made up of cellulose triacetate (CTA) modified by other hydrophobic polymers (polymethyl methacrylate (PMMA), polyvinyl chloride (PVC), poly-4-vinyl pyridine (P4VP)) and poly-electrolytes (polyethylenimine (PEI), polyvinyl alcohol (PVA), polyacrylamide (PAM)) using 2-nitrophenyl pentyle ether (NPPE) as plasticizer. Different membranes are characterized by Fourier Transform Infra-Red (FTIR), X-Ray diffraction (XRD), Thermo-Gravimetric Analysis (TGA) and Scanning Electron Microscopy (SEM). Secondly, we have synthesized two new semi-conductors: (n configuration) and CuCrO_2 (p configuration) and photo-electrochemical measurements were undertaken. Finally, as application, the transport of Pb^{2+} using synthesized membranes coupled with the photo-electrodes is investigated. The photo-catalytic results indicate that the combined system p- CuCrO_2 /membrane/n- $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ enhances considerably the electrons transfer toward the delafossite CuCrO_2 . The diffusion flux of lead increases considerably when the electrode is activated by solar illumination.

CM-02-1354

Détermination de la composition chimique des nanofils de Silicium utilisées comme matériau d'anode pour les batteries Li-Ion

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-1354

I. Florea ¹, L. Leveau ¹, A. Gohier ², B. Laik ³, P. Moreau ⁴, C.S. Cojocaru ¹.

¹LPICM-Ecole Polytechnique - Palaiseau (France), ²Renault SAS DREAM/DETA/SEE - Guyancourt (France), ³ICMPE/GESMAT - Thiais (France), ⁴IMN - Nantes (France).

De nos jours les batteries Li-ion sont un des systèmes de stockage d'énergie les plus populaires. De grands efforts sont faits pour améliorer leur densité d'énergie et prolonger leur durée de vie, et ceci en optimisant les matériaux d'accueil pour l'insertion du lithium. Récemment les Nanofils de Silicium (SiNWs) ont commencé à être utilisés comme électrode négative[1]. En plus de leur capacité de charge élevée, leur structure 1D permet d'accommoder plus facilement les variations de volume subies par l'électrode au cours du cyclage et facilite le transport axial de charge tout en optimisant les distances de diffusion radiale d'ions de Li. Néanmoins, une des problématiques spécifique pour ces matériaux concerne leur dégradation progressive liée aux variations de volume pendant le cyclage. Dans ce cadre, la question clé abordée par ce travail concerne la détermination d'une corrélation précise entre les performances des électrodes et leurs caractéristiques morphologiques, structurales et chimiques. Du point de vue expérimental, les seules techniques qui permettent leur accès à l'échelle nanométrique sont celles basées sur la microscopie électronique à transmission-MET. Par ailleurs, les avancées technologiques ont rendu possible la conception de porte-échantillons spécifiques qui permettent l'analyse des matériaux sensibles sans exposition à l'air et sans dégradation. L'approche proposée ici vise à combiner les techniques de MET avec la spectroscopie de pertes d'énergie-EELS pour la détermination des modifications de morphologie et composition chimique de nanofils de Si pendant les cycles de lithiation/délithiation. Du point de vue morphologique les analyses par MET montrent

l'expansion du volume pendant le cyclage. Concernant la composition chimique, les spectres EELS enregistrés dans des gammes d'énergie en dessous de 20eV, ont permis l'identification des alliages Li_xSi dans les nanofils cyclés. Pour ceux lithiés une analyse détaillée des spectres EELS a permis l'identification d'un pic principal à 13eV révélant la signature d'un alliage $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$. Les pics à 9 et 20eV également identifiés, ont été affectés à la présence d'un alliage de Li_xSiO_y et à la phase SEI. Pour ceux délithiés, un pic à 16eV spécifique au Si a été identifié.

Ces résultats mettent en évidence l'utilité de la technique EELS et d'un porte-échantillon spécial pour sonder les changements de composition de nanofils de Si pendant le cyclage.

[1] Laik B. et al. *Electrochimica Acta* 2008.

AF-02-1355

Analyse Raman in situ/ex situ en autoclave : mesurer la stabilité des matériaux vs. l'eau et le proton

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-1355

P. Colombar.

Sorbonne Universités, UPMC Paris 6, MONARIS umr8233 CNRS - Paris (France).

L'exposition de matériaux à des températures élevées en présence de vapeur d'eau conduit à des modifications et dégradations souvent mal comprises du fait du caractère très particulier du proton. La dégradation des matériaux d'électrodes et des électrolytes apparaît une des principales limitations de la durée et vie -et donc de l'intérêt économique – des dispositifs de la filière Hydrogène et de conversion du CO₂. Le couplage d'autoclaves pouvant supporter différentes atmosphères humides réactives (jusqu'à 50/80bar et 600°C) avec un spectromètre Raman à très haute sensibilité permet d'analyser les phases de surface en équilibre thermodynamique, avec ou sans application de courant et de valider les mesures ex situ. L'accélération des cinétiques permet une mesure quantitative du vieillissement par comparaison de la quantité de phases formées par réaction avec l'eau et les éléments/gaz dissous. Des résultats obtenus en collaboration pour différents électrolytes et matériaux d'électrodes anhydres utilisables en électrolyseurs ou piles à combustible seront pris comme exemples [1-4].

1. Ph. Colombar, *Proton and Protonic Species: the Hidden Face of Solid State Chemistry. How to Measure H-Content in Materials?*, **Fuel Cells** 13 [1] (2013) 6-18. <http://dx.doi.org/10.1002/fuce.201200088>

2. A. Slodczyk, O. Zaafrani, M.D. Sharp, J.A. Kilner, B. Dabrowsky, O. Lacroix, Ph. Colombar, *Testing the chemical/structural stability of proton conducting perovskite ceramic membranes by in situ/ex situ autoclave Raman microscopy*, **Membranes** 2013, 3(4), 311-330; doi:10.3390/membranes3040311

3. S. Upasen, P. Batocchi, A. Slodczyk, Ph. Colombar, F. Mauvy, *Structural stability of Ln₂NiO_{4+d} ceramics under high temperature and high water pressure operating*

conditions, Proc. IDHEA 2014 International Discussion on Hydrogen Energy and Applications, Nantes, 12-15 Mai 2014.

4. A. Pons, E. Béchade, P.-M. Geffroy, M. Colas, J. Jouin, O. Masson, Ph. Thomas, I. Kagomiya, T. Asaka, K. Fukuda, A. Slodczyk, Ph. Colomban, Synthesis, protonation and electrochemical characterization of lanthanum silicate oxyapatite as ionic conducting material for fuel cells applications, IDHEA 2014 International Discussion on Hydrogen Energy and Applications, Nantes, 12-15 Mai 2014.

AF-02-1369

Nouvelle approche pour la synthèse et la mise en forme de nanoparticules de $Zn_{1-x}Mg_xO$ en couches minces pour des applications photovoltaïques

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-1369

M. Kahina ¹, D. Kamal ², C. Hassen ³, H. Samir ⁴.

¹Laboratoire Procédés, Matériaux et Energie Solaire (PROMES)-CNRS, Tecnosud , Rambla de la thermodynamique, 66100 Perpignan, France; Université de Perpignan Via Domitia (UPVD), 52 avenue Paul Alduy, 68860, Perpignan Cedex9, France; Laboratoire des Technologies Avancées du Génie Electrique (LATAGE), - Pepignan (France), ²Laboratoire Procédés, Matériaux et Energie Solaire (PROMES)-CNRS, Tecnosud , Rambla de la thermodynamique, 66100 Perpignan, France; Université de Perpignan Via Domitia (UPVD), 52 avenue Paul Alduy, 68860, Perpignan Cedex9, France - Pepignan (France), ³LP2M2E, Faculté des Sciences et Techniques, Université Cadi Ayyad, Gueliz, BP 54, Marrakech, Maroc - Marrakech (Maroc), ⁴Laboratoire Procédés, Matériaux et Energie Solaire (PROMES)-CNRS, Tecnosud , Rambla de la thermodynamique, 66100 Perpignan, France; Université de Perpignan Via Domitia (UPVD), 52 avenue Paul Alduy, 68860, Perpignan Cedex9, France; Faculté de technologies, Université M'sila, B.P166 ICHBELIA.M'sila 28 - Perpignan (France).

Les matériaux nécessaires aux dispositifs convertissant l'énergie solaire photovoltaïque donnent lieu actuellement à de nombreux travaux de recherche et de développement. Parmi ces matériaux, le composé $Zn_{1-x}Mg_xO$ nanostructuré en couches minces s'avère un substituant prometteur à la couche tampon de sulfure de cadmium (CdS) dans la configuration des cellules photovoltaïques à base de chalcopyrites. En effet, le $Zn_{1-x}Mg_xO$ présente de nombreux avantages en termes de coût et de respect de l'environnement. Ses propriétés optiques remarquables font de lui un matériau qui répond aux critères de sélection pour une couche tampon. Dans cette optique le travail présenté vise une approche totalement nouvelle, focalisée sur l'association de deux techniques expérimentales simples et peu coûteuses dans le but est de développer la synthèse et la mise en forme de ces composés

nanostructurés $Zn_{1-x}Mg_xO$. Le choix des deux techniques utilisées nous a permis de maîtriser la taille des nanoparticules envisagées et la stœchiométrie des films réalisés. Ainsi, à partir de deux types de précurseurs : Chlorure ou Nitrate de Magnésium et Acétate de Zinc, une série de synthèses de poudres nanométriques de $Zn_{1-x}Mg_xO$ a été obtenue par voie chimique : méthode sol-gel. Les propriétés structurales et morphologiques des échantillons synthétisés ont été déterminés essentiellement par analyses DRX, MET, EDS, MEB. Par la suite des cibles de pulvérisation ont été réalisées à partir des nanoparticules obtenues afin de déposer des couches minces nanostructurées de $Zn_{1-x}Mg_xO$ à l'aide d'une technique PVD : la pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron. Pour bien satisfaire les critères de l'application souhaitée, une optimisation des conditions expérimentales de dépôt des films minces a été effectuée. Enfin, pour déterminer les propriétés physico chimiques de nos films minces, ces dernières ont été analysées par différentes techniques de caractérisation : DRX, EDS, MEB, AFM, Spectrophotométrie (UV-Vis-PIR), méthode des quatre pointes.

CM-02-1390

Synthèse de nanotubes d'oxyde de titane co-dopés (Nb;N) pour la production d'hydrogène par photoélectrolyse de l'eau sous lumière visible

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-1390

T. Cottineau, P.A. Gross, S. Pronkin, N. Keller, E. Savinova, V. Keller.

CNRS/Univ. Strasbourg - Strasbourg (France).

La production d'H₂ par photoélectrolyse de l'eau est une alternative intéressante pour palier au problème d'intermittence de l'énergie solaire. En effet, cette réaction photoélectrochimique (PEC) permet de générer un vecteur d'énergie stockable et utilisable sur demande pour la production d'électricité (via une pile à combustible) ou en combustion. Le TiO₂ est un matériaux intéressant pour cette application, de part sa forte abondance naturelle, ses possibilités de synthèse à faible cout et sa bonne stabilité (photo-)chimique. Mais son grand gap (> 3.1 eV), implique que seule la partie UV du spectre solaire est efficacement absorbée et utilisée.

Le travail présenté porte sur l'utilisation de photoanodes, constituées de nanotubes de TiO₂ (TiO₂-NTs) alignés, obtenues par une méthode d'anodisation électrochimique. Par rapport à des nanoparticules de TiO₂, les TiO₂-NTs présentent un photocourant plus élevé grâce à un transfert amélioré des porteurs de charge. Afin d'étendre la conversion PEC dans le partie visible du spectre solaire, nous avons développé une méthode originale de codopage cationique/anionique (Nb⁵⁺/N³⁻).¹ Cette méthode *in-situ* repose sur l'utilisation du fluoroniobate d'ammonium comme précurseur de dopage cationique lors de l'anodisation. Un traitement thermique sous NH₃ induit le dopage à l'azote. Ce co-dopage permet d'améliorer la stabilité de la structure cristalline, grâce à la neutralité entre les charges anioniques et cationiques, ce qui réduit le nombre de défauts qui sont des centres de recombinaison des charges photogénérées. Ces avantages se traduisent par une forte amélioration de l'activité de photoconversion dans le domaine visible, tout en gardant une bonne activité dans l'UV, en comparaison avec les approches de mono-dopage.

[1] T. Cottineau, N. Béalu, P.A. Gross, S. Pronkin, N. Keller, E. Savinova, V. Keller, *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 2151.

AF-02-1408

Photocatalytic Hydrogen Evolution on the Hetero-system Polypyrrol/TiO₂ Under Visible Light

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-1408

C. Belabed ¹, N. Haine ², Z. Benabdelghani ².

¹doctorant - Alger (Algérie), ²Pr - Alger (Algérie).

Abstract

The semiconducting properties of the hetero-system polypyrrol (PPy)/TiO₂ are investigated for the first time to assess its photo catalytic hydrogen evolution under visible light. The hetero-system PPy/TiO₂ is stable up to ~ 70 °C, with a weight loss accounting for ~ 1.2 %. The X-ray diffraction shows mixed phases with the rutile TiO₂ variety. Optical transitions of 0.42 and 3.01 eV, directly allowed, are determined for PPy and TiO₂ respectively. The p-type conductivity of PPy is evidenced from the Mott-Schottky plot. In neutral solution, a flat band potential of 0.11 VSCE and a holes density of $4.57 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ are obtained. The electrochemical impedance spectroscopy, measured over a wide frequency range (1 mHz-105 Hz), reveals the contribution of the bulk and grain boundaries with a constant phase element (CPE). The energetic diagram predicts the electron injection from PPy into TiO₂ and the best photocatalytic performance is achieved at pH ~ 7 in presence S₂O₃²⁻ as hole scavenger. A hydrogen liberation rate of $0.43 \text{ cm}^3 \text{ mn}^{-1} (\text{g catalyst})^{-1}$ and a quantum efficiency of 0.17% under full light (29 mW cm^{-2}) are determined. The photoactivity is completely restored during the second cycle.

AF-02-1411

Theoretical and X-ray diffraction studies of organic photovoltaic compounds

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-1411

A. Chouaih, R. Rahmani, F. Hamzaoui.

Université de Mostaganem - Mostaganem (Algérie).

The electronic and structural properties of thiazolic ring derivatives were studied using density functional theory (DFT) and X-ray diffraction in terms of their application as organic semiconductor materials in photovoltaic devices. The B3LYP hybrid functional in combination with Pople type 6-31G(d) basis set with a polarization function was used in order to determine the optimized geometries and the electronic properties of the ground state, while transition energies and excited state properties were obtained from DFT with B3LYP/6-31G(d) calculation. The investigation of thiazolic derivatives formed by the arrangement of several monomeric units revealed that three-dimensional (3D) conjugated architectures present the best geometric and electronic characteristics for use as an organic semiconductor material. The highest occupied molecular orbital (HOMO) . lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energy gap was decreased in 3D structures that extend the absorption spectrum toward longer wavelengths, revealing a feasible intramolecular charge transfer process in these systems. All calculations in this work were performed using the Gaussian 03 W software package.

