

**MEMBRANE SÉLECTIVE À BASE DE GRAPHITE POUR AUGMENTER LA STABILITÉ DES BATTERIES
LI-ORGANIQUE**

par

Rachel Lévesque-Bélanger

Mémoire présenté au Département de chimie en vue
de l'obtention du grade de maître ès sciences (M.Sc.)

FACULTÉ DES SCIENCES
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, mars 2019

Le 28 mars 2019

*Le jury a accepté le mémoire de Madame Rachel Lévesque- Bélanger
dans sa version finale.*

Membres du jury

Professeur Jérôme Claverie
Directeur de recherche
Département de chimie

Professeur Guillaume Bélanger
Évaluateur interne
Département de chimie

Professeur Andrzej Lasia
Président-rapporteur
Département de chimie

SOMMAIRE

Le réchauffement climatique est l'une des conséquences de l'ère industrielle en raison de l'augmentation de la consommation des combustibles fossiles. Il est important de promouvoir les énergies renouvelables et les systèmes de stockage d'énergie afin de réduire les émissions de gaz à effet de serre. La voiture électrique est l'une des solutions proposées afin de réduire l'impact environnemental relié au transport. L'utilisation du lithium dans le domaine du stockage de l'énergie est de plus en plus importante en raison de sa densité énergétique très élevée. Par exemple, la majorité des accumulateurs présents dans nos appareils électroniques portatifs sont des technologies Li-ion. Ces accumulateurs sont composés d'une électrode positive à base d'oxyde de métaux de transition et d'une anode de carbone. Depuis leur commercialisation dans les années 90, leur investigation est au cœur de la recherche reliée au stockage de l'énergie. Par contre, la recherche actuelle s'oriente vers des technologies au lithium qui possèdent des densités énergétiques plus élevées, soit lithium-soufre, lithium-air et lithium-organique.

Lors de la confection de nouveaux matériaux d'électrode positive, il est important de prendre en considération les performances électrochimiques, mais également les coûts et les impacts environnementaux. Contrairement aux matériaux inorganiques, les molécules organiques électro-actives présentent de nombreux avantages. Par exemple, leurs températures de synthèse peuvent être très inférieures à celles des oxydes de métaux. Cet aspect permet de diminuer le coût relié à leur fabrication. De plus, un aspect important de ces matériaux est qu'il est possible de conceptualiser la molécule de façon à obtenir les propriétés électrochimiques voulues. La synthèse organique permet de synthétiser des molécules possédant plusieurs sites actifs et présenter un potentiel *rédox* élevé, par rapport au couple Li/Li^+ . Un autre paramètre important lors de la confection d'accumulateur est la durée de vie de la batterie. À ce titre, les matériaux organiques ne se comparent pas bien aux matériaux inorganiques en raison de leur solubilité dans l'électrolyte. Cette solubilité se traduit par une perte considérable des performances électrochimiques. De plus, les molécules dissoutes peuvent diffuser à travers les pores du séparateur et dégrader la surface de l'électrode négative de lithium.

Plusieurs méthodes sont employées afin d'empêcher la dissolution de la matière active dans le milieu électrolytique. Par exemple, il est possible de polymériser la molécule électro-active ou encore de la

fonctionnaliser afin de réduire son affinité avec l'électrolyte. L'inconvénient de ces méthodes présentées est qu'elles requièrent l'ajout de masse qui ne participe pas aux réactions *rédox*. Cet ajout a pour conséquence de diminuer la densité énergétique de l'accumulateur. Le but de ce travail consiste à augmenter la durée de vie d'un accumulateur Li-organique par l'ajout d'une composante présentant peu d'impact sur la densité de la batterie. Notre stratégie consiste à effectuer la modification du séparateur afin d'empêcher la diffusion des espèces solubles et de limiter leur dissolution.

Nous avons modifié un séparateur commercial par l'ajout d'une fine couche de graphite à la surface présente dans le compartiment cathodique. La méthode de fabrication de notre séparateur composite ne requiert ni solvant ni chauffage, seulement une poudre de graphite et une membrane de polypropylène. Nous avons dessiné une couche de graphite sur le film de polypropylène par la méthode du « Drawing electrode ». Le film de graphite obtenu est non poreux, uniforme et mince (300-600nm). Cette fine couche correspond à moins de 0,5 % de la masse totale de la batterie, ce qui affecte peu la densité de la batterie. Pour le présent travail, nous avons étudié les propriétés du séparateur avec une molécule organique très étudiée dans le domaine de l'énergie, le PTCDA. Les résultats issus de ces analyses sont présentés sous forme d'article qui a été soumis à *Scientific report*.

Le premier chapitre de ce mémoire consiste en une présentation de l'état de l'art des accumulateurs au lithium, les différents matériaux organiques utilisés dans les batteries au lithium, dont le PTCDA, les différentes stratégies employées afin de contrer leur problématique de faible durée de vie ainsi que les différentes modifications pouvant être apportées au séparateur afin de lui procurer les propriétés voulues. Ensuite, le second chapitre est présenté sous forme d'article. Cette publication présente les propriétés chimiques et physiques de notre nouveau séparateur. De plus, ses propriétés de barrière physique a été évaluée dans un accumulateur utilisant le lithium métallique comme électrode négative et le PTCDA comme électrode positive. Une analyse post-mortem sur le lithium métallique démontre que le film de graphite prévient la diffusion du PTCDA et protège le lithium contre la corrosion.

Mots clés : Batterie au lithium, Matériaux organiques électro-actifs, Séparateur modifié, Graphite, Membrane sélective

REMERCIEMENTS

J'aimerais tout d'abord remercier mon directeur de recherche professeur Jérôme Claverie de m'avoir accepté dans son laboratoire de recherche. Je suis très reconnaissante de la rigueur et la curiosité scientifique qu'il m'a transmises.

Je remercie également mon directeur scientifique, Dr. Karim Zaghbi, de m'avoir offert l'opportunité de travailler dans son équipe dévouée et de connaître le milieu de la recherche en industrie. Je suis très reconnaissante de l'expérience scientifique et professionnelle que j'y ai acquise durant ces deux années de maîtrise.

Je tiens à remercier mes superviseurs scientifiques au CEETES, Dr. Basile Commarieu, Dr. Andrea Paelolla et Dr. Jean-Christophe Daigle, pour l'encadrement de mes projets ainsi que l'aide indispensable que vous m'avez offert. Toujours à l'écoute, ces jeunes chercheurs m'ont partagé un bagage scientifique sans limites et je ne les remercierai jamais assez.

Je remercie toute l'équipe du CEETES de m'avoir accueilli à bras ouverts, mais particulièrement, à Dr. Ali Darwiche et Dr. Nicolas Delaporte pour les discussions scientifiques et les conseils techniques. Vous êtes des contributeurs indispensables à mon développement, merci.

Je remercie MITACS et Hydro-Québec pour les fonds de recherche qui m'ont permis de réaliser ces travaux de maîtrise.

Finalement, je tiens à remercier ma mère, Louise, pour l'encouragement et le soutien. Merci pour tout ce que tu fais pour moi.

*À la douce mémoire de Mario Bélanger
Dieu donne ses plus durs combats à ses plus forts soldats
1957-2015
Je t'aime*

TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE	III
REMERCIEMENTS	V
TABLE DES MATIÈRES	VI
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	VIII
LISTE DES TABLEAUX.....	IX
LISTE DES FIGURES.....	X
LISTE DES ÉQUATIONS.....	XIV
INTRODUCTION.....	1
I.1. Objectif du travail.....	2
CHAPITRE 1. GÉNÉRALITÉ ET CONTEXTE BIBLIOGRAPHIQUE.....	3
1.1. Technologie d'accumulateur électrochimique au lithium	3
1.1.1. Généralité	3
1.1.2. Principe de fonctionnement d'un accumulateur.....	4
1.1.3. Grandeurs caractéristiques	5
1.1.4. Les batteries au lithium métal	7
1.1.5 Composantes d'une batterie au lithium métal	9
1.1.5.1. L'électrolyte	9
1.1.5.2. Le séparateur	11
1.1.5.3. L'électrode positive.....	12
1.2. Batterie lithium- organique.....	13
1.2.1. Considérations générales.....	13
1.2.2. Principe.....	13
1.2.3. Limitation majeure des accumulateurs Li-organique.....	14
1.2.4. Classification.....	15
1.2.4.1. Les polymères conducteurs.....	16
1.2.4.2. Les composés organiques soufrés.....	18
1.2.4.3. Les radicaux stables.....	20
1.2.4.4. Les carbonyles conjugués	24
1.2.4.5. Dianhydride pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique (PTCDA)	25
1.3. Modifications pour l'optimisation des performances électrochimique du PTCDA	27
1.3.1. Polymérisation.....	27

1.3.2. Fonctionnalisation	29
1.3.3. Composite à base de carbone	30
1.4. Membrane sélective utilisée dans les batteries au lithium	31
1.4.1. Membrane sélective.....	31
1.4.2. Membrane sélective à base de carbone	34
1.5. Hypothèse et stratégie employée	41
CHAPITRE 2. UTILISATION D'UNE MEMBRANE COMPOSITE À BASE DE GRAPHITE POUR STABILISER LES PERFORMANCES DE BATTERIE LI-ORGANIQUE.....	45
2.1. Avant-propos et mise en contexte.....	46
2.2. Résumé.....	47
2.3 Introduction.....	47
2.4 Résultats et discussions.....	48
2.5. Méthodes expérimentales	56
2.6. Conclusion	57
2.7. Reconnaissance.....	58
2.8. Références.....	58
2.9. Information supplémentaire	62
CONCLUSION GÉNÉRALE	76
BIBLIOGRAPHIE	78
ANNEXE 1 : ERRATUM.....	86

LISTE DES ABRÉVIATIONS

AQ	Anthraquinone
CEETSE	Centre d'excellence en électrification des transports et stockage d'énergie
CNT	Nanotube de carbone
DEC	Carbonate de diéthyle
DMC	Carbonate de diméthyle
DMS	Sulfate de diméthyle
EC	Carbonate d'éthylène
ESH	Électrode standard d'hydrogène
GES	Gaz à effet de serre
GO	Oxyde de graphène
IREQ	Institut de recherche d'Hydro-Québec
IDAQ	1-iminodianthraquinone
LCO	Oxyde de cobalt au lithium
LFP	Phosphate de fer lithié
Li-air	Lithium-air
LiFSI	Bis(Fluorosulfonyl)imidure de lithium
Li-ion	Ion de lithium
Li-métal	Lithium métallique
Li-organique	Lithium organique
Li-S	Lithium-Soufre
LiTFSI	Bis(trifluorométhane sulfonyl)imidure de lithium
MEB	Microscope électronique à balayage
PANI	Polyaniline
PE	Polyéthylène
PDI	Pérylène diimide
PP	Polypropylène
PTCDA	Dianhydride pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique
PTMA	Poly(2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyloxy méthacrylate)
<i>rédox</i>	Oxydo-réduction
TEMPO	2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyloxy

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Structure chimique, capacité théorique, potentiel <i>rédox</i> et cyclabilité de différents polymères électro-actifs à base de TEMPO	23
Tableau 2. Structure chimique, capacité théorique et cyclabilité de différents pérylène diimide.	29
Tableau 3. Major fragments detected by TOF-SIMS analysis of the cycled lithium foil with Celgard separator and G-separator.....	74

LISTE DES FIGURES

Figure I.1. Graphiques représentant les pourcentages d'émissions totales des GES par a) secteur économique et b) source d'énergie, données tirées du gouvernement du Canada ¹	1
4	
Figure 1.1. Évolution dans le temps de la densité énergétique de différents systèmes électrochimiques commerciaux, figure issue de l'article de R. Van Noorden, 2014 ⁹	4
Figure 1.2. Schéma général d'un accumulateur Li-ion: Principe de fonctionnement lors de a) la décharge et b) la charge.....	5
Figure 1.3. Graphique présentant le potentiel <i>rédox</i> de différents matériaux en fonction de leur capacité massique, tirée de l'article de Tarascon et Armand, 2011 ¹⁴	8
Figure 1.4. Schématisation de la croissance des dendrites dans un accumulateur Li-métal, image en provenance du site <i>www.apteligent.com</i> ¹⁷	8
Figure 1.5. Schéma général d'un accumulateur Li-métal utilisant un électrolyte liquide.....	9
Figure 1.6. Structure chimique des principaux sels de lithium et solvants utilisés dans les accumulateurs au lithium.....	11
12	
Figure 1.7. Évolution et projection des technologies d'accumulateurs en fonction de leur densité énergétique, issue de l'article de Goriparti <i>et al.</i> , 2014 ²⁹	12
Figure 1.8. Courbes de cyclage et de l'efficacité coulombique en fonction du nombre de cycle de différents dérivés de AQ à une vitesse de charge-décharge de 0,2C, publiée dans l'article de Zhang <i>et al.</i> , 2017 ³⁶	14
Figure 1.9. Graphique du potentiel <i>rédox</i> en fonction de la capacité spécifique de matériaux organiques actuellement investigués, tiré de l'article de Lee <i>et al.</i> , 2018 ³⁸	15
17	
Figure 1.10. Structure chimique des polymères conducteurs les plus exploités dans le domaine de l'énergie.....	17
Figure 1.11. a) Lithiation du PANI avec le n-butyllithium et b) les courbes de capacité spécifique en fonction du nombre de cycle et de la composition en lithium, présenté par Puthirath <i>et al.</i> en 2013.....	18
18	
Figure 1.12. a) Méthode de formation douce d'un composite CNTs- disulfure de diphenyle et b) le voltammogramme cyclique de ce matériau, publié par Bhargav <i>et al.</i> en 2017 ⁴⁵	19

Figure 1.13. a) Structure de l'unité nitroxyde et de sa forme oxydée et réduite. b) Schématisation d'un accumulateur au lithium utilisant la forme oxydée d'un nitroxyde, tirée de l'article de Oyaizu et Nishide en 2009 ⁴⁷	21
Figure 1.14. Structure chimique du TEMPO et du premier polymère (PTMA) comportant cette unité <i>rédox</i> qui a été utilisée dans un accumulateur au lithium	22
Figure 1.15. Réaction <i>rédox</i> générale d'un carbonyle.....	24
Figure 1.16. Structure chimique des principaux carbonyles conjugués investigués dans les accumulateurs Li-organique.....	25
Figure 1.17. Présentation du PTCDA, a) son aspect physique et b) la réaction <i>rédox</i> dans une batterie au lithium.....	25
Figure 1.18. Image MEB d'une anode de batterie Li-PTCDA ayant effectué un cycle de charge-décharge, tirée de l'article de Wang <i>et al</i> , 2016 ⁵⁹	26
Figure 1.19. a) Synthèse de polyimides utilisant le PTCDA comme co-monomère et b) la courbe comparative des performances électrochimiques de ces matériaux utilisés en batterie au lithium publiée par Sharma <i>et al.</i> en 2013	27
Figure 1.20. a) Structure chimique du polymère PTCDA-S et b) les performances électrochimiques comparatives du PTCDA et de deux polymères avec des températures de calcination différente publiée par Han <i>et al.</i> en 2007.....	28
Figure 1.21. Structure chimique générale d'un pérylène diimide	29
Figure 1.22. Formation d'un composite PTCDA-Graphène via la réduction thermique de l'oxyde de graphène publié par Cui <i>et al.</i> en 2016.....	30
Figure 1.23. Le rôle des séparateurs sélectifs dans les batteries de nouvelle génération, adaptée de www.scichina.com	32
Figure 1.24. Schématisation de la batterie utilisant une couche de Nafion comme membrane sélective aux Li ⁺ , publiée par Song <i>et al.</i> en 2016	33
Figure 1.25. Différentes formes allotropiques du carbone, image tirée de la revue littéraire présentée par Cheng <i>et al.</i> en 2013 ⁷⁴	34
Figure 1.26. Présentation du séparateur modifié par le réseau poreux de graphène et une comparaison des performances électrochimiques avec et sans le séparateur modifié, publiée par Peng <i>et al.</i> en 2015.....	36
Figure 1.27. Schématisation du séparateur bicouche de polypropylène et de CNTs, publiée par Chung <i>et al</i> en 2014	38

Figure 1.28. La structure cristalline du graphite, tirée d’une revue littéraire publiée par Chung en 2002 ⁸³	39
Figure 1.29 .Intercalation du lithium dans le graphite ⁹⁰ (a) et la courbe galvanostatique d’un accumulateur Li-ion (b) ⁹¹	41
Figure 1.30. Fabrication d’une électrode de graphite flexible en utilisant un crayon de graphite et un substrat, publiée par Zheng <i>et al</i> en 2016.....	44
Figure 2.1. a) Image of the Celgard and the G-separator. SEM images of b) graphite side of the G- separator ,c) Celgard and the d) cross-section of G-separators with 360 nm (G-separator A) and e) 640 nm (G-separator B) thick graphite layers. f) Li-PCTDA battery with G-separator mounted in a H-cell configuration and cycled for 40 hours.....	49
Figure 2.2. Electrochemical analysis of Li-PTCDA coin cells using Celgard, G-separator A and G- separator B. a) Cycling performance at 0.10C. b) Impedance spectra of fresh cells, c) their equivalents circuits and resistance values. d) The rate capabilities of the cells.....	51
Figure 2.3. Schematisation of the Li-PTCDA battery containing a G-separator	53
Figure 2.4. SEM images of a) fresh lithium foil, cycled Li anode with b) Celgard separator, c) G- separator and d) their corresponding EDS spectra	54
Figure 2.5. Depth profile of a) $m/z= 12$, C^- and b) $m/z= 16$, O^- of the anodes cycled with G-separator (top) and Celgard (bottom).....	55
Figure 2.6 Photograph of the G-separator, which exhibits good flexibility.....	63
Figure 2.7. Raman spectra of the graphite powder used for the fabrication of the G-separator and the G- separator.	64
Figure 2.8. Contact angle analysis of the electrolyte (1M $LiPF_6$ in EC:DEC) on the surface of Celgard and G-separator	65
Figure 2.9. The galvanostatic cycling of one Li G-Separator Li symmetrical cell cycled at $0,5\text{ mA cm}^{-2}$ for 867 h (a) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) before and after cycling(b)..	66
Figure 2.10. Photographs of a Li-PTCDA battery in an H-cell configuration with a Celgard separator and a G-separator, cycled for 40 hours..	67
Figure 2.11. The cycling performance at 1C of a Li-PTCDA battery using the G-separator A	68
Figure 2.12. 1H NMR of the permeability of the G-separator to solvent molecules.....	69
Figure 2.13. 7Li NMR spectra of a) compartment containing LiTFSI b) compartment containing NaTFSI with 1% of LiTFSI c) compartment containing NaTFSI after 72 hours	70

Figure 2.14. Galvanostatic cycling curves (charge and discharge) of a lithium battery using the graphite layer of the G-separator as cathode.....	71
Figure 2.15. Post mortem photographs of the cycled separators (Celgard and G-separator).....	72
Figure 2.16. FT-IR (using attenuated total reflectance) of PTCDA powder and both sides of the cycled separator (Celgard and G-separator)	72
Figure 2.17. SEM images, at higher magnification, of the lithium anode cycled with the Celgard separator (a) and G-Separator (b).....	73
Figure 2.18. SEM images of the FIB hole resulting from the TOFF-SIMS analysis after 40 frames for the lithium anode cycled with the G-separator.....	73
Figure 2.19. Comparison of the discharge capacity and coulombic efficiency upon cycling for two Li-PTCDA cells with 1M LiPF ₆ in EC:DEC (3:7 wt.%). One of the batteries contains 1% of lithium nitrate in the electrolyte.....	74
Figure 2.20. The steps for the fabrication of the G-separators.....	75

LISTE DES ÉQUATIONS

Équation 1.1	5
Équation 1.2	6
Équation 1.3	18
Équation 1.4	19
Équation 1.5	39

INTRODUCTION

Le réchauffement climatique est un enjeu environnemental très critique de notre ère. Que ce soit par l'implantation de plans d'action par les gouvernements ou encore par le travail acharné de la communauté scientifique, les différents secteurs travaillent en symbiose afin de contrer la problématique reliée aux émissions de gaz à effet de serre (GES). La figure I.1a) présente le pourcentage des émissions de GES par secteur d'activité canadien, excluant l'électricité, en 2015. Le transport est responsable de près de 50 % des émissions canadiennes totales de GES. De plus, 53 % des GES proviennent de l'utilisation des produits pétroliers raffinés (Figure I.1b).

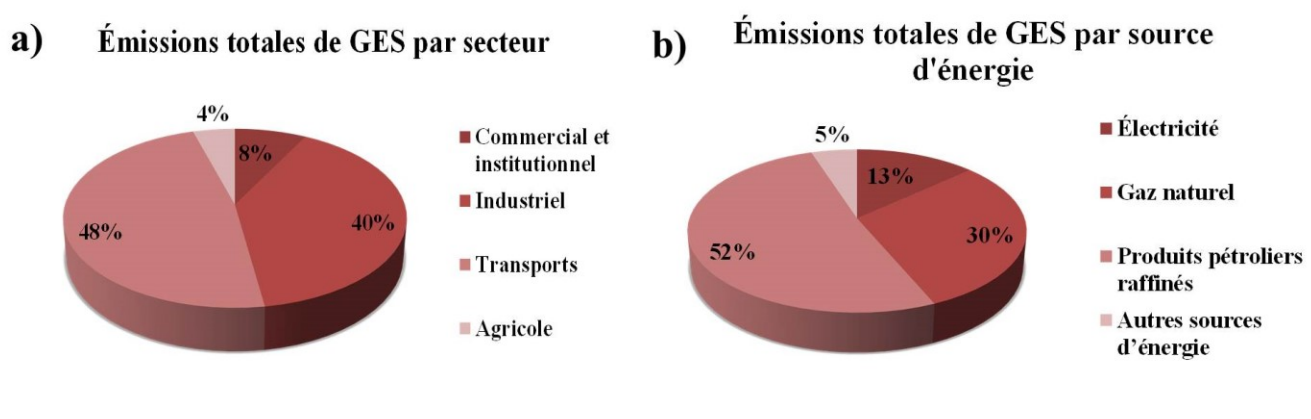


Figure I.1. Graphiques représentant les pourcentages d'émissions totales des GES par a) secteur économique et b) source d'énergie, données tirées du gouvernement du Canada¹

Le 9 octobre 2015, le gouvernement du Québec a dévoilé son plan d'action en électrification des transports 2015-2020 qui a pour objectif, entre autres, de contribuer à la lutte contre le réchauffement climatique en réduisant la quantité d'émission de GES relié au transport.² Parmi les 37 mesures inscrites dans ce plan d'action, certaines incitent les Québécois à se tourner vers d'autres technologies, par exemple par des rabais sur l'achat de véhicules électriques ou hybrides ou encore par l'augmentation de l'accessibilité aux bornes de recharge.

Par la production d'une énergie propre, renouvelable et abordable, Hydro-Québec participe activement au mouvement de décarbonisation du Québec. Cette entreprise québécoise s'investit également dans la recherche et le développement de nouveaux matériaux de batteries. Depuis l'instauration de l'Institut de

Recherche d'Hydro-Québec (IREQ) en 1969, plus de 800 brevets ont été obtenus, notamment sur la technologie des batteries à ion lithium (Li-ion). De ce fait, Hydro-Québec a instauré son Centre d'Excellence en Électrification des Transports et Stockage d'Énergie (CEETSE) en 2017 afin d'exploiter son expertise sur les matériaux de batteries avancés. Composé de plus de 70 employés, dont une trentaine de chercheurs, le CEETSE cherche à créer de nouveaux matériaux pouvant contribuer à l'électrification des transports et au stockage de l'énergie. L'augmentation de la sécurité, des performances ainsi que la diminution des coûts de production sont les principaux objectifs du CEETSE pour la création des matériaux des batteries de demain. Ce travail a été fait dans le cadre d'une collaboration de type MITACS entre l'Université de Sherbrooke et le groupe de recherche du Dr Zaghbi, directeur du CEETSE.

I.1. Objectif du travail

Afin de diminuer la dépendance de chacun aux produits pétroliers, plusieurs améliorations doivent être portées aux systèmes de stockage d'énergie à base de lithium, par exemple leurs coûts ainsi que leurs performances électrochimiques. Une des voies explorées consiste en l'utilisation de matériaux organiques électro-actifs. La recherche sur ces matériaux verts est en constante évolution afin de surpasser les performances obtenues avec les matériaux inorganiques commerciaux. Malgré leurs avantages, les matériaux organiques d'électrodes positives souffrent d'une problématique majeure, soit leur grande solubilité dans les électrolytes conventionnels. Cette affinité pour ces solvants organiques entraîne une perte considérable de la capacité de l'accumulateur, ce qui se traduit par une faible durée de vie. Dans ce mémoire, une membrane composite carbone-polymère a été confectionnée afin d'augmenter la durée de vie d'un accumulateur lithium-organique (Li-Organique). Plus précisément, le pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique dianhydride (PTCDA) sera la matière active qui constituera l'électrode positive utilisée dans l'étude des propriétés de cette nouvelle membrane sélective.

CHAPITRE 1. GÉNÉRALITÉ ET CONTEXTE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Technologie d'accumulateur électrochimique au lithium

1.1.1. Généralité

Un générateur électrochimique est un système capable de convertir de l'énergie stockée chimiquement en énergie électrique par des réactions d'oxydoréduction (*rédox*).³ Ce processus faradique se déroule au niveau des électrodes, composante majeure des systèmes de stockage d'énergie. On y retrouve deux types de générateurs, soit primaire ou secondaire. La différence entre les deux systèmes repose sur la réversibilité des réactions *rédox*. Un générateur primaire ou une pile permet la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique. Si l'inverse est réalisable, soit l'utilisation d'énergie électrique pour restaurer l'état initial du système, on dit alors qu'il est rechargeable.⁴ Les études sur les systèmes de stockage d'énergie se concentrent davantage sur les générateurs secondaires du fait qu'ils sont rechargeables. On appelle ces systèmes des accumulateurs ou des batteries.

Le développement des technologies d'accumulateurs électrochimiques a commencé au XIX^e siècle.⁵ Depuis, les recherches se concentrent sur l'utilisation du lithium dans les accumulateurs en raison de ses propriétés électrochimiques exceptionnelles, notamment due à sa densité énergétique importante (Figure 1.1).

Sony a commercialisé les premiers accumulateurs Li-ion dans les années 90, remplaçant ainsi les systèmes à base de nickel.⁶ Ce changement de technologie a permis un gain de près de 150 Wh kg⁻¹ en densité énergétique. La recherche sur les batteries Li-ion occupe une place très importante dans l'élaboration d'accumulateurs de grande densité énergétique.⁷ Par contre, à ce jour, ces accumulateurs ont pratiquement atteint leurs performances maximales, poussant ainsi la recherche actuelle vers l'utilisation de nouveaux matériaux d'électrodes.⁸

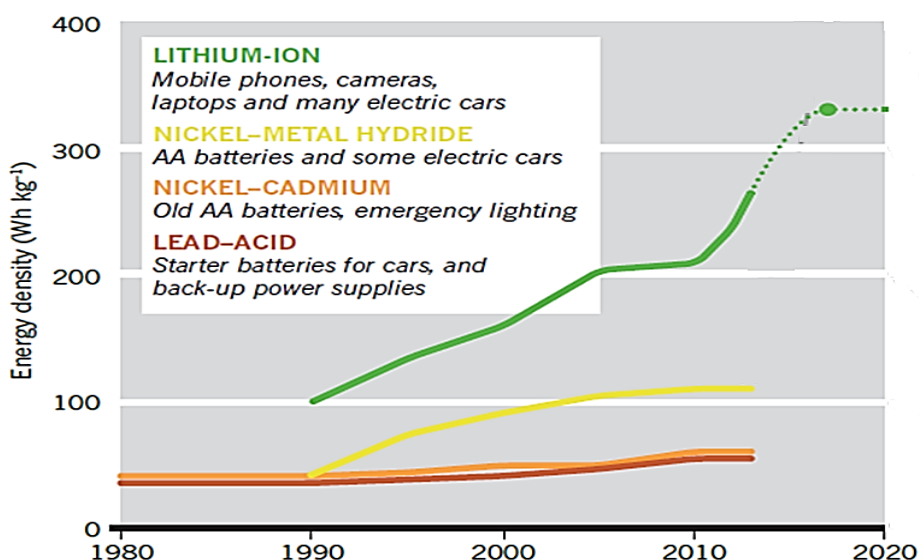


Figure 1.1. Évolution dans le temps de la densité énergétique de différents systèmes électrochimiques commerciaux, figure issue de l'article de R. Van Noorden, 2014⁹

1.1.2. Principe de fonctionnement d'un accumulateur

Peu importe le type d'accumulateur employé, son fonctionnement repose sur un même principe. Il est composé de deux électrodes, une positive et une négative. C'est au niveau des électrodes que siègent les réactions électrochimiques *rédox* qui permettent le stockage des électrons responsables du courant électrique fourni par l'accumulateur.³ Les électrodes reposent sur un collecteur de courant, qui est un bon conducteur électronique. Souvent fait d'aluminium ou de cuivre, il assure le déplacement des électrons de l'électrode vers le circuit externe ou l'inverse. On y retrouve également la présence d'un électrolyte, isolant électronique et conducteur ionique, qui permet le déplacement des ions de part et d'autre de la batterie.¹⁰ La cathode est l'électrode où la réaction de réduction a lieu et l'anode, celui de la réaction d'oxydation. Par convention, l'utilisation du terme électrode positive et négative est de mise étant donné la réversibilité des réactions *rédox*.

