

## Des nanotubes au gigawatt

### NAWA TECHNOLOGIES

**Date de création :** avril 2013

**Implantation :** Rousset (à côté d'Aix en Provence)

**Secteur d'activité :** chimie, énergie, environnement

**Technologie :** dispositifs de stockage d'électricité à base de tapis de nanotubes de carbone alignés

**Fondateurs :** Pascal Boulanger, Ludovic Eveillard

**Financement, subventions, crédits :** capitaux privés, Bpifrance, Europe

**Produits :** électrodes de batteries et supercondensateurs de haute énergie et de forte puissance

**Une ambition :** réaliser la transition énergétique avec des produits plus performants et plus respectueux de l'environnement

• [www.nawatechnologies.com](http://www.nawatechnologies.com)

L'avènement des voitures électriques alimentées grâce à des batteries lithium ainsi que la massification des énergies renouvelables constituent une promesse pour réduire les émissions de CO<sub>2</sub> et les effets du changement climatique. Néanmoins, à y regarder de plus près, cette transition n'est pas exempte de risques (stabilité des réseaux électriques), de biais environnementaux (explosion de l'exploitation des métaux rares), et doit accompagner les modifications d'usages (voiture autonome et partagée, massification des objets connectés) au risque de limiter cette promesse.

NAWATechnologies, spin-off du CEA (Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives), s'est donnée pour mission d'accompagner cette transition énergétique en industrialisant des nouveaux dispositifs pour convertir, stocker et transporter l'énergie en exploitant un nouveau matériau basé sur des tapis de nanotubes de carbone alignés fonctionnalisés (VACNT : « vertically aligned carbon nanotubes » [1]). Ces tapis ont été réalisés au tout début des années 2000 en Europe, selon un procédé mis au point conjointement au Max Planck Institute (Allemagne), à l'Université de Sussex (Angleterre, dans le laboratoire du professeur Harold W. Kroto, prix Nobel de chimie en 1996 pour la découverte des fullerènes en 1985). Par croissance directe des VACNT sur un substrat d'aluminium ou de cuivre, ceux-ci forment une nouvelle électrode 100 % nanostructurée qui ouvre la voie à la fabrication de dispositifs de stockage capables de stocker plus d'électricité plus rapidement que les dispositifs actuels.

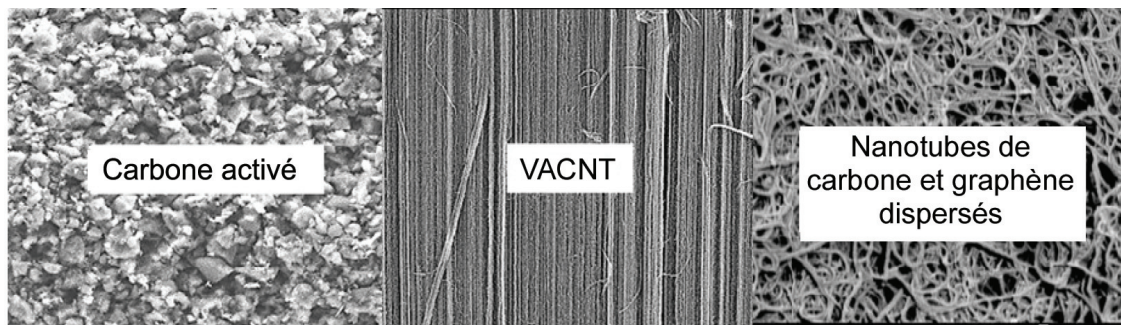
### Des électrodes à base de nanotubes de carbone alignés

Contrairement aux électrodes à base de poudres compactées, que ce soit pour des batteries lithium classiques ou des supercondensateurs, les électrodes à base de VACNT ressemblent à des tapis-brosses de très haute densité (cent milliards de nanotubes de quelques nanomètres de diamètre par cm<sup>2</sup>). Dans le cas d'un supercondensateur, qui stocke l'électricité de manière électrostatique (et non électrochimique comme les batteries), la puissance spécifique (kW·kg<sup>-1</sup>) est principalement déterminée par la résistance interne du système (et sa tension). Plus elle est faible et plus la cellule sera capable de répondre à des appels de puissance importants avec une meilleure efficacité énergétique, le tout dans des conditions de sécurité accrues (faible échauffement). De nombreux paramètres influent sur cette résistance interne, dont principalement la résistance électrique de la matière active de l'électrode et la résistance ionique de l'électrolyte au sein de l'électrode.