KN-02-1433

ETUDE DE MATERIAUX COMPOSITES PCM/GRAPHITE POUR LE STOCKAGE THERMIQUE ET L'ABSORPTION SOLAIRE

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#KN-02-1433

S. Pincemin ¹, D. Haillot ², X. Py ³, V. Goetz ³.

¹EPF Ecole d'ingénieur / IES - Montpellier (France), ²LATEP - Pau (France),
³PROMES CNRS - Perpignan (France).

De nombreux facteurs tels que l'augmentation du prix des énergies fossiles et l'évolution des mentalités face aux problèmes environnementaux induisent un attrait croissant des usagers pour les énergies renouvelables. Dans le domaine de l'habitat, l'application la plus répandue du fait de sa simplicité et de son faible coût est le chauffe-eau solaire fonctionnant avec des capteurs plans. Ces capteurs relèvent d'une technologie ayant très peu évolué depuis plusieurs années. Dans le domaine de la production d'électricité, le solaire à concentration est une technologie prometteuse, en plein essor depuis plusieurs années. Pour ces deux domaines, le stockage thermique et l'absorption solaire sont deux leviers d'optimisation des technologies actuellement proposées.

Pour l'aspect stockage de l'énergie, une solution classique est l'utilisation de matériaux à changement de phase (PCM). Ces derniers présentent une forte densité énergétique et ne nécessitent que de faibles variations de température pour permettre une charge ou décharge de la chaleur. Cependant, ces matériaux présentent de faibles conductivités thermiques ($<1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) ce qui inhibe le transfert de chaleur entre le fluide de travail et la zone de changement de phase. Des composites à haut niveau de puissance ont donc été réalisés à partir de PCM (organique et inorganique) et de graphite pour des applications allant de la température ambiante (application de type bâtiment) jusque 300 °C (application pour le stockage thermique dans les installations solaire à concentration).

Dans un premier temps, les méthodes d'élaboration et les gammes de composites développés seront détaillées. Dans un second temps, les principales propriétés et

notamment les propriétés d'absorbance du spectre solaire seront présentés. En effet, ces composites développés initialement pour le stockage thermique à forte puissance, présentent une forte absorbance par rapport à l'ensemble du spectre solaire. Cela permet donc d'envisager de nouvelles potentialités en termes d'intégration de ces matériaux dans les processus solaires fonctionnant à la température ambiante et jusque des températures de 300°C.

AF-02-1438

Simulation d'adsorption d'hydrogène dans le réseaux nanotube de carbone par l'algorithme parallèle

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-1438

H. Ramézani ¹, E. Chuta ².

¹École Polytechnique de l'Université d'Orléans, Université d'Orléans, Centre de Recherche sur la Matière Divisée (FRE 3520 CNRS), - Orléans (France),

²Université d'Orléans, Centre de Recherche sur la Matière Divisée (FRE 3520 CNRS) - Orléans (France).

Simulation d'adsorption d'hydrogène dans le réseaux nanotube de carbone par l'algorithme parallèle

Hamidréza Ramézani*, Edgar Chuta**

École Polytechnique de l'Université d'Orléans, Université d'Orléans, Centre de Recherche sur la Matière Divisée (FRE 3520 CNRS), 8 rue Léonard de Vinci, 45072 Orléans, France

Université d'Orléans, Centre de Recherche sur la Matière Divisée (FRE 3520 CNRS), 8 rue Léonard de Vinci, 45072 Orléans, France

Résumé:

Dans cette communication, nous avons présenté un algorithme parallèle pour l'adsorption d'hydrogène dans un réseau 3D à nanotubes de carbone. Le calcul adsorption a été réalisé par la méthode de GCMC (Grand Canonical Monte Carlo). Cette méthode basée sur la mécanique statistique nous conduit à un nombre important d'itérations. La nature des simulations GCMC et la taille de la boîte de simulation nous amènent à des calculs intenses. Il est donc nécessaire de réaliser des calculs parallèles afin de réduire le temps de calcul. Ceci nous permet également d'augmenter la taille de la boîte de simulation. L'utilisation de cette approche numérique parallèle (Message Passing Interface) nous aide à explorer et

vérifier l'effet de taille sur les paramètres d'adsorption en générale. Ceci sera crucial pour les carbones nano-poreux désordonnés.

AF-02-1461

Matériaux hybrides organiques inorganiques à base de lanthanides :application aux concentrateurs solaires luminescents

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-1461

V.T. Freitas ¹, L.S. Fu ², A.M. Cojocariu ³, X. Cattoën ³, J.R. Bartlett ⁴, R. Le Parc ¹, J.L. Bantignies ¹, M. Wong Chi Man ³, R.A.S. Ferreira ², L.D. Carlos ².

¹Université Montpellier 2 - Montpellier (France), ²Universidade de Aveiro - Aveiro (Portugal), ³Institute Charles Gerhardt Montpellier - Montpellier (France), ⁴Faculty of Science, Health, Education and Engineering - Maroochydore Dc (Australie).

Les matériaux pour des applications de type concentrateurs solaires luminescents ont suscité un fort intérêt de la communauté. Nous présenterons deux nouveaux précurseurs basés éthane tetracarboxamide P4 (Figure 1) et éthane dicarboxamide P2 (Figure 2). Ces matériaux P4Eu et P2Eu sont associés pendant le procédé sol-gel à des sels $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et un ligand 2-thienoyltrifluoracetone (tta), avec rendements quantiques d'émission de 0.22 et 0.48, respectivement. L'hybride P4Eu déposé par spin-coating sous forme de film P4EuF, épaisseur~75 nm, sous irradiation UV une émission rouge attribuée aux transitions intra-4f6 Eu^{3+} , Figure 3 et un rendement quantique de 0.60 sous excitation à 345 nm.

AF-02-1468

Couches minces de TiO₂ dopées à l'azote, applications à la réalisation de jonctions p-n

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-1468

L. Tian ¹, E. Blanquet ¹, F. Volpi ¹, A. Mantoux ¹, S. Lay ¹, R. Boichot ¹, G. Giusti ², D. Bellet ².

¹SIMaP - Grenoble (France), ²LMGP - Grenoble (France).

Titanium oxide (TiO₂) is an attractive material owing to its high refractive index, chemical stability, good photocatalytic properties combined with non toxicity and low cost. It has a wide range of applications such as anti-reflection coatings, mechanical, corrosion resistant barriers, photocatalysis. Nitrogen doped TiO₂ thin films were deposited by atomic layer deposition on silicon and alumina-borosilicate glass substrates with various nitrogen concentrations for potential use in photovoltaic applications as a transparent p-type layer. Nitrogen doped TiO₂ thin films are fabricated by using titanium isopropoxide, N₂O or NH₃ as precursors. To vary the nitrogen incorporation, TiON layers obtained by using TTIP and NH₃ as precursors, were discretely inserted into TiO₂ layer deposited by TTIP and N₂O. All the films are deposited at 265 °C. As shown in figure 1 (XPS N 1s spectra of samples with varied TiON cycles/TiO₂ cycles), the maximum nitrogen doping level achieved, obtained by using TTIP and NH₃ as precursors, is 2.5% resulting in TiON films exhibiting a resistivity of 3.8 Ω cm combined with a transmittance of 60%. The calculated band gap from the transmittance spectra is 2.7 eV.

The influence of the film thickness on the structural, physical, chemical, electrical and optical properties for the TiON layers is also evaluated. It appears that the conductive type of the films depends on the films thickness.

AF-02-1476

STRUCTURE ET PROPRIETES ELECTROSTATIQUES D'UN NOUVEAU COMPOSE DE LA FAMILLE DES MEROCYANINES

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-1476

R. Rahmani, N. Khelloul, N. Benhalima, A. Chouaih, F. Hamzaoui.

Université de Mostaganem - Mostaganem (Algérie).

Les mérocyanines sont des composés organiques connus pour leur potentielle application en photovoltaïque. La recherche sur les cellules photovoltaïques à base de matériaux organiques connaît un développement considérable. Une grande attention a été accordée aux composés contenant un ou plusieurs cycles thiazoliques dans leurs structures.

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude théorique d'un nouveau composé à propriétés photovoltaïques. La détermination de la structure du composé étudié a été effectuée à l'aide des deux méthodes Hartree Fock et la théorie de la fonctionnelle de la densité en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP avec les deux bases de calcul 6-31G (d,p) et 6-311G (d,p). Tous les calculs ont été effectués par le programme GAUSSIAN 09. Pour mettre en évidence le phénomène de transfert de charges et sa direction au sein de la molécule, nous avons déterminé le moment dipolaire. La valeur du moment dipolaire trouvée est de 9,52 Debyes avec la méthode B3LYP/6-31G (d,p). Les fréquences de vibration ont été calculées en utilisant la même base. D'autre part, les énergies du gap, l'orbitale HOMO et l'orbitale LUMO ont été aussi calculées.

AF-02-1487

Synthèse par pulvérisation cathodique magnétron et caractérisation de revêtements conducteurs transparents CuCrO₂ enrichis en Mg

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-1487

H. Sun ¹, M. Arab Pour Yazdi ¹, P. Briois ¹, F. Sanchette ², A. Billard ³.

¹IRTES-LERMPS, UTBM - Belfort Cedex (France), ²Institut Charles Delaunay, Laboratoire des Systèmes Mécaniques et d'Ingénierie Simultanée UMR CNRS 6279-UTT; LRC CEA-ICD LASMIS - Nogent (France), ³IRTES-LERMPS, UTBM; LRC CEA/IRTES-LERMPS - Belfort Cedex (France).

Les oxydes conducteurs transparents (TCOs: Transparent Conductive Oxides) ont attiré l'attention des chercheurs en raison de leur large bande interdite ($BI > 3,1$ eV). Les TCOs les plus connus et les plus utilisés sont des conducteurs de type-n comprenant notamment In₂O₃:Sn (ITO), ZnO: Al/F, SnO₂:F/Sb, etc. [1].

Sur la base de la théorie de la méthode de modulation chimique de bande de valence (CMVB: Chemical Modulation of the Valence Band) en 1997, Kawazoe et al. ont rapporté pour la première fois l'observation d'une conduction de type-p pour un film mince de CuAlO₂ [2-3]. Cette découverte a permis la fabrication de dispositifs opto-électroniques à base d'oxydes conducteurs électroniques transparents (des diodes transparentes à jonction p-n et des transistors de TCO type p-n). Plusieurs TCOs de type p de structure delafossite ABO₂ ont été rapportés par la littérature [4]. Parmi eux, CuCrO₂ présente un fort potentiel du fait de sa conductivité élevée [5] qui peut d'ailleurs être sensiblement accrue par des dopages adaptés.

Nous proposons ici de présenter des résultats relatifs à l'élaboration par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive de films CuCrO₂ non dopés et dopés par Mg. Les films bruts d'élaboration sont amorphes nécessitent un recuit de cristallisation pour présenter la structure delafossite recherchée. Les propriétés structurales et optoélectroniques des films seront discutées en fonction de leur taux de dopage en Mg et du type de recuit réalisé, à l'air ou sous vide.

Références

[1] Klaus Ellmer, *Nat. Photonics* 6 (2012) 809.

[2] H. Kawazoe, H. Yanagi, K. Ueda, H. Hosono, *MRS Bull.* 25 (2000) 28.

[3] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, *Nature* 389 (1997) 939.

[4] A.N. Banerjee, K.K. Chattopadhyay, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 50 (2005) 52.

[5] R. Nagarajan, A.D. Draeseke, A.W. Sleight, J. Tate, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 8022.

CM-02-1490

Étude par EQCM de l'adsorption des ions dans des carbones nanoporeux pour électrodes de supercondensateur

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-1490

W.Y. Tsai, P.L. Taberna, P. Simon.

Université Paul Sabatier, CIRIMAT UMR CNRS 5085, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse, France; Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), FR CNRS 3459, France - Toulouse (France).

Les supercondensateurs sont des dispositifs de stockage d'énergie accumulant la charge simplement par attraction électrostatique entre les ions de l'électrolyte et la surface du carbone poreux constitutif des électrodes, aucune réaction faradique n'est impliquée. Ainsi, le temps de réponse pour stocker et libérer des charges est très rapide par rapport aux batteries (de l'ordre de la milliseconde à la seconde), ce qui les rend particulièrement adaptés à des applications telles que la récupération d'énergie de freinage, par exemple. Néanmoins, le principal défi aujourd'hui pour les supercondensateurs est d'augmenter leur densité d'énergie : une meilleure compréhension de l'adsorption des ions, du transport et du degré de solvation des ions dans les électrodes nanoporeuses sont donc nécessaires pour une meilleure conception des supercondensateurs. [1-2]

Récemment, il a été rapporté que l'EQCM peut servir de sonde gravimétrique pour étudier les changements de concentration et de composition à l'interface entre un liquide et un matériaux poreux [3]. Par conséquent, il peut être un outil puissant pour comprendre le transport des ions in-situ et l'effet de la solvation. Cette technique peut aider à comprendre non seulement la physique de l'adsorption ionique et le transport dans des matériaux nanoporeux, mais aussi le stockage de charges à l'échelle nanométrique. Et de définir le meilleur couple électrolyte/électrode.

Dans ce travail, une étude par voltamétrie cyclique et par électrogravimétrie (EQCM) a été réalisée simultanément afin de caractériser l'adsorption des ions dans des carbones dérivés du carbure (CDC) ayant la propriété d'offrir une faible largeur de distribution en taille de pore. L'étude a porté, en particulier, sur deux différentes tailles de pores (1 et 0,65 nm), dans deux électrolytes : un liquide ionique pur (sans

solvant) (1 - bis éthyl-3-méthylimidazolium trifluorométhanesulfonyl imide : EMI-TFSI) et solvaté dans l'acétonitrile (ACN). Au cours de cette étude, l'influence de la taille des pores et de la présence d'un solvant a été mise en évidence. De plus, cette technique a fourni des informations sur le degré de solvatation, la dynamique des ions constituant des éléments supplémentaires à la compréhension du mécanisme de stockage de charges à l'échelle nanométrique.

[1] Chmiola et al. *Science* 2006, 313, 1760–1763

[2] Lin et al. *Electrochim. Acta*, 2009, 54, 7025-7032

[3] Aurbach, et al. *J. Electrochem. Soc.* 2008, 155, A745–A753

CM-02-1494

Nouvelles Membranes Conductrices Protoniques à base de Polymères Perfluorosulfonés pour Applications Pile à Combustible

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-1494

A. Guimet ¹, L. Chikh ¹, A. Morin ², O. Fichet ¹.

¹Université de Cergy-Pontoise - Cergy-Pontoise (France), ²CEA Grenoble - Grenoble (France).