Lors de la décharge (Figure 1.2a), une réaction d'oxydation à l'électrode négative conduit à la libération d'électrons et d'ions Li^+ .¹¹ Les électrons sont conduits, via le circuit externe, à l'électrode positive générant ainsi un courant électrique. Ces électrons provoquent la réduction du matériau d'électrode positive. Ainsi, les ions migrent, par l'électrolyte, jusqu'à l'électrode positive, afin d'obtenir l'électroneutralité. Lors de la charge (Figure 1.2 b), la réaction inverse est observée. Il y aura alors oxydation au niveau de l'électrode positive et réduction à l'électrode négative. Si les réactions redox

produites lors de la décharge sont totalement réversibles, il y a retour à l'état initial de la batterie à la fin de la charge.

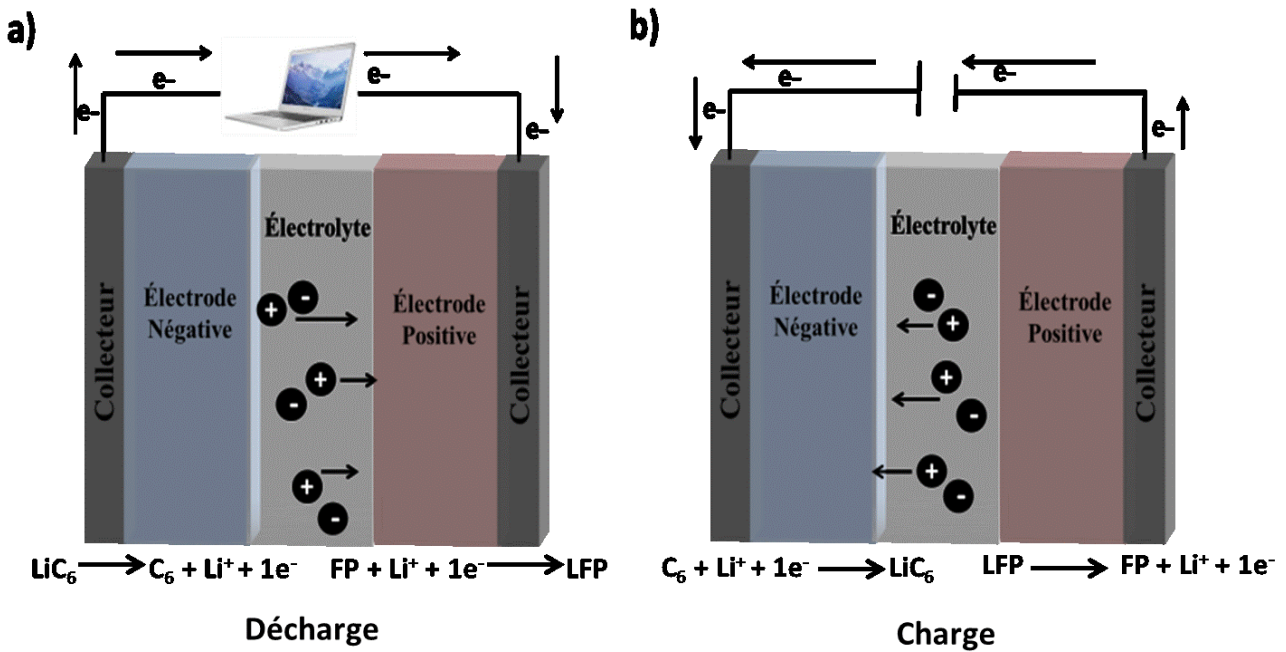


Figure 1.2. Schéma général d'un accumulateur Li-ion: Principe de fonctionnement lors de a) la décharge et b) la charge

1.1.3. Grandeurs caractéristiques

On évalue les performances électrochimiques d'un accumulateur en fonction de plusieurs grandeurs.¹²

- **La capacité spécifique**, exprimée en mAh g⁻¹, correspond à la quantité d'électricité pouvant être stockée par gramme de matière active composant l'électrode. Souvent limitante, la capacité de l'électrode positive est représentative de la capacité de l'accumulateur. La capacité spécifique théorique d'un matériau est calculée selon l'équation ;

$$C_{theo} = \frac{nF}{M_w} \quad \text{Équation [1.1]}$$

Où,

n= Nombre d'électrons échangés avec l'électrode positive

F= Constante de Faraday = 96485C

M_w = Masse molaire du matériau d'électrode positive (g mol^{-1})

- **La tension**, exprimée en V, correspond à la différence de potentiel des deux électrodes. Les réactions *rédox* qui se produisent aux électrodes ont lieu à des potentiels précis, qui définissent le potentiel de chacune des électrodes. La tension est calculée en soustrayant le potentiel de l'électrode négative à celui de l'électrode positive. Cette valeur est toujours exprimée en fonction d'une valeur de référence, qui est celle du couple Li/Li⁺ pour le présent travail.
- **La densité d'énergie** (massique), exprimée en Wh kg^{-1} , est une grandeur qui dépend de la tension et de la capacité spécifique de l'accumulateur. Elle correspond à la quantité d'énergie stockée par l'accumulateur par unité de masse. La densité énergétique massique est calculée selon l'équation 1.2, où V représente la tension ;

$$C_{theo} \times V \quad \text{Équation [1.2]}$$

- **L'efficacité coulombique**, exprimée en pourcentage, représente le rapport de la capacité fournie lors de la décharge et restaurée lors de la charge. Ce pourcentage nous indique la réversibilité des réactions *rédox* ainsi que la présence de réactions parasites. Une efficacité coulombique près de 100 % indique que la totalité de l'énergie fournie à la batterie lors de la charge est récupérée lors de la décharge.
- **La cyclabilité**, exprimée en nombre de cycles de charge-décharge, correspond à la durée de vie de l'accumulateur. Elle peut être présentée par un pourcentage de rétention de capacité à la suite d'un nombre x de cycles. Par exemple, une valeur de 75 % pour 100 cycles signifie qu'il y a une diminution de 25 % de la capacité de l'accumulateur après 100 cycles de charge-décharge.
- **Vitesse de charge et de décharge** est une expression utilisée afin de décrire le courant à appliquer, par exemple 1C, pour effectuer une charge ou une décharge en 1 heure. Alors,

si l'on veut décharger l'accumulateur en 30 minutes, il est possible de calculer le courant, soit $2C$, où C représente la capacité en mAh.

1.1.4. Les batteries au lithium métal

Comme présenté plus haut, les accumulateurs au lithium présentent une densité énergétique très élevée. Par contre, l'élaboration de nouveaux matériaux d'électrodes surpassant les performances électrochimiques des batteries Li-ion reste un défi. Sachant que la tension d'une batterie dépend de la différence de potentiel des électrodes, il va de soi que la recherche de nouveaux matériaux de batterie vise des matériaux d'électrode négative possédant un potentiel *redox* très bas, donc de bons réducteurs. La figure 1.3. présente divers matériaux d'électrode négative en fonction de leurs potentiels *redox* vs Li/Li^+ et de leurs capacités spécifiques. Différents types de carbones sont actuellement les matériaux d'électrode négative de choix due à leurs bons potentiels de réduction. De plus, ces matériaux présentent de bonnes capacités. Par exemple, le graphite a une capacité spécifique de 380 mAh g^{-1} ce qui explique sa grande utilisation comme électrode négative dans les accumulateurs Li-ion commerciaux.¹³ Dans la présente figure, il est également possible de constater la grande capacité spécifique du lithium métallique ainsi que son bon potentiel réducteur. Le présent travail repose sur l'utilisation du lithium métallique comme matériau d'électrode négative.

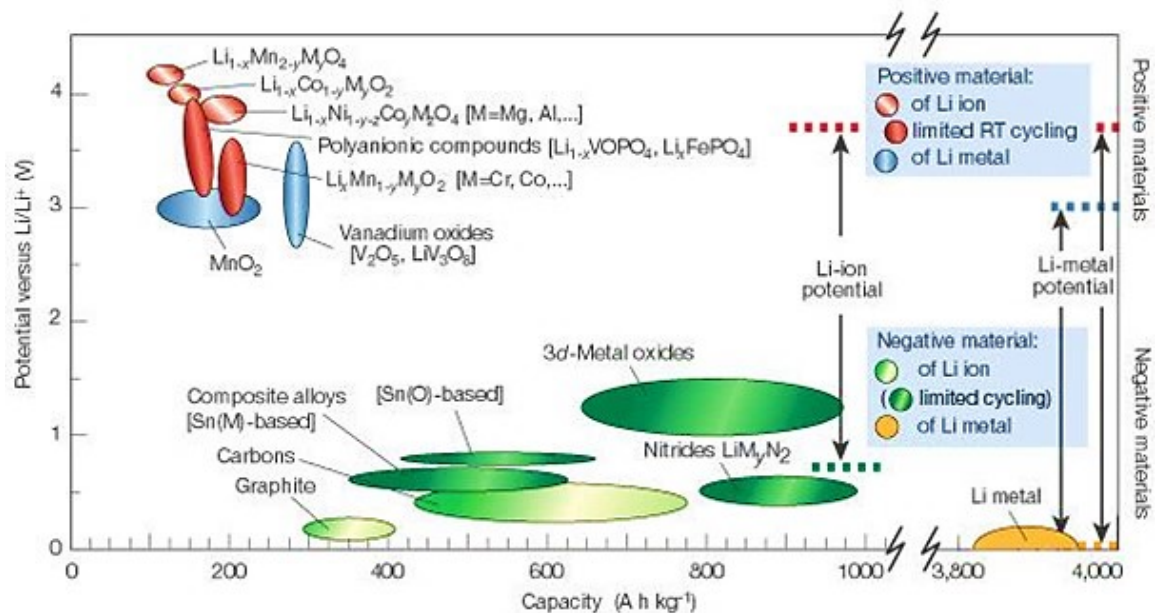


Figure 1.3. Graphique présentant le potentiel *rédox* de différents matériaux en fonction de leur capacité massique, tirée de l'article de Tarascon et Armand, 2011¹⁴

Le lithium est l'élément métallique le plus léger du tableau périodique. Il possède une masse molaire de $6,941 \text{ g mol}^{-1}$ et une capacité spécifique exceptionnelle de 3860 mAh g^{-1} . De plus, le couple *rédox* Li/Li^+ possède un potentiel électrochimique très bas de -3.04V vs. l'Électrode Standard à Hydrogène (ESH), rendant cet élément un des plus réducteurs.¹⁵ De plus, contrairement à la batterie Li-ion, la batterie au lithium métallique (Li-métal) est déjà à l'état chargée. Le matériau d'électrode positive ne doit pas nécessairement contenir de lithium, ce qui offre un vaste choix quant à la nature de l'électrode positive.

Dans les années 1970, la première batterie Li-métal rechargeable a été commercialisée. Elle a rapidement été abandonnée en raison de problèmes de sécurité, qui ont pour source la formation de dendrites. Ces dernières consistent en un dépôt non uniforme de lithium métallique à la surface de l'électrode négative à la suite de la recharge.¹⁶ Lors du cyclage, ces dendrites peuvent croître jusqu'au séparateur et occasionner sa perforation (Figure 1.4.). Dans ce cas, il peut y avoir un contact électronique entre les électrodes. Ce contact provoque un court-circuit et peut même engendrer une explosion.

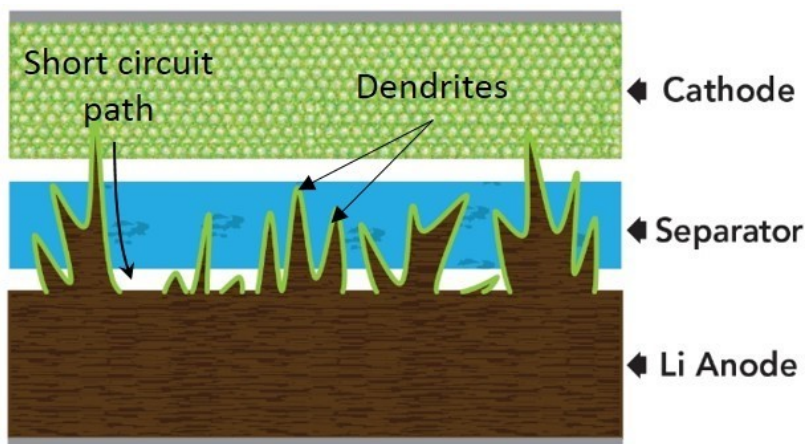


Figure 1.4. Schématisation de la croissance des dendrites dans un accumulateur Li-métal, image en provenance du site www.apteligent.com¹⁷

La recherche actuelle sur les batteries Li-métal se concentre sur ce problème de sécurité. La solution la plus prometteuse consiste en l'utilisation d'électrolyte solide (polymère, céramiques, etc.). En remplaçant les solvants inflammables utilisés dans les batteries par un solide, on réduit alors le risque d'explosion, augmentant ainsi la sécurité liée à leur utilisation.

1.1.5 Composantes d'une batterie au lithium métal

Malgré les problèmes de sécurité liés à l'utilisation du lithium métallique, l'élaboration des batteries Li- métal de haute densité énergétique fait encore l'objet de nombreuses recherches. Dans la prochaine section de ce mémoire, les différentes composantes d'une batterie utilisant le lithium métallique comme électrode négative seront présentées (figure 1.5.).

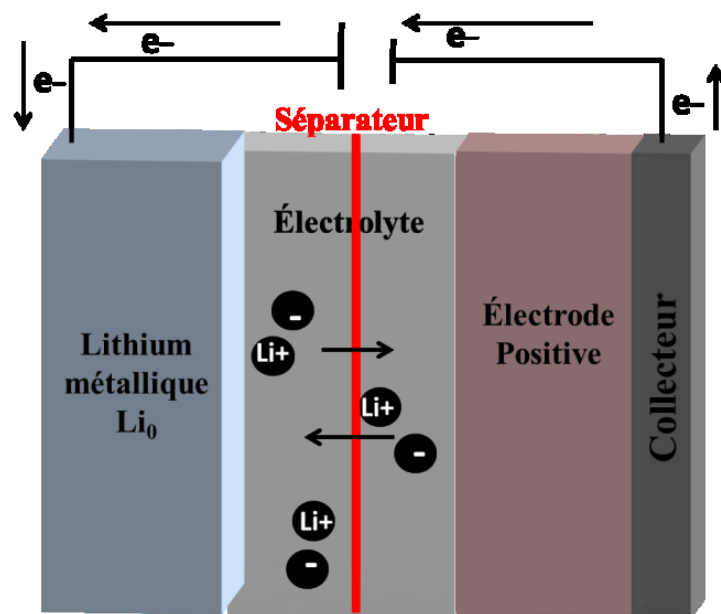


Figure 1.5. Schéma général d'un accumulateur Li-métal utilisant un électrolyte liquide

1.1.5.1. L'électrolyte

Liquide, solide ou gélifié, l'électrolyte consiste en une composante isolante électrique assurant le transport des ions de lithium au sein de l'accumulateur. Dans ce projet, nous avons utilisé des électrolytes liquides, car ils présentent d'excellentes conductivités ioniques à température ambiante.¹⁸

Les électrolytes liquides sont composés d'un sel de lithium dissout dans un solvant aprotique dipolaire. Étant donné la présence du lithium métallique, il n'est pas possible d'utiliser des solvants aqueux à cause de la grande réactivité de ce dernier avec l'eau. Le choix de l'électrolyte s'effectue principalement en fonction de plusieurs caractéristiques importantes. En premier lieu, il se doit d'être chimiquement inerte envers les autres composantes de l'accumulateur afin d'éviter la présence de réactions parasites.¹⁹ De plus, il se doit d'être isolant, c.-à-d. présenter une conductivité électronique nulle, mais doit également posséder une conductivité ionique supérieure à 10^{-3} Scm^{-1} à la température d'utilisation.

En second lieu, pour éviter sa dégradation, l'électrolyte doit être électrochimiquement stable dans la plage de potentiel d'opération de l'accumulateur. Le sel de lithium doit également posséder une mobilité élevée des ions. La figure 1.6a présente la structure chimique des sels de lithium communément utilisés dans les batteries Li-métal, l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6), le bis(trifluorométhanesulfonyl)imidure de lithium (LiTFSI) et le bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium (LiFSI).²⁰

Pour ce qui est des solvants utilisés, ils doivent être polaires pour favoriser la dissociation et la dissolution du sel. De plus, ils doivent être aprotiques afin d'éviter la formation de dihydrogène. De ce fait, les carbonates sont des solvants de choix. Dans les batteries conventionnelles, le mélange de plusieurs carbonates permet l'obtention d'un solvant possédant une constante diélectrique élevée et une faible viscosité dans la plage de température d'utilisation, soit de -20 à 60 °C. Le carbonate d'éthylène (EC) possède une constante diélectrique supérieure à celle de l'eau. Par contre, à température ambiante, ce dernier est un solide (figure 1.6 b). De ce fait, il est mélangé à un carbonate liquide, soit le carbonate de diéthyle (DEC), le carbonate de diméthyle (DMC) ou même les deux. Ce mélange de carbonates permet l'obtention d'un solvant présentant une bonne conductivité ionique et une faible viscosité dans la fenêtre de température d'utilisation.²¹

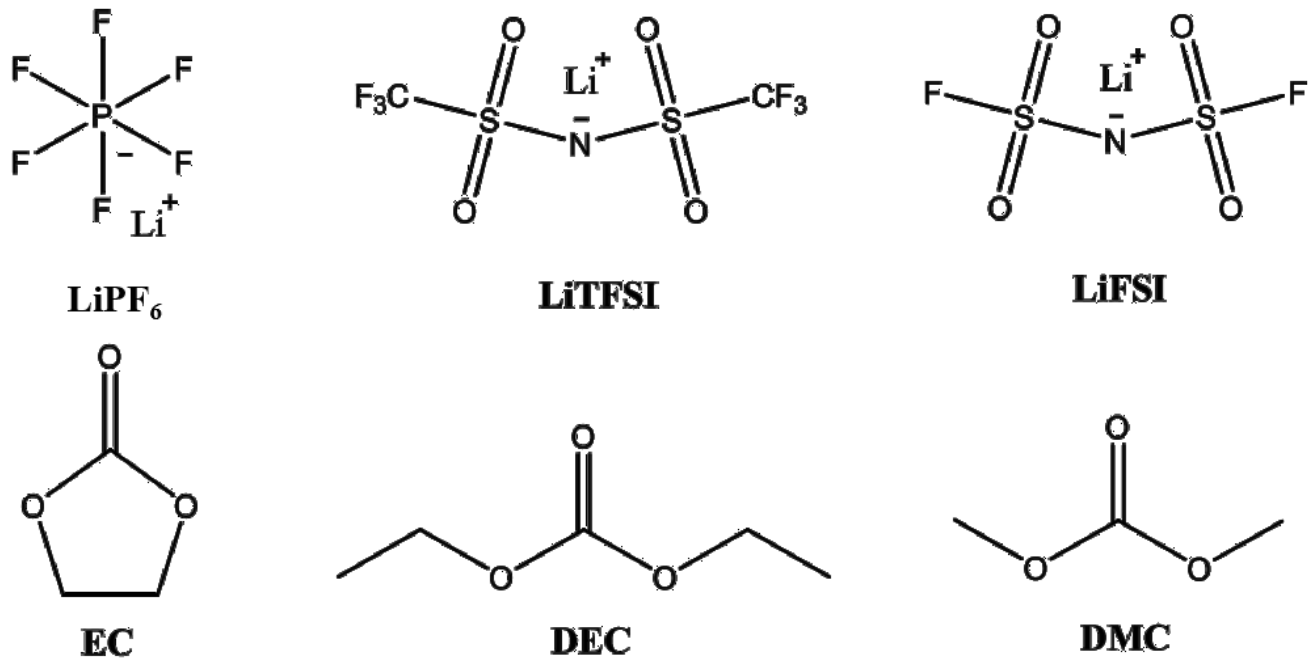


Figure 1.6. Structure chimique des principaux sels de lithium et solvants utilisés dans les accumulateurs au lithium

1.1.5.2. Le séparateur

L'utilisation d'électrolyte liquide dans une batterie nécessite l'utilisation d'un séparateur qui est une composante permettant d'isoler électriquement les deux électrodes.²² Cette caractéristique isolante est très importante pour éviter les courts-circuits, qui sont fatals pour la batterie. Il est alors important que le séparateur possède de bonnes propriétés mécaniques. Souvent composé de polymères, de polypropylène (PP) et de polyéthylène (PE), le séparateur est une membrane poreuse qui permet le passage de l'électrolyte, assurant ainsi la diffusion des ions de lithium.²³ Il est alors important que ce dernier possède une grande mouillabilité par l'électrolyte et une grande porosité.²⁴

1.1.5.3. L'électrode positive

Les accumulateurs Li-ion comportent des matériaux inorganiques d'intercalation comme électrode positive.²⁵ Par exemple, le LiFePO_4 (LFP) ou encore le LiCoO_2 (LCO) sont très utilisés dans les batteries qu'on retrouve dans les appareils électroniques portatifs ou encore dans les véhicules électriques. Pour la confection de batteries de seconde génération, il faut se tourner vers de nouveaux matériaux électro-actifs qui vont permettre l'obtention d'accumulateurs à hautes densités énergétiques. La figure 1.7 présente l'évolution dans le temps de différents accumulateurs en fonction de leur densité énergétique. On peut constater que les alternatives aux batteries Li-ion, soit lithium-air (Li-air), lithium-soufre (Li-S) ou encore Li-organique, présentent de bonnes densités énergétiques. Par contre, les accumulateurs Li-air et Li-S présentent des problématiques de compréhensions fondamentales qui projettent leur utilisation dans un futur prochain.^{26,27} Les accumulateurs Li-organique sont en pleine expansion et exhibent des performances prometteuses en ce qui concerne la fabrication de nouvelles batteries.²⁸ Dans le présent travail, l'utilisation des matériaux organiques électro-actifs d'électrode positive sera étudiée.

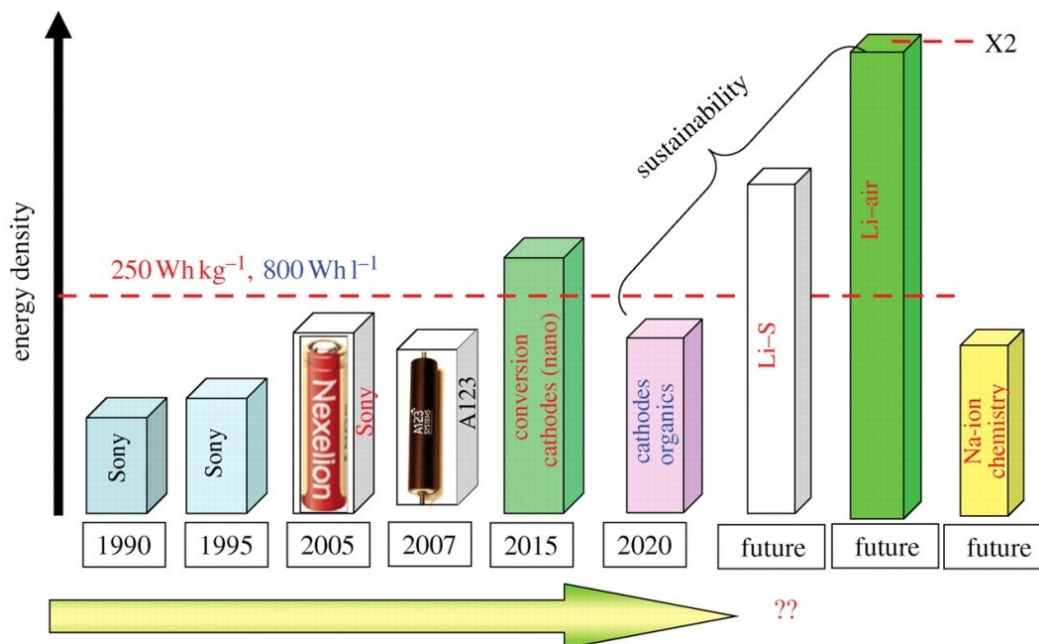


Figure 1.7. Évolution et projection des technologies d'accumulateurs en fonction de leur densité énergétique, issue de l'article de Goriparti *et al.*, 2014²⁹

1.2. Batterie lithium- organique

1.2.1. Considérations générales

Les matériaux inorganiques présentent plusieurs désavantages. Ils sont dispendieux, composés d'éléments toxiques et rares et ils requièrent de hautes températures de synthèse. La recherche et le développement de nouveaux matériaux d'électrodes sont indispensables pour l'obtention de batterie au lithium abordable, durable, sécuritaire et qui présente un minimum d'impacts environnementaux. De là, l'importance des efforts délivrés sur la recherche des matériaux organiques d'électrode positive. Ces matériaux présentent un grand nombre d'avantages comparativement aux oxydes de métaux.³⁰ Ils sont composés d'éléments abondants et peu coûteux comme le carbone, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote et le soufre.³¹ De plus, la masse molaire de ces matériaux peut être inférieure à celle des oxydes de métaux, ce qui est un avantage crucial lorsqu'on parle de densité énergétique, vu qu'on la mesure en multipliant la tension de l'accumulateur avec la capacité spécifique (section 1.1.3.). Non seulement la capacité dépend de la masse molaire de la matière active, mais également du nombre d'électrons impliqués dans les réactions *rédox*. Lors de la conception d'un nouveau matériau d'électrode positive, il est important de considérer ces deux facteurs pour l'obtention d'accumulateurs Li-organique de haute densité énergétique.

1.2.2. Principe

Le fonctionnement des batteries Li-organique repose sur un principe de réduction et d'oxydation de la molécule organique électro-active. Comparativement aux matériaux inorganiques utilisés dans les batteries Li-ion, le processus dépend de l'état de charge de la molécule organique et non de l'état d'oxydation du métal de transition.³² Lors de l'oxydation du lithium métallique à l'électrode négative, les électrons libérés se déplacent spontanément vers l'électrode positive par le circuit externe. À cette électrode, il y a réduction de la molécule organique, gain d'électron, créant ainsi un anion. Pour compenser les charges, les ions de lithium (Li^+) migrent jusqu'à l'électrode par l'intermédiaire de l'électrolyte. Par la suite, il y a insertion des Li^+ dans l'électrode positive pour assurer l'électroneutralité et alors, la batterie sera totalement déchargée lorsque la totalité des fonctionnalités *rédox* sera lithiée.

Lors de la charge, le processus inverse est observé. Il y a oxydation au niveau de l'électrode positive et réduction à l'électrode négative.