Les électrodes utilisées pour réaliser des supercondensateurs sont habituellement constituées d'un composite de particules de carbone activé et d'additifs conducteurs électroniques maintenus entre eux par un liant polymère, qui permet également d'assurer l'adhésion au collecteur de courant métallique. Le composite ainsi formé possède une conductivité électrique typique des composites polymères à fort taux de charges carbonées. L'interface entre le composite et le collecteur de courant sur lequel il est déposé contribue également à la résistance interne.

Les VACNT sont, quant à eux, synthétisés directement à la surface du collecteur de courant (lien physique) et possèdent une conductivité intrinsèque élevée [2]. Par ailleurs, ils ne présentent aucune discontinuité entre leur base et leur sommet à la différence de nanotubes ou de feuillets de graphène dispersés, déjà utilisés comme additifs à la conduction électrique d'électrode mais dont il est reconnu que la résistance aux interfaces est très pénalisante. Ainsi, la résistance électrique, d'interface et à travers l'électrode, est de fait environ mille fois plus faible pour une électrode à base de VACNT comparée à une électrode composite classique comme le montre la figure 1.

De plus, les procédés de réalisation de ces électrodes classiques entraînent la formation d'une porosité inter-particulaire plus ou moins ajustable qui permet l'imprégnation par l'électrolyte et assure la conductivité ionique nécessaire au fonctionnement du système. Cette conductivité ionique est influencée par la conductivité intrinsèque de l'électrolyte, mais également par le volume poreux de l'électrode (plus il est élevé et plus la résistance ionique diminue), ainsi que par la tortuosité de la structure poreuse. En effet, à porosité équivalente, plus la tortuosité augmente et plus la résistance ionique augmente. Les méthodes de production habituelles d'électrodes de supercondensateurs entraînent une tortuosité importante : l'agencement des particules ne peut pas être



Conductivité électrique	1f 1	> 1000	10-50
Conductivité ionique	1f 1	4	1,5

Figure 1 - Différence de morphologies entre des électrodes composite à base de carbone activé (à gauche), les électrodes de VACNT (au centre) et les électrodes de nanotubes de carbone et de paillettes de graphène dispersés (à droite) et leurs conductivités électrique et ionique respectives.

maîtrisé finement et la présence de polymère entraîne un blocage partiel de certains pores diminuant la surface spécifique accessible. La structure cylindrique alignée des VACNT permet d'atteindre le minimum de tortuosité et le maximum de surface spécifique accessible [3]. À porosité équivalente, nous estimons qu'une électrode composée de VACNT aura une résistance ionique deux à quatre fois plus faible qu'une électrode classique.

En couplant ces deux avantages, électrique et ionique, le supercondensateur à base de VACNT permet d'atteindre des niveaux de puissance inatteignables pour les supercondensateurs commerciaux actuels à base de carbone activé. Outre le meilleur rendement énergétique atteignable, de nouvelles applications peuvent être envisagées pour ces systèmes.

Depuis sa création en 2013, NAWATEchnologies a développé un savoir-faire unique pour ajuster les paramètres de synthèse et optimiser la structure des VACNT (hauteur/diamètre/qualité des nanotubes, densité des tapis). La figure 2 montre qu'en modifiant les caractéristiques des VACNT, on peut diminuer la résistance de l'électrode d'un facteur 2. La compréhension de l'impact de ces paramètres structuraux sur les performances électrochimiques des électrodes (capacité, résistances électrique et ionique) permet de concevoir des supercondensateurs aux propriétés ajustables en fonction des besoins en puissance ou en énergie de différentes applications.