La production d'énergies propres et durables et la réduction des émissions de gaz à effet de serre, tel que le dioxyde de carbone, font partie des problématiques environnementales. Dans le contexte actuel de diversification énergétique, les piles à combustibles, et notamment les PEMFC, sont relativement attractives eu égard à leur rendement théorique élevé et à la nature non polluante des sous-produits de réaction. La membrane de référence utilisée dans cette technologie est à base d'un ionomère perfluorosulfoné (PFSA), le Nafion[®]. Cet ionomère combine à la fois une bonne stabilité chimique, du fait de sa chaîne principale fluorée, ainsi qu'une haute conductivité protonique apportée par les groupes sulfonés sur les chaînes pendantes. Cependant, les bonnes performances du Nafion[®] diminuent pour des températures d'utilisation supérieures à 80 °C, du fait notamment de la chute de son module de conservation à cette température.

Afin de renforcer ses propriétés mécaniques, le Nafion[®] a été associé à du polyéther-éther cétone sulfoné en différentes proportions. Ces nouveaux matériaux ont été caractérisés par des mesures de stabilité chimique en solution oxydante, par des analyses dynamiques thermomécaniques (DTMA) et par des caractérisations en pile PEMFC (conductivité protonique, mesures de coefficient de transport d'eau et de protons, tests en pile sous H₂ / Air). Certains des nouveaux matériaux obtenus présentent des propriétés mécaniques stables sur une gamme de température plus étendue que celle du Nafion[®], tout en gardant une bonne stabilité chimique, ainsi que des performances en pile élevées. A titre d'exemple, la température de relaxation mécanique des matériaux synthétisés est augmentée de plus de 20 °C, passant de 120 °C pour un PFSA commercial à 145 °C. De plus, les tests en pile obtenus à

plusieurs températures (80, 90 et 105 °C) sous H₂ / Air montrent des performances supérieures aux membranes de références.

AF-02-1510

Utilisation des silices de diatomées comme support du nickel pour la catalyse de bireformage du méthane

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-1510

K. Jabbour ¹, N. El Hassan ², A. Davidson ¹, P. Massiani ¹, S. Casale ¹.

¹Laboratoire de Réactivité de Surface, CNRS UMR 7197, Université Pierre et Marie Curie, 4, place Jussieu - Paris (France), ²Université de Balamand, Département de Génie Chimique, Amioun - El Koura (Liban).

La mise au point de catalyseurs de reformage stables impliquant des supports innovants et des phases actives autres que les métaux nobles (par exemple métaux de transition) est un enjeu d'actualité. Ceci concerne notamment la réaction de reformage du méthane en présence de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau (bireformage) dont l'intérêt est de produire, à partir des deux gaz à effet de serre que sont CH₄ et CO₂, un gaz de synthèse (MetGas, H₂/CO égal à 2) parfaitement adapté à la synthèse ultérieure de MeOH pour des procédés de production d'énergie alternatifs à ceux issus des ressources fossiles [1].

Dans ce travail, des silices naturelles de diatomées (voir illustration), encore peu employées comme supports de catalyseurs en dépit de leur faible coût et de leur grande disponibilité, ont été utilisées pour disperser la phase active (5% en poids de nickel, déposé par imprégnation à deux solvants cyclohexane/eau [2]). Les propriétés structurales (DRX), texturales (isothermes d'adsorption de N₂) et morphologiques (MEB) des échantillons (supports et nanoparticules supportées) ainsi que leurs évolutions au cours des étapes de préparation seront présentées. Les porosités et dispersion de la phase active seront analysées en fonction de l'origine de la diatomée. Les corrélations avec les résultats catalytiques seront aussi discutées et comparées à celles obtenues pour des catalyseurs de référence supportés sur silice mésoporeuse SBA-15 ou sur silice Aerosil. Un accent sera mis sur la question de la formation de coke qui doit être évitée pour limiter la désactivation de ce type de catalyseurs.

Références

[1] G.A. Olah, A. Goeppert, M. Czaun, G.S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 648-650.

[2] J. van der Meer, I. Bardez, F. Bart, P.A. Albouy, G. Wallez, A. Davidson, *Microp. Mesop. Mater.* 118(1-3) (2009) 183-188.

CM-02-1520

Transitions de phases sous haute pression et haute température de MgH₂ : étude in-situ par diffraction des rayons X à l'aide d'une source de laboratoire

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-1520

N. Eshraghi, C. Goujon, P. Toulemonde, S. Miraglia, L. Laversenne.

Institut NEEL CNRS/UJF - Grenoble (France).

L'hydruure de magnésium, MgH₂, est parmi les candidats les plus prometteurs pour le stockage réversible de l'hydrogène en raison de sa forte capacité gravimétrique en H₂ de 7.6 wt% et de l'abondance du magnésium. Cependant les points faibles de cet hydruure sont sa température de désydruration élevée et ses cinétiques de sorption lentes. Les recherches actuelles s'orientent vers des hydruures réversibles qui présenteraient les atouts de MgH₂ et une pression d'équilibre plus basse. De nouveaux hydruures riches en magnésium présentant une plus faible stabilité thermique ont été élaborés par différentes méthodes et notamment par des techniques de haute pression. En particulier, des composés riches en magnésium présentant une structure type CaF₂ (surstructure du polymorphe cubique haute pression de MgH₂) ont été mis en évidence.

Nous avons réalisé une étude in-situ de MgH₂ sous haute pression. Ce travail repose sur l'utilisation d'une cellule Paris-Edimbourg et la caractérisation structurale par diffraction de rayons X utilisant une source monochromatique de laboratoire. Le montage, développé à Institut Néel, Grenoble, permet d'étudier les transitions de phase dans les domaines de pression 0 – 10 GPa et de température 300 – 1400 K. Nous présenterons les résultats obtenus en regard des données expérimentales et théoriques controversées de la littérature. Nous discuterons également de la possibilité de formation d'hyperlacunes dans MgO.

CM-02-1531

Nanofils de silicium ultrafins produits en masse pour électrodes de super-condensateurs

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-1531

O. Burchak, D. Aradilla, G. Lapertot, P. Reiss, P. Chenevier.

CEA - Grenoble (France).

Le silicium est un matériau intéressant pour le stockage électrochimique de l'énergie, tant pour les batteries au lithium grâce à son exceptionnelle capacité d'intercalation d'ions lithium, que pour les super-condensateurs grâce à sa faible masse et sa grande conductivité à l'état dopé [1]. Sous la forme de nanofils de silicium, il offre en plus la possibilité de former des réseaux conducteurs avec une très grande surface spécifique. Cependant, la synthèse de nanofils de silicium classiquement réalisée par CVD produit un matériau uniquement en couche mince, c'est-à-dire en très faible quantité. Les méthodes de synthèse chimiques [2] utilisent des réactifs très pyrophoriques et des conditions de haute pression qui rendent le matériau coûteux.

Nous proposons une nouvelle voie de synthèse en grande quantité à bas coût de nanofils de silicium. Une bonne conductivité est obtenue grâce à un dopage de type n des nanofils. La faible dispersion en diamètre et la grande longueur de ces nanofils de silicium permet de les assembler en réseaux conducteurs interconnectés à 3 dimensions par simple séchage d'une suspension dans un solvant sur le substrat d'intérêt. Les super-condensateurs utilisant ces réseaux comme électrodes offrent une densité de puissance surfacique au moins 5 fois supérieure à celle de super-condensateurs à nanofils de silicium obtenus par CVD.

[1] Thissandier, F.; Pauc, N.; Brousse, T.; Gentile, P.; Sadki, S.. Nanoscale Research Letters 2013, 8, 1-5.

[2] Chockla, A. M.; Klavetter, K. C.; Mullins, C. B.; Korgel, B. A.. Chemistry of Materials 2012, 24, 3738-3745.

KN-02-1535

Nouvelles membranes polybenzimidazole réticulées et hautement dopées pour pile à combustible à haute température

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#KN-02-1535

A. Kreisz, N. Donzel, Y. Nedellec, D. Jones, J. Rozière.

ICGM AIME, CNRS UMR 5253 - Montpellier (France).

Les travaux présentés portent sur l'élaboration de nouvelles membranes échangeuses de protons pour pile à combustible à haute température (PEMFC), à base de polybenzimidazole dopé à l'acide phosphorique. La méthode d'élaboration s'inspire du procédé « PPA process »* et inclut une étape de réticulation dans l'état dopé permettant une augmentation de la résistance mécanique de la membrane.

Le niveau de dopage (ADL, Acid Doping Level) régit les caractéristiques finales de la membrane, telles que la conductivité protonique et les propriétés mécaniques. La méthode présentée permet d'obtenir des ADL supérieurs à 25, supérieurs à ceux obtenus par les méthodes de dopage par immersion dans l'acide phosphorique.

Dans cette étude, le niveau de dopage est contrôlé par différentes méthodes et peut être ciblé pour obtenir les caractéristiques désirées pour un assemblage membrane électrodes.

La corrélation entre le niveau de dopage des membranes et les performances en pile sont discutées. Contrairement aux attentes, les membranes dont l'ADL est très élevé (>35), présentant de hautes conductivités protoniques (> 200 mS/cm à 140 °C), ne permettent pas d'atteindre les meilleures performances lorsqu'elles sont assemblées en pile. L'influence du taux de compression de l'assemblage dans la cellule et l'effet de l'acide phosphorique libéré dans les électrodes sur l'activité catalytique sont étudiées.

* Lixiang Xiao, Haifeng Zhang, Brian C. Benicewicz Chem. Mater. 2005, 17, 5328-5333

CM-02-1536

Supports d'électrocatalyseur nanostructurés à base de carbure métallique pour pile à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC)

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-1536

Y. Nabil-Moreau ¹, S. Cavaliere ¹, D. Jones ¹, J. Rozière ¹, I. Harkness ², J. Sharman ², G. Hards ².

¹ICGM-AIME CNRS UMR 5253 - Montpellier (France), ²Johnson Matthey - Sonning Common (Royaume-uni).

La corrosion du support de catalyseur de cathodes de pile à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC) peut intervenir dans certaines conditions de fonctionnement de la pile et doit être surmontée avant le déploiement à grande échelle de cette technologie. De récentes recherches indiquent que les carbures et les nitrures métalliques sont des candidats prometteurs pour remplacer les supports conventionnels. Dans ce contexte, nous développons de nouvelles voies de synthèse permettant l'élaboration de matériaux nanostructurés à base de carbure de niobium avec différentes morphologies et des porosités adaptées.

La structuration par des microsphères de glucose d'un sel de niobium a permis l'élaboration, par synthèse hydrothermale¹, d'un carbure de niobium nanostructuré avec une surface spécifique importante ($70 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et une conductivité électronique comparable à celle du carbone ($10^3 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$). Nous avons développé une seconde voie de synthèse impliquant le filage électrostatique² et un traitement thermique spécifique pour la formation de nanofibres de carbure de niobium. Des structures creuses de type nanotubes à parois poreuses ont aussi été obtenues en adaptant les paramètres de cette synthèse.

Afin d'évaluer les propriétés de ces nouveaux supports, des nanoparticules de platine ont été synthétisées par voie polyol assistée par micro-ondes et déposées sur les différents carbures. La caractérisation électrochimique des supports catalysés montre une résistance à la corrosion supérieure à celle des catalyseurs supportés commerciaux à base de carbone. L'optimisation de la charge en catalyseur et de la formulation des couches catalytiques est en cours afin de déterminer les performances vis-à-vis de la réduction de l'oxygène. Nous présenterons les différentes voies de synthèse des matériaux microsphère et nanofibre, leur caractérisation chimique, structurale et électrochimique, et nous relierons les propriétés électrochimiques (conductivité, surface électrochimiquement active) à la performance observée in situ dans une monocellule de pile à combustible.

1. J. Bernard D'Arbigny, G. Taillades, M. Marrony, D. J. Jones, J. Rozière, *Chemical Communications*, 47, 7950 (2011).

2. S. Cavaliere, S. Subianto, I. Savych, D. J. Jones, J. Rozière, *Energy & Environmental Science*, 4, 4761 (2011).

CM-02-1537

Electrodes pour piles à combustible à base de nanofils métalliques recouverts de platine

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-1537

G. Ercolano, S. Cavaliere, D. Jones, J. Rozière.

ICGM, UMR CNRS 5253, Laboratoire des Agrégats Interfaces et Matériaux pour l'Energie, Université Montpellier 2 - Montpellier (France).

Les appareils mobiles qu'ils soient émergents ou implantés sur le marché poussent la recherche vers des sources d'énergie plus durables et plus propres. Une multitude d'applications, de l'automobile à l'informatique et les communications profiteraient du développement des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC). Cette catégorie de pile à combustible permettrait l'approvisionnement en énergie électrique de ces différents systèmes tout en opérant à basse température. Le filage électrostatique est une technique fiable qui peut être mise à l'échelle pour la production de nanofils à base de métaux [1] ou d'oxydes métalliques [2]. La capacité à contrôler avec précision le diamètre et la composition des nanofils permet la conception de nouveaux matériaux de support d'électrocatalyseur avec des morphologies variées.

L'élaboration de nanofibres métalliques a permis de développer des techniques de dépôt de platine alternatives. Nous présenterons la fabrication de nanocomposites novateurs avec des compositions telles que nickel / platine et cuivre / platine adaptées à une application en PEMFC en combinant le filage électrostatique et le déplacement galvanique.

Ces nouvelles morphologies repoussent les limites de l'utilisation du platine et augmentent considérablement la stabilité des électrodes. Ainsi une réduction des coûts de fabrication et une durabilité accrue sont à la portée des recherches actuelles.

Remerciements

La recherche conduisant à ces résultats a été financée par le Conseil Européen de la Recherche au travers du Seventh Framework Programme (FP/2007-2013) / ERC Grant Agreement n. 306682.

Références :

- [1] H Wu et al. Chem. Mater., 2007, 19, 3506-3511
- [2] A Bauer et al. Electrochim. Acta, 2012, 77, 1-7

CM-02-1564

Developpement de capteurs gaz afin d'évaluer le dysfonctionnement des supercondensateurs

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-1564

S. Vignoud-Despond ¹, T. Bordy ¹, R. Barattin ², M. Matheron ³.

¹CEA-Leti - Grenoble (France), ²APIX - Grenoble (France), ³CEA-Liten - Grenoble (France).

Les véhicules électriques et hybrides pourraient bientôt fonctionner avec une autonomie prolongée sans recharger leur supercondensateur. Le projet européen HESCAP a pour objectif de développer des matériaux permettant de renforcer la densité énergétique des supercondensateurs, actuellement le principal obstacle à leur utilisation généralisée.

Les batteries et les condensateurs sont des Systèmes de Stockage d'Énergie (SSE). Les batteries offrent une charge et une décharge lente et stable tandis que les condensateurs permettent une charge et une décharge plus rapide. Les batteries traditionnelles sont donc peu appropriées aux véhicules électriques ou hybrides. Une fois à court d'électricité (équivalent à une panne sèche), le temps de recharge peut durer plusieurs heures.