1.2.3. Limitation majeure des accumulateurs Li-organique

Outre la densité énergétique, la cyclabilité est un facteur important lors de la conception d'accumulateurs Li-organique. La durée de vie d'une batterie est très importante pour minimaliser son impact environnemental. Il est alors important de concevoir des accumulateurs qui permettent un temps d'utilisation maximal. Malheureusement, cela représente la limitation majeure à l'utilisation des accumulateurs Li-organique.³³ En effet, les molécules organiques présentent une solubilité dans l'électrolyte, que ce soit sous forme lithiée (réduite) ou non.³⁴ Cette dissolution engendre une perte de matière active disponible pour les réactions *redox*, ce qui affecte considérablement la capacité et la cyclabilité de l'accumulateur.³⁵

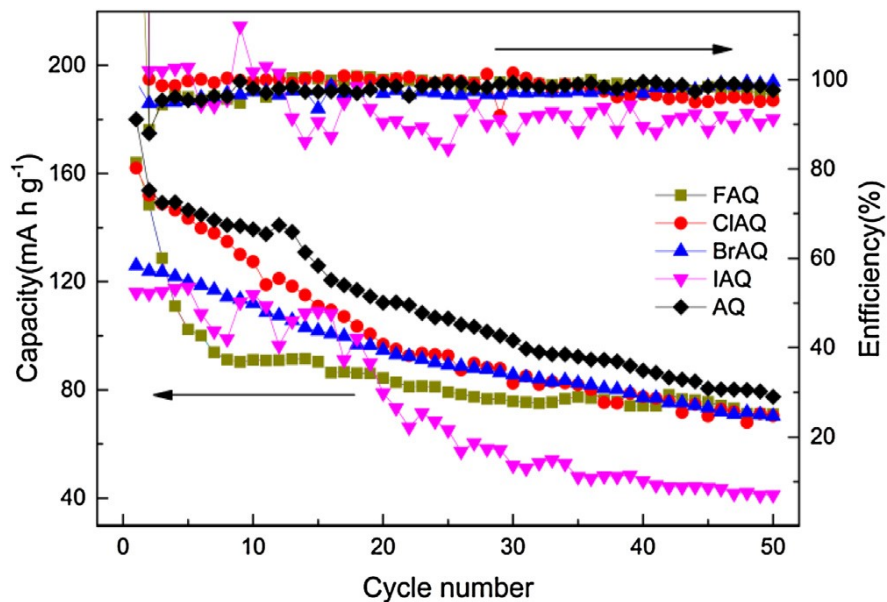


Figure 1.8. Courbes de cyclage et de l'efficacité coulombique en fonction du nombre de cycle de différents dérivés de AQ à une vitesse de charge-décharge de 0,2C, publiée dans l'article de Zhang *et al.*, 2017³⁶

La figure 1.8 présente la cyclabilité de différentes batteries Li-Organique qui utilisent des dérivés d'anthraquinone (AQ), une molécule organique très investiguée en tant que matériau d'électrode

positive. Il est possible de constater une forte diminution de la capacité avec le nombre de cycles de charge-décharge. Effectivement, ce phénomène est causé par la dissolution de la matière active dans l'électrolyte, diminuant ainsi la capacité de plus de 50 % après seulement 50 cycles de recharge. Plusieurs stratégies peuvent être adoptées afin d'empêcher cet impact négatif sur la durée de vie de l'accumulateur et celles-ci seront présentées dans la section 1.4 de ce présent mémoire.

1.2.4. Classification

Les nombreuses possibilités qu'offre la synthèse organique permettent de concevoir un grand nombre de différents matériaux organiques. Initialement, ils sont divisés en deux catégories selon la charge portée par le matériau lors des réactions *rédox*. Les matériaux de type-n sont neutres à l'état initial, mais négatif lors de leur réduction. À l'inverse, si l'oxydation du matériau provoque la formation d'un cation et non d'une molécule neutre, on dit alors qu'il est de type-p.³⁷

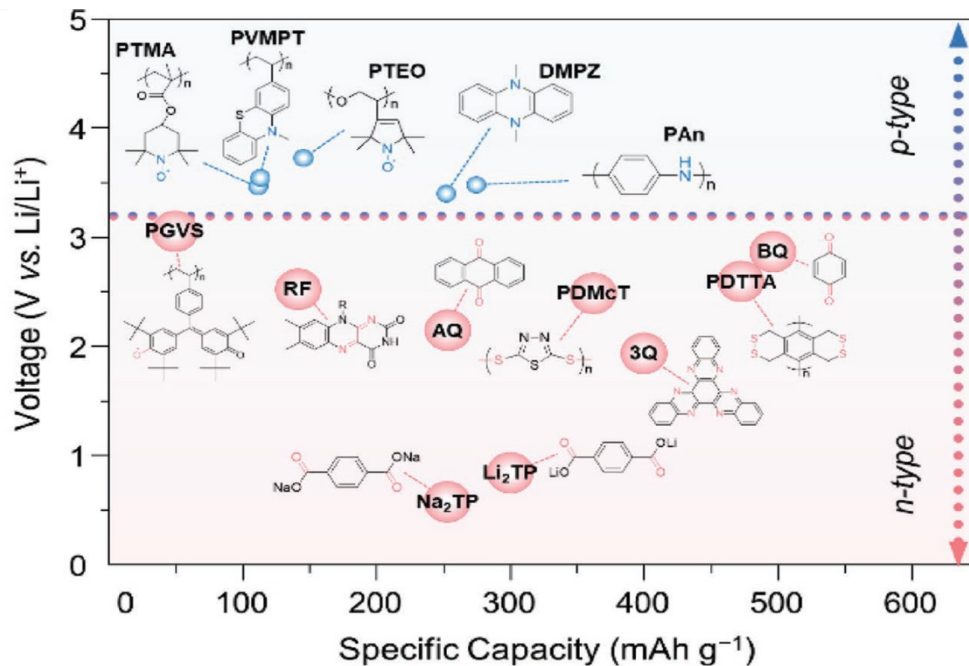


Figure 1.9. Graphique du potentiel *rédox* en fonction de la capacité spécifique de matériaux organiques actuellement investigués, tiré de l'article de Lee et al., 2018³⁸

La figure 1.9 présente le potentiel *rédox* des différentes molécules organiques de type-n et de type-p. Il y a une distinction visible dans leur potentiel *rédox* qui peut être décrit par le niveau d'énergie des électrons impliqués. Les matériaux de type-p vont interagir avec l'anion de l'électrolyte pour l'électroneutralité, tandis que les matériaux de type-n avec le cation, Li^+ .

Il existe des sous-classifications afin de grouper ces matériaux en fonction de leur nature chimique. À ce jour, quatre différentes catégories sont connues, soit les polymères conducteurs, les composés organiques soufrés, les radicaux stables et les carbonyles conjugués.

1.2.4.1. Les polymères conducteurs

Depuis la découverte des polymères conducteurs à la fin des années 70, leur utilisation dans le domaine de l'électronique flexible et du stockage d'énergie, ne fait qu'augmenter. Récipiendaires du prix Nobel de chimie en 2000, Heeger, MacDiarmid et Shirakawa ont démontré la possibilité de rendre un plastique conducteur. En premier lieu, le polymère doit posséder une structure permettant la délocalisation intrinsèque des électrons, donc être un polymère conjugué. En second lieu, le dopage électronique de ces polymères doit être possible. En d'autres termes, il doit être possible d'injecter (réduction) ou d'extraire (oxydation) des électrons au polymère et d'obtenir la neutralité de charge par l'introduction de contre ions dopants. La formation de ces charges est responsable de la conductivité électronique de ces polymères.

Comme ils peuvent être dopés, les polymères conducteurs suscitent un grand intérêt comme matière active utilisée dans la technologie des accumulateurs Li-organique.³⁹⁻⁴¹ On y retrouve trois catégories de polymères très étudiés comportant soit des thioéthers, des amines conjuguées ou des hydrocarbures conjugués. La figure 1.10 présente la structure des polymères conducteurs les plus employés pour chacune des précédentes catégories, soit le polyacétylène, polyaniline (PANI) et polythiophène.

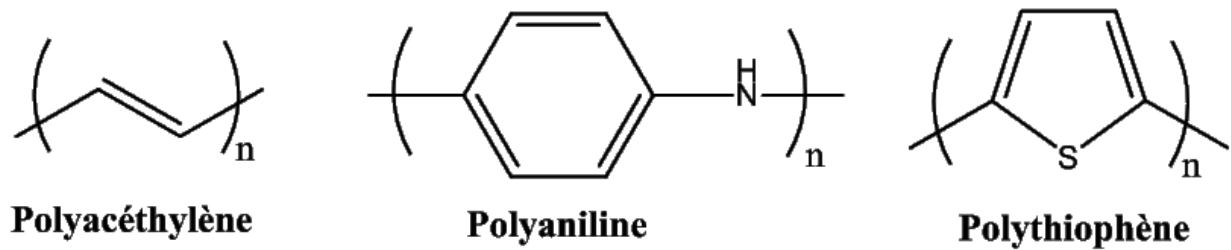


Figure 1.10. Structure chimique des polymères conducteurs les plus exploités dans le domaine de l'énergie

Par exemple, il est possible d'effectuer le dopage du PANI avec des sels de lithium (LiPF_6 , LiBF_4) afin d'être utilisés comme matériaux d'électrode positive.^{42,43} Ces sels de lithium sont dispendieux, ce qui cause une augmentation des coûts liés à la fabrication de ces accumulateurs. Puthirath *et al.* ont publiée une nouvelle méthode de lithiation (dopage) du PANI avec l'utilisation du n-butyllithium, un organolithien très employé en synthèse organique (Figure 1.11 a).⁴⁴ Cette base forte vaut près de 1 dixième du prix des sels de lithium précédemment présenté pour le dopage du PANI. Seules les unités ayant été dopées peuvent contribuer à la capacité par l'électro réduction et oxydation de l'atome d'azote chargé. De ce fait, la capacité du polymère dépend du niveau de dopage (Figure 1.11 b). Utilisé comme matériau d'électrode positive, le PANI-Li présente des capacités qui varient de 16 mAh g^{-1} , lorsque le taux de lithiation est de 10%, à 25 mAh g^{-1} pour un taux de 15%. Ces valeurs sont largement inférieures à la capacité théorique du PANI de 142 mAh g^{-1} lorsqu'il possède un taux de dopage de 100%. Il est possible de constater une perte considérable de 37% de la capacité initiale après seulement 50 cycles. Les auteurs n'ont pas spécifié l'origine de cette perte. Par contre, il est souvent présenté que les polymères conducteurs souffrent d'une faible cyclabilité due à l'irréversibilité des réactions *rédox*.

En général, les polymères conducteurs souffrent de faibles densités énergétiques. Sachant que la capacité du matériau dépend du pourcentage de dopant injecté, un taux élevé de ce dernier serait à considérer. Par contre, lorsque le niveau de dopage est trop élevé, il peut y avoir altération des propriétés conductrices du polymère. L'inconvénient est que de faibles taux de dopage doivent être utilisés, par exemple inférieur à 6 % pour le polyacéthylène, afin d'augmenter la cyclabilité de l'accumulateur. Ce faible taux occasionne une diminution de la densité énergétique due au nombre restreint d'unités *rédox*.

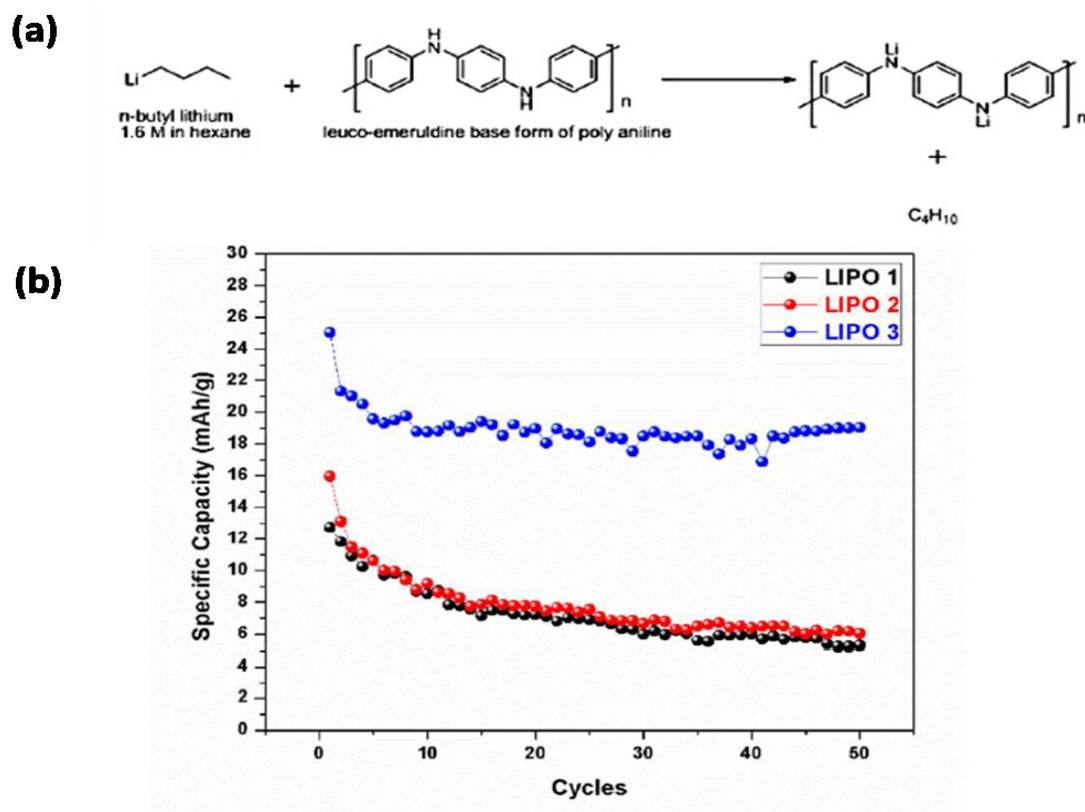
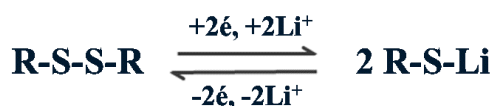


Figure 1.11. a) Lithiation du PANI avec le n-butyllithium et b) les courbes de capacité spécifique en fonction du nombre de cycle et de la composition en lithium, présenté par Puthirath *et al.* en 2013

1.2.4.2. Les composés organiques soufrés

L'intérêt des composés organiques soufrés repose sur le fait qu'ils sont abordables, biodégradables et peu toxiques. De plus, ils délivrent une grande capacité grâce aux réactions *rédox* impliquant plusieurs électrons. Les molécules classées dans cette catégorie se composent d'un lien disulfure. Lors de la réduction, il y a électro-scission de la molécule au niveau de la liaison covalente soufre-soufre (S-S) (Équation 1.3), où R peut être n'importe quelle unité organique. À l'inverse, lors de la charge de l'accumulateur, il y a une électro-dimérisation, c'est-à-dire reformation du lien covalent S-S.



Équation [1.3]

La problématique de dissolution de la matière active est importante pour les matériaux organiques soufrés. Plusieurs groupes de recherche ont remédié à la problématique, entre autres par la confection de matériaux composites à base de carbone. Bhargav *et al.* ont enrobé des nanotubes de carbone (CNT) avec le disulfure de diphényle, une molécule soluble possédant une grande capacité théorique de 245,5 mAh g⁻¹ (Figure 1.12). Cette stratégie a permis d’obtenir une électrode positive pouvant être utilisée dans une batterie au lithium sans dissolution majeure de la matière active. Lors du cyclage, la stabilité de l’accumulateur est affectée par une autre problématique soit, la cinétique des réactions *rédox*.

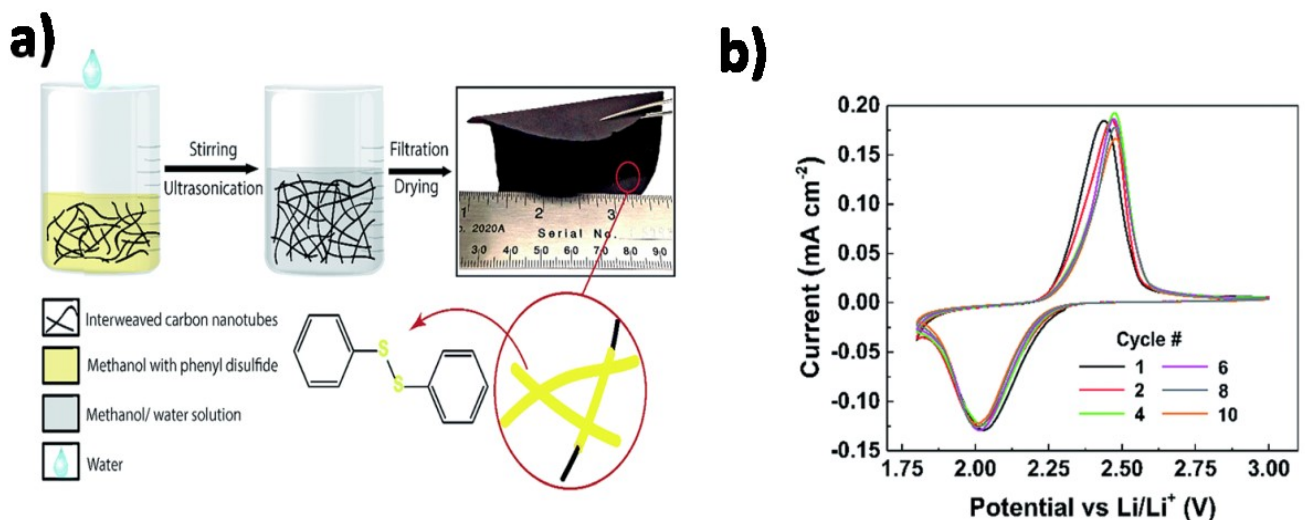


Figure 1.12. a) Méthode de formation douce d’un composite CNTs- disulfure de diphényle et b) le voltammogramme cyclique de ce matériau, publié par Bhargav *et al.* en 2017⁴⁵

L’étude de la réversibilité des réactions *rédox* permet d’expliquer la faible cyclabilité de l’accumulateur. En utilisant la voltammétrie cyclique, la cinétique des réactions *rédox* réversibles peut être évaluée, entre autres, par le potentiel de séparation du pic d’oxydation et du pic de réduction selon l’équation suivante :

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{59mV}{n} \quad \text{Équation [1.4]}$$

Où

E_{pa} : Potentiel du pic anodique

E_{pc} : Potentiel du pic cathodique

n : Nombre d’électrons

Le voltamogramme cyclique du composite disulfure de diphényle- CNTs est présenté à la figure 1.12 b. Les pics d'oxydation et de réduction sont séparés par environ 0,4V, ce qui est largement supérieur à la valeur calculée à l'aide de l'équation 1.4 de 29,5 mV. Cette cinétique de réaction est lente du fait qu'il y a scission-formation d'une liaison covalente. Plus précisément, il a été reporté que la grande séparation entre les pics *rédox*, l'irréversibilité, est causée par un facteur important.⁴⁶ Lors de la réduction du lien disulfure, le produit de réaction a tendance à précipiter et à former des zones de dépôts isolants. Cet aspect est important, car elle limite le déplacement des électrons au sein de la cathode, ce qui ne favorise pas la dissociation du Li⁺ avec le groupement thiol lors de l'oxydation. C'est pour cette raison que l'ajout d'un matériau conducteur, exemple précédent des CNTs, est opté pour :

- 1) Adsorber les molécules actives, empêcher leur solubilité et permettre la précipitation du produit de réduction
- 2) Assurer une conductivité électronique au dépôt isolant

Malgré les efforts déployés afin d'augmenter la cyclabilité de ces accumulateurs, la cinétique des réactions demeure lente. L'ajout d'un catalyseur pourrait augmenter la cinétique des réactions *rédox* à l'état solide, mais cela aura un impact négatif sur la densité énergétique.

1.2.4.3. Les radicaux stables

Les radicaux stables forment une catégorie de molécules présentant d'excellentes propriétés électrochimiques. L'unité radicalaire la plus étudiée est le nitroxyde du fait qu'il est un composé bipolaire. Cela signifie qu'il peut être réduit pour former un anion hydroxylamine ou encore oxydé en cation oxoammonium (Figure 1.13a)). Généralement l'utilisation du couple oxoammonium-nitroxyde est préférée en raison de son potentiel *rédox* supérieur. Initialement, ce type d'accumulateur au lithium se trouve à l'état déchargé (Figure 1.13 b)). L'oxydation de ce dernier permet de charger la batterie par la formation du cation oxoammonium. L'électroneutralité est alors obtenue par la présence de l'anion du sel de lithium de l'électrolyte (PF₆⁻).

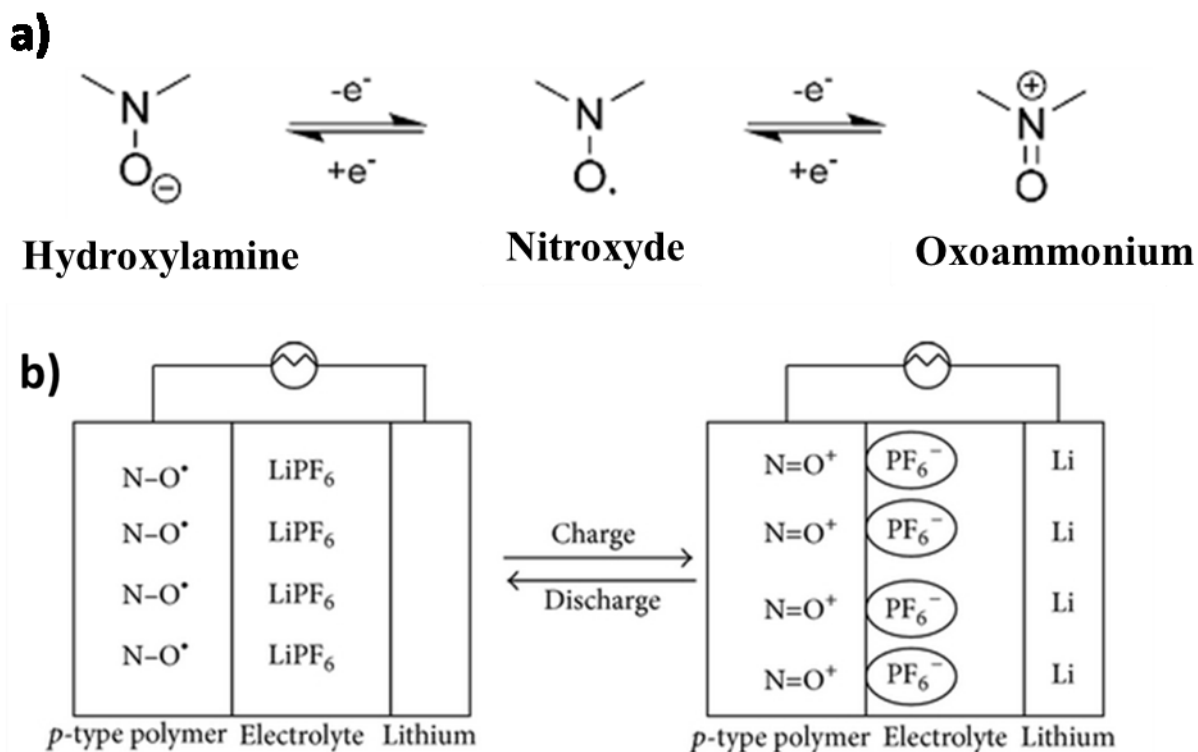


Figure 1.13. a) Structure de l'unité nitroxyde et de sa forme oxydée et réduite. b) Schématisation d'un accumulateur au lithium utilisant la forme oxydée d'un nitroxyde, tirée de l'article de Oyaizu et Nishide en 2009⁴⁷

Le composé radicalaire le plus étudié comme matériau d'électrode est le 2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyloxy (TEMPO) (Figure 1.14.). En raison de sa grande solubilité dans les électrolytes, le TEMPO a été greffé sur une chaîne polymérique de méthacrylate. Nakahara *et al.* ont obtenu une capacité théorique de 111 mAh g⁻¹ avec un potentiel *redox* de 3,5V vs Li/Li⁺. Ce matériau peut également être cyclé à de très hautes densités de courant, soit 12C, et conserver près de 91 % de sa capacité théorique. Ce polymère performant présente également une très bonne stabilité lors du cyclage. Plus de 1000 cycles ont été effectués avec une perte minimale de capacité.

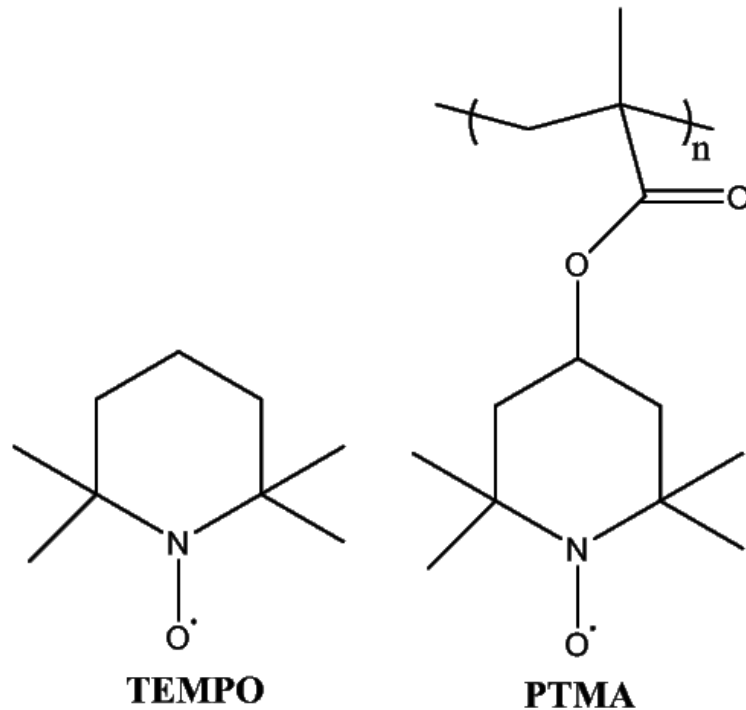
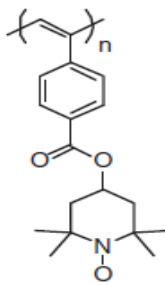
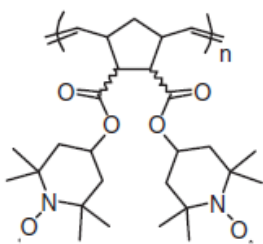
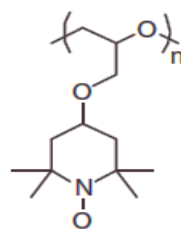
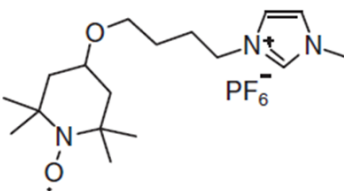


Figure 1.14. Structure chimique du TEMPO et du premier polymère (PTMA) comportant cette unité *rédox* qui a été utilisée dans un accumulateur au lithium

Depuis cette étude, l'utilisation de l'unité TEMPO est au centre de la recherche des accumulateurs Li-organique de haute performance. Le tableau 1 présente plusieurs matériaux utilisant le TEMPO comme unité *rédox*. Ils présentent de très bonnes cyclabilité et de hauts potentiels *rédox*. Par contre, leurs capacités sont relativement faibles (près ou sous 100 mAh g^{-1}) due à la haute masse molaire de la chaîne de polymère requis pour empêcher la solubilité. De plus, le pourcentage massique de matière active composant l'électrode est très faible. L'ajout de 60 à 80 % de matière conductrice est de mise pour permettre le bon fonctionnement de l'accumulateur. Cela a pour conséquence de diminuer leur densité énergétique, ce qui est un facteur limitant leur commercialisation.