Le point faible des électrodes à VACNT est leur faible densité massique (environ 0,3 g/cm<sup>3</sup> de carbone pour les électrodes

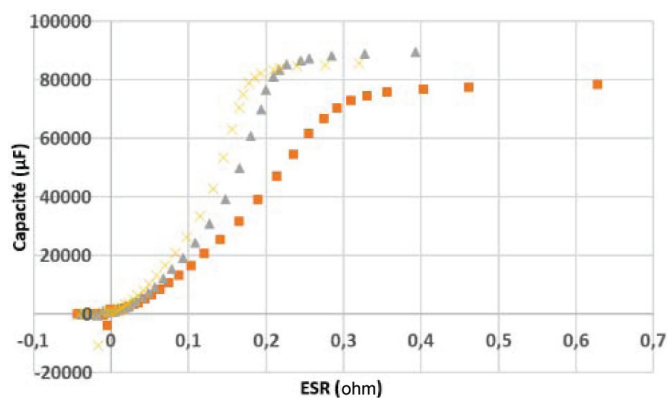


Figure 2 - Analyse par impédance électrochimique d'échantillons de VACNT de différentes morphologies : à capacité égale, il est possible de diminuer d'un facteur 2 la résistance mesurée en jouant sur la morphologie de l'électrode (ESR : résistance série équivalente).

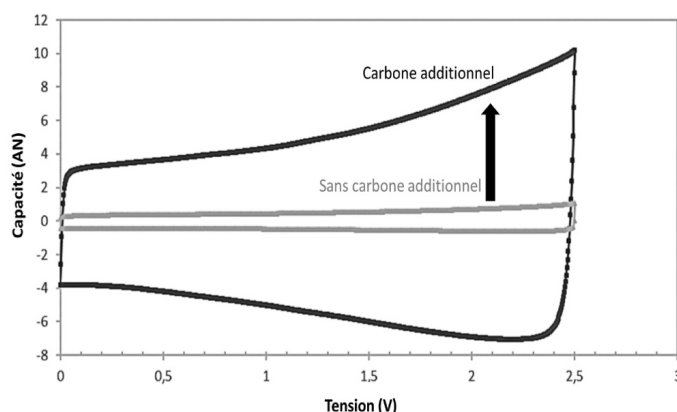


Figure 3 - Voltamétrie cyclique montrant l'augmentation de la capacité et donc de la densité d'énergie des systèmes par incorporation de carbone entre les VACNT.

à VACNT au lieu de 0,5-0,6 g/cm<sup>3</sup> pour les électrodes à carbone activé). NAWA a démontré qu'en jouant sur les paramètres de synthèse ou en traitant les nanotubes, on peut insérer du carbone entre les VACNT et augmenter la densité massique de l'électrode sans perdre sa conductivité. Comme le montre la figure 3, on peut ainsi augmenter considérablement la capacité spécifique et la densité d'énergie des supercondensateurs sans en compromettre la densité de puissance.

NAWATEchnologies, en collaboration avec le Laboratoire des Édifices Nanométriques du CEA de Saclay (LEDNA), a démontré la faisabilité industrielle d'un procédé de croissance de VACNT par dépôt par voie chimique, permettant de réaliser des surfaces très importantes d'électrodes à base de VACNT de différentes caractéristiques [4]. Ce procédé se distingue principalement par trois caractéristiques uniques :

- une croissance à basse température (inférieure à 600 °C), permettant une croissance directe sur aluminium, les autres procédés fonctionnant à plus de 750 °C ou étant assistés par des moyens de chauffage additionnels (plasma) ;
- une croissance dite « en une seule étape » qui consiste à alimenter le réacteur avec le catalyseur et les sources de carbone en même temps, alors que la plupart des autres méthodes nécessitent d'abord le dépôt des catalyseurs puis, dans un second temps, l'alimentation en sources de carbone indispensable à la croissance des VACNT, donc suivant un procédé en deux étapes, moins économique ;