Avec l'arrivée des supercondensateurs (ou supercapacités), les véhicules hybrides ou électriques ont trouvé une solution pour récupérer efficacement l'énergie du freinage et pour gérer les accélérations franches, mais ces supercondensateurs sont souvent chers et ne stockent pas suffisamment d'énergie pour pouvoir remplacer totalement les batteries. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec les charbons activés, notamment les carbones nanoporeux (CDC, pour carbide-derived carbons) utilisés pour la conception et l'optimisation du prototype de pile de supercondensateur.

Au cours de ce projet, nous avons comme objectif de développer un module de suivi du dysfonctionnement des supercondensateurs et en particulier le suivi des émissions de gaz. Une étude bibliographique, complétée par une mise en situation des dysfonctionnements des supercondensateurs a permis de définir les gaz à détecter : le dioxyde de carbone (CO₂), le monoxyde de carbone (CO) et l'hydrogène (H₂). Selon

les concentrations détectées, le mode de transduction s'est orienté vers un transducteur gravimétrique et plus précisément le QCM (Quartz Crystal Microbalance). Ensuite, la fonctionnalisation des microbalances à quartz a été réalisée afin d'obtenir trois capteurs spécifiques à chaque gaz détecté. Enfin, un prototype a été réalisé en intégrant les trois capteurs gaz, une carte électronique et piloté par un logiciel développé par nos équipes.

AF-02-1566

Etudes morphologiques par tomographie électronique des Nanofils de Silicium utilisées comme matériau d'anode pour les batteries Li-Ion

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-1566

I. Florea ¹, L. Leveau ¹, A. Gohier ², S. Moldovan ³, O. Ersen ³, C.S. Cojocaru ¹.

¹LPICM/Ecole Polytechnique - Palaiseau (France), ²Renault SAS, DREAM/DETA/SEE - Guyancourt (France), ³IPCMS - Strasbourg (France).

Les nanofils de Si (SiNWs) obtenus par dépôt chimique en phase gazeuse suscitent un intérêt croissant en raison de nombreuses applications potentielles qu'elles trouvent dans différents domaines d'applications. Très récemment elles ont commencé à être utilisées comme matériaux d'accueil pour l'insertion du lithium, grâce à leur capacité de charge théorique (3579 mAh g⁻¹ à l'ambiant), dix fois plus élevée que celle présentée par l'électrode de graphite conventionnelle. Leur structure 1D permet d'accommoder plus facilement les importantes variations de volume subies par l'électrode de Si au cours du cyclage. Néanmoins, la question majeure est de savoir jusqu'à quel point les caractéristiques morphologiques de ces nanofils vont impacter leur comportement électrochimique, et donc les performances de l'anode. A ce sujet de nombreuses études sont en cours qui visent à améliorer les performances des dispositifs (durée de vie et capacité de stockage) en mettant l'accent sur les différentes conditions de cyclage (limitation de la capacité, influence du potentiel de fin d'oxydation et de la nature de l'électrolyte). Du point de vue caractérisation, des premières études à 2D, faites plutôt par SEM, nous ont permis d'avoir des informations plus globales concernant les caractéristiques de ces nanofils. Mais lorsqu'il y a besoin de faire une corrélation entre les performances des dispositifs avec leurs caractéristiques morphologiques, structurales et chimiques, une caractérisation fine de ces paramètres à l'échelle du nanomètre s'impose. Pour avoir une information complète sur ces caractéristiques des études à trois dimensions en tomographie électronique traditionnelle en combinaison avec l'imagerie filtrée à 2D on était réalisées. L'analyse des volumes reconstruits nous a permis dans un premier temps

de déterminer la variation volumique de nanofils cyclés selon différentes méthodes de cyclage. De plus l'analyse détaillée des volumes reconstruits nous a permis de mettre en évidence que la SEI est répartie de manière inhomogène autour des nanofils. Concernant la composition de la phase SEI, l'analyse des cartographies chimiques a 2D obtenues en utilisant le mode d'imagerie filtrée du microscope électronique (EFTEM), nous a permis de mettre en évidence la présence des éléments comme le carbone, le silicium et l'oxygène en faibles quantités dans la SEI.

AF-02-1589

Étude de l'application des Matériaux à Changement de Phase pour le stockage de l'énergie thermique par chaleur latente dans un bâtiment pour une meilleure efficacité énergétique en hiver

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-1589

F. Boudali Errebai ¹, F. Boudali Errebai ², S. Chikh ², L. Derradji ¹, M. Amara ¹, Y. Maoudj ¹.

¹Centre National d'Etudes et de Recherches Intégrées du Bâtiment (CNERIB) - Alger (Algérie), ²Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumédiène (USTHB) - Alger (Algérie).

En vue de réduire la consommation énergétique du bâtiment et d'améliorer les conditions du confort à l'intérieur, l'optimisation de l'enveloppe est l'un des moyens les plus efficaces. En effet, l'énergie fournie n'est pas consommée par le bâtiment, mais par les équipements installés (chauffage, climatisation...etc). Pour corriger les défauts liés à l'enveloppe et assurer un certain confort thermique tout en réduisant la consommation énergétique et les émissions de gaz à effet de serre, il est nécessaire d'optimiser les échanges thermiques en concevant une enveloppe la plus efficace possible.

Cet article vise à étudier à travers des simulations, par le logiciel dynamique DesignBuilder qui utilise le moteur de calcul du logiciel EnergyPlus, le comportement thermique d'un bâtiment incorporant des Matériaux à Changement de Phase (MCP) dans son enveloppe pour améliorer l'inertie thermique de ce dernier et étudier l'influence des MCP sur le confort thermique et la consommation énergétique en période d'hiver. Ces MCP possèdent la capacité de réduire les déperditions thermiques à travers l'enveloppe en stockant sous sa forme latente une partie de la chaleur émise par le système de chauffage et la chaleur gratuite due aux apports solaires et aux apports internes et de la libérer en fin de journée et pendant la nuit

lorsque la température baisse. Dans cet article, une comparaison est faite entre une habitation qui a une enveloppe ordinaire (type d'enveloppe standard construit en Algérie) et des habitations qui ont une enveloppe contenant des différents types de MCP (différentes températures de changement de phase) avec et sans l'intégration de l'isolation thermique dans l'enveloppe du bâtiment. Ces simulations ont été faites pour le climat du nord de l'Algérie (zone climatique A). Les résultats trouvés ont montré que l'utilisation des MCP dans des bâtiments d'habitation contribue à l'atténuation des fluctuations de température brutales et évite la surchauffe pendant la période où le système de chauffage est fonctionnel à l'intérieur du bâtiment ce qui permet d'améliorer le confort thermique des occupants. Il a été aussi constaté que l'utilisation des MCP permet de limiter les pertes de chaleur à travers l'enveloppe, ce qui représente un facteur d'économie d'énergie en hiver.

AF-02-1592

Elastic, Mechanical and Thermodynamical properties of Cobalt Hydrides system $\text{CoH}_x(x=1,2,3)$ Based on Ab-initio Calculations

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-1592

R. Riane ¹, A. Abdiche ¹, M. Djermouni ², S. Matar ³.

¹Universite - Tiaret (Algérie), ²Universite - Sidi Belabes (Algérie), ³Universite - Bordeaux (France).

First- principles calculations has been performed on the cobalt hydrides system $\text{CoH}_x(x=1,2,3)$ using the full-potential linearized augmented plane waves (FP-LAPW). The elastic, mechanical and thermodynamical properties of cobalt hydrides system CoH_x which crystallize in different structures have been studied using ab-initio calculations within Density Functional Theory(DFT) using generalized gradient approximation (GGA) for exchange correlation potential.

The ground states properties such as elastic constants C_{ij} , mechanical and thermodynamical properties such as young`s modulus (E), Poisson`s ratio and anisotropic ratio λ), Debaye temperature are predicted.

KN-02-1606

Elaboration de membranes polymères pour la protection d'électrode à air dans une batterie métal-air

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#KN-02-1606

H. Messaoudi, B. Bertolotti, L. Chikh, S. Alfonsi, C. Vancaeyzeele, O. Fichet.

LPPI - Cergy-Pontoise (France).

Dans les batteries métal-air, la réduction de l'oxygène est assurée par une électrode à air en contact avec un électrolyte alcalin aqueux concentré (LiOH, KOH, ... selon la nature de l'électrode métallique). Toutefois, en présence du CO₂ de l'air ambiant, des carbonates se forment et précipitent au sein de l'électrode. Ce précipité réduit la diffusion des espèces réactives, augmente la résistance de l'assemblage et cause une perte de stabilité de l'électrode.

Afin d'augmenter la durée de vie d'électrodes à air fonctionnant dans de tels électrolytes et alimentées avec de l'air non traité, nous avons développé des membranes polymères qui, positionnées côté électrolyte de l'électrode à air, la protègent de la précipitation des sels insolubles au cours de son fonctionnement. Ces membranes à architecture de réseaux interpénétrés de polymères (RIP) associent un réseau conducteur anionique, la polyépichlorhydrine modifiée par des groupements ammonium quaternaires, à soit un réseau neutre hydrocarboné, soit un réseau fluoré. Ces membranes conduisent des ions hydroxyde nécessaires aux réactions électrochimiques, et sont sélectives aux cations alcalins ce qui limite la formation de précipités. Le réseau neutre (hydrogéné ou fluoré) limite le gonflement de la membrane et renforce mécaniquement cette dernière.

Les électrodes à air modifiées avec des membranes deviennent alors stables, par exemple, pendant plus de 1500 heures dans la lithine concentrée, soit trente fois plus qu'une électrode non modifiée dans les mêmes conditions de fonctionnement.

AF-02-1612

Membranes ionomères

nanocomposites à base de nanofibres polymères comme électrolyte de pile à combustible et pour l'électrolyse de l'eau

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-1612

S. Giancola, A. Reyes Carmona, R. Sood, M. Dupont, S. Cavaliere, D. Jones, J. Roziere.

Institut Charles Gerhardt, UMR CNRS 5253, Laboratoire des Agrégats Interfaces et Matériaux pour l'Energie, Université Montpellier 2, 34095 - Montpellier (France).

L'un des problèmes majeurs empêchant la percée de la technologie des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) est la dégradation de leurs composants de cœur dans le temps. En particulier, des recherches pour améliorer la stabilité mécanique des membranes ionomères est capitale[1]. En effet, pour améliorer les performances des PEMFC, la membrane échangeuse de protons doit avoir une épaisseur réduite ce qui conduit à une baisse de la résistance et à un meilleur transport d'eau, mais aussi à la diminution de leur durée de vie.

Une solution prometteuse pour surmonter ce problème est la préparation de membranes composites renforcées par des nanofibres[2] dans le but d'améliorer leur stabilité mécanique et dimensionnelle, sans réduire de manière significative leur conductivité protonique. À cet égard, le filage électrostatique est une technique de choix pour la synthèse de nanofibres de morphologie contrôlée et uniforme possédant une résistance mécanique exceptionnelle.

Dans ce contexte, notre groupe développe des membranes échangeuses de protons à base de nanofibres polymères préparées par électrofilage. Ces membranes sont préparées par imprégnation d'un tissu de renfort constitué par des nanofibres par une solution d'un ionomère perfluoré qui assure le transport protonique. Le

polysulfone a été choisi comme matériau de renfort en raison de sa grande résistance mécanique, sa stabilité chimique et thermique et son faible coût. Des membranes à base de nanofibres de polysulfone et polysulfone fonctionnalisés par des groupements amines ont été préparées. De plus de la caractérisation physico-chimique de ces matériaux nanocomposites, leurs propriétés électrochimiques ont été évaluées autant ex situ qu'in situ dans des monocellules de pile à combustible de d'électrolyseur.

Remerciements

La recherche conduisant à ces résultats a été financée par le conseil européen de la recherche au travers du Seventh Framework Programme (FP/2007-2013) / ERC Grant Agreement n. 306682, et en partie aussi par la Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking, grant agreement Electrohypem n. 300081.

Références :

- [1] S. Subianto, M. Pica, M. Casciola, P. Cojocaru, L. Merlo, G. Hards, D.J. Jones, *J. of Power Sources* 233 (2013) 216-230.
- [2] S. Cavaliere, S. Subianto, I. Savych, D.J. Jones, J. Rozière, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 4761-4785.

AF-02-1622

Utilisation des nanotubes de TiO₂ fabriqués par anodisation électrochimique en tant que matériau d'électrode négatif pour micro- batteries Lithium-ion 3D

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-1622

M. Riesenmey, N. Plylahan, K. Philippe, D. Thierry.

Aix-Marseille Université, CNRS, Madirel (UMR 7246) - Marseille (France).

Le développement des micro-batteries est un objectif important pour l'alimentation de microsystèmes autonomes tels que les implants médicaux, les micro-capteurs ou encore les RFIDs. Les micro-batteries en 2 dimensions (2D) sont le plus souvent fabriquées par dépôts successifs de couches minces. Cependant, leur capacité et leur densité d'énergie restent assez faibles. Accroître l'épaisseur des dépôts peut augmenter la capacité des micro-batteries mais diminue leur puissance en rallongeant les chemins de diffusion. Changer la conception 2D en une structure à trois dimensions (3D) à l'aide d'électrodes nano-architecturées permet d'améliorer la capacité des micro-batteries en augmentant les interfaces entre les composants actifs de la batterie tout en maintenant de courts chemins de diffusion.

Le dioxyde de titane (TiO₂) s'auto-organise en nanotubes par anodisation électrochimique de titane métallique déposés sur des substrats de silicium [1,2]. La longueur, le diamètre et l'épaisseur des parois des nanotubes peuvent être modulés en contrôlant les paramètres électrochimiques. La couche résiduelle de titane métallique permet une intégration directe de la micro-batterie à un circuit microélectronique par formation d'un contact ohmique de TiSi₂ avec le silicium. Différentes stratégies comme la préparation de matériaux composites à base d'étain [3] ou de fer [4], ou encore le dopage des nanotubes avec du fer [5] ou de l'étain [6] ont été explorées pour améliorer la capacité et la cyclabilité des électrodes.

Un électrolyte polymère conducteur d'ions lithium (PEO-PMMA) peut être électrodéposé à l'intérieur des nanotubes de TiO₂, formant un revêtement continu [7].

La déposition électrophorétique de matériaux d'électrodes positifs sur le revêtement de polymère est en cours de développement afin de fabriquer une micro-batterie 3D tout solide par voie uniquement électrochimique.