Tableau 1. Structure chimique, capacité théorique, potentiel *redox* et cyclabilité de différents polymères électro-actifs à base de TEMPO

Matériau d'électrode	Capacité théorique (mAh g ⁻¹)	Potentiel redox (V vs Li/Li ⁺)	Rétention de capacité (%), nombre de cycles	Référence
	89	3.58	85 % pour 100 cycles	48
	109	3.5	85 % pour 100 cycles	49
	117	3.52	90 % pour 500 cycles	50
	87	3.45	76 % pour 300 cycles	51

1.2.4.4. Les carbonyles conjugués

La cinétique lente des composés organiques soufrés ou encore la basse densité d'énergie des radicaux stables peuvent être évitées par l'utilisation de carbonyles conjugués. La majorité des composés carbonyles peuvent être réduits pour former un radical-anion, suivant le mécanisme présenté à la figure 1.15. Le bon fonctionnement de ces matériaux dépend de la nature des groupements R. Ces derniers doivent permettre la stabilisation du radical par un système de délocalisation.

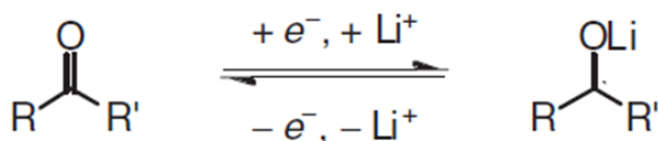


Figure 1.15. Réaction *rédox* générale d'un carbonyle

Parmi ces matériaux, on retrouve les quinones, les carboxylates conjugués et les imides. La première utilisation de composés carbonylés dans les accumulateurs a été effectuée dans les années 70 par Alt *et al.*⁵² qui ont utilisé le p-Chloranyl. Leurs résultats électrochimiques ne sont pas présentés dans leur publication, mais cette étude a permis d'amorcer l'utilisation des carbonyles conjugués dans le domaine du stockage d'énergie. Par la suite, différents composés ont été investigués, soit le dianhydride pyromellitique,⁵³ l'antraquinone⁵⁴ et la phenanthrènequinone.⁵⁵ Les réactions *rédox* de ces molécules impliquent deux électrons. De ce fait, les accumulateurs au lithium utilisant ces matériaux présentent de bonnes capacités théoriques, soit de 218, 208 et 208 mAh g⁻¹ respectivement. Par contre, ils souffrent d'une faible cyclabilité due à leur grande solubilité dans les carbonates utilisés comme solvant d'électrolyte. Le défi actuel est d'empêcher leur solubilisation lors du cyclage et d'augmenter la durée de vie de ces accumulateurs.

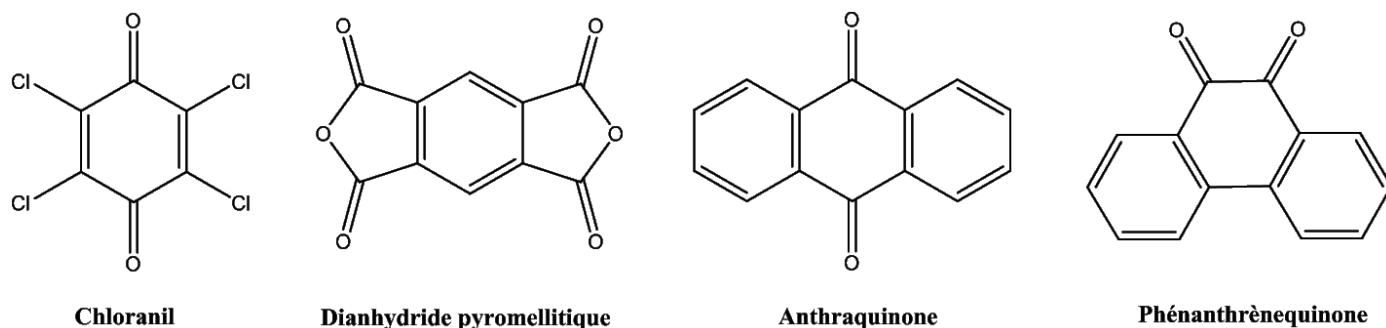


Figure 1.16. Structure chimique des principaux carbonyles conjugués investigués dans les accumulateurs Li-organique

1.2.4.5. Dianhydride pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique (PTCDA)

Parmi les dianhydrides proposés dans la littérature pour le domaine du stockage d'énergie, le PTCDA reçoit une forte attention. Il est utilisé comme matériau conducteur d'électrons dans les cellules photovoltaïques, mais également comme matière active dans les batteries au lithium, potassium⁵⁶ et sodium.⁵⁷ Le PTCDA est un pigment organique rouge (Figure 1.17a)) composé d'un corps aromatique pérylène et de deux groupements fonctionnels anhydrides (Figure 1.17 b)). Ce dianhydride de haute masse molaire est peu dispendieux (environ 1,4 \$ par gramme) comparativement aux matériaux inorganiques qui peuvent valoir plus de 10 \$ le gramme.

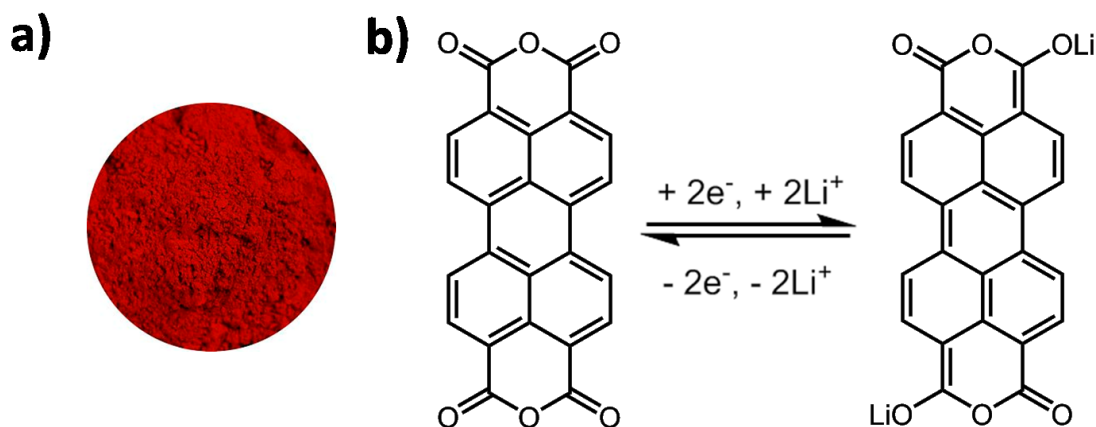


Figure 1.17. Présentation du PTCDA, a) son aspect physique et b) la réaction *rédox* dans une batterie au lithium

Utilisé dans les batteries au lithium (Li-PTCDA), il permet le transfert réversible de deux électrons, ce qui lui procure une capacité théorique de 136 mAh g⁻¹. De plus, son électro-réduction engendre la formation d'un diénolate stable (Figure 1.17 b)) en deux étapes à des potentiels de réduction d'environ 2,35V vs Li/Li⁺ et 2,5V vs Li/Li⁺ respectivement.⁵⁸ Malgré ses bonnes propriétés électrochimiques, la solubilité de l'élonate formé est supérieure à celle du PTCDA.⁵⁹ Cette solubilité occasionne la dissolution partielle du PTCDA réduit avec le nombre de cycles de charge-décharge et provoque une perte de capacité. De plus, il a été démontré que lors de la dissolution de ce dernier, il peut diffuser à travers les pores du séparateur et se déposer à la surface de l'anode de lithium. À l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB), ce dépôt est visible, et ce après seulement un seul cycle de charge-décharge (Figure 1.18). En plus de la perte considérable de capacité avec le cyclage, il y a corrosion de l'électrode de lithium. Il est alors important d'apporter des améliorations à la batterie Li-PTCDA afin de protéger le lithium de la corrosion et permettre ainsi d'augmenter la cyclabilité de l'accumulateur.

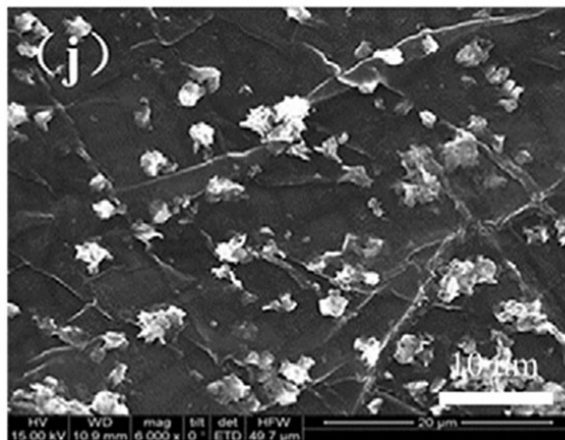


Figure 1.18. Image MEB d'une anode de batterie Li-PTCDA ayant effectué un cycle de charge-décharge, tirée de l'article de Wang *et al.*, 2016 ⁵⁹

La présence des deux groupements anhydrides du PTCDA rend possible sa modification structurale. Plusieurs groupes de recherche ont opté pour cette stratégie afin de diminuer et même éliminer la dissolution du PTCDA dans l'électrolyte. À l'inverse, d'autres ont considéré la confection de matériaux composites utilisant du carbone afin de confiner le PTCDA dans une matrice conductrice. Dans la section suivante, l'état de l'art sur les stratégies d'optimisation des performances électrochimiques du PTCDA est décrit.

utilisée pour la polycondensation engendre une diminution de la capacité étant donné que ce dernier ne participe pas aux réactions *rédox*. De plus, même après la modification par polymérisation du PTCDA, on perçoit une rétention de capacité inférieure à celle présentée par les matériaux de la technologie Li-ion.

Une seconde méthode a été employée par Han *et al.* qui consiste à la polymérisation du PTCDA avec du soufre élémentaire formant ainsi un polysulfure.⁶¹ Chacune des unités de PTCDA est reliée par un atome de soufre, qui ne participe pas aux réactions *rédox* (Figure 1.20a)). L'inconvénient à leur méthode de polymérisation est le traitement thermique requis pour la formation des liens thioéther entre chaque unité de PTCDA. Le degré de polymérisation augmente avec la température de calcination. Ici, cette température est limitée par la dégradation du PTCDA (environ 550 °C). Malgré une polymérisation limitée par la température de réaction, la stabilité de la batterie Li-PTCDA est largement augmentée (Figure 1.20 b)).

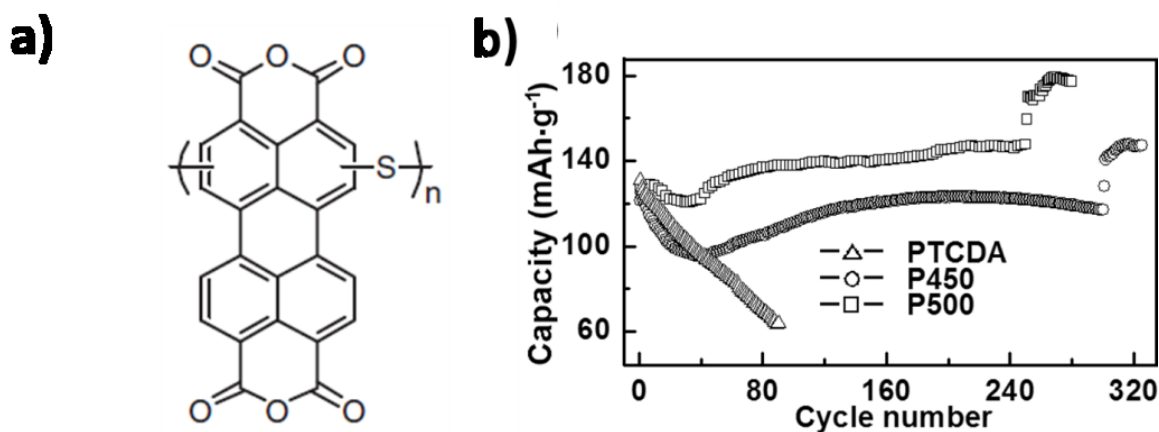


Figure 1.20. a) Structure chimique du polymère PTCDA-S et b) les performances électrochimiques comparatives du PTCDA et de deux polymères avec des températures de calcination différente publiée par Han *et al.* en 2007

En plus d'être limité par la méthode de polymérisation, le traitement thermique requis demande un apport énergétique considérable, ce qui diminue l'impact positif de ces matériaux sur la problématique environnementale de dégagement des GES.

1.3.2. Fonctionnalisation

La fonctionnalisation du PTCDA est une autre solution proposée pour diminuer sa dissolution dans l'électrolyte. Cette dernière n'utilise pas de traitement thermique, ce qui augmente l'intérêt relié à cette stratégie. Dans la majorité des cas, la fonctionnalisation du PTCDA s'effectue par l'imidation de ses deux anhydrides. L'imide formé peut être composé de différent groupement organique R (Figure 1.21).

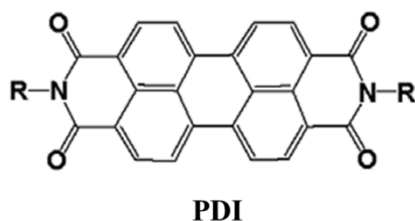


Figure 1.21. Structure chimique générale d'un pérylène diimide

Tableau 2. Structure chimique, capacité théorique et cyclabilité de différents pérylène diimide.

Matériau d'électrode	Capacité théorique (mAh g ⁻¹)	Rétention de capacité (%), nombre de cycles	Référence
	103	85 % pour 1000 cycles	62
	≤100	R= COOH suivit d'une réduction chimique, 80 % pour 200 cycles R=H, 40 % pour 50 cycles	63
Benzoic-PDI, R = COOH Phenyl-PDI, R = H			

Dans le Tableau 2, trois pérylène diimide (PDI) sont présentés ainsi que leurs performances électrochimiques. La fonctionnalisation du PTCDA permet d'augmenter la stabilité de l'accumulateur si le substituent est de nature hydrophile. Cette caractéristique permet de diminuer l'affinité de la molécule pour les solvants organiques, donc diminuer le risque de dissolution.

1.3.3. Composite à base de carbone

La dernière stratégie présentée n'est pas initialement dévouée à empêcher la solubilisation de la matière active, mais plutôt à augmenter la conductivité électronique de l'électrode de PTCDA. Naturellement, la formation de composite organique carboné augmente la conductivité du matériau, mais cette stratégie permet également de réduire la dissolution due à « l'enrobage » carboné du PTCDA. Deux différents types de carbone ont été investigués à ce jour pour la fabrication d'électrode composite utilisant le PTCDA, soit le graphène ou les CNTs.

Cui *et al.* ont emprisonné les particules de PTCDA entre les feuillets graphène en utilisant une méthode plus douce que les méthodes traditionnelles d'enrobage de particules par du carbone.⁵⁸ L'utilisation de l'oxyde de graphène (GO) est initialement requise pour assurer la dispersion du carbone dans l'eau et permettre la ségrégation du PTCDA à sa surface (Figure 1.22). Ensuite, un traitement thermique est requis afin de réduire le GO en graphène, qui est un carbone beaucoup plus conducteur que le précurseur. La stratégie employée permet effectivement de confiner le PTCDA à l'intérieur des feuillets de carbone, ce qui augmente la stabilité lors de cyclage (98 % de rétention de capacité après 150 cycles de charge-décharge).

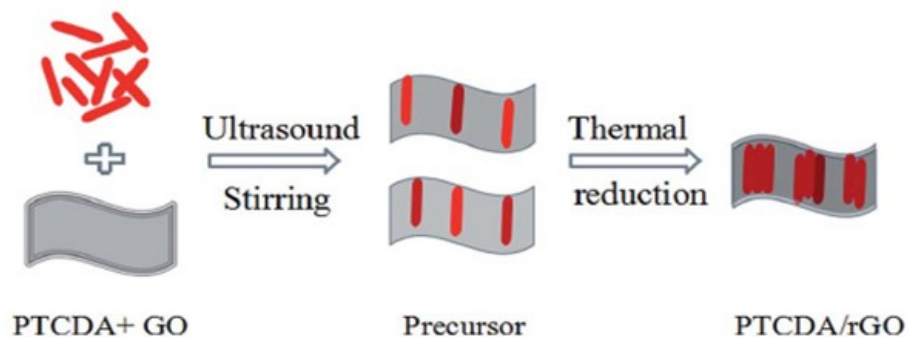


Figure 1.22. Formation d'un composite PTCDA-Graphène via la réduction thermique de l'oxyde de graphène publié par Cui *et al.* en 2016

Inspiré de la même stratégie, Wu *et al.* ont préparé un composite PTCDA-CNTs par simple dispersion dans l'éthanol.⁶⁴ Les CNTs permettent de diminuer la résistance de l'électrode positive. Cette meilleure conductivité électronique permet d'augmenter le déplacement des charges au sein de l'électrode, ce qui favorise le cyclage à de hautes densités de courant. Un composite comportant 10 % de CNTs présente une capacité d'environ 115 mAh g⁻¹ à 2C et une rétention de capacité de 75 % après 300 cycles.

Incontestablement, la formation de composites à base de carbone est une stratégie efficace pour augmenter la cyclabilité des accumulateurs Li-PTCDA. L'augmentation de la conductivité électronique et la présence de carbone à la surface du PTCDA contribuent à l'amélioration des performances. La problématique avec cette stratégie est également liée à la diminution de densité d'énergie. Lors de la confection des électrodes, les groupes de recherche de Cui et Wu ont tout de même ajouté une quantité supplémentaire de carbone conducteur à leur mélange. Ce carbone additionnel réduit le pourcentage final de matière active dans la composition de l'électrode.

1.4. Membrane sélective utilisée dans les batteries au lithium

1.4.1. Membrane sélective

Il a été énoncé précédemment que le séparateur est une composante majeure d'un accumulateur. Il permet de séparer physiquement et électriquement les deux électrodes pour éviter un court-circuit. De plus, le séparateur permet le passage des ions entre les électrodes afin d'assurer le bon fonctionnement de l'accumulateur.⁶⁵ Certaines modifications peuvent être apportées au séparateur afin de lui procurer des fonctions spécifiques pour contrer une problématique quelconque dans la batterie. Par exemple, il est possible d'ajouter une couche de céramique à la surface d'un séparateur commercial afin d'augmenter ses propriétés mécaniques.⁶⁶ En cas de surchauffe, cet ajout empêche la déformation thermique du séparateur, ce qui diminue la probabilité de court-circuit et assure la sécurité de l'accumulateur.

De plus, il est également possible de modifier le séparateur afin de lui procurer une sélectivité ionique (Figure 1.23). Par exemple, dans les systèmes de cuves à flux continu (Flow cells), la sélectivité du séparateur aux espèces ioniques est importante pour empêcher la dénaturation des composantes, soit de

l'anolyte ou du catholyte.⁶⁷ Dans les batteries au lithium de seconde génération, on y retrouve également la présence de séparateurs modifiés présentant une sélectivité ionique. Dans les batteries Li-air, la modification du séparateur est importante pour empêcher l'eau de pénétrer dans le compartiment anodique et également assurer la diffusion des Li^+ .⁶⁸ En ce qui concerne les batteries Li-S, la modification du séparateur permet également de prévenir la diffusion d'espèces ioniques dans le compartiment anodique.^{69,70} Les polysulfides, chargés négativement, sont des produits intermédiaires solubles de la réduction du soufre. Ces derniers peuvent diffuser à travers les pores du séparateur et s'oxyder à la surface du lithium métallique. Le déplacement des polysulfides est très étudié et plusieurs matériaux ont été utilisés afin d'empêcher leur diffusion. Par exemple, Huang *et al.* ont appliqué, par filtration, une couche d'oxyde de graphène (GO) à la surface d'un séparateur commercial.⁷¹ En raison des charges négatives portées par la couche de GO, la répulsion électrostatique empêche la diffusion des polysulfides dans le compartiment anodique. C'est pour cela que ce séparateur est efficace que pour la diffusion des Li^+ .

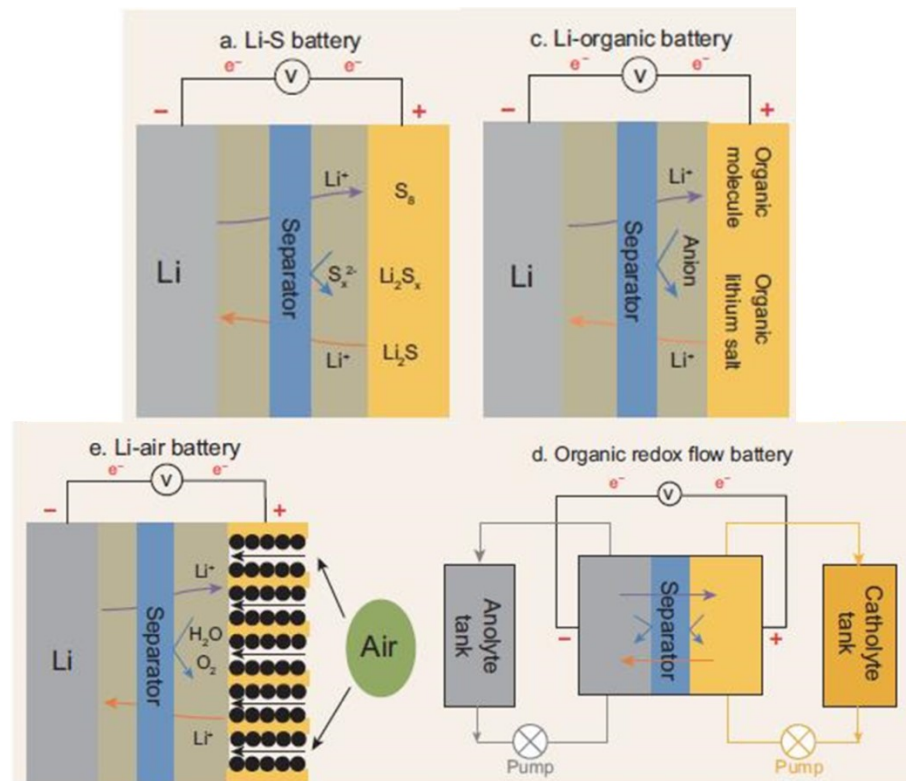


Figure 1.23. Le rôle des séparateurs sélectifs dans les batteries de nouvelle génération, adaptée de www.scichina.com

Les séparateurs sélectifs aux Li^+ ont très peu été étudiés dans les batteries Li-organique. Song *et al.* ont préparé un séparateur de type sandwich composé d'un film de Nafion compris entre deux séparateurs commerciaux de polypropylène utilisant où 1-iminodanthraquinone (IDAQ) est la matière active (Figure 1.24).⁷² La diffusion du lithium dans la membrane de Nafion s'effectue par un mécanisme d'échanges d'ions. La présence de cette membrane sélective permet une rétention de capacité de 88 % après 50 cycles comparativement à 58 % sans cette modification. Pour assurer le bon fonctionnement de ce séparateur (sélectivité ionique), l'épaisseur de la couche de Nafion doit être importante, de l'ordre de 4 μm . Par contre, cette épaisseur provoque une augmentation de la résistance de la batterie, ce qui limite la bonne conductivité des Li^+ . De plus, cette dernière augmente également le pourcentage massique du séparateur, ce qui affecte la densité énergétique de l'accumulateur.

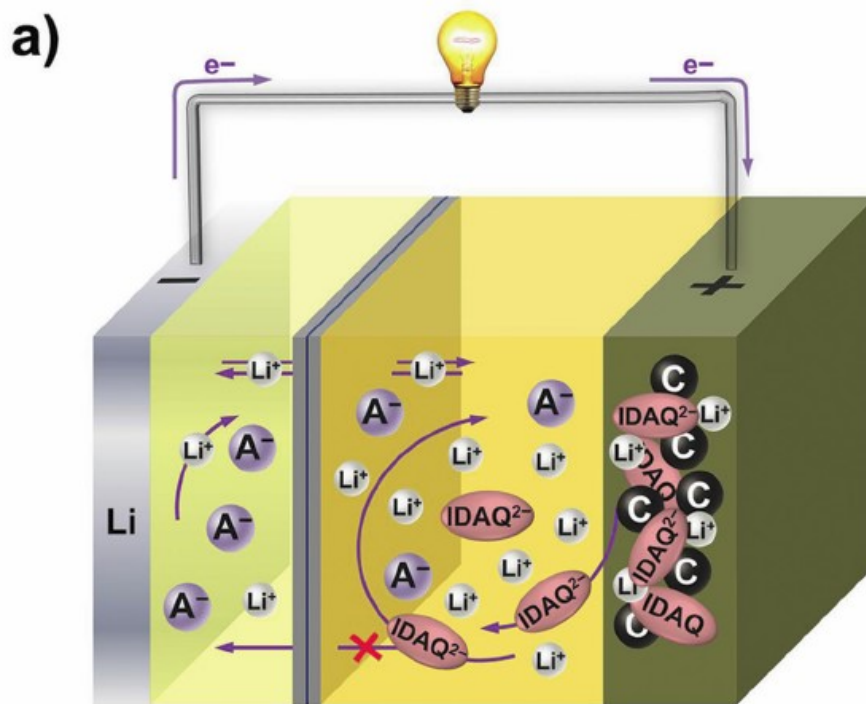


Figure 1.24. Schématisation de la batterie utilisant une couche de Nafion comme membrane sélective aux Li^+ , publiée par Song *et al.* en 2016

1.4.2. Membrane sélective à base de carbone

L'ajout d'une couche de matériau conducteur à la surface d'un séparateur commercial est très investigué pour contrer la problématique de diffusion d'espèces solubles.⁷³ Par contre, il est important que le séparateur soit conducteur seulement en surface pour conserver sa propriété principale qui est d'isoler électroniquement les deux électrodes. L'ajout d'un film de carbone influence de différentes façons les propriétés de barrières chimiques et physiques du séparateur. En particulier, la structure du matériau choisi est primordiale afin de contrôler ses propriétés. La figure 1.25 présente différentes formes allotropiques du carbone, dont trois très utilisées dans les accumulateurs au lithium, soit le CNT, le graphène et le graphite.⁷⁴

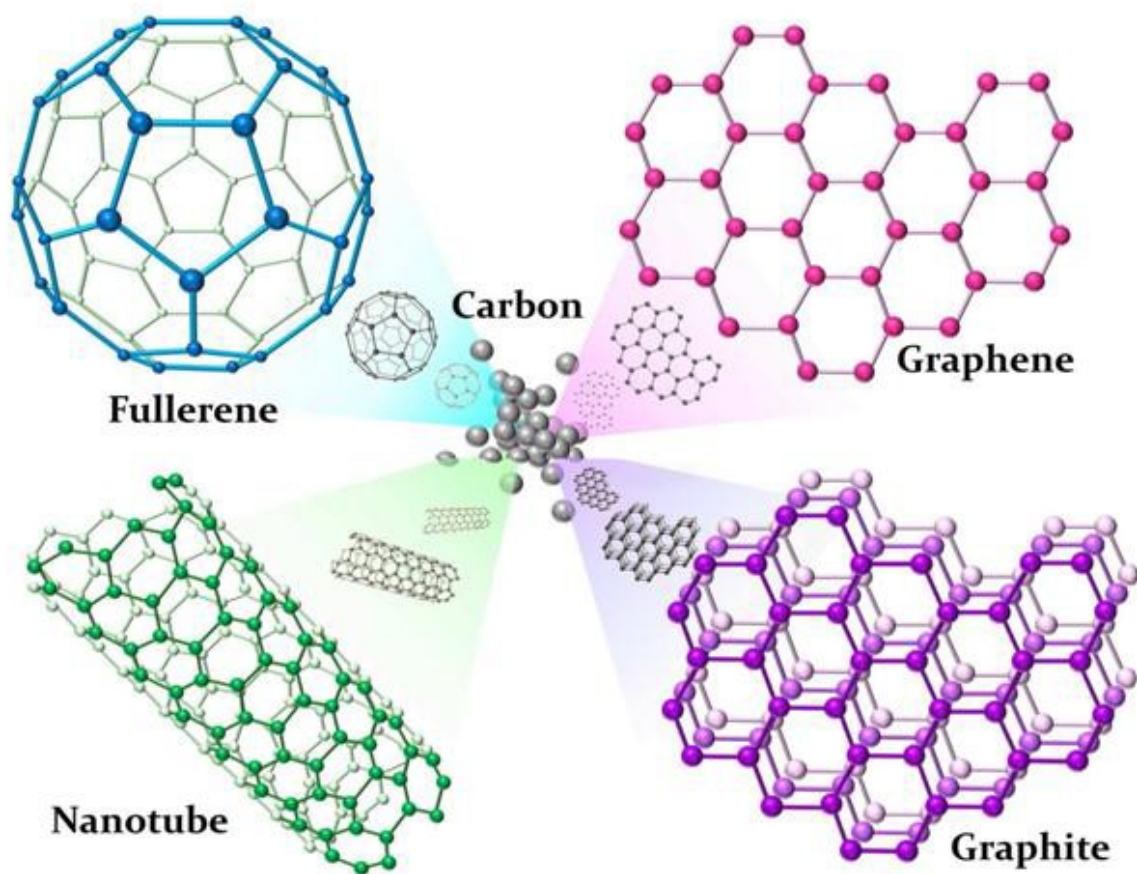


Figure 1.25. Différentes formes allotropiques du carbone, image tirée de la revue littéraire présentée par Cheng *et al.* en 2013⁷⁴

Le graphène

Le graphène est le premier cristal monoatomique bidimensionnel qui a été découvert. Malgré la controverse reliée à cette découverte, le jury de Nobel a attribué le prix Nobel, en physique, à Andre Geim et Konstantin Novoselov, en 2010, pour leurs travaux sur la fabrication du graphène effectués, en 2004, publiés dans Sciences.⁷⁵ Ce matériau consiste une couche de l'épaisseur atomique composée d'hexagones de carbone (C_6) hybridés sp^2 dont son empilement constitue le graphite. Il présente plusieurs propriétés exceptionnelles (mécanique, électrique, thermique, etc.) L'ensemble de ces propriétés en fait un matériau de choix pour plusieurs applications, dont l'électronique et le stockage de l'énergie. De ce fait, plusieurs groupes ont utilisé le graphène ou un composite à base de graphène afin de modifier le séparateur utilisé dans les batteries Li-S.⁷⁶

Peng et ses collègues ont modifié une membrane de polypropylène par l'ajout d'un film poreux constitué d'un réseau de graphène.⁷⁷ L'idée présentée par les auteurs est que les méso pores du réseau de graphène permettraient d'adsorber les polysulfides qui tentent de diffuser vers le lithium métallique. Cela aura pour effet d'empêcher leur diffusion et de leur assurer un apport en électrons afin de les réactiver. La figure 1.26 présente les images MEB de la surface de la membrane de polypropylène, du séparateur modifié par l'ajout de la couche de graphène ainsi que sa coupe transversale. Il est possible de constater que le réseau de graphène présente une épaisseur importante (plus de $40 \mu m$), ce qui diminue la densité énergétique de l'accumulateur. L'avantage avec cette membrane est que les pores de ce réseau agissent comme un réservoir d'électrolytes, ce qui assure un transport efficace et rapide des Li^+ vers l'électrode négative tout en interceptant les polysulfides qui tentent de diffuser. La présence de ce réseau conducteur permet une augmentation de la capacité d'environ 33% par rapport à l'accumulateur assemblé avec le séparateur commercial. Par contre, ces pores n'empêchent pas totalement la diffusion des polysulfides. Une efficacité coulombique inférieure à 100% peut indiquer la présence de réactions secondaires au niveau de l'électrode négative. Malgré l'augmentation de capacité de cet accumulateur, l'utilisation d'un matériau poreux a pour effet de laisser diffuser les espèces présentes dans l'électrolyte.