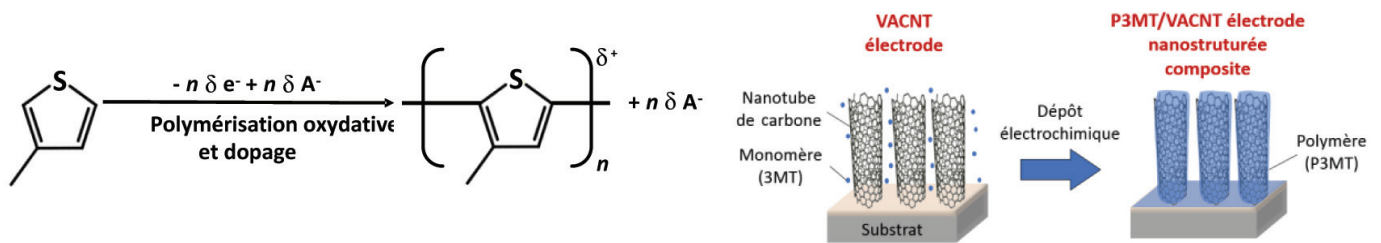


Figure 4 - Polymérisation du 3-méthylthiophène (P3MT) et fonctionnalisation des VACNT.

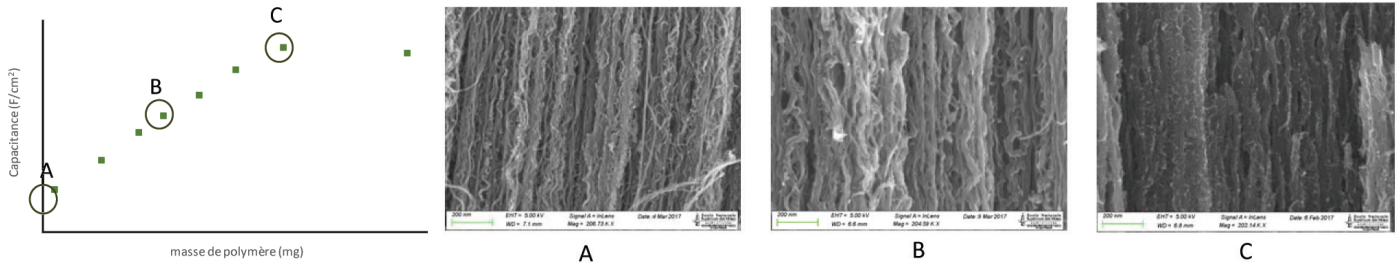


Figure 5 - Mesure de la capacitance surfacique d'une électrode VACNT fonctionnalisée avec du P3MT en fonction de la masse de polymère déposé (à gauche) et images MEB de la qualité de l'imprégnation du polymère et de la densification des VACNT en fonction du pourcentage de polymère déposé : pas de P3MT (A) ; % de P3MT intermédiaire (B) ; % de P3MT optimal (C).

- et enfin une croissance qui se fait à la pression atmosphérique avec un équipement de synthèse ouvert permettant la croissance sur un substrat défilant en continu et en double face, ouvrant la voie à une véritable industrialisation avec des coûts rendant enfin ce matériau accessible pour de nombreuses applications.

L'atout principal de cette électrode 100 % carbone, 100 % nanostructurée, est sa morphologie alignée qui apporte un gain en puissance incomparable, mais qui peut aussi servir de matériau hôte pour l'insertion entre les nanotubes de matériaux de plus grandes capacités de stockage que le carbone, comme des polymères conducteurs ou des matériaux plus proches des batteries lithium. Cette capacité d'accueil ouvre ainsi la voie à la fabrication d'électrodes multifonctionnelles, c'est-à-dire qui peuvent fonctionner à la fois comme des supercondensateurs (rapidité de charge/décharge) et des batteries (autonomie de charge).

