

Nanotubes de carbone fonctionnalisés pour la réalisation d'accumulateurs lithium-organique et lithium-soufre

Gaëlle Charrier, Antoine Desrues, Céline Barchasz, Renaud Cornut, Bruno Jusselme et Stéphane Campidelli

Résumé Les batteries lithium-ion équipent la majorité des appareils électroniques portables. Cependant, leurs performances semblent atteindre progressivement un palier et les recherches se tournent actuellement vers de nouveaux systèmes comme les batteries lithium-soufre et lithium-organique. La solubilité de la matière active (soufre, molécules organiques) dans la plupart des électrolytes constitue un sérieux obstacle à la commercialisation de ces deux types d'accumulateurs. Cet article décrit l'approche qui consiste à fonctionnaliser des nanotubes de carbone afin de fabriquer des matériaux d'électrode positive ne présentant pas de phénomène de dissolution de la matière active. Les nanotubes jouent le rôle de conducteur électronique et de squelette sur lequel les molécules actives sont attachées. Les systèmes obtenus offrent une excellente stabilité et une capacité spécifique prometteuse.

Mots-clés Stockage de l'énergie, batteries, lithium-soufre, lithium-organique, nanotubes de carbone, greffage covalent.

Abstract **Functionalized carbon nanotubes for lithium-organic and lithium-sulfur batteries**
Lithium-ion batteries are now among the most widespread systems for portable electronic devices. However, their performances seem to level off and new systems with higher potentialities such as lithium-sulfur or lithium-organic are currently under studying. The solubility of the active materials (sulfur, organic molecules) in most electrolytes constitutes a serious obstacle to their commercialization. This article presents the approach consisting in grafting the active molecules onto carbon nanotubes to avoid their dissolution. The nanotubes allow good electrical conductivity in the materials and act as scaffold for the covalent grafting of the molecules. The resulting systems are extremely stable and present a promising specific capacity.

Keywords Energy storage, lithium-sulfur batteries, lithium-organic batteries, carbon nanotubes, covalent grafting.

Le stockage de l'énergie revêt aujourd'hui une importance particulière dans le cadre de la transition énergétique. Il permet d'optimiser la production et l'utilisation des énergies intermittentes comme le photovoltaïque et l'éolien en restituant lors des périodes de forte consommation le courant produit pendant les pics de production, ce qui assure une sécurisation de l'approvisionnement en énergie. Pour cela, la réalisation de systèmes de stockage d'énergie non polluants, bon marché et dotés d'un bon rendement ainsi que d'une bonne durée de vie est un enjeu majeur.

Les industriels et les consommateurs sont en demande permanente de dispositifs plus fins, plus légers, mais surtout aux performances toujours accrues. Ceci pousse les acteurs de la filière à rechercher et optimiser de nouvelles technologies, dans la mesure où les batteries lithium-ion (Li-ion) semblent progressivement atteindre les limites de leurs performances [1]. Avec des densités d'énergie de l'ordre de 150-200 Wh·kg⁻¹ obtenues en pratique pour les accumulateurs commerciaux ainsi qu'un coût des cellules relativement important, les technologies Li-ion ne semblent pas en mesure de relever pleinement le défi lié au développement des véhicules électriques à grande échelle, c'est-à-dire à forte autonomie (au moins 500 km) et à bas coût.

Plusieurs voies sont étudiées pour augmenter l'autonomie des véhicules électriques, tout en essayant de réduire

à la fois le coût et l'impact environnemental des batteries. Parmi les plus populaires, les technologies de batteries lithium-soufre (Li-S) et lithium-organique (Li-organique) offrent des capacités théoriques attractives (figure 1), ainsi que des coûts et une toxicité des matières premières *a priori* faibles. Les densités d'énergie théoriques pour ces deux technologies sont très supérieures à celles attendues pour les batteries Li-ion puisqu'elles sont de l'ordre de 2 500 Wh·kg⁻¹ pour le Li-S [2-3]. De nombreuses ruptures technologiques doivent cependant être mises en place pour que ces technologies passent au stade industriel. Contrairement aux batteries Li-ion pour lesquelles le lithium est sous forme de cation Li⁺, dans les batteries Li-S et Li-organique, l'électrode négative est constituée de lithium métallique et la réaction de décharge fait intervenir la rupture des liaisons S-S ou une réaction entre le lithium et une fonction chimique particulière (figure 1).