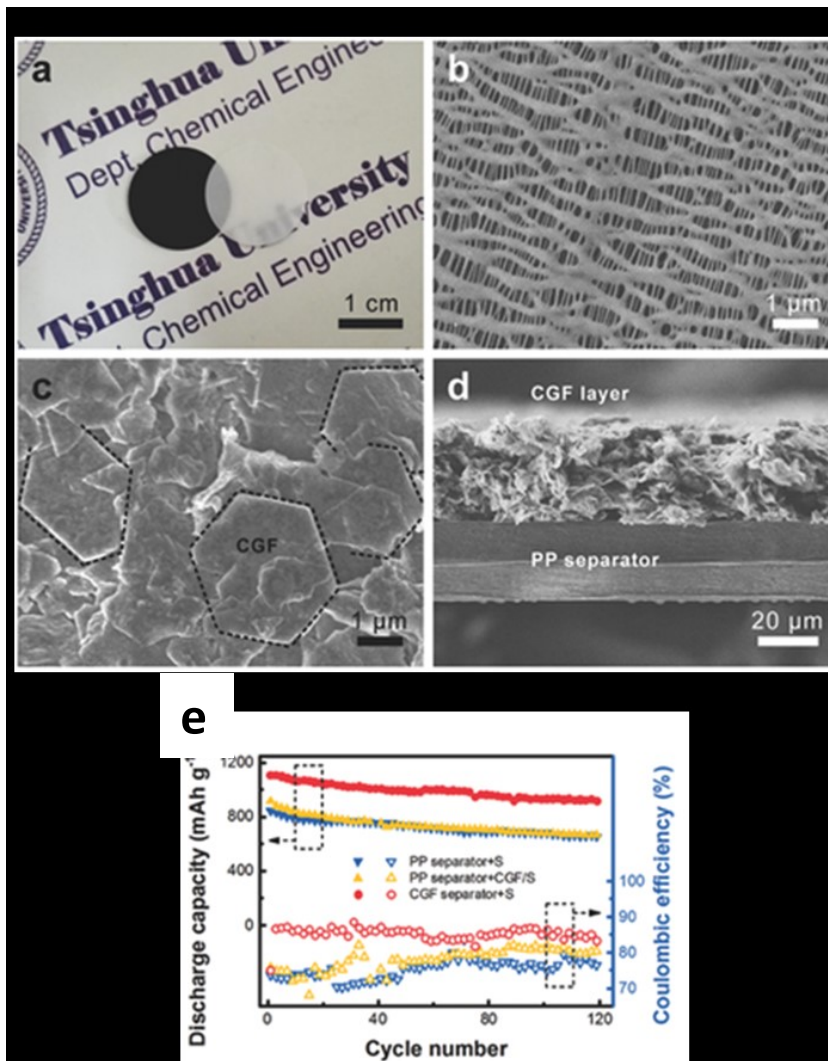


Figure 1.26. Présentation du séparateur modifié par le réseau poreux de graphène et une comparaison des performances électrochimiques avec et sans le séparateur modifié, publiée par Peng *et al.* en 2015

Les CNTs

Le CNT est une forme allotropique du carbone présentant une forme unidimensionnelle (1D). Sa structure a été découverte en 1991 par le microscopiste Sumio Iijima et consiste en un feuillet de graphène enroulé sur lui-même de diamètre nanométrique.⁷⁸ Depuis leur découverte, une division de la science des matériaux a émergé, soit la nanotechnologie. Leur grande influence et investigation dans le domaine de la nanoscience sont dues à leurs propriétés exceptionnelles (mécanique, électrique,

chimique, thermique et optique). En raison de leur conductivité électronique exemplaire, les CNTs peuvent être utilisés comme additif conducteur au sein des électrodes positives.⁷⁹ En plus, leur propriété mécanique unique a ouvert leur investigation comme matériau de modification des membranes dans les cuves à flux continu au Vanadium⁸⁰ et dans les accumulateurs au lithium.

Par exemple, Chung *et al.* ont appliqué une couche de CNTs à la surface d'un séparateur de polypropylène par filtration afin d'augmenter la cyclabilité d'un accumulateur Li-S (Figure 1.27)⁸¹. Les auteurs décrivent les différents avantages à l'utilisation de matériaux conducteurs en surface d'un séparateur. En premier lieu, cette couche de carbone permet de capter les espèces dissoutes et de les contenir dans le compartiment cathodique. Cette barrière physique peut intercepter ou encore adsorber les molécules afin de contrer leur diffusion par les pores du séparateur. En second lieu, la conductivité électronique de la couche de CNT optimise l'utilisation de la matière active. Elle possède la fonction de second collecteur de courant, c'est-à-dire qu'elle facilite le transport des électrons et assure une meilleure utilisation de la totalité de la matière active. Lors de la précipitation de la matière dissoute sur le séparateur, il peut y avoir formation de précipités isolants. Ces derniers ne peuvent contribuer à la capacité de l'accumulateur et sont considérés comme une perte de matière active. La présence d'une couche conductrice permet un apport en électrons à ces dépôts et permet d'augmenter la quantité de matière active disponible pour les réactions *rédox*. On dit alors qu'elle permet de réactiver la matière active perdue par solubilisation. Les auteurs ont obtenu des performances électrochimiques supérieures en présence de cette couche de CNTs comparativement au séparateur conventionnel (figure 1.26). La présence de cette couche de carbone assure la protection du lithium métallique et permet d'augmenter la durée de vie de l'accumulateur de 33%. De plus, la conductivité électronique de cette couche assure une utilisation optimale de la matière active, ce qui permet une augmentation de la capacité initiale de près de 50%. Par contre, la problématique de cette modification apportée par les auteurs est que le film de CNTs déposé à la surface du séparateur est poreux. Cette porosité assure le bon fonctionnement de l'accumulateur en laissant diffuser l'électrolyte, mais peut également laisser diffuser les espèces actives solubilisées.

Il a été démontré que les CNTs et le graphène sont des matériaux intéressants pour la confection de membrane pouvant empêcher ou réduire la diffusion d'espèces organiques dissoutes dans

l'électrolyte.⁸² L'inconvénient avec ces matériaux est qu'ils sont très dispendieux. Dans les deux cas, plus de 500\$ doivent être versés pour l'achat d'un gramme de solide, ce qui rend l'aspect industriel de leur utilisation moins intéressante. À l'inverse, le graphite est un carbone très disponible, peu dispendieux et déjà connu de l'industrie du stockage de l'énergie. Sachant que la matière première du graphène et des CNTs peut être le graphite, il serait intéressant d'évaluer ses propriétés de barrière physique contre les espèces organiques solubles dans l'électrolyte.

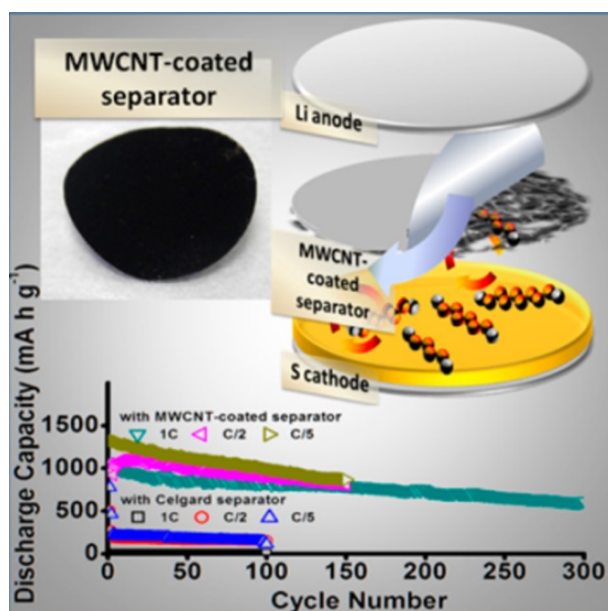


Figure 1.27. Schématisation du séparateur bicouche de polypropylène et de CNTs, publiée par Chung *et al* en 2014

Le graphite

Le graphite est le plus ancien allotrope connu du carbone. Il est l'un des deux composés naturels constitués que d'atomes de carbone, l'autre étant le diamant. Il est constitué d'un empilement de feuillets de graphène faiblement reliés entre eux par des forces de type van der Waals. Ces forces sont causées par l'interaction des densités électroniques de deux feuillets de graphène subséquents. Ces interactions entre chacun des feuillets assurent le maintien d'une structure ordonnée. Le graphite peut être naturel ou synthétique, ordonné ou désordonné et posséder de différentes tailles de particules. Le choix des différents graphites dépend notamment du domaine d'application. Dans tous les cas, le graphite possède deux types de plans, soit basaux et prismatiques (Figure 1.28). Le plan basal des

particules de graphite est composé généralement d'atomes de carbone tandis que les plans prismatiques peuvent contenir une grande concentration d'oxygènes et d'hydrogène.⁸³ La proportion de chacun des plans dépend de la nature du graphite.

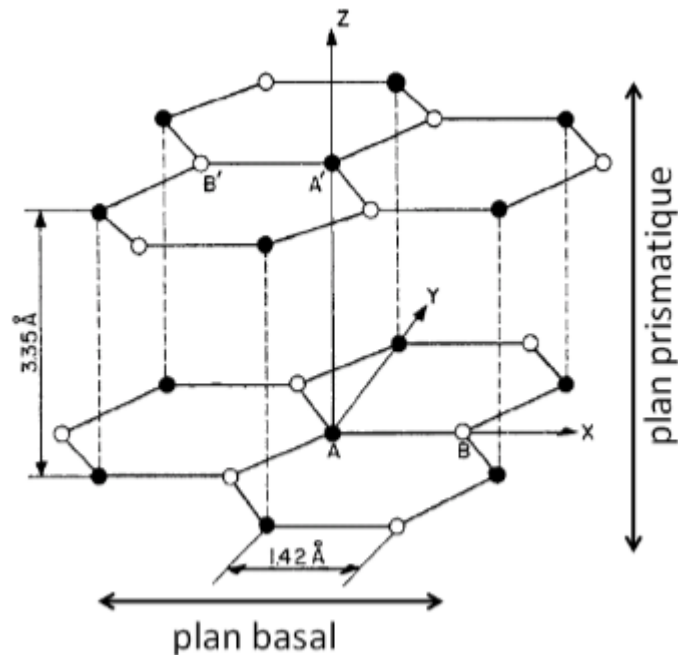
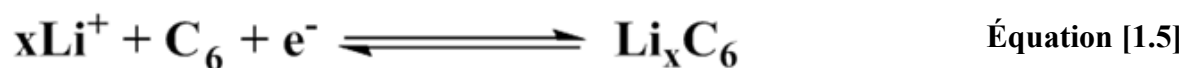


Figure 1.28. La structure cristalline du graphite, tirée d'une revue littéraire publiée par Chung en 2002⁸³

Cet arrangement tridimensionnel de carbone en fait un excellent matériau d'intercalation pour le lithium dans l'espace interfeuillet, comme présentés à la section 1.1.4.⁸⁴ Les produits d'intercalation du lithium dans le graphite ont été découverts dans les années 1950 par Hérold qui a fait réagir de la vapeur de lithium à la surface du graphite. Ce n'est qu'en 1991 que Sony a commercialisé l'anode de graphite dans les accumulateurs Li-ion. Entre temps, le mécanisme d'intercalation réversible des Li^+ dans le graphite a longuement été investigué. L'intercalation du lithium dans le graphite s'effectue en plusieurs étapes, identifiées comme stade (figure 1.29). Les produits d'intercalation sont créés par des réactions *rédox* selon l'équation 1.5 suivante, où $x \leq 1$.



L'intercalation du Li^+ dans l'électrode de graphite s'effectue afin de conserver la neutralité de charge lors de la réduction électrochimique du graphite.⁸⁵ Lors de la charge de l'accumulateur, le transfert

électronique s'effectue vers le graphite jusqu'à saturation, appelée stade 1 ($x=1$), où chacun des hexagones de carbone (C_6) coordonne un Li^+ . Plusieurs états intermédiaires (stade 2,3,4 et les dilués) existent avant la réduction complète du graphite en carbure de lithium LiC_6 .⁸⁶ Ces états sont caractérisés par le nombre de feuillets de graphène séparant deux lithiums intercalés. Par exemple, le stade deux de l'intercalation du lithium signifie que deux feuillets de graphène séparent périodiquement deux rangées de lithium intercalé, comme présenté à la figure 1.29(a). Une caractéristique intéressante de ces produits d'intercalation est qu'ils sont de meilleurs conducteurs électroniques que le graphite. Cette propriété favorise le transfert de charge lors des réactions *rédox*.⁸⁷ Il est possible de distinguer électrochimiquement les différents stades de la lithiation du graphite par la présence de plateaux de potentiel différents sur la courbe galvanostatique (Figure 1.29 b). Chacun des changements de pente perçue dans les courbes de charges et de décharges représente un composé d'intercalation. À l'inverse, la présence d'un plateau à potentiel constant représente une transition de phase. Par exemple, le dernier plateau présent dans la courbe de décharge à la figure 1.29 (lorsque $0.8 \leq x \leq 1$) représente la transition de phase entre le stade 2 et le stade 1. Le stade dilué de l'intercalation du lithium dans le graphite correspond à plusieurs stades où $0.1 > x$. Dans ces états, le lithium est positionné aléatoirement dans le graphite et ne modifie pas l'espace interfeuillets du graphite initial (3.355 Å). Par contre, l'insertion du lithium entre les feuillets lors des stades plus concentrés cause une expansion de l'espace interfeuillets (3.705 Å).⁸⁸ Cette expansion de la structure graphitique est possible due à la présence des interactions de van der Waals. En plus d'être de meilleurs conducteurs électroniques, les composés d'intercalation possèdent également des conductivités ioniques plus élevées que le graphite. Les valeurs ainsi que le mécanisme de diffusions du lithium dans le graphite varient selon la structure du graphite ainsi que du pourcentage de produits d'intercalation. Par exemple, Toyoura *et al.* ont mesuré le coefficient de diffusion du lithium dans certains produits d'intercalation.⁸⁹ Ils ont calculé un coefficient de diffusion largement supérieur dans le stade 1 que celui dans les stades très dilués ($2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ vs $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). Selon les auteurs, cette augmentation est causée par le mécanisme de diffusion interstitielle dans LiC_6 , qui est plus rapide et moins énergétique que le mécanisme de diffusion de substitution qui a lieu dans le graphite pauvre en lithium.

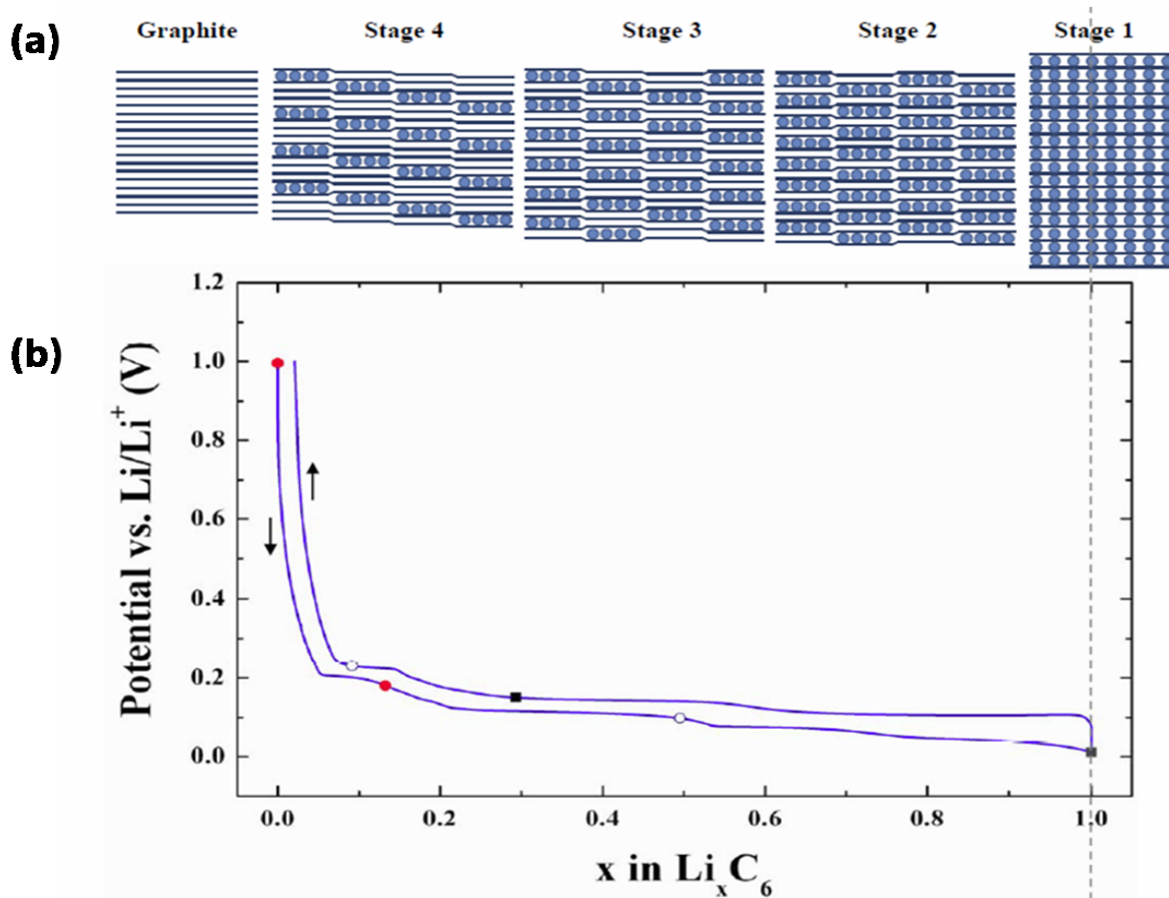


Figure 1.29 .Intercalation du lithium dans le graphite⁹⁰ (a) et la courbe galvanostatique d'un accumulateur Li-ion (b)⁹¹

Les différents types de carbones présentés, soit le CNT, le graphène et le graphite, possèdent tous des caractéristiques intéressantes aux applications de stockage de l'énergie. Par contre, le graphite se distingue industriellement de ces derniers en raison de son faible coût.

1.5. Hypothèse et stratégie employée

Dans le présent mémoire, la fabrication d'un séparateur est effectuée afin d'empêcher la diffusion du PTCDA dissout dans le compartiment anodique. Cette stratégie permettra d'augmenter la durée de vie de l'accumulateur sans modifications chimique du PTCDA. La sélectivité des membranes peut être

modifiée en adoptant différentes stratégies (présentées à la section 1.4), par exemple l'utilisation de matériaux conducteurs. Dans le présent mémoire, l'utilisation du graphite sera employée afin de modifier le séparateur commercial de polypropylène. Nous supposons que cette modification permettra d'assurer une perte minimale de matière active, d'empêcher la diffusion de la matière organique soluble et de protéger le lithium métallique contre la corrosion.

Le choix du graphite pour modifier la membrane repose sur les différentes caractéristiques présentées à la section 1.4.2, soit :

- Il est un conducteur électronique
- L'apport en électrons à la couche de graphite va permettre l'intercalation électrochimique du Li^+
- Les produits d'intercalation assurent la conductivité des Li^+ dans le graphite
- Une couche uniforme et non poreuse de graphite peut agir de barrière physique aux molécules actives dissoutes

Son utilisation comme matériau sélectif aux Li^+ est légèrement investiguée pour les électrodes sélectives aux ions alcalins. Par contre, cette propriété n'est pas exploitée dans la confection de membranes sélectives. Dans les accumulateurs Li-ions, les électrodes de graphite sont poreuses afin d'assurer la mouillabilité de chacune des particules de graphite par l'électrolyte. Cette porosité est essentielle au bon fonctionnement des accumulateurs. Dans le cas présent, il serait préférable d'éliminer cette porosité afin d'empêcher la diffusion du PTCDA soluble. Sachant que la conductivité des ions peut s'effectuer via les produits d'intercalations sans présence de solvant, il serait concevable de développer une nouvelle méthode de fabrication d'un film de graphite mince et non poreux qui pourrait intercaler le lithium afin de créer un chemin de diffusion des Li^+ . De ce fait, les méthodes conventionnelles (par filtration et épandage) ne peuvent être utilisées.

Dans la littérature, un grand nombre de publications présente la grande réactivité des plans prismatiques (edges) comparativement aux plans basaux dus à la présence de groupements réactifs, par exemple des groupements carboxyliques.⁹² De ce fait, les plans prismatiques seront les premiers sites pouvant intercaler les Li^+ . Sachant que la plage de potentiel de travail d'un accumulateur Li-PTCDA (1.8V à 3.2V) est supérieure au potentiel d'intercalation du Li^+ dans l'électrode de graphite (inférieur à 0.8V), il est important d'augmenter la présence de ces plans du fait qu'ils sont plus réactifs vis-à-vis les Li^+ .⁹³ En

d'autres mots, il sera possible d'effectuer l'intercalation électrochimique des Li^+ aux endroits les plus réactifs du graphite, soit les plans prismatiques. Alors, la présence d'un maximum de ces plans dans le film de graphite est primordiale au bon fonctionnement de l'accumulateur.

Il existe une méthode de formation d'un film de graphite non poreux à la surface d'un substrat qui permet d'augmenter la présence des plans prismatiques. Cette méthode est utilisée pour la fabrication d'électrodes de carbone pour les supercondensateurs. Elle consiste à dessiner, à l'aide d'un crayon à mine, une fine couche de graphite à surface d'un substrat, par exemple sur de la cellulose. Cette méthode «drawing electrode» permet l'obtention d'une électrode de graphite flexible.⁹⁴ Cet aspect est important dans le cas de la modification d'un séparateur, car il permet de conserver la flexibilité d'origine, qui est un facteur industriel important.

La figure 1.30 présente l'électrode de graphite dessinée par Zheng *et al.* par simple utilisation d'un crayon de graphite et d'un substrat de papier (Figure 1.30a).⁹⁵ En b), l'image MEB de la surface du substrat est présentée ainsi que la surface de l'électrode dessinée (c). Il est possible de constater le bon recouvrement du substrat par le film de graphite. De plus, il est possible de voir la présence des feuillets de graphène lorsqu'un grandissement est effectué. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet l'obtention d'un film de graphite présentant une grande quantité de plans prismatiques. Les auteurs ont analysé, par spectroscopie Raman, l'électrode de graphite ainsi que le graphite utilisé par la confection. Ils ont observé une augmentation de l'intensité de la bande D du graphite. Le ratio entre l'intensité de cette bande et celle de la bande G (I_D/I_G) permet d'effectuer une analyse structurale du désordre.⁸⁸ Ils expliquent l'augmentation de ce ratio à cause de leur méthode de fabrication. Lors du frottement entre la mine du crayon et le substrat, il peut y avoir désalignement des feuillets de graphène. Cela a pour effet d'exposer un plus grand nombre de bords de feuillets de graphène (plans prismatiques) et, par conséquent, d'augmenter la présence de sites réactifs. Dans le présent travail, la présence de ces défauts sera favorable à l'intercalation électrochimique des Li^+ dans la membrane de graphite. Un autre point soulevé par les auteurs concerne le choix du substrat. Ils ont démontré que plus la surface du substrat est lisse, plus le film de graphite formé sera mince ($2.0 \pm 0.5 \mu\text{m}$ vs $3 \pm 1 \mu\text{m}$) et non poreux. Cela est un facteur important dans notre cas, ce qui supporte l'utilisation de la membrane de polypropylène lisse. L'inconvénient de cette méthode est l'utilisation directe d'une mine de crayon de graphite sur notre substrat. Étant plus fragile que la cellulose, il y a un risque que la mine de graphite perfore le séparateur

et cela peut avoir des conséquences fatales lors de l'application en batterie. De ce fait, nous pouvons simplement utiliser de la poudre de graphite au lieu du crayon afin d'obtenir une mince couche de graphite à la surface du séparateur commercial.