### Fonctionnalisation des VACNT et électrodes multifonctionnelles

La littérature relate plusieurs exemples de dépôt de matériaux sur les VACNT afin de réaliser des matériaux composites nanostructurés avec des propriétés améliorées [5]. Concernant les matériaux électroactifs pour supercondensateurs, les polymères conducteurs, et en particulier le poly-3-méthylthiophène (P3MT), sont des matériaux qui se prêtent bien à la morphologie. En effet, le dépôt en couche mince de tels matériaux pseudo-faradiques permet d'obtenir leurs meilleures performances électrochimiques. Le dépôt du polymère conducteur est réalisé par polymérisation oxydative, comme l'illustre la figure 4. Cette polymérisation peut être réalisée par différentes méthodes : chimique à l'aide d'un oxydant (en milieu liquide ou par spray), ou encore par voie électrochimique.

En collaboration avec le Laboratoire de Physicochimie des Polymères et des Interfaces (LPPI) de l'Université de Cergy-Pontoise, nous avons développé un procédé large surface par chronoampérométrie pulsée [6]. Cette technique consiste à imposer des pulses de courant ou de potentiel suivis de temps

de relaxation pendant un nombre de cycles imposé ou jusqu'à une limite définie de quantité de charge à atteindre. La maîtrise de la quantité de charge déposée permet d'obtenir une électrode avec une capacité optimale, et ce sur une large gamme de hauteur des VACNT. La difficulté réside dans l'optimisation des paramètres de pulses ( $t_{ON}$ ,  $t_{OFF}$ ,  $i$ ,  $E$ ) pour assurer un dépôt conforme et homogène sur toute la hauteur des tapis et d'épaisseur contrôlée. La figure 5 illustre, avec des images de microscopie électronique, la densification des VACNT pour différentes masses de polymères déposées et l'augmentation linéaire de la capacitance résultante, donc de la densité d'énergie du supercondensateur.

Nous avons démontré et breveté la faisabilité industrielle de ce procédé de dépôt en continu avec des vitesses de dépôt compatibles avec les vitesses de croissance des tapis permettant d'envisager un procédé industriel continu de fabrication d'électrodes nanostructurées fonctionnalisées en double face. Des travaux d'optimisation de la densité d'énergie des supercondensateurs sont encore actuellement en cours.

Le principal point faible des polymères conducteurs réside dans leur faible tenue aux cycles de charge/décharge (typiquement de l'ordre de quelques dizaines de milliers de cycles). De nombreux travaux sont en cours pour élargir la gamme des polymères fonctionnalisables afin d'augmenter la capacité des électrodes capacitatives ou pseudocapacitives et réaliser des dispositifs complets asymétriques de forte densité d'énergie de grande cyclabilité. Ainsi, des recherches sont menées avec le CEA et les Universités de Cergy-Pontoise et de Tours (Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et des Électrolytes pour l'Énergie, PCM2E) pour déposer des oxydes métalliques connus aussi pour leur forte capacitance intrinsèque, ainsi que des matériaux actifs proches du lithium, dans le but de réaliser des dispositifs dits « hybrides » de type supercondensateurs lithium-ion et/ou d'utiliser les polymères conducteurs ioniques pour réaliser des condensateurs électrolytiques. Enfin, l'électrode NAWA à VACNT pourrait aussi servir d'électrode de base pour la réalisation de batteries lithium « tout solide » et ainsi apporter la puissance qui manque aux batteries lithium et l'énergie qui manque aux condensateurs.

## L'optimisation de l'énergie

Les deux principaux avantages des supercondensateurs sont leur capacité à se charger et se décharger rapidement et leur grande durée de vie (million de cycles de charge/décharge). NAWA Technologies élargit les applications potentielles de ces dispositifs en augmentant leur puissance (ou en en réduisant leur résistance équivalente) et leur densité d'énergie. Les supercondensateurs actuels sont principalement utilisés pour les microsystèmes (électronique et régulation de courant) pour 50 % du marché et pour des applications de plus grandes tailles pour l'automobile, les générateurs d'éoliennes ou certains transports publics (bus, tramway).