- [1] G. Ortiz, I. Hanzu, T. Djenizian, et al., *Chem. Mater.*, **21**, 63-67 (2009).
- [2] T. Djenizian, I. Hanzu, P. Knauth, *J. Mater. Chem.* **21**, 9925-9937 (2011).
- [3] G. F. Ortiz, I. Hanzu, P. Lavela, et al. *Chem. Mater.*, **22**, 1926–1932 (2010).
- [4] G. F. Ortiz, I. Hanzu I, P. Lavela, et al. *J. Mater. Chem.*, **20**, 4041-4046 (2010).
- [5] N. A. Kyeremateng, V. Hornebecq, H. Martinez, et al., *ChemPhysChem*, **13**, 3707-3713 (2012).
- [6] N. A. Kyeremateng, F. Vacandio, M.-T. Sougrati, et al., *J. Power Source*, **224**, 269-277 (2013).
- [7] N. Plylahan, N. A. Kyeremateng, M. Eyraud, et al., *Nanoscale Res. Lett.*, **7**, 1-6 (2012).

AF-02-1623

Dynamique Multi-échelles de Liquides Ioniques libres et Confinés pour les Batteries aux Lithium

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-1623

H. Chemmi ¹, D. Petit ¹, A. Louis-Joseph ¹, J. Le Bideau ², P. Levitz ³.

¹UMR PMC CNRS/Ecole Polytechnique - Palaiseau (France), ²Institut de Matériaux de Nantes - Nante (France), ³UMR PHENIX UPMC - Paris (France).

Les liquides ioniques sont connus pour leurs propriétés attractives telles que conductivité ionique élevée, pression de vapeur négligeable, stabilité thermique, non-inflammabilité et large fenêtre de stabilité électrochimique. Ces propriétés conduisent à un vaste domaine d'applications telles que dispositifs optiques, catalyseurs, capteurs et membranes électrolytes [1]. Ils ont récemment été utilisés comme électrolytes dans les cellules solaires, piles à combustible [2,3] et batteries au lithium [4]. Pour de telles applications, ces liquides ioniques ont été immobilisés dans une matrice solide [5] conduisant à un matériau composite appelé ionogels. La dynamique des ions de ces liquides ioniques dans une matrice solide désordonnée est encore inconnue. Ici, nous choisissons le 1-butyl-3-méthylimidazolium bistrifluorométhyl-sulfonylimide [BMI]/[TFSI] comme paire cation-anion de liquide ionique libre ou confiné dans une matrice de silice méso-poreuse faites par voie sol-gel de groupes méthyle hydrophobes précurseurs (ionogels fabriqués à partir de tétraméthoxysilane, méthyltriméthoxysilane; du sel de lithium Li-TFSI a été ajouté). La dépendance en température de la dynamique des cations Li, des cations porteurs de protons [BMI], et des anions sans proton [TFSI] sont étudiées par une approche RMN multi-échelles de ⁷Li, ¹H et ¹⁹F respectivement. Nous utilisons la spectroscopie de RMN et la relaxation nucléaire à 8,6 T pour caractériser la dynamique aux échelles micro-. La dynamique aux échelles méso- est suivie par la dispersion en fréquence de la relaxation magnétique nucléaire (NMRD) entre 10 kHz et 20 MHz [7]. Des mesures de gradient de champ en impulsion permettent l'étude de la dynamique aux échelles macro-. Afin d'illustrer l'impact drastique du confinement sur la dynamique ionique à toutes les échelles, nous présentons des études de l'ionogel et du liquide ionique libre.

- [1] A. Vioux, L. Viau, S. Volland, J. Le Bideau, C. R. Chimie 13, 242–255 2010
- [2] B. O'Reagan and M. Graetzel, Nature 353, 737-740 1991
- [3] H. Nakamoto and M. Watanabe, Chem. Commun. i23, 2339-2541 2007
- [4] M.Diaw, A. Chagnes, B. Carre, P. Wilmann and D. Lemordant, J. Power sources 146, 682-684 2005
- [5] J. Le Bideau, P. Gaveau, S. Bellayer, M.A. Néouze and A. Vioux, Phys.Chem.Chem.Phys. 9, 5419-5422 2007
- [7] D. Petit, J.-P. Korb, P. Levitz, J. Le Bideau and D. Brevet, C. R. Chimie 13 pp. 409-411 2010

AF-02-1628 DEPOSITION AND CHARACTERIZATION OF THE VACUUM-EVAPORATED $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ THIN FILMS

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-1628

N. Benslim ¹, S. Mehdaoui ¹, L. Bechiri ¹, X. Portier ², M. Benabdeslem ³.

¹Université Badji Mokhtar, - Annaba (Algérie), ²Université caen - Caen (France),
³Université Badji Mokhtar-Annaba - Annaba (Algérie).

We report in this work the deposition of $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ with ($0 < x < 1$) thin films by vacuum evaporation and the effect of composition on their physical properties. The samples were prepared by direct thermal evaporation of fine-grained powder from a tungsten crucible onto precleaned glass substrates, using a Balzers coating unit. Powder was synthesized by mechanical alloying from the elementals (Cu: 99.99%, In:99.98%, Ga:99.98 % and Se:99.99%). The composition, structure, morphology, optical and electrical properties of these samples has been investigated. The X-ray diffraction studies revealed that all the deposited films are polycrystalline and exhibiting chalcopyrite structure. The crystallites were found to have a preferred orientation along the (112) direction. The composition of the chemical constituents present in the deposited $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ thin films has been determined using energy dispersive X-ray spectroscopy analysis (EDS). The transmittance characteristics of the samples have been studied using double beam spectrophotometer in the wave length range 500-2500 nm. Dark conductivity has been measured using a Keithley electrometer and a cryostat (LN2) at a temperature between 77 and 500 K. The band gap E_g , estimated from optical absorption data, was between 1.04-1.65 eV.

AF-02-1634

Na₂Ru_{1-x}Sn_xO₃ matériaux d'électrode positive a haute capacité pour batteries Na-ion

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-1634

P. Rozier ¹, T. Desautay ¹, A.R. Paulraj ¹, M. Sathya ², J.M. Tarascon ².

¹CIRIMAT - Toulouse (France), ²LRCS - Amiens (France).

Les batteries Li-ion sont les plus répandues dans différents. Cependant le problème inhérent à la limite d'exploitation des ressources naturelles impose de trouver d'autres solutions parmi lesquelles le remplacement du Li par Na justifié par leur proximité des performances et caractéristiques chimique et électrochimique. L'étude du transfert des connaissances acquises dans le domaine de Li vers Na est ainsi développée. Les composés Li₂MO₃ présentant des capacités supérieures à l'échange d'1 e- par métal de transition [1] a suscité l'étude de leur homologue au Na. Na₂RuO₃ isostructural à Li₂RuO₃ [2] présentant le phénomène d'extra-capacité est utilisé comme composé modèle [3]. Pour isoler la contribution du couple Ru⁵⁺/Ru⁴⁺ de l'origine de l'extra capacité, la solution solide Na₂(Ru_{1-x}Sn_x)O₃ (Sn inactif électrochimiquement) est préparée. L'étude des DRX confirme l'existence de la solution solide sur tout le domaine 0<x<1 et indique que les paramètres de maille suivent une loi de Vegard en accord avec les rayons ioniques de Ru⁴⁺ et Sn⁴⁺. L'étude du comportement électrochimique en demi-cellule face au sodium de différentes compositions montre l'existence de deux phénomènes l'un opérant vers 2.8V l'autre vers 2.8V vs Na⁺/Na. Le phénomène à 2.8V présentant une quantité de Na échangée dépendant de la quantité de Ru est attribué à l'oxydo-réduction réversible du couple Ru⁵⁺/Ru⁴⁺. Le phénomène à 3.8V correspond ainsi à l'extra capacité attendue et est observé quelle que soit la composition initiale. La quantité de Na échangée ne semble pas directement reliée à la composition en Ru de l'échantillon. L'étude par DRX insitu confirme un phénomène complexe dépendant de la quantité de Ru du composé testé. Pour les plus forts taux ces phénomènes apparaissent réversibles, même si une amorphisation progressive de l'échantillon est observée. Cette étude ouvre la voie vers la préparation de composés de type Na₂MO₃ présentant des éléments actifs rendant attractive l'utilisation de ces matériaux comme électrode positive de batteries Na-ion.

[1]Sathiya M, Ramesha K., Rousse G., Foix D., Gonbeau D., Prakash A. S., Doublet M.L., Hemalatha K., Tarascon J. M. Chem. Mat., 25 (2013) 1121-1131

[2]Tamaru M., Wang X., Okubo M. , Yamada A. Electrochem. Com. 33 (2013) 23-26

[3]Sathiya M., Rousse G., Ramesha K., Laisa C.P. Vezin H., Sougrati M.T., Doublet M.L., Foix D., Gonbeau D., Walker W., Prakash A.S., Ben Hassine M. Dupont L., Tarascon J.M. Nature Materials12 (2013) 827-835

KN-02-1638

Dynamique Multi-échelles des Protons dans des Membranes de Pile à Combustible

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#KN-02-1638

L. Pautrot-D'alençon ¹, D. Petit ¹, P. Barboux ².

¹UMR PMC CNRS/Ecole Polytechnique - Palaiseau (France), ²Chimie ParisTech ENSCP-LCMCP - Paris (France).

En raison de leur grande surface spécifique, les oxydes colloïdaux produisent de grandes concentrations de groupes ionisables OH et protons échangeables équivalentes à une solution d'acide concentré. Ces fonctions acides, greffées à des particules solides, sont stables au cours du fonctionnement dans des dispositifs électrochimiques tels que les piles à combustible (FC) [1]. Dans ce travail, la dynamique protonique est étudiée sur une large échelle de temps dans une membrane de particules de zircone colloïdale obtenue par voie hydrothermale et greffées par des groupements acide sulfofluorophosphonique (SFPA). Ces particules sous forme d'agrégats de 60 nm de grains primaires de 5 nm présentent une grande surface spécifique ($450 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) accessible au greffage des SFPA comme le montre la RMN ^{31}P [2]. Une approche multi-échelle de la RMN ^1H a permis de mettre en évidence la dynamique des protons dans différentes conditions en jouant notamment sur l'humidité relative (RH) et sur la température. Comme le montre la RMN haut champs par l'étude des formes de raie ou de relaxométrie (^1H @ 360 MHz), la dynamique protonique micro \sim nm, suit un comportement diffusif 2D localisé à la surface des particules greffées en situation anhydre ou sous RH contrôlée. La dynamique protonique meso- (\sim 1-100 nm), étudié par dispersion en fréquence (10 kHz à 20MHz) de l'efficacité de relaxation (NMRD) montre que ce comportement diffusif en surface suit des profils différents pour les échantillons anhydres et humides. Les premiers sont proportionnels à une loi de puissance en $f^{-1/3}$ caractéristique d'un régime de percolation [3] alors que les seconds suivent une loi de puissance en $f^{-1/2}$ caractéristique d'un régime de translation assisté par rotation [4]. L'étude NMRD donne la diffusivité de surface méso et retrouve la taille des agrégats. Cette étude NMRD montre surtout que le point limitant dans le transport protonique à grande échelle est le passage inter agrégats comme le confirme, aux échelles macro-, les mesures de conductivité sous RH contrôlée [3]. Cette limitation

ainsi mise en exergue doit être pris en compte lors de l'intégration des oxydes colloïdaux dans des membranes polymères.

[1] D Jones, J Rozières, J. Membr. Sci., 185 41 (2001)

[2] D Carrière, M Moreau, P Barboux, JP. Boilot, O Spalla, Langmuir, 20, 3449 (2004)

[3] L. Pautrot-d'Alençon, Thèse de l'Ecole Polytechnique (2006)

[4] R. Kimmich, HW Weber, Phys. Rev. B 47, 11788 (1993)

CM-02-1652

Optimisation de l'utilisation des matériaux à changement de phase dans un mur solaire pour une meilleure absorption de chaleur en période d'hiver.

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-1652

F. Boudali Errebai ¹, F. Boudali Errebai ², S. Chikh ¹, Z. Younsi ³, L. Derradji ².

¹Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumédiène (USTHB) - Alger (Algérie), ²Centre National d'Etudes et de Recherches Intégrées du Bâtiment (CNERIB) - Alger (Algérie), ³Ecole des Hautes Etudes d'Ingénieur (HEI) - Lille (France).

La fonction essentielle d'une habitation est d'assurer une ambiance intérieure confortable pour les occupants. En général, les occupants placent leur confort avant les économies d'énergie. Afin d'améliorer l'efficacité énergétique dans un bâtiment d'habitation en assurant un confort thermique adéquat et en réduisant la consommation énergétique en période d'hiver due aux installations du chauffage, le mur solaire passif peut représenter une bonne solution pour atteindre cet objectif. Le mur solaire passif est une paroi constituée de blocs à forte inertie qui accumulent le rayonnement solaire du jour et le restituent pendant la nuit. Une vitre est placée devant le mur pour créer un effet de serre qui chauffera l'air. Cet air est ensuite soufflé vers l'ambiance intérieure par un ventilateur.

Le choix d'un nouveau matériau capable de stocker une quantité importante de chaleur, joue un rôle important dans l'amélioration de l'efficacité énergétique dans le bâtiment. Dans ce sens, des simulations numériques en deux dimensions par des méthodes de la mécanique des fluides numériques CFD proposées par le programme ANSYS Fluent sur un mur solaire constitué d'une paroi en béton mélangé avec différents pourcentages de Matériau à Changement de Phase (MCP) ont été faites. A travers ces simulations, il a été procédé au choix des principales

caractéristiques thermiques des MCP (température de fusion et chaleur latente de changement de phase) qui donnent l'absorption optimale en chaleur latente par ce mur. Cette absorption en chaleur est déterminée en fonction du pourcentage de MCP dans le béton pour assurer le maximum des besoins gratuits en chaleur due au rayonnement solaire et cela pour but d'améliorer le confort thermique dans une habitation dans une région du nord de l'Algérie.

Les coefficients globaux d'échanges thermiques de l'enveloppe et le débit d'amené d'air frais utilisés dans cette habitation est déterminer suivant la réglementation Algérienne.

Le débit de recyclage d'air à travers le mur solaire est aussi un important paramètre étudié dans cet article pour bien restituer de manière optimale la chaleur absorbée pendant le jour.

CI-02-1700

Production d'hydrogène par électrolyse

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CI-02-1700

J. Mougín.

CEA/LITEN - Grenoble (France).

Increasing needs of energy worldwide require the development of energy sources alternative to fossil fuels, as regards to CO₂ emissions, states independence and geopolitical consequences of unequal repartition of these fossil resources on the planet. In this context, hydrogen appears as a very promising alternative energy vector. To develop the hydrogen economy related to the storage of intermittent renewable energies and to the spreading of fuel cells for electricity production, the hydrogen production should present a low carbon footprint, which is not the case with the most common process used today, that is to say steam methane reforming (SMR). Hydrogen production through water electrolysis is one of most favored production processes for that purpose.

Electrolysis of water can be performed either at low temperature using liquid water or at high temperature using steam. In the first case alkaline electrolysis and PEM water electrolysis are considered, whereas in the latter case the so-called innovative High Temperature Steam Electrolysis (HTSE).