La forte densité de stockage est expliquée par l'échange de deux moles d'électrons par mole de soufre. Cette réaction est globale et passe par la formation d'intermédiaires polysulfures de lithium de formule générale Li₂S_n (2 ≤ n ≤ 7). Ces intermédiaires de décharge, solubles dans l'électrolyte, sont responsables d'une partie des limitations actuelles des accumulateurs Li-S, et leur cyclabilité pratique limitée reste actuellement un frein majeur à la commercialisation des systèmes.

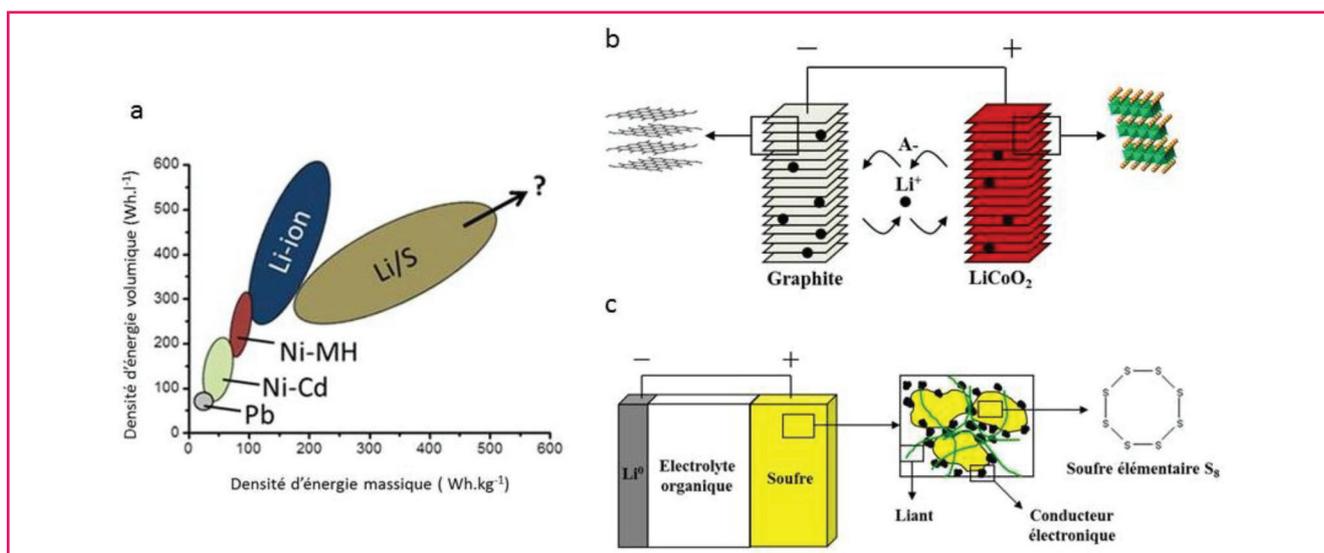


Figure 1 - (a) Comparaison des densités massiques des systèmes Li-ion par rapport aux systèmes Li-S. (b) Principe général d'une batterie Li-ion. (c) Principe général d'une batterie Li-S ; au contraire des systèmes Li-ion basés sur des réactions d'intercalation d'ions lithium, la décharge se fait par rupture des liaisons S-S.