En plus de pouvoir être utilisés seuls, ils peuvent être combinés ou « hybridés » avec des dispositifs de stockage de plus grande énergie comme les batteries lithium ou les piles à combustible. En effet, de plus en plus d'applications vont nécessiter des besoins à la fois en énergie et en puissance avec des profils de consommation de plus en plus hachés et fluctuants, et l'optimisation de l'énergie va devenir le critère d'efficacité des intégrateurs. Les protocoles de communication en 5G ainsi que les nouveaux profils de test des véhicules (post-diesel) ne seront pas couverts par une seule technologie. Mais pour cela, il faut complètement changer la façon d'aborder le design d'un système de stockage et ne plus raisonner uniquement en Wh/kg mais comme un véritable circuit électrique.

Pour illustrer l'avantage des cellules NAWA, prenons l'exemple simple d'une application dont le profil de consommation serait proche de la *figure 6a* avec une batterie et un supercondensateur en parallèle sur une charge. On définit un rapport P/E (puissance/énergie) de l'application sur un nombre de cycles à satisfaire. Un tel rapport n'est ni plus ni moins que la constante de temps typique d'un composant ( $1/RC$ ). Le rapport typique des supercondensateurs s'établit autour de 0,5 Hz, celui des batteries lithium rechargeables autour de  $10^3$  Hz. Le rapport typique des cellules « puissance » de NAWA actuelles monte à 1,4 Hz et nous espérons augmenter cette valeur autour de 10 Hz. La *figure 6b* montre que le supercondensateur prend en charge les cycles du dispositif de manière

très efficace. Plus le rapport  $1/RC$  du supercondensateur est grand, plus celui-ci est efficace dans cette tâche et permet soit d'augmenter la cyclabilité de l'ensemble du système batteries/supercondensateurs, pour un volume donné de cellules de stockage (cycles/cm<sup>3</sup>), soit de réduire la taille du système pour un nombre de cycles donné. Notre approche va à l'encontre des règles de conception classiques qui conduisent à surdimensionner la batterie pour répondre aux pics de puissance. Bien sûr, il y a des applications où les supercondensateurs sont inutiles, mais ils permettent de mieux équilibrer puissance et énergie dans beaucoup plus de cas que l'on l'imagine de prime abord.

Le bénéfice d'une telle approche est fondamental car elle permet un meilleur équilibre entre puissance et énergie. En effet, toute application peut se traduire techniquement soit en privilégiant l'autonomie et en réduisant la puissance, soit en privilégiant la puissance et la rechargeabilité avec une autonomie plus faible. C'est typiquement le cas de l'automobile où deux modèles s'opposent : continuer à construire des voitures de grande autonomie (> 500 km) limitées en capacité à récupérer de l'énergie et longues à recharger, alors que nous savons que statistiquement cela ne recouvre que 1 % des usages des véhicules, ou aller vers des voitures autonomes et partagées qui seront échangées un grand nombre de fois dans la journée pour de petites distances et où le point clé sera leur rechargeabilité.

La généralisation de cette approche à des cas d'usage réels (petits ou grands systèmes) montre que le bénéfice des supercondensateurs NAWA peut permettre de récupérer jusqu'à deux fois plus d'énergie dans les véhicules électriques, ou de réduire d'autant (facteur 2) la taille de l'ensemble du système de stockage (BMS, « battery management system », et circuit de refroidissement inclus). L'impact sur la durée de vie des batteries du système (doublement de la durée de vie) et sur leur sécurité (diminution de l'échauffement) est très important car celles-ci ne sont plus soumises à des sollicitations fortes et nombreuses. C'est toute la gestion du système qui est optimisée. Nos équipes ont acquis un savoir-faire important dans la simulation de tels systèmes hybrides pour développer des systèmes plus intelligents, plus vertueux et plus flexibles.