In this presentation the different electrolysis technologies will be presented and compared in terms of technical characteristics, performances, maturity and cost.

AF-02-1713

Transport balistique dans les systèmes stratifiés unidimensionnels à désordre binaire corrélé

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-1713

S. Cherid ¹, S. Bentata ¹, F.Z. Meghoufel ¹, S. Terkhi ², Y. Sefir ², B. Bouadjemi ³, F. Bendahma ³, A. Zitouni ³.

¹Physique - Mostaganem (Algérie), ²Chimie - Mostaganem (Algérie), ³physique - Mostaganem (Algérie).

Utilisant la technique de la matrice de transfert et le modèle de Kronig-Penney, nous examinons numériquement et analytiquement l'effet du désordre corrélé à courte portée dans le modèle de dimer aléatoire sur les propriétés de transmission de la lumière dans les cristaux photoniques unidimensionnels formés par trois matériaux différents, chaque système est constitué de deux structures différentes distribuées aléatoirement le long de la direction de croissance, avec la contrainte additive qu'un type de ces couches apparaît toujours en paire. On a trouvé que les cristaux photoniques de dimer aléatoire unidimensionnel supportent deux types de modes étendus. En se basant sur la prédiction de l'alignement de résonance dimer vers les modes de résonance fondamentale et stationnaire, nous démontrons l'existence de régime balistique dans ces structures.

AF-02-1736

Mv-BOD adsorption onto carbon beds for the design of biofuel cells

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-1736

V. Wernert ¹, C. Lebouin ¹, R. Bouchet ¹, E. Lojou ², A. De Poulpiquet ², R. Denoyel ².

¹Aix Marseille Université, CNRS, MADIREL UMR 7246 - Marseille (France), ²Aix Marseille Université, CNRS, BIP UMR 7281 - Marseille (France).

Fuel cells are among the innovative technologies developed for a future “green” hydrogen economy, capable of eliminating carbon-based fossil fuels and thus reducing carbon dioxide emissions. The energy stored in hydrogen can be converted into electric power and heat within fuel cells where an electrochemical and controlled combustion of hydrogen and oxygen takes place, with simultaneous production of electricity, water and heat, according to the total chemical reaction: $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$. Most fuel cells use platinum (Pt) as electrocatalysts. Pt is very expensive and in insufficient availability limiting the broad scale development of fuel cells. In biofuel cells Pt is replaced by biocatalysts because a variety of microorganisms biosynthesizes metalloenzymes that catalyses the hydrogen oxidation at the anode and the oxygen reduction (ORR) on the cathode.

The aim of this study is to better understand and control the immobilization of the enzyme onto carbon electrodes in order to achieve electron transfer kinetics and substrate diffusion. The focus is put on a commercial cathode enzyme, the bilirubin oxidase Mv-BOD. A homemade experimental set up enables to vary the carbon quantity and then the available surface without any support or binder. The enzyme is then adsorbed on a carbon bed through which the electrolyte and the reactant can flow. This enables to study the influence of the carbon quantity.

Using UV spectroscopy, the isotherms of adsorption of the BOD onto various carbons (mesoporous carbon, carbon nanowires) are presented. Their corresponding ORR kinetics related to the carbon quantity is also determined. In parallel, BOD adsorption onto carbon is also measured by EQCM measurements. This complementary technique gives information on thin film adsorption that can also be correlated to the bed configuration.

CI-02-1750

récentes avancées dans le domaine des matériaux et des dispositifs pour la conversion photovoltaïque

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CI-02-1750

D. Lincot.

CNRS-IRDEP-IPVF - Chatou (France).

Récentes avancées dans le domaine des matériaux et des dispositifs pour la conversion photovoltaïque

Daniel LINCOT

Institut de recherche et développement sur l'énergie photovoltaïque (IRDEP)

UMR CNRS-EDF-Chimie Paristech

Institut Photovoltaïque Ile de France (IPVF)

La conversion photovoltaïque de l'énergie solaire connaît depuis quelques années un développement très important. De négligeable il y a seulement 10 ans, la capacité de production installée au niveau mondial, atteint maintenant 140 GW. Pour expliquer cette dynamique, il faut en fait revenir aux caractéristiques fondamentales de la conversion photovoltaïque et aux avancées scientifiques qui ont jalonné les soixante ans de développement des cellules photovoltaïques. Nous chercherons à analyser l'exceptionnel foisonnement auquel nous assistons en ce moment, avec des progrès dans toutes les filières et l'émergence de nouveaux concepts qui révolutionnent aujourd'hui le domaine (nanostructures, matériaux hybrides, photovoltaïque organique). Nous détaillerons ensuite quelques résultats marquants obtenus récemment dans notre laboratoire et au sein des laboratoires de la fédération photovoltaïque, en particulier dans le domaine des cellules en couches minces à base de diséléniure de cuivre, de gallium et d'indium (CIGS), avec le développement des méthodes d'élaboration en solution, les nouveaux concepts de microcellules ou de cellules ultrafines. L'émergence de matériaux chalcogénures sans indium sera aussi discutée ainsi que des cellules hybrides nanostructurées. Enfin nous présenterons quelques pistes de nouveaux concepts très hauts rendements étudiées au laboratoire également. Lorsque l'on sait que le rendement théorique de conversion est proche de 85%, la marge de progression est encore considérable,

justifiant les défis qui passionnent les chercheurs du domaine et tous les espoirs mis dans cette technologie.

CM-02-1772

Caractérisation des membranes métalliques de purification gazeuse de l'hydrogène par spectroscopie d'impédance en phase gaz

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#CM-02-1772

P. Millet.

Université Paris-Sud - Orsay (France).

Après un bref rappel du principe général des spectroscopies d'impédance en phase gaz [1,2], l'objectif de cette communication est de montrer leur intérêt pour analyser les mécanismes des réactions solide-gaz et en particulier la perméation d'hydrogène moléculaire à travers des membranes métalliques à base de palladium [3,4]. La spectroscopie d'impédance pneumato-chimique (SIP) peut être considérée comme la transposition directe de la spectroscopie d'impédance électrochimique aux réactions solide-gaz. Elle consiste à faire une analogie entre, d'une part, pression et tension électrique, et d'autre part, entre flux molaire et courant électrique. Les fonctions de transfert de type pneumato-chimique corrélient, dans l'espace des fréquences, les relations flux-force de type flux molaire-pression. En ce qui concerne la perméation gazeuse à travers des membranes métalliques, les fonctions de transfert expérimentales sont obtenues à partir d'expériences de perméation en régime transitoire. L'identification paramétrique à l'aide de fonctions de transfert modèles donne accès aux paramètres microscopiques tels que résistances de surface et coefficient de diffusion. Au-delà de l'analyse des processus de perméation transmembranaires, ce type de spectroscopie peut être utilisé pour analyser la dynamique de n'importe quelle réaction solide-gaz, par exemple les phénomènes d'adsorption (interactions de surface), d'absorption (interactions en volume), l'électrocatalyse couplée au transport de masse dans les piles à combustible, les phénomènes d'oxydation, etc.

[1] P. Millet, Pneumato-chemical impedance spectroscopy : (I) principles, J. Phys. Chem., 109 (2005) 24016 – 24024

[2] P. Millet, Pneumato-chemical impedance spectroscopy : (II) dynamics of hydrogen sorption by metals, J. Phys. Chem., 109 (2005) 24025-24030

[3] C. Decaux, T. Mehdoui, R. Ngameni, A. Ranjbari, P. Millet

Frequency-domain analysis of hydrogen permeation across Pd₇₇Ag₂₃ metallic membranes

Int. J. Hydrogen Energy, 34 (2009) 5003-5009

[4] C. Decaux, R. Ngameni, A. Ranjbari, S. Grigoriev, P. Millet, Dynamics of hydrogen permeation across metallic membranes, Int. J. Hydrogen Energy, 38 (2013) 8584–8589

AF-02-1780

Matériaux d'électrodes mixtes de type NASICON pour batteries Sodium-ion

02 - Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie

#AF-02-1780

S. Difi ¹, I. Saadoune ¹, R. Hakkou ¹, K. Edström ², N. Recham ³, M.T. Sougrati ⁴, P.E. Lippens ⁴.

¹Université Cadi Ayyad - Marrakech (Maroc), ²Uppsala University - Uppsala (Suède), ³Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides - Amiens (France), ⁴Institut Charles Gerhardt - Montpellier (France).

Un matériau d'électrode mixte peut être utilisé pour l'anode ou la cathode d'une batterie. Des matériaux de type NASICON : $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ont été récemment proposés pour ce type d'application dans les batteries Na-ion [1]. Ils présentent d'intéressantes propriétés d'insertion des ions Na^+ et de stabilité structurale. Afin de modifier certaines propriétés (potentiel, conductivité) et d'améliorer les performances (tenue en cyclage) de ces matériaux, nous avons analysé l'effet de la substitution du titane par le fer et l'étain. Nous présentons les performances et les mécanismes électrochimiques de la phase $\text{Na}_2\text{FeSn}(\text{PO}_4)_3$ qui sont comparés à ceux des phases $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Na}_2\text{TiFe}(\text{PO}_4)_3$. La substitution Ti/Sn modifie plus fortement l'allure de la courbe de potentiel de l'électrode en fonction de la concentration en sodium que la substitution Ti/Fe. L'étude par spectrométrie Mössbauer operando (^{57}Fe , ^{119}Sn) permet d'interpréter les comportements très différents de ces deux substituants lors des cycles d'insertion/extraction électrochimiques des ions Na^+ .

[1] P. Senguttuvan, G. Rousse, M.E. Arroyo y de Dompablo, Hervé Vezin, J.M. Tarascon, M.R. Palacín, J. Am. Chem. Soc. 135, 3897 (2013).

Les auteurs remercient l'agence Campus France (PHC Volubilis-Toubkal) ainsi que le CNRS et le CNRST (Programme de convention d'échanges France-Maroc) pour leurs soutiens financiers.

MATÉRIAUX

2014

24-28 nov.

Montpellier

Index des auteurs

Index des auteurs :

A

Abanades S. [00769](#) | CM-02-769
Abdellaou M. [01223](#) | AF-02-1223
Abdiche A. [01592](#) | AF-02-1592
Abusleme J. [00241](#) | AF-02-241
Adrien J. [00543](#) | AF-02-543
Agnès C. [01082](#) | CM-02-1082
Aharoune A. [00003](#) | AF-02-3
Aldon L. [00410](#) | CM-02-410, [00660](#) | AF-02-660
Alfonsi S. [01606](#) | KN-02-1606
Ali J. [00854](#) | KN-02-854
Al-Kattan D. [00676](#) | CM-02-676
Alleno E. [01150](#) | CM-02-1150, [01183](#) | AF-02-1183
Almeida R. [01203](#) | CM-02-1203
Almosni S. [01188](#) | CM-02-1188
Amara M. [01589](#) | AF-02-1589
Ameduri B. [01125](#) | CM-02-1125
Ansart F. [00676](#) | CM-02-676
Antimomaso P. [00706](#) | AF-02-706
Arab Pour Yazdi M. [01487](#) | AF-02-1487
Aradilla D. [01531](#) | CM-02-1531
Arous O. [01343](#) | AF-02-1343
Arrachart G. [00368](#) | AF-02-368
Aschehoug P. [01203](#) | CM-02-1203
Ateba-Mba J.M. [01271](#) | KN-02-1271
Aubert P.H. [00577](#) | CM-02-577
Auroux A. [00747](#) | CM-02-747
Avignant D. [01051](#) | CM-02-1051
Aymard L. [00613](#) | CM-02-613, [00975](#) | AF-02-975, [01192](#) | CM-02-1192
Ayrat R.M. [00148](#) | CM-02-148
Azib T. [00903](#) | CM-02-903
Azzouz K. [00284](#) | AF-02-284, [00785](#) | AF-02-785

B

Baddour-Hadjean R. [00086](#) | KN-02-86, [00218](#) | KN-02-218, [01051](#) | CM-02-1051, [01329](#) | CM-02-1329
Badji R. [00555](#) | AF-02-555
Bantignies J.L. [01461](#) | AF-02-1461
Barattin R. [01564](#) | CM-02-1564
Barboux P. [01638](#) | KN-02-1638
Barraud E. [00322](#) | CM-02-322
Bartlett J.R. [01461](#) | AF-02-1461
Basin M. [00090](#) | AF-02-90
Basitde S. [01192](#) | CM-02-1192
Bassil J. [00381](#) | CM-02-381
Bastide S. [01171](#) | CM-02-1171
Beauger C. [00688](#) | KN-02-688
Beche E. [00769](#) | CM-02-769
Bechiri L. [01628](#) | AF-02-1628
Béchu S. [00284](#) | AF-02-284
Begin D. [00322](#) | CM-02-322, [00898](#) | CM-02-898
Begin-Colin S. [00322](#) | CM-02-322
Bégin-Colin S. [00898](#) | CM-02-898
Belabed C. [01408](#) | AF-02-1408
Bélanger D. [01087](#) | CM-02-1087
Bellat J.P. [00095](#) | CM-02-95
Bellet D. [01468](#) | AF-02-1468
Ben Haj Amara A. [00137](#) | AF-02-137
Ben Rhaïem H. [00137](#) | AF-02-137
Benabdelghani Z. [01408](#) | AF-02-1408
Benabdeslem M. [00501](#) | AF-02-501, [01628](#) | AF-02-