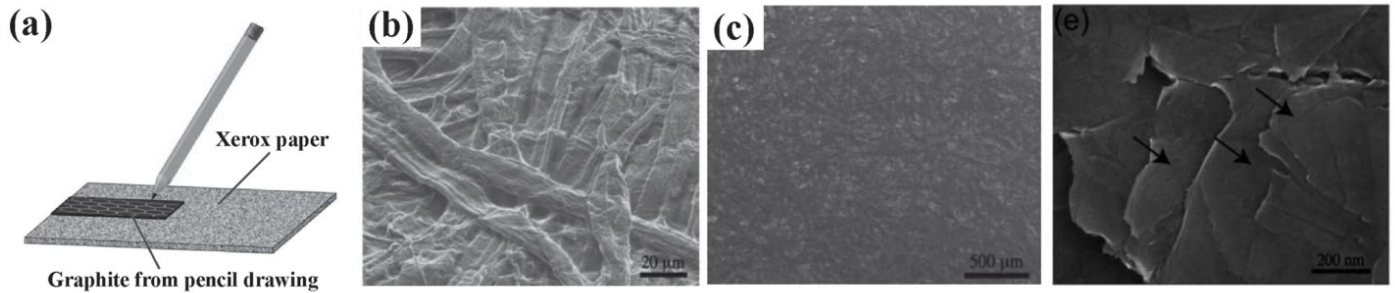


Figure 1.30. Fabrication d'une électrode de graphite flexible en utilisant un crayon de graphite et un substrat, publiée par Zheng *et al* en 2016

La stratégie employée pour résoudre la problématique de faible cyclabilité de la batterie Li-PTCDA consiste en l'application d'une mince couche de graphite à la surface d'un séparateur de polypropylène. La méthode utilisée sera celle du «drawing electrode», car elle permet d'augmenter la présence de plans prismatiques, elle ne requiert pas l'utilisation de solvant et elle permet l'obtention d'un film mince, flexible, non poreux et qui permet un recouvrement homogène du substrat. Pour assurer le bon fonctionnement de l'accumulateur, ce film de graphite doit être en contact électronique avec la cathode et le circuit externe afin d'assurer un apport en électrons pour l'insertion électrochimique des Li^+ (formation de LiC_x). Étant donné que le potentiel de travail n'est pas celui de la réduction du graphite, seulement un faible taux d'insertion électrochimique pourrait avoir lieu au niveau des plans prismatiques. Tout de même, nous supposons que ce faible taux sera suffisant pour créer un chemin de diffusion pour les Li^+ et assurera le bon fonctionnement de l'accumulateur tout en empêchant la diffusion de toutes autres espèces présentes dans l'électrolyte.

CHAPITRE 2. UTILISATION D'UNE MEMBRANE COMPOSITE À BASE DE GRAPHITE POUR
STABILISER LES PERFORMANCES DE BATTERIE LI-ORGANIQUE

ARTICLE SCIENTIFIQUE

Diffusion Control of Organic Cathode Materials in Lithium Metal Battery

Rachel L. Belanger^{1,2}, Basile Commarieu², Andrea Paoletta², Jean-Christophe Daigle²,
Stéphanie Bessette², Ashok Viji², Jerome P. Claverie¹ and Karim Zaghib^{2,*}

¹ Université de Sherbrooke, 2500 Blvd de l'Université, Sherbrooke, Québec J1K 2R1,
Canada

² Center of Excellence in Transportation Electrification and Energy Storage (CETEES),
Hydro-Québec, 1800, Lionel-Boulet Blvd., Varennes, Quebec J3X 1S1, Canada

*Zaghib.Karim@ireq.ca

2.1. Avant-propos et mise en contexte

Ce chapitre a été rédigé sous forme d'article qui a été soumis le 20 août 2018 dans le journal *Scientific Reports*. L'utilisation de séparateurs modifiés afin d'empêcher la diffusion d'espèces soluble dans l'électrolyte n'est pas très exploitée dans les accumulateurs Li-organique. L'utilisation de molécules organiques électro-actives comme matériaux d'électrode positive est en pleine expansion due à leurs multiples avantages environnementaux, mais également à leurs propriétés électrochimiques favorables. Par contre, leur grande solubilité dans l'électrolyte occasionne une faible cyclabilité due à la dissolution de la matière active. Ces espèces dissoutes peuvent diffuser à travers le séparateur provoquant la corrosion de l'électrode négative, le lithium métallique. La modification de ce séparateur peut empêcher la diffusion des molécules et augmenter la cyclabilité de ces batteries. Dans le présent cas, l'efficacité d'un séparateur modifié a été évaluée dans une batterie au lithium composée d'une électrode positive à base de PTCDA. La modification que nous suggérons consiste à l'application d'une mince couche de graphite, de l'ordre de 300-600nm, sur un séparateur commercial sans l'utilisation de solvant ni d'énergie. Après une série d'analyses électrochimiques, il est possible de constater l'efficacité de la couche de graphite à augmenter la cyclabilité de la batterie Li-PTCDA. En plus d'empêcher la diffusion du PTCDA et de protéger le lithium contre la corrosion, elle permet de confiner les espèces solubles dans le compartiment cathodique diminuant ainsi le volume d'électrolyte disponible pour la dissolution.

Parmi les co-auteurs présentés, Dr Paoletta (électrochimiste), Dr Daigle (polymériste) et Dr Vijh (électrochimiste, conseiller senior à l'IREQ) sont des collègues chercheurs du CE. Ils ont effectué les corrections de l'ébauche de cet article. Lors de la genèse de ce travail, leurs conseils, recommandations et explications scientifiques ont permis l'évolution de ce projet. Stéphanie Bessette est une étudiante à la maîtrise en génie des matériaux à McGill. Elle a effectué l'expérience post-mortem du TOF-SIMS sur les électrodes de lithium. Mon directeur de recherche, Prof. Claverie, a énormément contribué à la réécriture de ce papier et à la compréhension du mécanisme de diffusion du lithium dans cette nouvelle membrane. Mon directeur scientifique, Dr Zaghib, est le directeur général du CE. Il a effectué la correction du manuscrit et fournit des conseils lors du lancement de ce projet. Dr Commarieu est un polymériste chercheur au CE et mon superviseur scientifique. Il a participé à la conception de cette nouvelle membrane et également à la correction du manuscrit. Pour ce qui est de ma contribution, j'ai

effectué plus de 80% des expériences et analyses contenues dans ce papier. De plus, j'ai écrit la première ébauche et j'ai travaillé avec mon Professeur afin de l'améliorer.

2.2. Résumé

Organic cathode materials for lithium batteries are becoming increasingly popular because they have high theoretical redox voltage, high gravimetric capacity, low cost, easy processing and sustainability. However, their development is limited by their solubility in the electrolyte, which leads to rapid deterioration of the battery upon cycling. We developed a Janus membrane, which consists of two layers – a commercial polypropylene separator (Celgard™) and a 300-600 nm layer of exfoliated graphite that was applied by a simple and environmentally friendly process. The submicron graphite layer is only permeable to Li^+ and it drastically improves the battery performance, as measured by capacity retention and high coulombic efficiency, even at 2C rates. Post-mortem analysis of the battery indicates that the new membrane protects the anode against corrosion, and cathode dissolution is reduced. This graphite-based membrane is expected to greatly expedite the deployment of batteries with organic cathodes.

2.3 Introduction

Energy storage technology is a critical research area for the success of portable electronic devices^{1,2} and electrical transportation³. Such applications need affordable, durable, safe and environmentally friendly battery materials⁴ with high energy density⁵. Organic cathode materials are currently promising candidates because they fulfill most of these requirements for an active battery material⁶. In comparison to inorganic-based cathode materials (such as LiCoO_2 or LiFePO_4), organic cathode materials represent a sustainable alternative that does not require energy-intensive transformations⁷. Furthermore, using organic materials with low molecular weight enhanced the battery energy because the mass of active material per exchanged electron is reduced⁸⁻¹⁰. Organic cathode materials can also reach high redox potentials, most notably when decorated by electronegative functional groups¹¹. However, they usually suffer from a major limitation, namely their solubility in organic electrolytes¹². Even a very low solubility translates into a decreased capacity upon cycling due to the loss of active material.

Among organic cathode materials, conjugated carbonyl compounds have been intensively scrutinized because of a combination of desirable properties, such as low cost, good theoretical capacity, reversible oxidative behavior, high discharge potential and commercial availability¹³⁻¹⁶. For example, 3,4,9,10-

perylene-tetracarboxylic-dianhydride (PTCDA) is an inexpensive red pigment that is widely investigated as an active material for energy devices (solar cells¹⁷, battery^{18,19}). However, Li-PTCDA batteries suffers from poor and irreversible cycling stability due to the dissolution in the electrolyte²⁰. Even more problematic, the dissolved PTCDA migrates through the porous separator and deposits on the anode surface causing irreversible damage²¹. In order to solve this problem, chemical modifications such as polymerisation^{22,23}, functionalization^{24,25} and immobilization on carbon materials^{26,27} have improved cycling stability and coulombic efficiency. However, these modified cathode materials, which are often prepared by complex processes, contain considerable amounts of inactive mass that cause a decreases of the energy density.

Carbon-based membranes are known to suppress polysulfide shuttling behavior leading to enhance the electrochemical performance of lithium-sulfur (Li-S) batteries²⁸⁻³². Here, we show that carbon materials can also be used as a selective interlayer for Li⁺ ions in a Li-PTCDA battery to enhance cycle life. For this purpose, we developed a low cost and solvent-free method by applying a thin graphite layer on one side of a commercially available polypropylene (PP) microporous membrane (CelgardTM 3501, referred here as Celgard). The modified separator, coined as G-separator, acts as a selective layer for the transport of Li⁺ between electrodes, and protects the lithium anode from corrosion by inhibiting the diffusion of dissolved PTCDA. This graphite interlayer, which adds less than 0.5% to the weight of the battery material, significantly improves cycling stability with a coulombic efficiency near 100% after 100 cycles. The fabrication of the G-separator does not require any solvent or binder, chemical modification or any energy-consuming curing process. Thus, we envision that the G-separator can be implemented on a large scale, leading to the deployment of lighter, more sustainable batteries.

2.4 Résultats et discussions

During the smearing step in the G-separator preparation, the physical friction results in the formation of a continuous and non-porous film of graphite (Figure 2.1a) that does not affect the original flexibility of Celgard (Figure 2.6). Scanning electron microscopy (SEM) of a G-separator shows that the graphite interlayer (Figure 2.1b) is smooth, uniform in thickness, devoid of cracks or aggregates and it completely covers the porous morphology of the Celgard (Figure 2.1c). The thickness of the graphite layer is dependent of the smearing time (see supporting information). The dense layers of graphite have an average thicknesses of 360 ± 50 nm (Figure 2.1d) and 640 ± 70 nm (Figure 2.1e), which correspond to an additional mass of 2% and 4% for the membrane (0.25 and 0.5%, respectively, relative to the

battery mass). The scotch tape test qualitatively confirmed that graphite has good physical adhesion to the substrate. Raman spectroscopy showed that the coating process resulted in a higher proportion of edge defects, as indicated by a higher ratio I_D/I_G (Figure 2.7)³³. Such behavior is expected because the mechanical drawing process causes a misalignment of the graphite leaflets³⁴. The affinity of the G-separator with the electrolyte was evaluated by contact angle analysis (Figure 2.8). The graphite on the G-separator exhibits a contact angle of 21.5° , which is less than the angle measured with the Celgard (35°) and indicates good wetting properties of graphite interlayer.

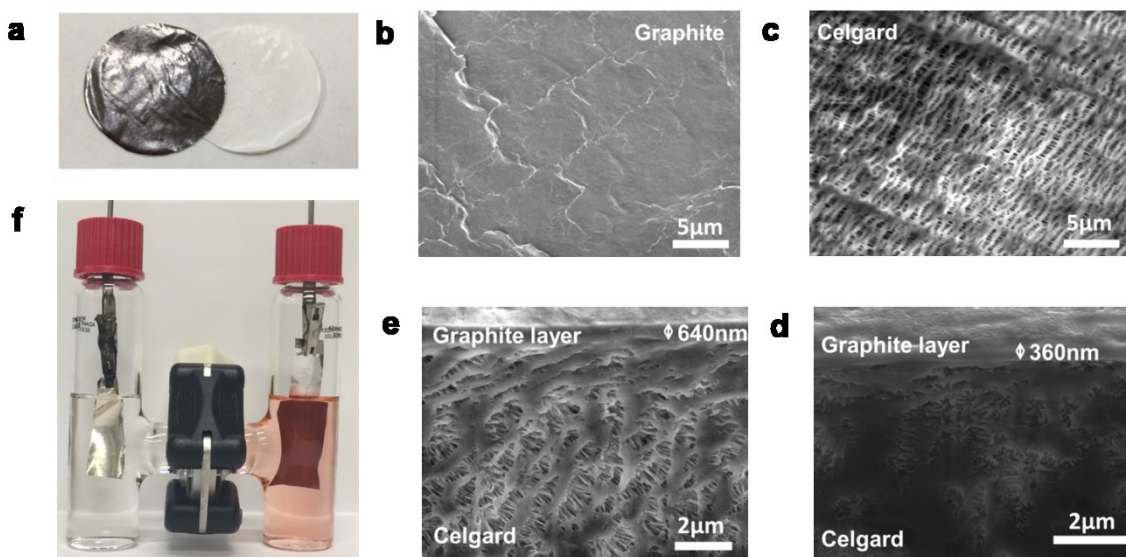


Figure 2.1. a) Image of the Celgard and the G-separator. SEM images of b) graphite side of the G-separator ,c) Celgard and the d) cross-section of G-separators with 360 nm (G-separator A) and e) 640 nm (G-separator B) thick graphite layers. f) Li-PCTDA battery with G-separator mounted in a H-cell configuration and cycled for 40 hours, showing the absence of diffusion of PCTDA through the G-separator.

The use of conductive carbon on a porous membrane can cause internal problems related to the electrical isolation of the separator. The presence of graphite in the pores of the separator can electronically connect the two electrodes and cause short circuits. The interfacial stability can be evaluated using galvanostatic cycling and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of one Li|G-Separator|Li symmetrical cell. The cell was cycled at $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ for 867 h to evaluate the voltage fluctuation caused by internal short circuits (Figure 2.9 a). The long cycling stability demonstrates a high stability of the graphite layer. To support these results, EIS was conducted before cycling and after

100 h and 867h (Figure 2.9 b). These resistance profiles can support that there is no electrical bridge between the two lithium electrodes and that the cell still operates even after 867 hours.

The permeability of the G-separator to PTCDA was evaluated using an H-cell configuration. As shown in Fig. 1f, the G-separator is not permeable to PCTDA while Celgard is permeable (see Figure 2.10). Indeed, cycling an H-cell for 40 hours between 1.6-3.2V induces the dissolution of PCTDA in the cathode compartment, as shown by its characteristic absorption at $\lambda = 450\text{-}600\text{nm}^{35}$. With Celgard, this characteristic absorption is observed in both compartments, due to diffusion of PTCDA through the porous separator. On the other hand, with the G-separator, the anode compartment remains free of chromophore, indicating that the graphite layer blocks the diffusion of soluble PTCDA.

The cycling stability of Li-PTCDA batteries with Celgard and G-separators (340 and 640 nm layers) was measured at 0.1C (1 C= 0,136 mA g⁻¹) (Figure 2.2a). The initial capacities are similar 128.5 +/- 1.5 mAh g⁻¹, and the thickness of the graphite layer does not impact the capacities at this current density. With G-separators, a capacity of 106 mAh g⁻¹ (80% retention) and a Coulombic efficiency of 97% is retained after 100 cycles. By contrast, with Celgard, the battery suffers from irreversible capacity loss and the Coulombic efficiency plummets to 27% after 17 cycles. The cycle life of the cell using a G-separator was also evaluated at the current rate of 1C (Figure 2.11). More than 300 cycles was achieved with a small capacity loss of 18% and high efficiency near 99%. This confirms the stability and the conservation of the barrier property of the graphite layer. Thus, the presence of a thin graphite interlayer on Celgard definitively improves the cyclability of the Li-PTCDA battery.

The effect of the graphite layer on the electrochemical kinetics was assessed by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The Nyquist plots and the values of the different parameters obtained through simulation of an equivalent circuit are shown in Figure 2.2b,c. The intercept with the Z' axes at high frequencies, R_e, corresponds to bulk resistance of the cell. This value is only marginally affected by the presence of the G-separator, most particularly for the 360 nm separator, which indicates that the G-separator does not add significantly to the ohmic loss in the three batteries. The R_{int} corresponds to the resistance of the interface layer of all electrodes, and R_{ct} is associated to the charge transfer resistance. The ionic conductivity of the Celgard and the G-separator is 2.8 10⁻⁴ S.cm⁻¹ and 3.1 10⁻⁴ S.cm⁻¹, respectively, indicating that the graphite layer does not significantly impedes Li⁺ transport under operating conditions. Furthermore, graphite is an electronic conductor with an electronic conductivity

of 760 S.cm^{-1} , as determined by four-point probe measurement. The R_{ct} for the batteries with G-separators ($82.1 \text{ } \Omega$ and $86.2 \text{ } \Omega$) is considerably lower than that for Celgard ($239 \text{ } \Omega$), which is attributed to several factors: the better electrolyte wettability of the G-separator and the anticipated affinity of the graphite layer toward the PTCDA cathode³⁶. In addition, the electronic contact between graphite and the cathode conductive materials functions as an internal current collector³⁷. Consequently, the total resistance (summation of R_e , R_{ct} and R_s) is lower by 47% and 65%, respectively, for the batteries with G-separators (A and B) compared to the battery with Celgard.

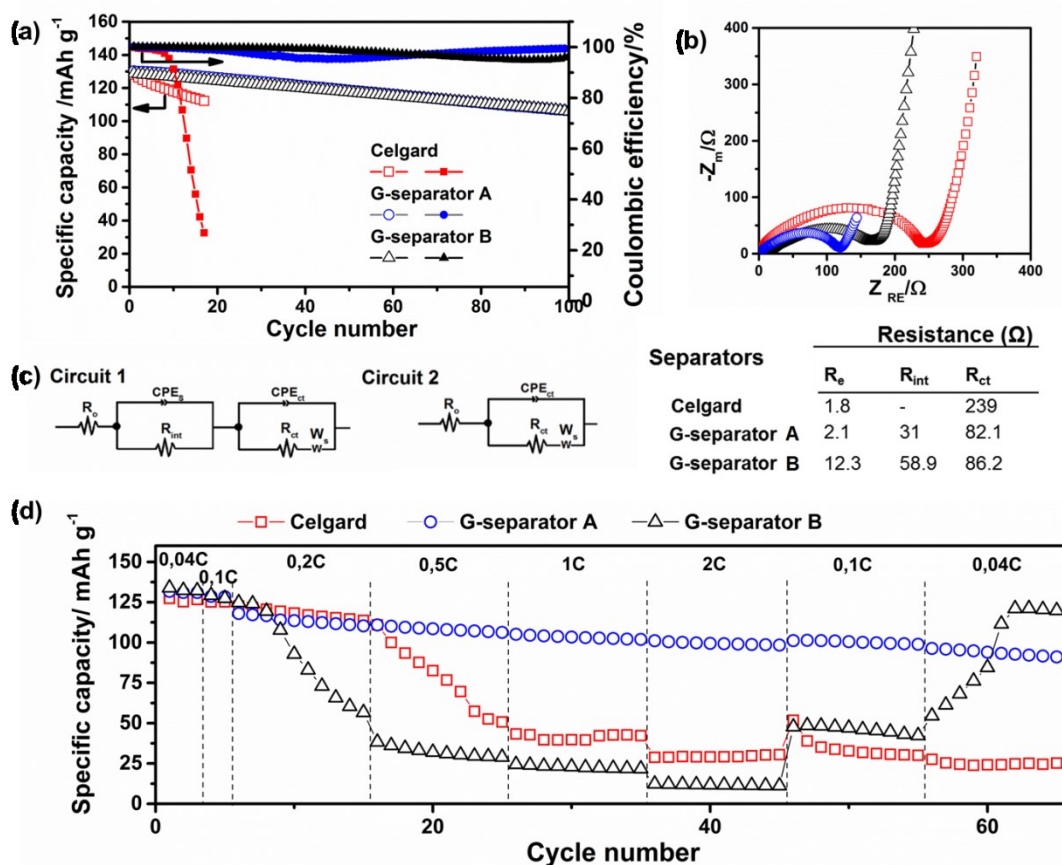


Figure 2.2. Electrochemical analysis of Li-PTCDA coin cells using Celgard, G-separator A and G-separator B. a) Cycling performance at 0.10C. b) Impedance spectra of fresh cells, c) their equivalents circuits and resistance values. d) The rate capabilities of the cells

The rate capabilities of batteries with Celgard and both G-separator cells were evaluated by cycling at different C-rates (Figure 2.2d). At low current densities, such as 0.04C and 0.1 C, the Celgard and G-

separators show similar capacities ($130 \pm 3 \text{ mAh g}^{-1}$ corresponding to 97% of the theoretical capacity of 136 mAh g^{-1}). However, when the C-rate increases to 2C, the capacity of the batteries with Celgard and the G-separator B drastically decreases. When a rate of 0.04C is applied again, the Celgard battery exhibits a capacity of 24 mAh g^{-1} , indicating 81% loss of initial value. However, the battery with a 640 nm G-separator recovers to a capacity of 120 mAh g^{-1} , which corresponds to 90% of its initial value. The performance of the battery with the Celgard separator rapidly degrades due to PCTDA diffusion from cathode to anode. With the 640 nm G-separator, the capacity loss at high current densities is likely due to the slow diffusion through the thicker graphite membrane. Using a thinner graphite layer ($360 \pm 50 \text{ nm}$), the battery retains its capacity even at 2C. The Li^+ diffusion time is expected to scale with the square of the thickness of the graphite layer, thus explaining the large difference in capacities between the G-separators A and B. Overall, the high electronic conductivity of the graphite layer and the shorter diffusion length in the G-separator A ensure rapid kinetics, which is a key advantage for fast-charging batteries.

Why is the G-separator so successful in ensuring ionic transport while also preventing the diffusion of PCTDA to the anode? To understand the possible mechanism of lithium diffusion through graphite layer, solvent permeability of the G-separator was investigated. An H-cell with no electrodes and a solution of LiPF_6 in carbonates was used, with one of the compartments containing 2 wt. % of vinylene carbonate (VC). The other compartment remains free of VC after 24 hours when a G-separator is used, whereas an equilibrium concentration is reached with Celgard (Figure 2.12). Unlike Celgard, the graphite layer is non-porous, thus impermeable to solvent. In another experiment, the H-cell contains a 1M solution of sodium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (NaTFSI) in one compartment, and 1M LiTFSI in the other. After 72 hours, less than 0.03% Li^+ (corresponding to the limit of detection) diffused in the NaTFSI compartment, as shown by ^7Li NMR (Figure 2.13). By contrast, Celgard alone is permeable to solvent and ionic species (Figure 2.10).

The graphite in the G-separator is an electronic conductor and this layer is in contacts with the stainless-steel container of the battery (cathode current collector). It is well known that lithium intercalates in graphite, leading to the formation of LiC_x ($x: \infty, \dots, \text{LiC}_{12}, \text{LiC}_6$)³⁸. A battery containing the G-separator but no PTCDA cathode was cycled in the same potential range as the Li-PTCDA batteries presented above. This battery had a small initial capacity of 3.9 mAh g^{-1} , which corresponds to 0.17% Li intercalated by graphitic carbon (Figure 2.14). Thus, the initial stage for good operation of the battery is

the reductive intercalation of Li^+ in the G-separator until percolation is reached, ie., until a continuous pathway through the graphite layer was created to allow lithium diffusion (Figure 2.3). Based on the capacity measured on the battery containing a G-separator but no PCTDA cathode, this percolation threshold is reached when the graphite contains less than 1% intercalated lithium relative to carbon. Considering that the graphite layer represents less than 1% of the battery weight, the number of lithium intercalated in the graphite layer is very much smaller than the total number of lithium ions that migrate between the electrodes compartments. Overall, the small number of intercalated lithium in the non-porous graphite layer is sufficient to permit the rapid transport of Li^+ between both electrodes. Remarkably, the transport of other species in the non-porous graphite layer such as PCTDA is prevented.

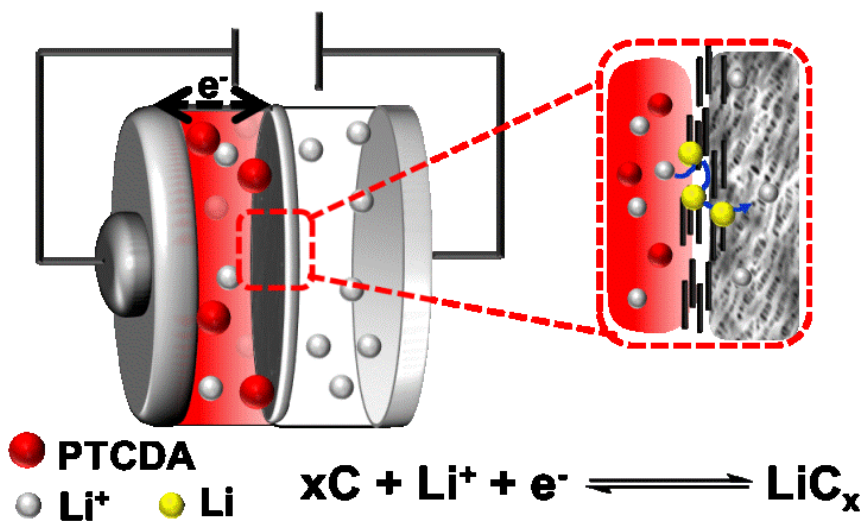


Figure 2.3. Schematisation of the Li-PTCDA battery containing a G-separator

The post-mortem analysis on cycled Li-PTCDA batteries was performed using a combination of SEM coupled with Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (TOF-SIMS) and Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy. The batteries with the Celgard and the G-separators were cycled for 65 cycles before disassembling (Figure 2.15). Visually, red material (PTCDA) is observed in the Celgard, whereas virtually no color is observed in the G-separator. Attenuated total reflectance FT-IR analysis showed that both surfaces of cycled

Celgard separators contain PTCDA, as indicated by the presence of the characteristic 1750 cm^{-1} carbonyl band (see Figure 2.16)³⁹. No PCTDA was detected on the anode side of the G-separator, indicating that the graphite layer blocked PTCDA diffusion under cycling conditions.

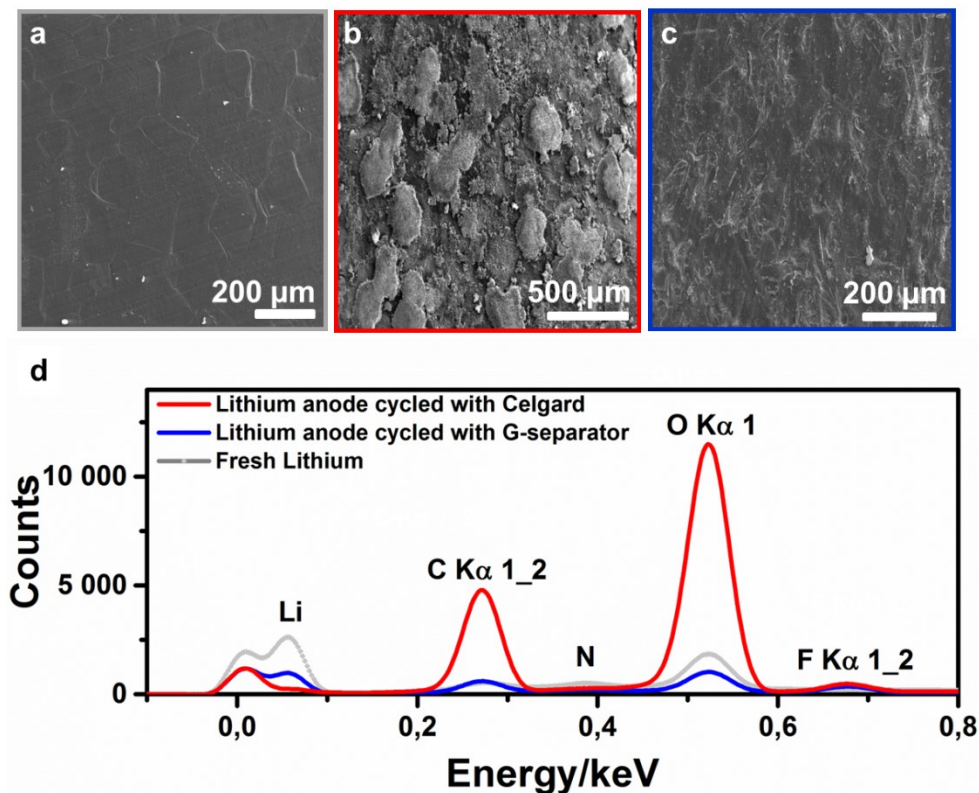


Figure 2.4. SEM images of a) fresh lithium foil, cycled Li anode with b) Celgard separator, c) G-separator and d) their corresponding EDS spectra

Figure 2.4 a,b,c displays the SEM images of the surface of fresh lithium and lithium anodes cycled with Celgard and G-separator, respectively. A large amount of material was deposited on the Li surface that was cycled with Celgard separator, which is likely responsible to its poor cycle life⁴⁰. Lithium metal batteries are known to suffer from dendrite formation due to a lithium striping-plating process^{41,42}. SEM imaging at high magnification reveals dendrite-like needles on the anode in the Celgard-containing cell (Figure 2.17). By contrast, the anode in the cell containing G-separator is totally free of such dendritic structures. Energy-dispersive spectrometry analysis reveals the presence of lithium, carbon, oxygen and fluorine on the anodes in both cells (Figure 2.4d). The anode cycled with the Celgard separator has high carbon and oxygen signals but a very low signal for lithium, whereas the

opposite is observed for the anode cycled with the G-separator. These results corroborate the presence of large deposits observed at the surface of the anode cycled with Celgard. The EDS spectrum of the anode cycled with the G-Separator is similar to the fresh lithium anode, with a slight difference in intensity that is likely due to formation of a SEI⁴³.