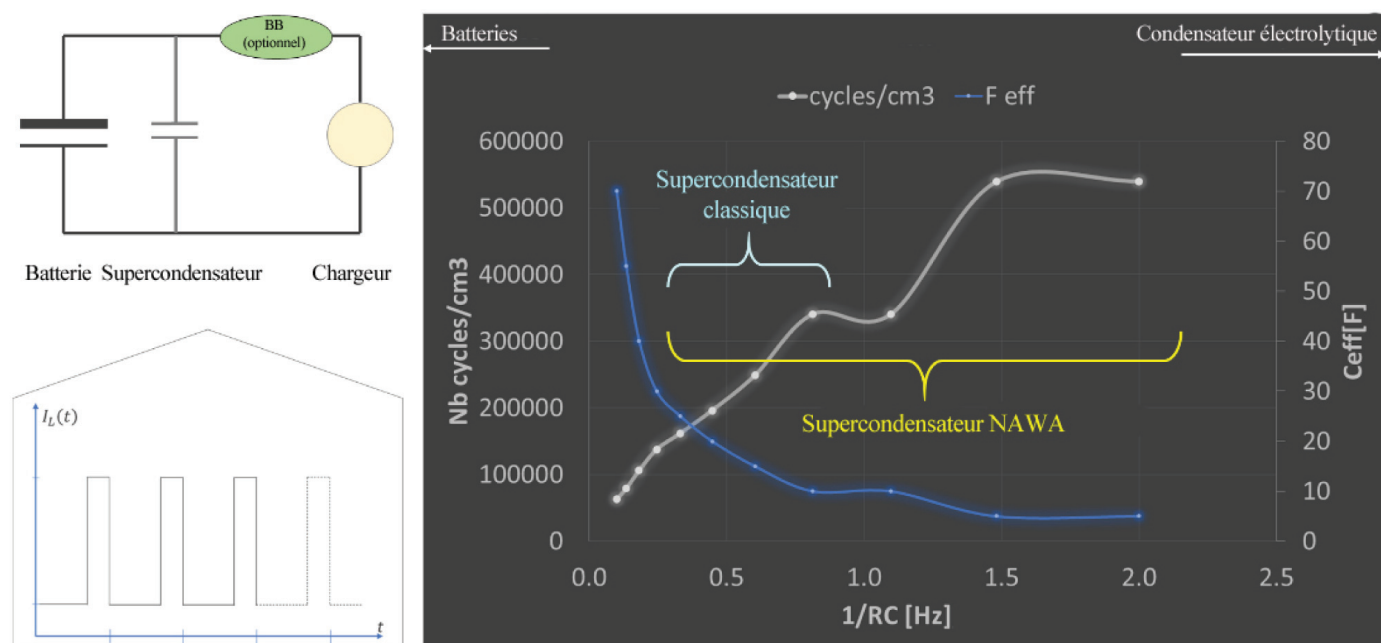


Figure 6 - Illustration d'un système hybride simplifié batterie en parallèle à un supercondensateur (à gauche) et avantages des supercondensateurs NAWA (en jaune) par rapport aux supercondensateurs classiques (en bleu clair) (à droite).

## Repenser l'utilisation des voitures

De par leur structuration unique à l'échelle nanométrique, la très faible résistance électrique des électrodes à base de VACNT ouvre la voie au développement de batteries au carbone ultra rapides qui couvrent de manière plus large les supercondensateurs (plus puissants, plus énergétiques que les supercondensateurs à double couche électrique, EDLC) et les batteries actuelles (plus rapides à charger, plus grande durée de vie). L'électrode développée par NAWA permettra aussi d'améliorer les performances en puissance et en durée de vie des nouvelles générations de batteries – lithium/silicium, lithium/soufre, sodium, tout solide (« solid-state »). Ces nouvelles électrodes sont aussi plus vertueuses [7] – durée de vie plus longue, rendement élevé, plus grande quantité d'électricité stockée tout au long de leur durée de vie, sûreté accrue – et plus respectueuses de l'environnement – sans lithium ni métaux rares, déchets réduits, utilisation de matières premières biosourcées – que les technologies actuelles.