1628

Bendahma F. [01713](#) | AF-02-1713
Benelfellah A. [00281](#) | CM-02-281
Benhalima N. [01476](#) | AF-02-1476
Benharrats N. [00131](#) | AF-02-131
Bennacer R. [01151](#) | AF-02-1151
Bennici S. [00747](#) | CM-02-747
Benslim N. [01628](#) | AF-02-1628
Bentata S. [01713](#) | AF-02-1713
Bentayeb F.Z. [00499](#) | AF-02-499
Benyahia M. [01183](#) | AF-02-1183
Berche A. [00186](#) | CM-02-186
Bernard P. [01181](#) | CM-02-1181
Bernard F. [00095](#) | CM-02-95
Bertheau D. [00281](#) | CM-02-281
Bertolotti B. [01606](#) | KN-02-1606
Bertrand P. [01147](#) | CM-02-1147
Bertrand G. [01147](#) | CM-02-1147
Bertru N. [01188](#) | CM-02-1188
Besnardière J. [01036](#) | CM-02-1036
Besson R. [00624](#) | AF-02-624
Bianchi L. [00361](#) | CM-02-361
Bianchini M. [01271](#) | KN-02-1271
Bidan G. [01082](#) | CM-02-1082
Bigarre J. [01125](#) | CM-02-1125
Billard A. [01147](#) | CM-02-1147, [01487](#) | AF-02-1487
Blanquet E. [01468](#) | AF-02-1468
Bodian W. [01171](#) | CM-02-1171
Bodin O. [00361](#) | CM-02-361
Body M. [00969](#) | CM-02-969
Bogdan E. [01271](#) | KN-02-1271
Boichot R. [01468](#) | AF-02-1468
Bonnet J.P. [00613](#) | CM-02-613
Bonnet C. [00617](#) | CM-02-617
Bonnet P. [01051](#) | CM-02-1051
Bonnet* J.P. [00975](#) | AF-02-975
Bordy T. [01564](#) | CM-02-1564
Bouadjemi B. [01713](#) | AF-02-1713
Bouchet R. [01736](#) | AF-02-1736
Bouchet-Fabre B. [01217](#) | CM-02-1217
Boudali Errebai F. [01589](#) | AF-02-1589, [01589](#) | AF-02-1589, [01652](#) | CM-02-1652, [01652](#) | CM-02-1652
Boudet S. [00361](#) | CM-02-361
Bouirden L. [00003](#) | AF-02-3
Boulanger C. [00785](#) | AF-02-785
Boulanger P. [00577](#) | CM-02-577
Bounor-Legare V. [01125](#) | CM-02-1125
Bourgeois N. [00859](#) | KN-02-859
Bourgon J. [01181](#) | CM-02-1181
Bouyer F. [00095](#) | CM-02-95
Bouyrie Y. [00248](#) | CM-02-248
Brioso P. [01147](#) | CM-02-1147, [01487](#) | AF-02-1487
Brousse T. [00738](#) | CM-02-738, [01082](#) | CM-02-1082, [01087](#) | CM-02-1087, [01210](#) | AF-02-1210
Buchtova N. [00244](#) | CM-02-244
Burchak O. [01531](#) | CM-02-1531
Burr A. [00688](#) | KN-02-688
Buvat P. [01125](#) | CM-02-1125

C

Cachet-Vivier C. [01192](#) | CM-02-1192
Cagnac A. [00382](#) | CM-02-382
Caillon G. [00903](#) | CM-02-903

Camelia M.G. [00854](#) | KN-02-854
Candau Y. [00883](#) | CM-02-883
Candolfi C. [00248](#) | CM-02-248, [00251](#) | CM-02-251, [01150](#) | CM-02-1150
Caqué N. [01290](#) | CM-02-1290
Carella A. [00237](#) | KN-02-237, [00246](#) | AF-02-246
Carlier D. [01271](#) | KN-02-1271
Carlos L.D. [01461](#) | AF-02-1461
Carral C. [01290](#) | CM-02-1290
Carraud J. [01150](#) | CM-02-1150
Casale S. [01510](#) | AF-02-1510
Cassaignon S. [01036](#) | CM-02-1036
Cathie V.G. [00854](#) | KN-02-854
Cattoën X. [01461](#) | AF-02-1461
Cavaliere S. [01536](#) | CM-02-1536, [01537](#) | CM-02-1537, [01612](#) | AF-02-1612
Cerbelaud M. [00231](#) | AF-02-231
Cerclier C. [00462](#) | AF-02-462
Challet S. [00773](#) | CM-02-773
Chami M. [00231](#) | AF-02-231
Chamous F. [00706](#) | AF-02-706
Chapman K. [00969](#) | CM-02-969
Charlot B. [00796](#) | AF-02-796
Charrette C. [00090](#) | AF-02-90
Charpentier T. [00773](#) | CM-02-773
Charvin N. [01290](#) | CM-02-1290
Chauveau J. [01125](#) | CM-02-1125
Chemmi H. [01623](#) | AF-02-1623
Chen H. [01181](#) | CM-02-1181
Chenevier P. [01531](#) | CM-02-1531
Chehouani H. [00791](#) | AF-02-791
Cherid S. [01713](#) | AF-02-1713
Chikh S. [01589](#) | AF-02-1589, [01652](#) | CM-02-1652
Chikh L. [01494](#) | CM-02-1494, [01606](#) | KN-02-1606
Chitroub M. [01146](#) | CM-02-1146
Chotard J.N. [00265](#) | KN-02-265
Chouaih A. [01411](#) | AF-02-1411, [01476](#) | AF-02-1476
Chuta E. [01438](#) | AF-02-1438
Cojocariu A.M. [01461](#) | AF-02-1461
Cojocar C.S. [00917](#) | CM-02-917, [00928](#) | AF-02-928, [01354](#) | CM-02-1354, [01566](#) | AF-02-1566
Colomban P. [01355](#) | AF-02-1355
Combette P. [00796](#) | AF-02-796
Come J. [00898](#) | CM-02-898
Contie Y. [00237](#) | KN-02-237, [00246](#) | AF-02-246
Convert P. [00512](#) | CM-02-512
Cornet C. [01188](#) | CM-02-1188
Corradini D. [00969](#) | CM-02-969
Coste M. [00269](#) | CM-02-269
Cottineau T. [01390](#) | CM-02-1390
Coudouel D. [00796](#) | AF-02-796
Cougnon C. [01087](#) | CM-02-1087
Coulibaly M. [00368](#) | AF-02-368
Coustan L. [00210](#) | CM-02-210
Coustel R. [00090](#) | AF-02-90
Crivello J.C. [00859](#) | KN-02-859
Croguennec L. [01271](#) | KN-02-1271
Crosnier O. [01082](#) | CM-02-1082, [01210](#) | AF-02-1210
Cuevas F. [00599](#) | KN-02-599, [00903](#) | CM-02-903
Cunin F. [00932](#) | CM-02-932

D

Dagault P. [01271](#) | KN-02-1271
Dambournet D. [00969](#) | CM-02-969
Darwiche A. [00229](#) | CM-02-229, [00706](#) | AF-02-706
Daul C. [00213](#) | AF-02-213
Dauscher A. [00248](#) | CM-02-248, [01150](#) | CM-02-1150, [01183](#) | AF-02-1183
Davidson A. [01510](#) | AF-02-1510
De Poulpiquet A. [01282](#) | KN-02-1282, [01736](#) | AF-02-

1736
De Vault C. [00284](#) | AF-02-284
Dedryvere R. [00706](#) | AF-02-706
Dejean G. [00382](#) | CM-02-382
Delaizir G. [01150](#) | CM-02-1150
Demadrille R. [00237](#) | KN-02-237
Demont A. [00769](#) | CM-02-769
Demourgues A. [00908](#) | KN-02-908
Denoyel R. [01736](#) | AF-02-1736
Derradji L. [01589](#) | AF-02-1589, [01652](#) | CM-02-1652
Desaunay T. [01634](#) | AF-02-1634
Deschanel X. [00368](#) | AF-02-368
Deschanvres J.L. [01203](#) | CM-02-1203
Desorges A. [00617](#) | CM-02-617
Dessemond L. [00303](#) | CM-02-303
De-Vault C. [00785](#) | AF-02-785
Di Vona M.L. [00855](#) | CM-02-855
Difi S. [01221](#) | CM-02-1221, [01780](#) | AF-02-1780
Diliberto S. [00785](#) | AF-02-785
Djellab K. [00975](#) | AF-02-975
Djermouni M. [01592](#) | AF-02-1592
Djessas K. [00791](#) | AF-02-791
Djurado E. [00303](#) | CM-02-303
Dolhem F. [00975](#) | AF-02-975
Donnadieu B. [00229](#) | CM-02-229
Donzel N. [01535](#) | KN-02-1535
Douard C. [00738](#) | CM-02-738
Driz M. [00213](#) | AF-02-213
Drobek M. [00769](#) | CM-02-769
Drouiche N. [01278](#) | AF-02-1278
Dubois L. [01082](#) | CM-02-1082
Duclair F. [01082](#) | CM-02-1082
Dupin J.C. [01332](#) | KN-02-1332
Dupont M. [01612](#) | AF-02-1612
Dupré N. [00706](#) | AF-02-706
Durand O. [01188](#) | CM-02-1188
Duveau D. [00932](#) | CM-02-932

E

Edström K. [01221](#) | CM-02-1221, [01780](#) | AF-02-1780
El Ganaoui M. [01151](#) | AF-02-1151
El Hassan N. [01510](#) | AF-02-1510
Ercolano G. [01537](#) | CM-02-1537
Ersen O. [01566](#) | AF-02-1566
Eshraghi N. [01520](#) | CM-02-1520
Etiemble A. [00543](#) | AF-02-543
Eustache E. [00738](#) | CM-02-738
Even J. [01188](#) | CM-02-1188
Evstratov A. [00921](#) | AF-02-921

F

Fabre A. [00773](#) | CM-02-773
Fahsi K. [00975](#) | AF-02-975
Faraoun I.H. [00546](#) | AF-02-546
Favergeon L. [00624](#) | AF-02-624
Favier F. [00210](#) | CM-02-210, [01210](#) | AF-02-1210
Faydi Y. [00074](#) | AF-02-74
Fernand D. [00177](#) | CM-02-177
Ferreira R.A.S. [01461](#) | AF-02-1461
Fichet O. [01494](#) | CM-02-1494, [01606](#) | KN-02-1606
Florea I. [01354](#) | CM-02-1354, [01566](#) | AF-02-1566
Fois M. [00883](#) | CM-02-883
Fondard J. [01147](#) | CM-02-1147
Fontaine O. [00728](#) | AF-02-728
Fontana S. [00617](#) | CM-02-617
Forestier C. [00985](#) | AF-02-985
Fourcade S. [01147](#) | CM-02-1147
Foy E. [01217](#) | CM-02-1217
Fraisie B. [00229](#) | CM-02-229

Franco T. [01147](#) | CM-02-1147
Freitas V.T. [01461](#) | AF-02-1461
Fu L.S. [01461](#) | AF-02-1461
Fukunishi M. [00969](#) | CM-02-969
Fullenwarth J. [00229](#) | CM-02-229

G

Gadiou R. [01282](#) | KN-02-1282
Gaubicher J. [01082](#) | CM-02-1082, [01087](#) | CM-02-1087
Gérard J.F. [01125](#) | CM-02-1125
Gerber O. [00322](#) | CM-02-322, [00898](#) | CM-02-898
Ghamouss F. [00577](#) | CM-02-577
Giancola S. [01612](#) | AF-02-1612
Giani A. [00796](#) | AF-02-796
Giudici M.T. [01282](#) | KN-02-1282
Giusti G. [01468](#) | AF-02-1468
Godart C. [01150](#) | CM-02-1150
Goetz V. [00512](#) | CM-02-512, [01433](#) | KN-02-1433
Gohier A. [00917](#) | CM-02-917, [00928](#) | AF-02-928, [01354](#) | CM-02-1354, [01566](#) | AF-02-1566
Gonçalves A.P. [01150](#) | CM-02-1150
Goubard N. [01210](#) | AF-02-1210
Goubault L. [01181](#) | CM-02-1181
Goujon C. [01520](#) | CM-02-1520
Gourdo L. [00003](#) | AF-02-3
Grishin A. [00921](#) | AF-02-921
Gross P.A. [01390](#) | CM-02-1390
Groult H. [00969](#) | CM-02-969
Grugeon S. [00985](#) | AF-02-985
Guerin K. [01051](#) | CM-02-1051
Guichard J. [00095](#) | CM-02-95
Guillemoles J.F. [01188](#) | CM-02-1188
Guimet A. [01494](#) | CM-02-1494
Guyomard D. [00231](#) | AF-02-231, [00241](#) | AF-02-241, [01082](#) | CM-02-1082
Guyomard-Lack A. [00241](#) | AF-02-241, [00244](#) | CM-02-244

H

Haacké M. [00090](#) | AF-02-90
Haillot D. [01433](#) | KN-02-1433
Haine N. [01408](#) | AF-02-1408
Hakkou R. [01221](#) | CM-02-1221, [01780](#) | AF-02-1780
Halm D. [00281](#) | CM-02-281
Hamzaoui F. [01411](#) | AF-02-1411, [01476](#) | AF-02-1476
Hards G. [01536](#) | CM-02-1536
Harkness I. [01536](#) | CM-02-1536
Hassen C. [01369](#) | AF-02-1369
Hattab Y. [00131](#) | AF-02-131
Hermet P. [00186](#) | CM-02-186
Hérolde C. [00617](#) | CM-02-617
Hézèque T. [00903](#) | CM-02-903
Hoffmann J.F. [00512](#) | CM-02-512
Hornebecq V. [00177](#) | CM-02-177
Huang L. [00613](#) | CM-02-613
Hugon M.C. [01217](#) | CM-02-1217
Humbert B. [01082](#) | CM-02-1082
Huynh N. [01329](#) | CM-02-1329

I

Ibos L. [00883](#) | CM-02-883
Idrissi H. [00543](#) | AF-02-543

J

Jaafar N. [00137](#) | AF-02-137
Jabbari-Hichri A. [00747](#) | CM-02-747

Jabbour K. [01510](#) | AF-02-1510
Janot R. [00265](#) | KN-02-265
Jaudouin O. [00237](#) | KN-02-237, [00246](#) | AF-02-246
Jimenez C. [01203](#) | CM-02-1203
Joiret S. [01181](#) | CM-02-1181
Jones D. [01535](#) | KN-02-1535, [01536](#) | CM-02-1536, [01537](#) | CM-02-1537, [01612](#) | AF-02-1612
Jordy C. [00903](#) | CM-02-903
Jouanneau S. [00231](#) | AF-02-231
Joubert J.M. [00859](#) | KN-02-859, [01171](#) | CM-02-1171
Joudrier A.L. [01203](#) | CM-02-1203
Julbe A. [00090](#) | AF-02-90, [00769](#) | CM-02-769
Jumas J.C. [00410](#) | CM-02-410, [00660](#) | AF-02-660
Jund P. [00148](#) | CM-02-148, [00186](#) | CM-02-186

K

Kahina M. [01369](#) | AF-02-1369
Kamal D. [01369](#) | AF-02-1369
Kazimirov V.Y. [00218](#) | KN-02-218
Kefaihi A. [01278](#) | AF-02-1278
Keller N. [01390](#) | CM-02-1390
Keller V. [01390](#) | CM-02-1390
Kerdjoudj H. [01343](#) | AF-02-1343
Khadraoui A. [00499](#) | AF-02-499
Khellaf A. [00045](#) | AF-02-45
Khelloul N. [01476](#) | AF-02-1476
Kheloufi A. [01278](#) | AF-02-1278
Kherrouba N. [00555](#) | AF-02-555
Knauth P. [00855](#) | CM-02-855
Kobor D. [01171](#) | CM-02-1171
Komaba S. [00969](#) | CM-02-969
Kreis Z. [01535](#) | KN-02-1535
Kuchta B. [00177](#) | CM-02-177