Les systèmes Li-organique constituent également un axe de recherche prometteur. Dans ces systèmes, des molécules électroactives susceptibles de réagir réversiblement avec le lithium sont utilisées [4]. Les premiers systèmes utilisant des molécules organiques en tant que matière active datent des années 1960, mais ce n'est que dans les années 1990 que plusieurs travaux, poussés par les avantages des matériaux organiques ainsi que leur versatilité, ont relancé l'intérêt pour cette technologie. Bien que les capacités théoriques soient inférieures à $400 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ [5] et ne puissent pas répondre à toutes les problématiques soulevées par le stockage de l'énergie, notamment en termes d'énergie embarquée par unité de masse de cellule, les batteries Li-organique ont l'avantage d'être potentiellement peu chères, si la synthèse est aisée et bien contrôlée, facilement recyclables et versatiles dans leur mise en forme.

Les accumulateurs Li-S et Li-organique souffrent néanmoins de limitations qui leur sont communes. Comme il a été mentionné précédemment, le soufre élémentaire est un très mauvais conducteur électronique, tout comme le sont les molécules organiques. L'ajout d'un conducteur électronique est incontournable, ce qui diminue d'autant la capacité pratique des accumulateurs. D'autre part, lors de la décharge, la coupure du soufre élémentaire entraîne la formation de polysulfures de lithium qui sont solubles dans l'électrolyte (figure 2) ; il en va de même pour les molécules organiques qui sont de petites molécules et qui peuvent se solubiliser au cours du processus. La dissolution de la matière organique dans l'électrolyte entraîne une perte de la masse active, un phénomène d'autodécharge et une perte de capacité importante après quelques cycles.

Pour les technologies Li-S ou Li-organique, la recherche s'emploie actuellement à développer des approches visant à limiter, voire supprimer la perte de capacité en cyclage. Ces approches consistent pour la plupart à confiner la matière active à l'électrode positive. Des essais d'encapsulation du soufre élémentaire dans une matrice mésoporeuse carbonée ou polymère ont été menés. Il apparaît que la capacité est diminuée, ce qui ne rend pas ces électrodes positives plus compétitives dans la mesure où toute la masse de soufre n'est

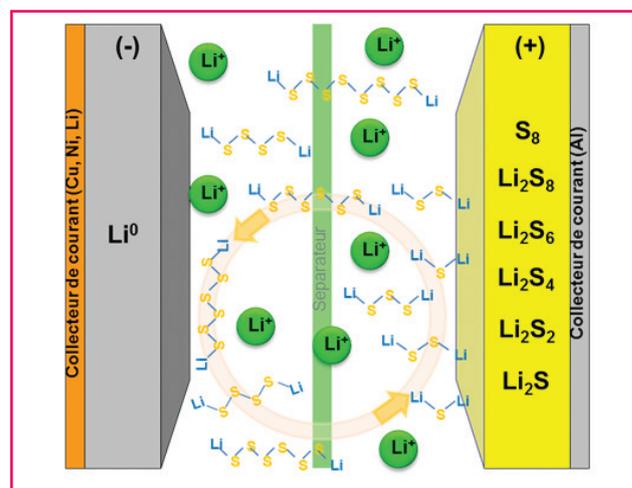


Figure 2 - Illustration de la dissolution des polysulfures de lithium et du mécanisme de navette redox.

plus accessible pour le lithium [6]. D'autres stratégies proposent l'utilisation de membranes permettant de limiter les échanges entre l'électrode de soufre et l'électrolyte, tout en laissant passer les ions lithium. L'utilisation de polymères organo-soufrés a été proposée à partir des années 1980 par Armand *et coll.* [7]. Ces accumulateurs utilisent l'oxydoréduction des ponts disulfures en thiolates de lithium. La chimie de synthèse permet de maximiser le nombre de ponts disulfures pour augmenter la capacité du système. Le travail d'Omayya *et coll.* utilise une électrode positive faite à partir d'un mélange de 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole et de polyaniline dans la *N*-méthyl-2-pyrrolidone [8]. Ce travail démontre que les capacités théoriques sont atteintes expérimentalement dans des systèmes viables qui fonctionnent à température ambiante. L'inconvénient de cette approche est lié aux faibles densités de courant applicables lors de la charge ou de la décharge.