Utilisées seules ou en association avec des dispositifs de plus grande énergie (autonomie), les avantages des batteries au carbone ultra rapides de NAWA permettent de repenser la façon dont nous utilisons les voitures, les téléphones mobiles et d'autres applications industrielles.

À plus long terme, les propriétés de l'électrode à base de VACNT permettent aussi d'envisager des applications qui vont au-delà du stockage d'électricité et qui couvrent le traitement de liquides ou de gaz, le stockage d'hydrogène et les matériaux composites.

NAWATEchnologies a été créée en 2013 ; elle a réalisé sa première levée de fonds de 4,6 M€ en 2014-2016 et a été soutenue par de nombreux projets collaboratifs financés par Bpifrance, l'ADEME, la Région PACA, le département des Bouches du Rhône et la Métropole de Marseille, ainsi que la Commission européenne. Bien qu'en phase de développement, son chiffre d'affaires avoisinait 200 k€ en 2017 sur des opérations de R & D et de démonstration. La société a créé vingt-cinq emplois depuis sa création et continue de travailler

dans le cadre d'un laboratoire commun de R & D avec le CEA et les Universités de Cergy-Pontoise et de Tours (NAWALab). Depuis fin 2018, l'entreprise est désormais en mesure de s'engager dans l'industrialisation de cette technologie avec le lancement de premiers produits orientés puissance fin 2019-début 2020.

[1] De Volder M.F.L. *et al.*, Carbon nanotubes: present and future commercial applications, *Science*, **2013**, 339, p. 535.

[2] Villeneuve C., Pacchini S., Boulanger P., Brouzes A., Roussel F. *et al.*, Local current mapping of single vertically aligned multi-walled carbon nanotube in a polymer matrix, *J. Appl. Phys.*, **2012**, 112, p. 084327.

[3] Kiamahalleh M.V. *et al.*, Multiwall carbon nanotubes based nanocomposites for supercapacitors: a review of electrode materials, *NANO: Brief Reports and Reviews*, **2012**, 7(2), 1230002.

[4] Mayne M. *et al.*, Pyrolytic production of aligned carbon nanotubes from homogeneously dispersed benzene-based aerosols, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, 338, p. 101.

[5] Chen H. *et al.*, Fabrication and functionalization of carbon nanotube films for high-performance flexible supercapacitors, *Carbon*, **2015**, 92, p. 271.

[6] Lagoutte S. *et al.*, Poly(3-methylthiophene)/vertically aligned multi-walled carbon nanotubes: electrochemical synthesis, characterizations and electrochemical storage properties in ionic liquids, *Electrochim. Acta*, **2014**, 130, p. 754.

[7] Shi W., Plata D., Vertically aligned carbon nanotubes: production and applications for environmental sustainability, *Green Chem.*, **2018**, 20, p. 5245.

Aurélien BOISSET, Marc ZIMMERMANN, Léa DARCHY, ingénieurs électrochimistes, Harald HAUF, directeur des applications, Thomas GOISLARD de MONSABERT, Jérémie DESCARPENTRIES, ingénieurs matériaux et procédés, et Pascal BOULANGER\*, président et directeur technique et des opérations.

\*NAWATEchnologies, ZI Rousset, 190 avenue Célestin Coq, F-13106 Rousset.

Courriel : [pascal.boulanger@nawatechnologies.com](mailto:pascal.boulanger@nawatechnologies.com)

45  
**Sc**  
21

Culture  
sciences Chimie



Site de ressources en Chimie pour les enseignants

Thèmes en lien avec les  
**PROGRAMMES  
D'ENSEIGNEMENT**  
Contenu validé par des  
**CHERCHEURS**

Articles, Vidéos, Diaporamas  
**AGENDA, ACTUALITÉS**  
événements, conférences, parutions  
scientifiques...

<http://culturesciences.chimie.ens.fr>