L

Labihi A. [01151](#) | AF-02-1151
Lachat R. [00074](#) | AF-02-74
Lacoste A. [00269](#) | CM-02-269, [00284](#) | AF-02-284
Ladam A. [00660](#) | AF-02-660
Lagarde T. [00090](#) | AF-02-90
Laik B. [01051](#) | CM-02-1051, [01354](#) | CM-02-1354
Laïk B. [00917](#) | CM-02-917, [00928](#) | AF-02-928
Lainé G. [00688](#) | KN-02-688
Lakraychi A.E. [00975](#) | AF-02-975
Lalau Y. [00478](#) | CM-02-478
Lapertot G. [01531](#) | CM-02-1531
Lapicque F. [00617](#) | CM-02-617
Laruelle S. [00985](#) | AF-02-985
Lassouane F. [00045](#) | AF-02-45
Latroche M. [00599](#) | KN-02-599, [00613](#) | CM-02-613, [00903](#) | CM-02-903, [01181](#) | CM-02-1181, [01192](#) | CM-02-1192
Laure M. [00854](#) | KN-02-854
Laversenne L. [00269](#) | CM-02-269, [00284](#) | AF-02-284, [00599](#) | KN-02-599, [01520](#) | CM-02-1520
Lay S. [01468](#) | AF-02-1468
Le Bideau J. [00241](#) | AF-02-241, [00244](#) | CM-02-244, [00462](#) | AF-02-462, [01623](#) | AF-02-1623
Le Comte A. [01087](#) | CM-02-1087
Le Corre A. [01188](#) | CM-02-1188
Le Mercier T. [01036](#) | CM-02-1036
Le Parc R. [01461](#) | AF-02-1461
Le Quoc H. [00269](#) | CM-02-269
Lebègue E. [01087](#) | CM-02-1087
Lebouin C. [00177](#) | CM-02-177, [01736](#) | AF-02-1736
Lecocq A. [00985](#) | AF-02-985
Lecoq H. [00095](#) | CM-02-95
Lefort R. [00462](#) | AF-02-462
Legein C. [00969](#) | CM-02-969

Lemonnier S. [00322](#) | CM-02-322
Lemordant D. [00706](#) | AF-02-706
Lenoir B. [00248](#) | CM-02-248, [00251](#) | CM-02-251,
[01150](#) | CM-02-1150, [01183](#) | AF-02-1183
Lenormand P. [00676](#) | CM-02-676
Léonel E. [01192](#) | CM-02-1192
Leroux F. [01332](#) | KN-02-1332
Leroy J. [01217](#) | CM-02-1217
Lesage P. [00074](#) | AF-02-74
Lestriez B. [00231](#) | AF-02-231, [00241](#) | AF-02-241,
[00706](#) | AF-02-706, [01082](#) | CM-02-1082
Lethien C. [00738](#) | CM-02-738
Létoublon A. [01188](#) | CM-02-1188
Levallois C. [01188](#) | CM-02-1188
Leveau L. [00917](#) | CM-02-917, [00928](#) | AF-02-928,
[01354](#) | CM-02-1354, [01566](#) | AF-02-1566
Levitz P. [01623](#) | AF-02-1623
Li Z. [00599](#) | KN-02-599
Li W. [00969](#) | CM-02-969
Lincot D. [01750](#) | CI-02-1750
Lippens P.E. [00410](#) | CM-02-410, [00660](#) | AF-02-660,
[01221](#) | CM-02-1221, [01780](#) | AF-02-1780
Liu X.J. [00898](#) | CM-02-898
Llewellyn P. [00177](#) | CM-02-177
Lojou E. [01282](#) | KN-02-1282, [01736](#) | AF-02-1736
Lombes L. [01188](#) | CM-02-1188
Lopes E.B. [00251](#) | CM-02-251, [01150](#) | CM-02-1150
Lorant S. [00231](#) | AF-02-231
Louis-Joseph A. [01623](#) | AF-02-1623
Louradour E. [00090](#) | AF-02-90

M

Maas M. [00785](#) | AF-02-785
Maire É. [00543](#) | AF-02-543
Mano N. [01282](#) | KN-02-1282
Mantoux A. [01468](#) | AF-02-1468
Maoudj Y. [01589](#) | AF-02-1589
Maranzana G. [00617](#) | CM-02-617
Marinha D. [00303](#) | CM-02-303
Marino C. [00706](#) | AF-02-706
Marlair G. [00985](#) | AF-02-985
Martaj N. [01151](#) | AF-02-1151
Martinez H. [00706](#) | AF-02-706, [01332](#) | KN-02-1332
Masquelier C. [01271](#) | KN-02-1271
Masschelein P. [00248](#) | CM-02-248
Massiani P. [01510](#) | AF-02-1510
Massonnet N. [00237](#) | KN-02-237, [00246](#) | AF-02-246
Matar S. [01592](#) | AF-02-1592
Matheron M. [01564](#) | CM-02-1564
Mauvy F. [01147](#) | CM-02-1147
Mayne-L'hermite M. [00577](#) | CM-02-577
Meffre A. [00478](#) | CM-02-478
Meghoufel F.Z. [01713](#) | AF-02-1713
Mehdaoui S. [01628](#) | AF-02-1628
Mehdi A. [00728](#) | AF-02-728
Mehdi B. [00555](#) | AF-02-555
Mélé P. [01290](#) | CM-02-1290
Menia S. [00045](#) | AF-02-45
Mesbah A. [00368](#) | AF-02-368
Messaoudi H. [01606](#) | KN-02-1606
Meyer Y. [00074](#) | AF-02-74
Meyer M. [00728](#) | AF-02-728
Méziane S. [00546](#) | AF-02-546
Millet P. [01772](#) | CM-02-1772
Minéa T. [01217](#) | CM-02-1217
Miraglia S. [01520](#) | CM-02-1520
Moitrier F. [00322](#) | CM-02-322
Moldovan S. [01566](#) | AF-02-1566
Monconduit L. [00229](#) | CM-02-229, [00706](#) | AF-02-706,
[00932](#) | CM-02-932

Monnier J. [01150](#) | CM-02-1150, [01181](#) | CM-02-1181
Montagné P. [00296](#) | CM-02-296
Moreau P. [01354](#) | CM-02-1354
Morin C. [01150](#) | CM-02-1150
Morin A. [01494](#) | CM-02-1494
Morineau D. [00462](#) | AF-02-462
Moskura M. [00773](#) | CM-02-773
Mougin J. [01700](#) | CI-02-1700
Mourad E. [00728](#) | AF-02-728
Mousty C. [01332](#) | KN-02-1332
Muller-Bouvet D. [01329](#) | CM-02-1329

N

Nabil-Moreau Y. [01536](#) | CM-02-1536
Narducci R. [00855](#) | CM-02-855
Nedellec Y. [01535](#) | KN-02-1535
Niedziolka K. [00186](#) | CM-02-186

O

Ohorodniichuk V. [00251](#) | CM-02-251
Olives R. [00478](#) | CM-02-478
Olivès R. [00382](#) | CM-02-382
Olivier-Fourcade J. [00410](#) | CM-02-410, [00660](#) | AF-02-660
Otazaghine B. [00688](#) | KN-02-688
Oudahmane A. [01051](#) | CM-02-1051
Oumellal Y. [00613](#) | CM-02-613, [01192](#) | CM-02-1192

P

Pasquini L. [00855](#) | CM-02-855
Patrice Simon P. [00214](#) | CI-02-214
Paulraj A.R. [01634](#) | AF-02-1634
Pautrot-D'alençon L. [01638](#) | KN-02-1638
Payen C. [01210](#) | AF-02-1210
Payrer E. [01203](#) | CM-02-1203
Pedesseau L. [01188](#) | CM-02-1188
Pelzer K. [00855](#) | CM-02-855
Pereira-Ramos J.P. [00086](#) | KN-02-86, [00218](#) | KN-02-218, [00917](#) | CM-02-917, [00928](#) | AF-02-928, [01051](#) | CM-02-1051, [01329](#) | CM-02-1329
Petit D. [01623](#) | AF-02-1623, [01638](#) | KN-02-1638
Petit E. [01051](#) | CM-02-1051
Pham Huu C. [00898](#) | CM-02-898
Philippe K. [01622](#) | AF-02-1622
Piarristeguy A. [00251](#) | CM-02-251, [01150](#) | CM-02-1150
Pichon B. [00322](#) | CM-02-322, [00898](#) | CM-02-898
Pinault M. [00577](#) | CM-02-577
Pincemin S. [01433](#) | KN-02-1433
Ping Wang Y. [01188](#) | CM-02-1188
Plylahan N. [01622](#) | AF-02-1622
Pognon G. [01087](#) | CM-02-1087
Poizot P. [00975](#) | AF-02-975
Ponchet A. [01188](#) | CM-02-1188
Ponthieu M. [00599](#) | KN-02-599
Porcher M. [00577](#) | CM-02-577
Portehault D. [01036](#) | CM-02-1036
Portier X. [01628](#) | AF-02-1628
Pothin R. [00148](#) | CM-02-148
Pradel A. [00251](#) | CM-02-251, [01150](#) | CM-02-1150
Prahoveanu C. [00284](#) | AF-02-284
Pronkin S. [00322](#) | CM-02-322, [01390](#) | CM-02-1390
Pullumbi P. [00090](#) | AF-02-90
Pupier C. [00090](#) | AF-02-90
Py X. [00382](#) | CM-02-382, [00478](#) | CM-02-478, [00512](#) | CM-02-512, [01433](#) | KN-02-1433

Q

Quet A. [00361](#) | CM-02-361

R

Rabahi L. [00555](#) | AF-02-555
Rahmani R. [01411](#) | AF-02-1411, [01476](#) | AF-02-1476
Rale P. [01188](#) | CM-02-1188
Ramézani H. [01438](#) | AF-02-1438
Ranava D. [01282](#) | KN-02-1282
Rannou P. [00237](#) | KN-02-237, [00246](#) | AF-02-246
Raybaud P. [00265](#) | KN-02-265
Recham N. [01780](#) | AF-02-1780
Reiss P. [01531](#) | CM-02-1531
Renaudin G. [01332](#) | KN-02-1332
Retoux R. [01087](#) | CM-02-1087
Reyes Carmona A. [01612](#) | AF-02-1612
Riane R. [01592](#) | AF-02-1592
Ribes M. [01150](#) | CM-02-1150
Riesenmey M. [01622](#) | AF-02-1622
Rogaume T. [00281](#) | CM-02-281
Rolland A. [01188](#) | CM-02-1188
Roualdes S. [00381](#) | CM-02-381
Roualdès S. [00090](#) | AF-02-90
Roué L. [00543](#) | AF-02-543
Rouessac V. [00090](#) | AF-02-90
Rouessac F. [00148](#) | CM-02-148
Rouleau O. [01183](#) | AF-02-1183
Roux J.C. [00921](#) | AF-02-921
Roziar P. [00676](#) | CM-02-676, [01634](#) | AF-02-1634
Roziere J. [01612](#) | AF-02-1612
Rozière J. [01535](#) | KN-02-1535, [01536](#) | CM-02-1536, [01537](#) | CM-02-1537
Rudolph M. [01217](#) | CM-02-1217

S

Saadoune I. [01221](#) | CM-02-1221, [01780](#) | AF-02-1780
Sagna A. [00791](#) | AF-02-791
Sahnoun M. [00213](#) | AF-02-213
Sahnoun O. [00213](#) | AF-02-213
Sahraoui T. [01278](#) | AF-02-1278
Saidi N. [01223](#) | AF-02-1223
Salanne M. [00969](#) | CM-02-969
Salomon J. [00231](#) | AF-02-231
Samir H. [01369](#) | AF-02-1369
Sanchette F. [01487](#) | AF-02-1487
Sannier L. [00985](#) | AF-02-985
Sari-Bey S. [00883](#) | CM-02-883
Sathya M. [01634](#) | AF-02-1634
Savinova E. [01390](#) | CM-02-1390
Sciora E. [00095](#) | CM-02-95
Seck S. [01125](#) | CM-02-1125
Sefir Y. [01713](#) | AF-02-1713
Segard M. [00773](#) | CM-02-773
Sene C. [00791](#) | AF-02-791
Sengmany S. [01192](#) | CM-02-1192
Sharman J. [01536](#) | CM-02-1536
Shukla G. [00177](#) | CM-02-177
Simon P. [00898](#) | CM-02-898, [01490](#) | CM-02-1490
Simonato J.P. [00237](#) | KN-02-237, [00246](#) | AF-02-246
Smirnov K.S. [00218](#) | KN-02-218
Smirnov M.B. [00218](#) | KN-02-218
Sood R. [01612](#) | AF-02-1612
Sorli B. [00796](#) | AF-02-796

Soudan P. [00241](#) | AF-02-241
Sougrati M.T. [00229](#) | CM-02-229, [00410](#) | CM-02-410, [01221](#) | CM-02-1221, [01780](#) | AF-02-1780
Stievano L. [00229](#) | CM-02-229
Suard E. [01271](#) | KN-02-1271
Sun H. [01487](#) | AF-02-1487

T

Taberna P.L. [00898](#) | CM-02-898, [01490](#) | CM-02-1490
Taguet A. [00688](#) | KN-02-688
Tanabe M. [01329](#) | CM-02-1329
Tang W.S. [00265](#) | KN-02-265
Tarascon J.M. [01634](#) | AF-02-1634
Tatard F. [00577](#) | CM-02-577
Taviot-Gueho C. [01332](#) | KN-02-1332
Terkhi S. [01713](#) | AF-02-1713
Thaury C. [00903](#) | CM-02-903
Thierry D. [01622](#) | AF-02-1622
Tian L. [01468](#) | AF-02-1468
Tillard M. [00296](#) | CM-02-296
Tobola J. [00248](#) | CM-02-248
Toulemonde P. [01520](#) | CM-02-1520
Tran-Van P. [00917](#) | CM-02-917, [00928](#) | AF-02-928
Tran-Vans F. [00577](#) | CM-02-577
Trari M. [01343](#) | AF-02-1343
Trouvé H. [01290](#) | CM-02-1290
Tsai W.Y. [01490](#) | CM-02-1490

V

Vancaeyzeele C. [01606](#) | KN-02-1606
Vaney J.B. [00251](#) | CM-02-251, [01150](#) | CM-02-1150
Véron E. [00382](#) | CM-02-382
Very F. [00796](#) | AF-02-796
Vialat P. [01332](#) | KN-02-1332
Vignoud-Despond S. [01564](#) | CM-02-1564
Vioux A. [00728](#) | AF-02-728
Volpi F. [01468](#) | AF-02-1468

W

Weissmann M. [01082](#) | CM-02-1082
Wernert V. [01736](#) | AF-02-1736
Wifaya A. [00003](#) | AF-02-3
Wilhelm H.A. [00706](#) | AF-02-706
Willmann P. [00660](#) | AF-02-660, [01051](#) | CM-02-1051
Wong Chi Man M. [01461](#) | AF-02-1461

X

Xia Y. [00617](#) | CM-02-617

Y

Younsi Z. [01652](#) | CM-02-1652

Z

Zanotti J.M. [00462](#) | AF-02-462
Zhang W. [00706](#) | AF-02-706
Zhang J. [00599](#) | KN-02-599
Zitouni A. [01713](#) | AF-02-1713
Zlotea C. [00613](#) | CM-02-613, [01192](#) | CM-02-1192