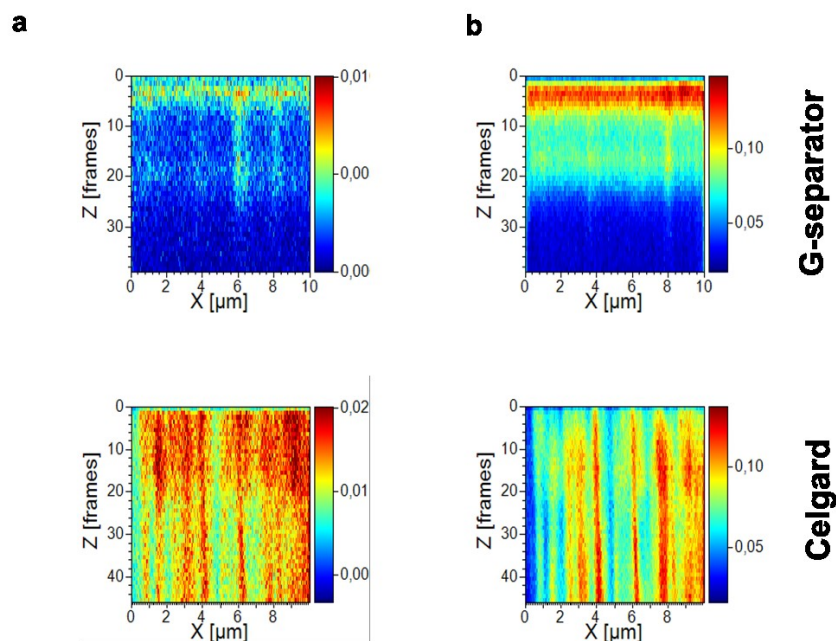


Figure 2.5. Depth profile of a) $m/z=12$, C^- and b) $m/z=16$, O^- of the anodes cycled with G-separator (top) and Celgard (bottom).

In order to probe the bulk composition of the anode after cycling, the anodes were analysed by TOF-SIMS (see Table 3 for a list of major detected fragments). Figure 2.5 presents the z-distribution maps of C^- ($m/z=12$) and O^- ($m/z=16$) measured on anodes cycled with the Celgard and G-separator. In TOF-SIMS, the sputtering rate depends on various factors, so a precise relationship between the number of frames in the z-profile and depth is a priori not known, but it can be estimated using SEM images of the holes created by the bombardment of Ga^+ ions (Figure 2.18). On the anode cycled with Celgard, 40 frames correspond to a depth of ca $1\mu m$, thus yielding an average 25 nm per frame. This anode shows that species containing carbon and oxygen have penetrated deeply into the surface to form channel-like structures that are approximately $1\mu m$ wide and which fully span through the z-profile (that is to say they are at least $1\mu m$ deep). By contrast, no such channels are observed in the anode cycled with the G-separator, but a SEI that is approximately 50 to 100 nm thick is observed on the anode surface. Thus,

TOF-SIMS analysis indicates that the Li anode cycled with the G-separator remains intact, whereas considerable pitting corrosion is observed in the Li anode cycled with Celgard.

Lithium nitrate (LiNO_3) is often used as an electrolyte additive in Li-S batteries to passivate the anode via formation of a thick lithium nitrous oxide (LiNO_x) layer⁴⁴. This thick SEI is known to prevent dissolved polysulfides from reacting with the lithium anode. In a Celgard Li-PCTDA battery, the addition of 1% LiNO_3 improves the coulombic efficiency from 27% to 96% after 17 cycles at 0.1C (Figure 2.19). Thus, the lower coulombic efficiency observed with the Celgard separator in the absence of LiNO_3 corresponds to the corrosion of the anode by PTCDA, as also evidenced in Fig. 4 and 5. However, LiNO_3 does not prevent the decrease of specific capacity which is directly related to the dissolution of PTCDA. By contrast, with the G-separator, the solubilisation of PTCDA is limited, as shown by 20% loss of capacity after 100 cycles (at 0.1C). Indeed, the presence of the graphite layer confines the soluble PTCDA to the cathodic compartment, thus reducing the volume of electrolyte available for dissolution. When this barrier is not present, large amounts of PTCDA can dissolve in the electrolyte, in the pores of the Celgard separator and precipitate either at the separator surface (as shown in the post-mortem analysis (Figure 2.15 and 2.16), or at the anode surface (Figure 2.4 and 2.5).

2.5. Méthodes expérimentales

Celgard Modification

The G-separator was prepared by smearing a graphite powder, purchase from HITACHI, directly on one side of a typical commercial PP membrane (Celgard® 3501) for 5 minutes to obtain a $\sim 360\pm 50\text{nm}$ and 10 minutes for a $\sim 640\pm 70\text{nm}$ graphite layer (Figure 2.20). Then, the G-separators were dried at 60°C under vacuum before cutting it into 19-mm diameter disks for cell assembly.

Electrochemical measurements

The working electrodes were prepared by blending a mixture of active materials PTCDA (ACRROS ORGANIC), carbon nanofibers (VGCF), Denka black and polyvinylidene fluoride (PDVF) with a ratio of 70:10:10:10 wt% in N-methyl pyrrolidone (NMP). The uniform slurry was coated onto an aluminium foil ($15\ \mu\text{m}$) by a doctor blade method, dried at 120°C under vacuum and cut into 16-mm disks. The

average loading of active material was 1.5 -1.7 mg cm⁻². The electrochemical measurements were carried out using a coin-cell using a battery-grade lithium foil (16 mm diameter) counter electrode and a separator (Celgard or G-separator). Approximately 140µl of 1M LiPF₆ in ethylene carbonate (EC) and dimethyl carbonate (DEC) (EC/DEC: 3:7 wt.) was used as electrolyte. The cells were assembled in a glove box filled with argon. The cycled separators and lithium foil were washed with diethylene carbonate (DEC) before post mortem analysis. The electrochemical performance of the batteries was tested by Galvanostatic charge/discharge on a VMP-3 in the voltage range of 1.6- 3.2V vs Li/Li⁺ in a 25°C oven. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was carried out on a VMP-3 system at 5.0 mV ac amplitude in a 10 mHz – 200 kHz frequency range. For the measurement of the ionic conductivity, EIS was recorded for the G-separator and Celgard at 25°C using two blocking electrodes.

Characterization

The Fourier transform infrared (FTIR) spectra of the separators were recorded on a spectrometer Bruker Vertex 70 equipped with a smart ATR accessory. The morphology and microanalysis of the cycled anodes and separators were examined using a scanning electron microscope (SEM) operated at 5 kV coupled with a focused ion beam (FIB) with liquid Gallium (Ga) as a primary ion source (TESCAN, Lyra3 GT). Chemical analysis was performed with a windowless energy dispersive x-ray detector (Xmax 80mm2 Extreme, Oxford Instruments) using 5-kV electron beam. Mapping the elemental distributions was achieved using an orthogonal time-of-flight secondary ion mass spectrometry detector (TOF-SIMS, TOF-WERK AG & TESCAN) mounted on the FIB/SEM chamber. Both positive and negative potential differences were used during the analysis to record negative and positive ions, respectively. A Gallium primary ion beam energy of 30 keV was used for the analyses with 220 pA beam current. The sample was tilted at 55° so that normal incidence with the primary ion beam and the surface of the sample was obtained.

2.6. Conclusion

In summary, we developed a strategy to address the poor cycling performance of Li-PTCDA batteries. A solvent-free graphite deposition process was used to form a Janus membrane consisting of a porous, flexible and mechanically stable polypropylene layer on one side and a thin, non-porous and continuous

layer of graphite on the other side. This G-separator prevents PTCDA molecules from diffusing through the separator and reacting with the anode, and produced batteries that have superior cycle performance, even at 2C rates. The separator modification that we propose is expected to open new simple routes to address the dissolution issues with many active materials used in batteries.

2.7. Reconnaissance

This work was supported by Hydro-Québec and Sherbrooke University. The authors would like to thank Daniel Clément and Vincent Gariépy for technical support.

2.8. Références

- (1) Guo, Y.-G.; Hu, J.-S.; Wan, L.-J. Nanostructured Materials for Electrochemical Energy Conversion and Storage Devices. *Adv. Mater.* **2008**, *20* (15), 2878–2887.
- (2) Lukatskaya, M. R.; Dunn, B.; Gogotsi, Y. Multidimensional Materials and Device Architectures for Future Hybrid Energy Storage. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 1–13.
- (3) Liu, J.; Zhang, J. G.; Yang, Z.; Lemmon, J. P.; Imhoff, C.; Graff, G. L.; Li, L.; Hu, J.; Wang, C.; Xiao, J.; et al. Materials Science and Materials Chemistry for Large Scale Electrochemical Energy Storage: From Transportation to Electrical Grid. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23* (8), 929–946.
- (4) Larcher, D.; Tarascon, J. M. Towards Greener and More Sustainable Batteries for Electrical Energy Storage. *Nat. Chem.* **2015**, *7* (1), 19–29.
- (5) Lee, S. W.; Yabuuchi, N.; Gallant, B. M.; Chen, S.; Kim, B. S.; Hammond, P. T.; Shao-Horn, Y. High-Power Lithium Batteries from Functionalized Carbon-Nanotube Electrodes. *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5* (7), 531–537.
- (6) Armand, M.; Tarascon, J. M. Building Better Batteries. *Nature* **2008**, *451* (7179), 652–657.
- (7) Poizot, P.; Tarascon, J.; Picardie, U. De; Verne, J. From Biomass to a Renewable Li_xC₆O₆ Organic Electrode for Sustainable Li-Ion Batteries. **2008**, *355*, 2008.
- (8) Liang, Y.; Tao, Z.; Chen, J. Organic Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2* (7), 742–769.
- (9) Peng, C.; Ning, G. H.; Su, J.; Zhong, G.; Tang, W.; Tian, B.; Su, C.; Yu, Di.; Zu, L.; Yang, J.; et

- al. Reversible Multi-Electron Redox Chemistry of π -Conjugated N-Containing Heteroaromatic Molecule-Based Organic Cathodes. *Nat. Energy* **2017**, 2 (May).
- (10) Muench, S.; Wild, A.; Friebe, C.; Häupler, B.; Janoschka, T.; Schubert, U. S. Polymer-Based Organic Batteries. *Chem. Rev.* **2016**, 116 (16), 9438–9484.
- (11) Araujo, R. B.; Banerjee, A.; Panigrahi, P.; Yang, L.; Strømme, M.; Sjödin, M.; Araujo, C. M.; Ahuja, R. Designing Strategies to Tune Reduction Potential of Organic Molecules for Sustainable High Capacity Battery Application. *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5 (9), 4430–4454.
- (12) Zhao, Q.; Zhu, Z.; Chen, J. Molecular Engineering with Organic Carbonyl Electrode Materials for Advanced Stationary and Redox Flow Rechargeable Batteries. *Adv. Mater.* **2017**, 29 (48), 1–25.
- (13) Häupler, B.; Wild, A.; Schubert, U. S. Carbonyls: Powerful Organic Materials for Secondary Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2015**, 5 (11).
- (14) Zhu, Z.; Hong, M.; Guo, D.; Shi, J.; Tao, Z.; Chen, J. All-Solid-State Lithium Organic Battery with Composite Polymer Electrolyte and Pillar[5]quinone Cathode. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136 (47), 16461–16464.
- (15) Song, Z.; Qian, Y.; Liu, X.; Zhang, T.; Zhu, Y.; Yu, H.; Otani, M.; Zhou, H. A Quinone-Based Oligomeric Lithium Salt for Superior Li–organic Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7 (12), 4077–4086.
- (16) Nokami, T.; Matsuo, T.; Inatomi, Y.; Hojo, N.; Tsukagoshi, T.; Yoshizawa, H.; Shimizu, A.; Kuramoto, H.; Komae, K.; Tsuyama, H.; et al. Polymer-Bound Pyrene-4,5,9,10-Tetraone for Fast-Charge and -Discharge Lithium-Ion Batteries with High Capacity. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134 (48), 19694–19700.
- (17) Berredjem, Y.; Karst, N.; Cattin, L.; Lakhdar-Toumi, A.; Godoy, A.; Soto, G.; Diaz, F.; Del Valle, M. A.; Morsli, M.; Drici, A.; et al. The Open Circuit Voltage of Encapsulated Plastic Photovoltaic Cells. *Dye. Pigment.* **2008**, 78 (2), 148–156.
- (18) Chen, Y.; Luo, W.; Carter, M.; Zhou, L.; Dai, J.; Fu, K.; Lacey, S.; Li, T.; Wan, J.; Han, X.; et al. Organic Electrode for Non-Aqueous Potassium-Ion Batteries. *Nano Energy* **2015**, 18, 205–211.
- (19) Luo, W.; Allen, M.; Raju, V.; Ji, X. An Organic Pigment as a High-Performance Cathode for Sodium-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2014**, 4 (15), 4–8.
- (20) Han, X.; Chang, C.; Yuan, L.; Sun, T.; Sun, J. Aromatic Carbonyl Derivative Polymers as High-Performance Li-Ion Storage Materials. *Adv. Mater.* **2007**, 19 (12), 1616–1621.

- (21) Wang, J.; Wang, X.; Li, H.; Yang, X.; Zhang, Y. Intrinsic Factors Attenuate the Performance of Anhydride Organic Cathode Materials of Lithium Battery. *J. Electroanal. Chem.* **2016**, *773*, 22–26.
- (22) Sharma, P.; Damien, D.; Nagarajan, K.; Shaijumon, M. M.; Hariharan, M. Perylene-Polyimide-Based Organic Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4* (19), 3192–3197.
- (23) Tian, D.; Zhang, H.-Z.; Zhang, D.-S.; Chang, Z.; Han, J.; Gao, X.-P.; Bu, X.-H. Li-Ion Storage and Gas Adsorption Properties of Porous Polyimides (PIs). *RSC Adv.* **2014**, *4* (15), 7506.
- (24) M, V.; R, K. Rational Functionalization of Perylene Diimide for Stable Capacity and Long-Term Cycling Performance for Li-Ion Batteries. *Electrochim. Acta* **2017**, *232*, 244–253.
- (25) Zhu, X.; Liu, X.; Deng, W.; Xiao, L.; Yang, H.; Cao, Y. Perylenediimide Dyes as a Cheap and Sustainable Cathode for Lithium Ion Batteries. *Mater. Lett.* **2016**, *175*, 191–194.
- (26) Wu, H.; Wang, K.; Meng, Y.; Lu, K.; Wei, Z. An Organic Cathode Material Based on a polyimide/CNT Nanocomposite for Lithium Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (21), 6366.
- (27) Cui, D.; Tian, D.; Chen, S.; Yuan, L. Graphene Wrapped 3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic Dianhydride as a High-Performance Organic Cathode for Lithium Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (23), 9177–9183.
- (28) Zeng, P.; Huang, L.; Han, Y.; Zhang, X.; Zhang, R.; Chen, Y. Reduced Shuttle Effect of Lithium–sulfur Batteries by Using a Simple Graphite-Modified Separator with a Preformed SEI Film. *ChemElectroChem* **2018**, *5* (2), 375–382.
- (29) Peng, H. J.; Wang, D. W.; Huang, J. Q.; Cheng, X. B.; Yuan, Z.; Wei, F.; Zhang, Q. Janus Separator of Polypropylene-Supported Cellular Graphene Framework for Sulfur Cathodes with High Utilization in Lithium-Sulfur Batteries. *Adv. Sci.* **2015**, *3* (1), 1–11.
- (30) Zhou, G.; Li, L.; Wang, D. W.; Shan, X. Y.; Pei, S.; Li, F.; Cheng, H. M. A Flexible Sulfur-Graphene-Polypropylene Separator Integrated Electrode for Advanced Li-S Batteries. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (4), 641–647.
- (31) Huang, J. Q.; Zhuang, T. Z.; Zhang, Q.; Peng, H. J.; Chen, C. M.; Wei, F. Permselective Graphene Oxide Membrane for Highly Stable and Anti-Self-Discharge Lithium-Sulfur Batteries. *ACS Nano* **2015**, *9* (3), 3002–3011.
- (32) Zeng, F.; Jin, Z.; Yuan, K.; Liu, S.; Cheng, X.; Wang, A.; Wang, W.; Yang, Y. High Performance Lithium–sulfur Batteries with a Permselective Sulfonated Acetylene Black

- Modified Separator. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (31), 12319–12327.
- (33) Reich, S.; Thomsen, C. Raman Spectroscopy of Graphite. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2004**, *362* (1824), 2271–2288.
- (34) Zheng, G.; Hu, L.; Wu, H.; Xie, X.; Cui, Y. Paper Supercapacitors by a Solvent-Free Drawing Method. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4* (9), 3368–3373.
- (35) Cui-Ran, C.; Yu-Huan, C.; Da-Shan, Q.; Wei, Q.; Jin-Suo, L. Inverted Bottom-Emission Organic Light Emitting Diode Using Two N-Doped Layers for the Enhanced Performance. *Chinese Phys. Lett.* **2010**, *27* (11), 1–4.
- (36) Xiang, H.; Chen, J.; Li, Z.; Wang, H. An Inorganic Membrane as a Separator for Lithium-Ion Battery. *J. Power Sources* **2011**, *196* (20), 8651–8655.
- (37) Yao, H.; Yan, K.; Li, W.; Zheng, G.; Kong, D.; Seh, Z. W.; Narasimhan, V. K.; Liang, Z.; Cui, Y. Improved Lithium–sulfur Batteries with a Conductive Coating on the Separator to Prevent the Accumulation of Inactive S-Related Species at the Cathode–separator Interface. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (10), 3381–3390.
- (38) Ohzuku, T. Formation of Lithium-Graphite Intercalation Compounds in Nonaqueous Electrolytes and Their Application as a Negative Electrode for a Lithium Ion (Shuttlecock) Cell. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140* (9), 2490.
- (39) Berger, S.; Heimer, K.; MacK, H. G.; Ziegler, C. IR and SFM Study of PTCDA Thin Films on Different Substrates. *Appl. Surf. Sci.* **2005**, *252* (1 SPEC. ISS.), 81–84.
- (40) Li, F.; Zhou, G.; Pei, S.; Li, L.; Wang, D. W.; Wang, S.; Huang, K.; Yin, L. C.; Cheng, H. M. A Graphene-Pure-Sulfur Sandwich Structure for Ultrafast, Long-Life Lithium-Sulfur Batteries. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (4), 625–631.
- (41) Li, W.; Yao, H.; Yan, K.; Zheng, G.; Liang, Z.; Chiang, Y. M.; Cui, Y. The Synergetic Effect of Lithium Polysulfide and Lithium Nitrate to Prevent Lithium Dendrite Growth. *Nat. Commun.* **2015**, *6* (May), 1–8.
- (42) Janek, J.; Zeier, W. G. A Solid Future for Battery Development. *Nat. Energy* **2016**, *1* (9), 1–4.
- (43) Hovington, P.; Timoshevskii, V.; Burgess, S.; Demers, H.; Statham, P.; Gauvin, R.; Zaghbi, K. Can We Detect Li K X-Ray in Lithium Compounds Using Energy Dispersive Spectroscopy? *Scanning* **2016**, *38* (6), 571–578.
- (44) Zhang, S. S. Role of LiNO₃ in Rechargeable Lithium/sulfur Battery. *Electrochim. Acta* **2012**, *70*, 344–348.

2.9. Information supplémentaire

Supporting Information for

Diffusion Control of Organic Cathode Materials in Lithium Metal Battery

Rachel L. Belanger^{1,2}, Basile Commarieu², Andrea Paoella², Jean-Christophe Daigle², Stéphanie Bessette², Ashok Vijh², Jerome P. Claverie¹ and Karim Zaghib^{2,*}

¹ Université de Sherbrooke, 2500 Blvd de l'Université, Sherbrooke, Québec J1K 2R1, Canada

² Center of Excellence in Transportation Electrification and Energy Storage (CETEES), Hydro-Québec, 1800, Lionel-Boulet Blvd., Varennes, Quebec J3X 1S1, Canada

*Zaghib.Karim@ireq.ca

Permeability analysis: The permeability of the G-separator toward PTCDA was evaluated in a H-cell configuration with a PTCDA cathode, lithium metal anode and 15 ml of electrolyte solution of 1M LiPF₆ in ethylene carbonate (EC) and dimethyl carbonate (DEC) (EC/DEC: 3:7 wt.). The G-separator and Celgard were placed in between of the two compartments (anode and cathode). The graphite layer was positioned to face the cathode compartment. Aliquots were withdrawn in each of the two compartments for UV-Vis analysis using the electrolyte as the baseline spectra.

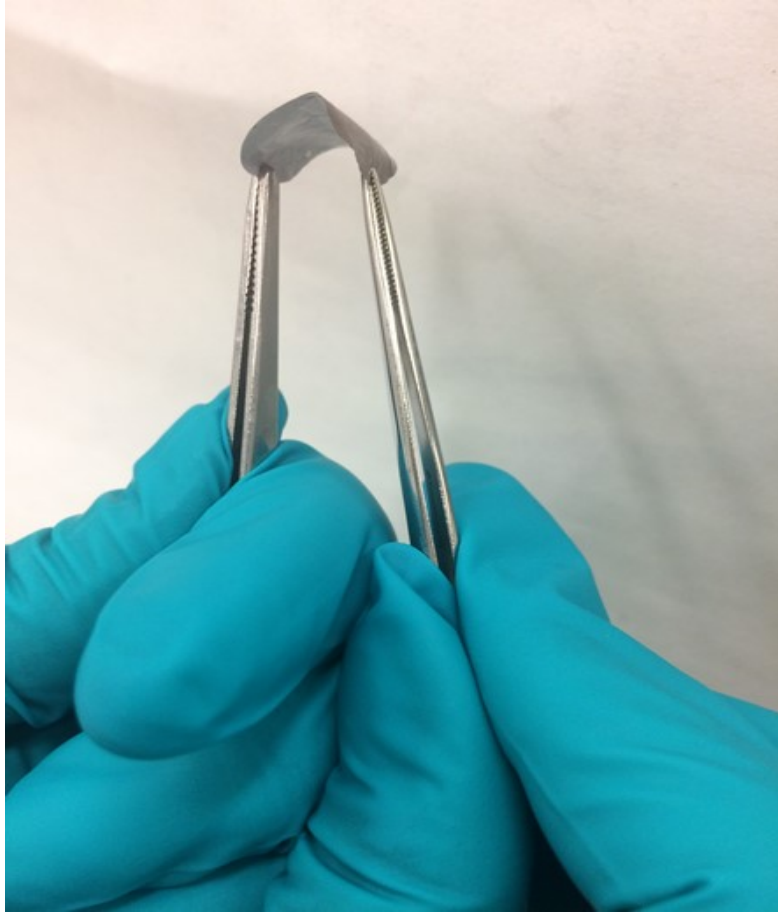


Figure 2.6 Photograph of the G-separator, which exhibits good flexibility.

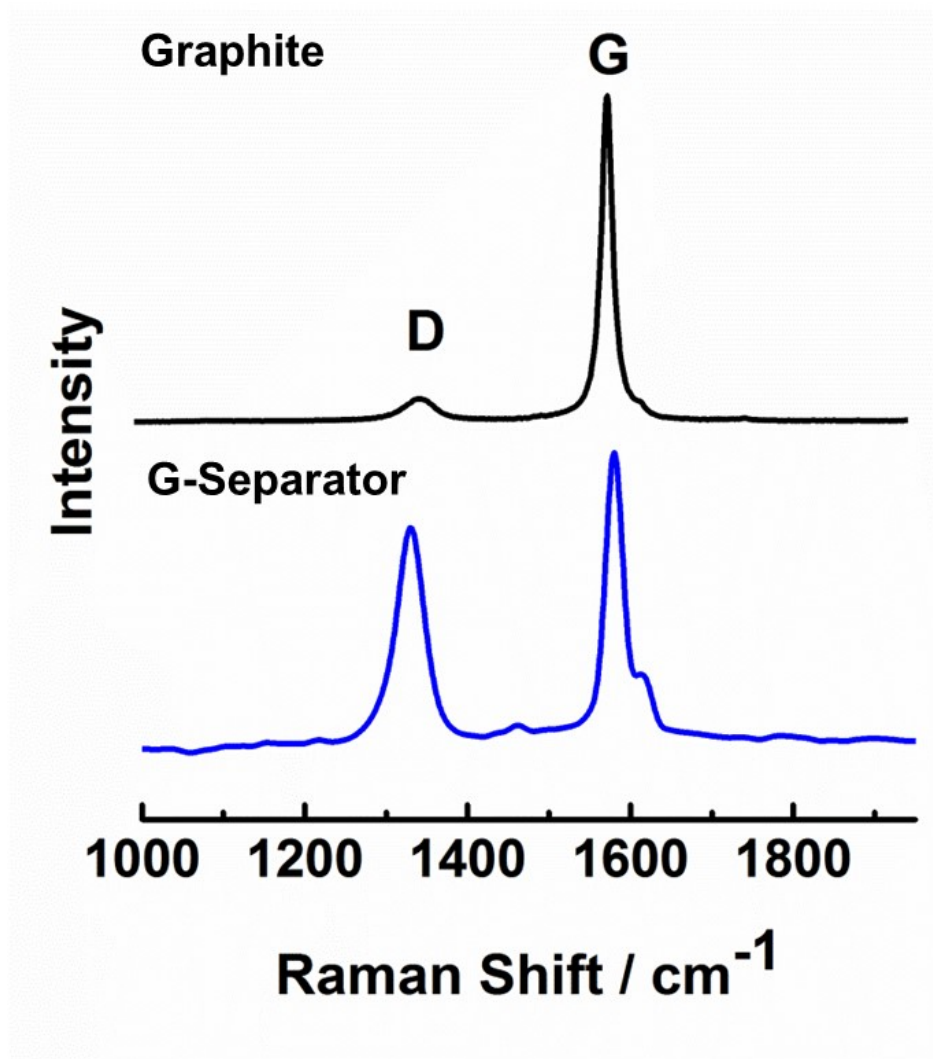


Figure 2.7. Raman spectra of the graphite powder used for the fabrication of the G-separator and the G-separator.