Le but de notre travail est de réaliser des électrodes positives pour des batteries Li-S et Li-organique ne présentant pas ces phénomènes de dissolution de la matière active. Pour

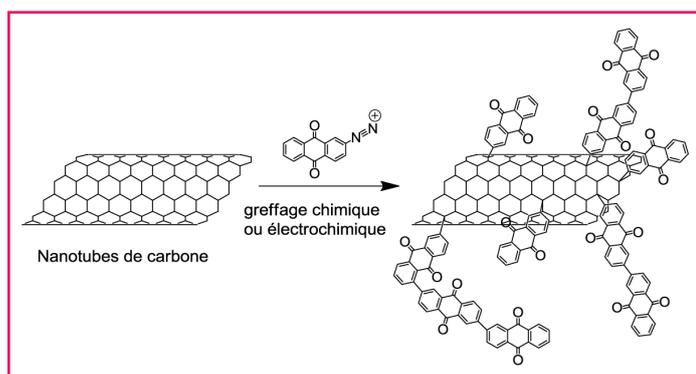


Figure 3 - Fonctionnalisation des nanotubes de carbone avec un diazonium issu de la 2-aminoanthraquinone.

cela, nous proposons de fonctionnaliser de manière covalente des nanotubes de carbone multiparois (MWNT) avec des molécules électroactives. Les nanotubes de carbone sont constitués d'atomes de carbone hybridés sp^2 . Ils présentent une bonne conductivité électronique, une grande résistance chimique et sont insolubles dans l'électrolyte. Ils servent donc de support pour le greffage de la matière active et de conducteur électronique. Nous présentons ici les résultats obtenus pour des batteries Li-organique avec des nanotubes fonctionnalisés par des molécules d'anthraquinone [9]. Le sel de diazonium obtenu à partir de l'amino-anthraquinone est greffé aux nanotubes de carbone par réduction chimique ou électrochimique comme le montre la *figure 3*.

La *figure 4a-b* présente des images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) de nanotubes avant puis après greffage de l'anthraquinone. Les matériaux d'électrodes positives constitués de nanotubes greffés autosupportés ont été intégrés à des piles boutons, puis évalués sur un banc de test (cycles de charge/décharge). La *figure 4c-d* présente un schéma de la pile de test ainsi que la capacité du matériau. Les résultats avec l'anthraquinone greffée sont prometteurs puisque la capacité obtenue est de $100 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ d'électrode, alors qu'elle n'est que d'environ $5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ pour les nanotubes de carbone seul. Cette valeur reste inférieure à celles obtenues pour les meilleures batteries Li-ion. Néanmoins, ces accumulateurs se caractérisent par leur excellente stabilité dans la mesure où 98 % de la capacité initiale est conservée après 50 cycles et plus de 80 % après 800 cycles.

À la lumière des résultats obtenus avec l'anthraquinone, nous sommes actuellement en train de tester des molécules contenant du soufre. Les premiers résultats montrent une bonne tenue en cyclage et des capacités intéressantes.

Conclusion

À travers la technique de greffage covalent utilisée, nous obtenons des résultats prometteurs puisque les capacités atteintes sont compétitives vis-à-vis des accumulateurs Li-ion commerciaux, tandis que la tenue en cyclage est très nettement améliorée par rapport aux systèmes Li-S et Li-organique plus conventionnels. Ce travail se poursuit et notre but est maintenant de trouver de nouvelles molécules afin de maximiser les densités d'énergie pratique de nos systèmes.

Références

- [1] Berg E.J., Villeveille C., Streich D., Trabesinger S., Novák P., Rechargeable batteries: grasping for the limits of chemistry, *J. Electrochem. Soc.*, **2015**, 162, p. A2468.

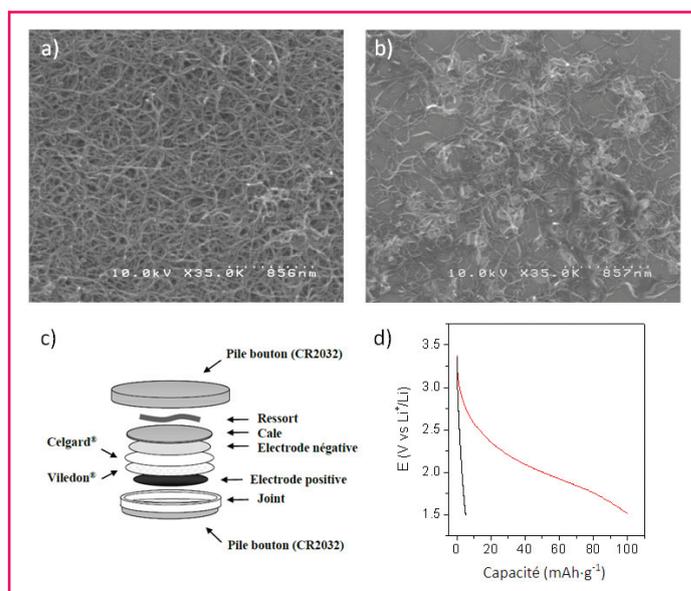


Figure 4 - Images MEB montrant la différence entre les nanotubes qui n'ont pas subi de greffage (a) et les nanotubes après greffage de l'anthraquinone (b). (c) Représentation schématique de l'assemblage d'une pile bouton pour la réalisation des tests électrochimiques. (d) Courbe de première décharge d'un accumulateur Li-organique utilisant l'anthraquinone; des capacités légèrement supérieures à $100 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ sont atteintes.

- [2] Ji X., Nazar L.F., Advances in Li-S batteries, *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, p. 9821.
 [3] Bruce P.G., Freunberger S.A., Hardwick L.J., Tarascon J.-M., Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage, *Nat. Mater.*, **2012**, 11, p. 19.
 [4] Zhu Z., Chen J., Advanced carbon-supported organic electrode materials for lithium (sodium)-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **2015**, 162, p. A2393.
 [5] Liang Y., Tao Z., Chen J., Organic electrode materials for rechargeable lithium batteries, *Adv. Energy Mater.*, **2012**, 2, p. 742.
 [6] Ryu H.-S., Guo Z., Ahn H.-J., Cho G.-B., Liu H., Investigation of discharge reaction mechanism of lithium/liquid electrolyte/sulfur battery, *J. Power Sources*, **2009**, 189, p. 1179.
 [7] Armand M., Foulletier M., Degott P., Nouveaux dérivés de sulfures de polycarbonate, leur préparation et leurs applications, notamment en électrochimie, PCT/FR1984/000202, **1984**.
 [8] Oyama N., Tatsuma T., Sato T., Sotomura T., Dimercaptan-polyaniline composite electrodes for lithium batteries with high energy density, *Nature*, **1995**, 373, p. 598.
 [9] Charrier G. *et al.*, soumis.



G. Charrier

A. Desrues

R. Cornut

B. Jusselme



S. Campidelli

Gaëlle Charrier est postdoctorante, **Antoine Desrues**, étudiant de Master 2, **Renaud Cornut**, **Bruno Jusselme** et **Stéphane Campidelli** (*auteur correspondant*), chercheurs au Laboratoire d'Innovation en Chimie des Surfaces et Nanosciences (LICSSEN), CEA Saclay*.



C. Barchasz

Céline Barchasz (*auteur correspondant*) est chercheuse au Laboratoire des Générateurs Innovants (LGI), CEA Grenoble**.

* LICSSEN, NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette Cedex.

Courriel : stephane.campidelli@cea.fr

** CEA Grenoble, LITEN/DEHT/SCGE, Laboratoire des Générateurs Innovants (LGI), 17 rue des Martyrs, F-38054 Grenoble Cedex 9.
 Courriel : celine.barchasz@cea.fr