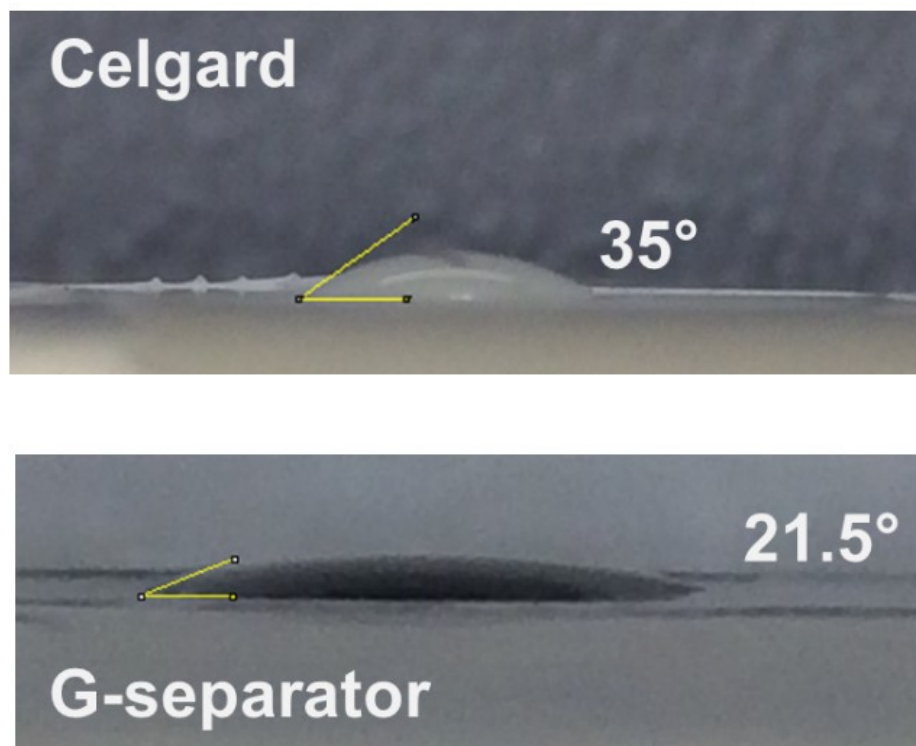


Figure 2.8. Contact angle analysis of the electrolyte (1M LiPF₆ in EC:DEC) on the surface of Celgard and G-separator

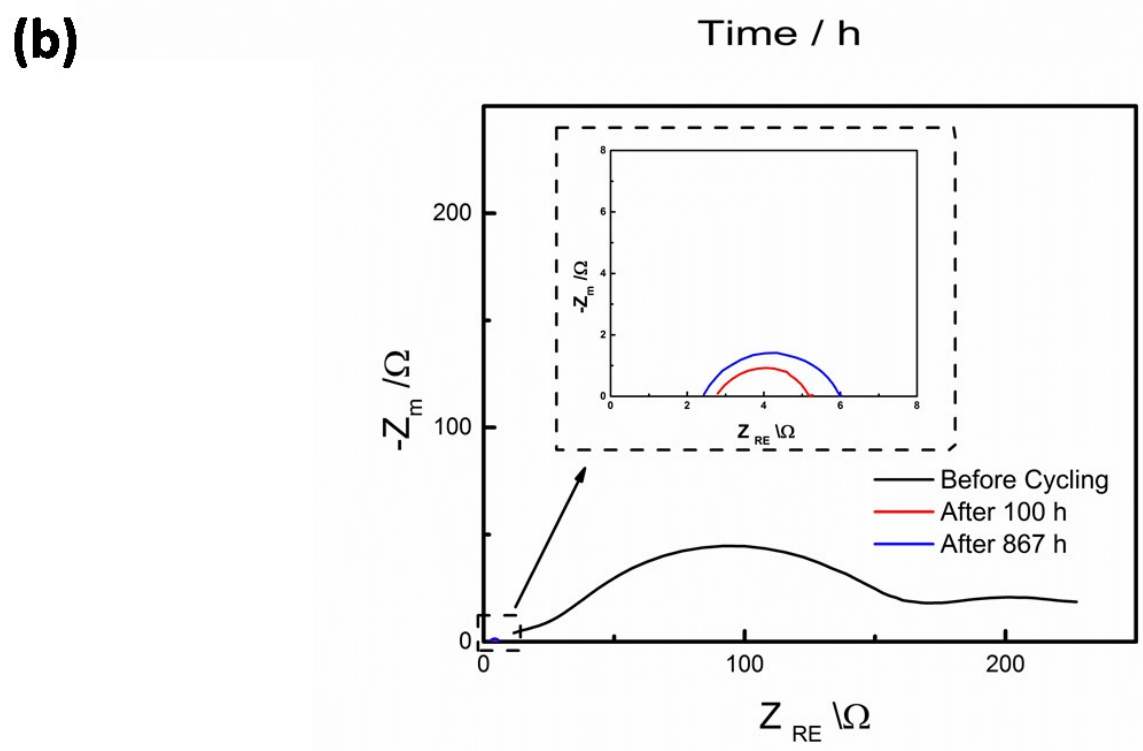
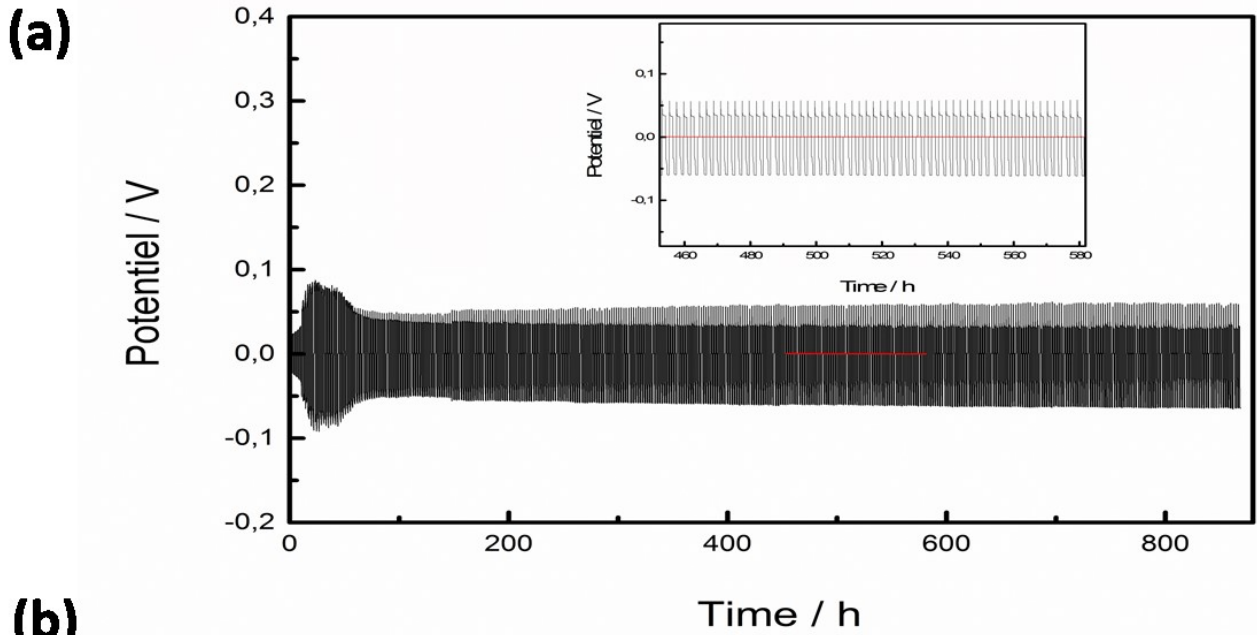


Figure 2.9. The galvanostatic cycling of one Li|G-Separator|Li symmetrical cell cycled at $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ for 867 h (a) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) before and after cycling(b). It can be seen that the dissolution and deposition curves are not perfectly symmetrical which can be caused by the two different interfaces of the cell (Li|graphite and Celgard|Li).

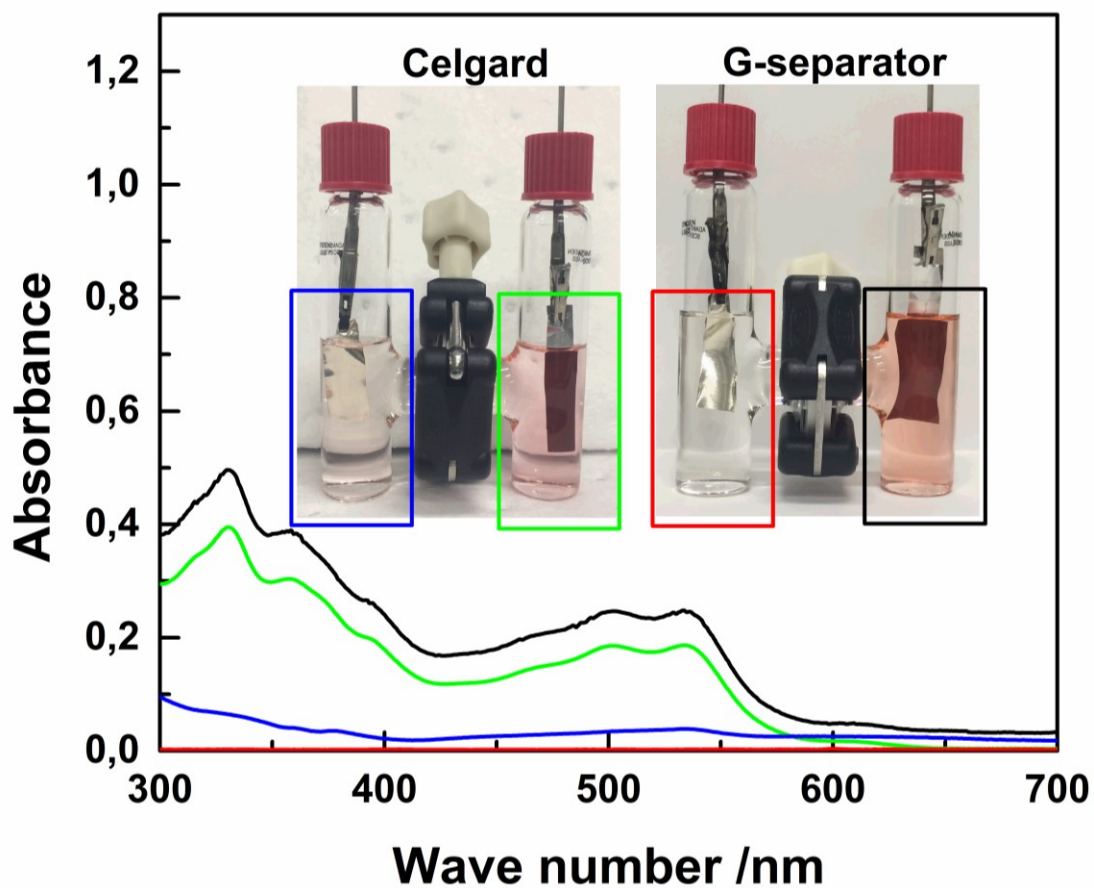


Figure 2.10. Photographs of a Li-PTCDA battery in an H-cell configuration with a Celgard separator and a G-separator, cycled for 40 hours. Visually, PTCDA is solubilized in the electrolyte in the cathode compartment of each cell, and observed in the anode compartment of the H-cell with Celgard. The UV-Vis absorption spectra of each compartment were recorded to confirm the presence (or the absence) of PTCDA (using the color code for each curve).

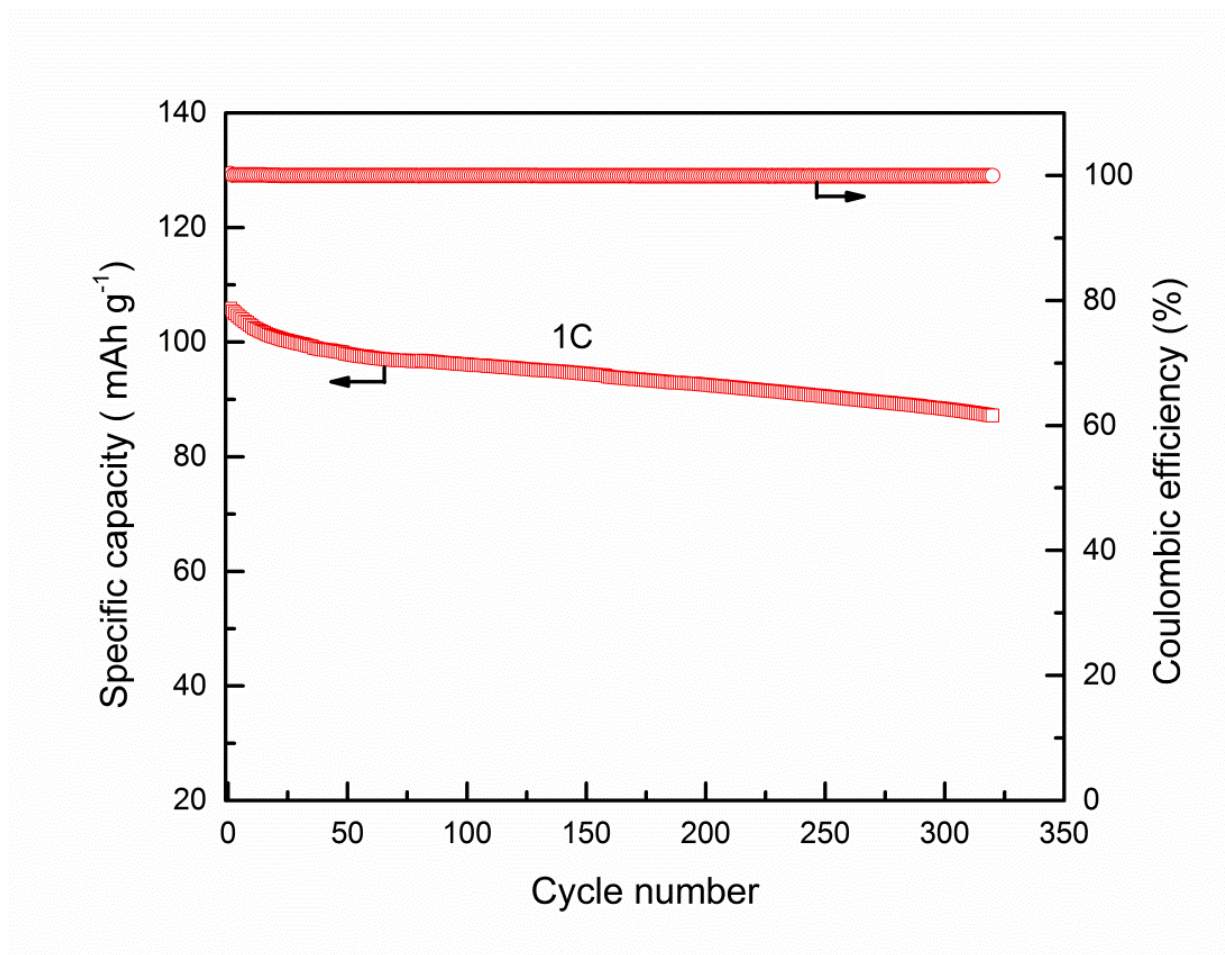


Figure 2.11. The cycling performance at 1C of a Li-PTCDA battery using the G-separator A

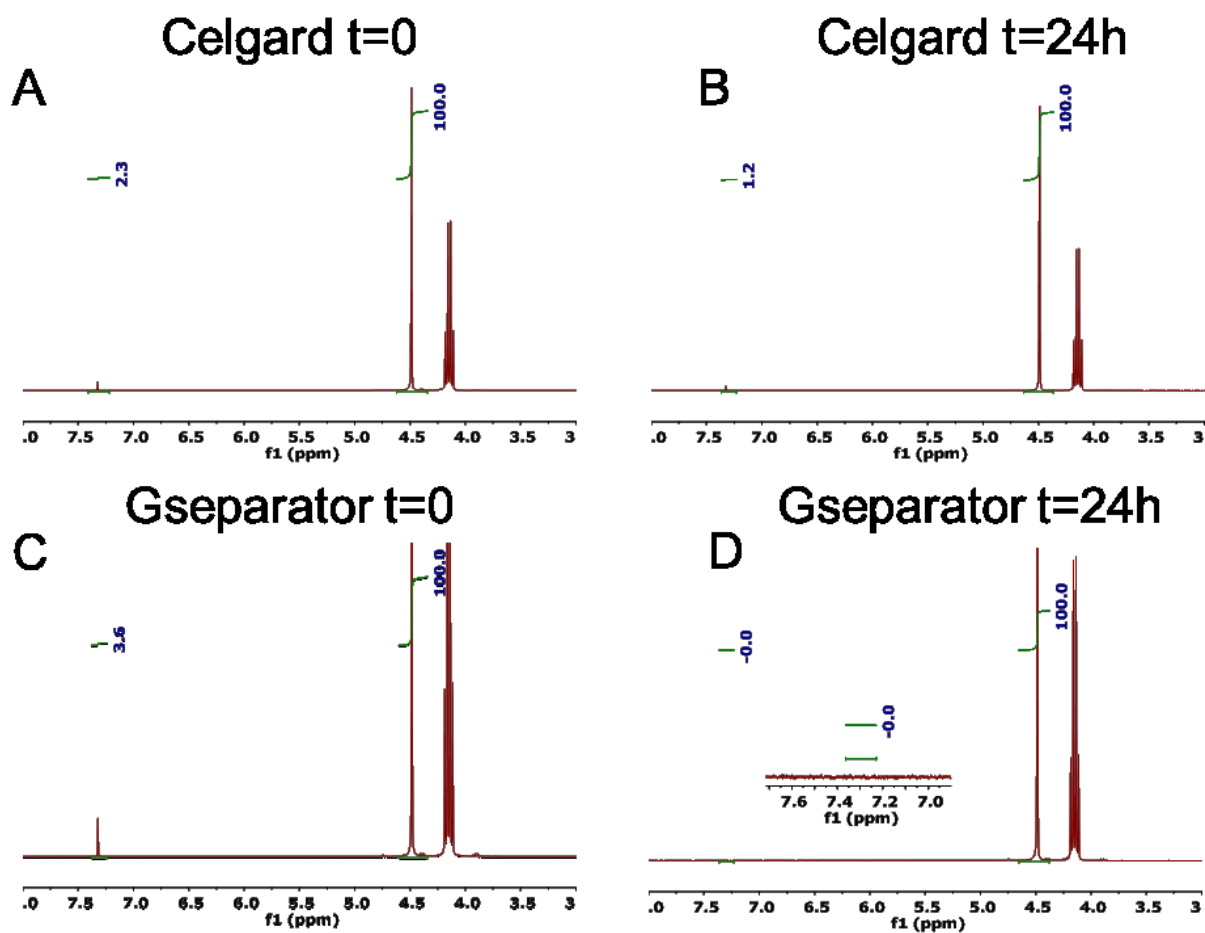


Figure 2.12. ^1H NMR of the permeability of the G-separator to solvent molecules. An H-cell (with Celgard or G-separator) was filled with 1M LiPF_6 in EC:DEC with no electrodes, and the cathode compartment contained 2% vinylene carbonate (VC). Aliquots were extracted initially ($t=0$) from the cathode compartment of the H-cell with a) Celgard and c) G-separator. The concentration of VC was assessed by the integral of the characteristic resonance at 7.4 ppm. After 24 h, aliquots from the anode compartment were taken to analyse the diffusion of the VC molecules. The analysis showed no VC is found in the anode compartment of the cell using a G-separator (D, integral is 0). By contrast, an equilibrium concentration is reached using a Celgard separator (B, integral is approximately half the integral of A).

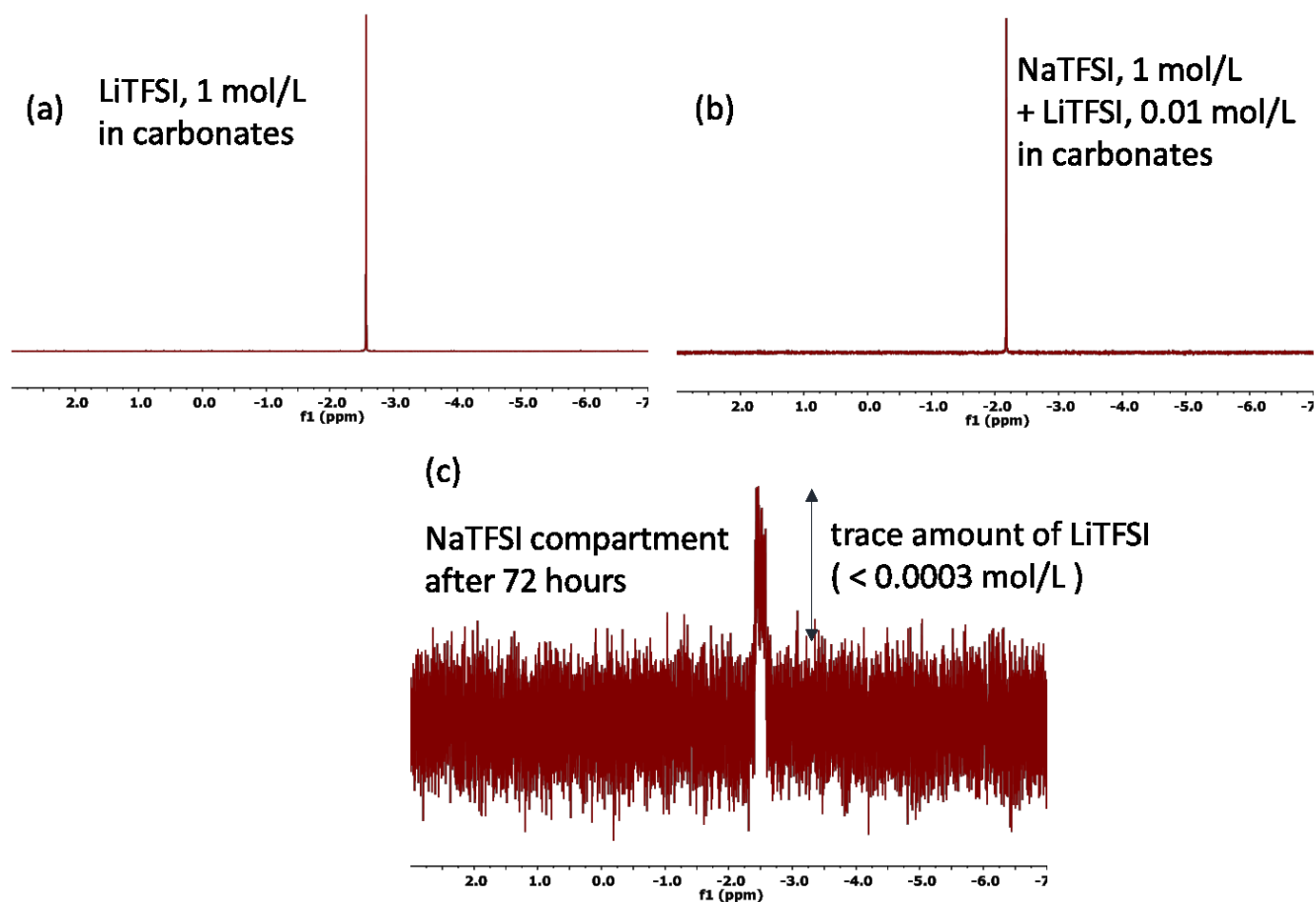


Figure 2.13. ^7Li NMR spectra of a) compartment containing LiTFSI b) compartment containing NaTFSI with 1% of LiTFSI c) compartment containing NaTFSI after 72 hours, showing only the diffusion of a trace amount of Li^+ . All spectra were recorded using the same conditions (8 scans, 1 Hz exponential apodization)

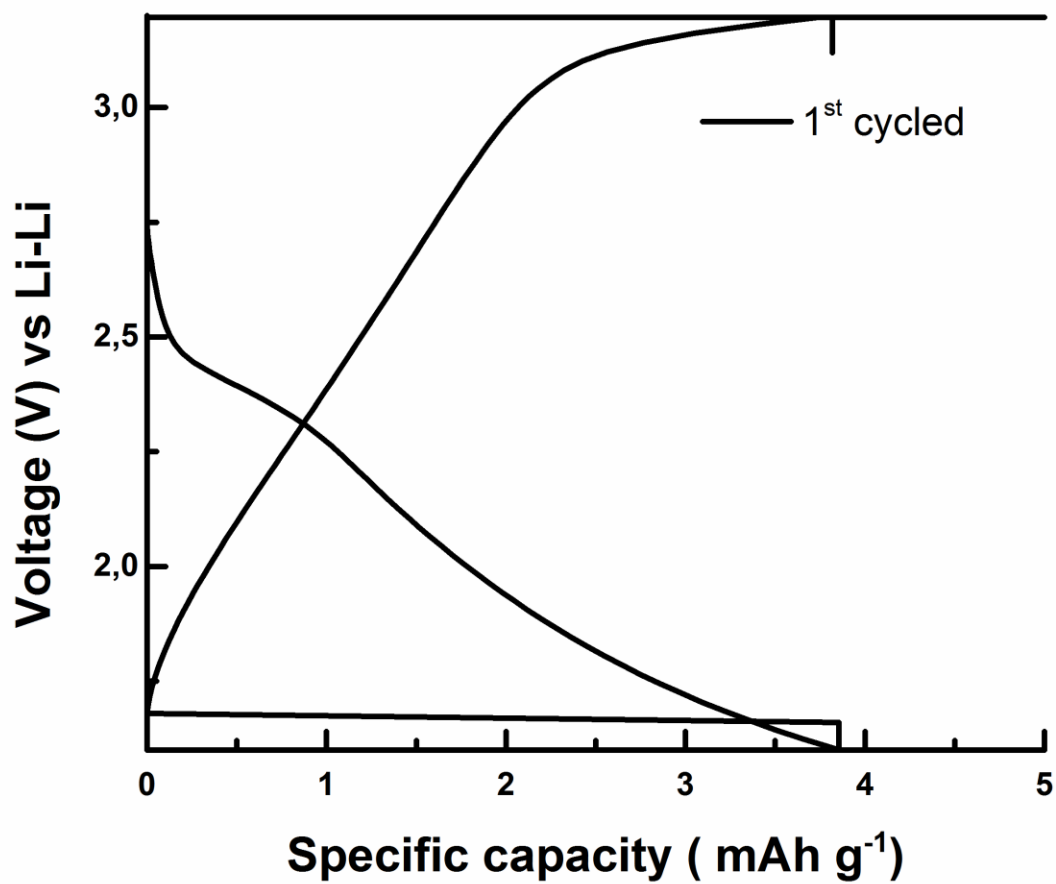


Figure 2.14. Galvanostatic cycling curves (charge and discharge) of a lithium battery using the graphite layer of the G-separator as cathode (No PTCDA cathode).

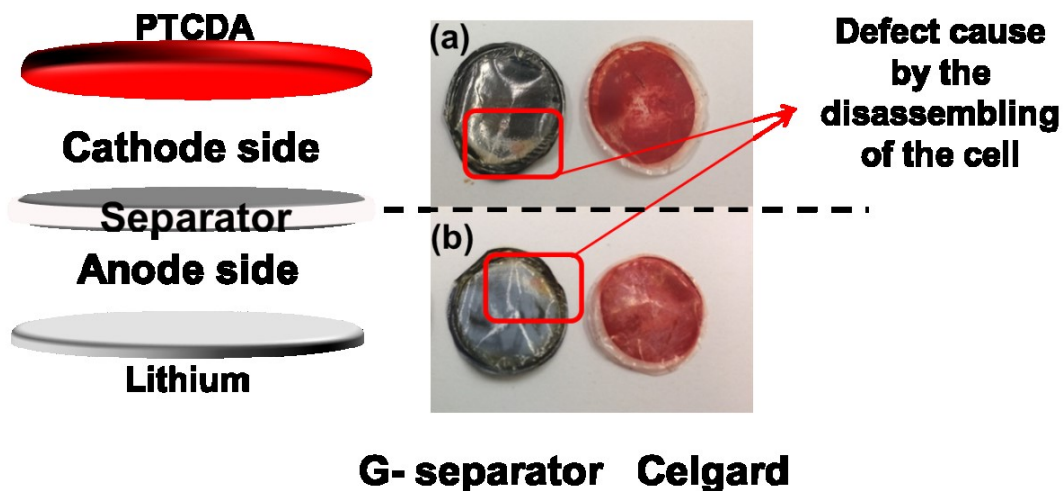


Figure 2.15. Post mortem photographs of the cycled separators (Celgard and G-separator).

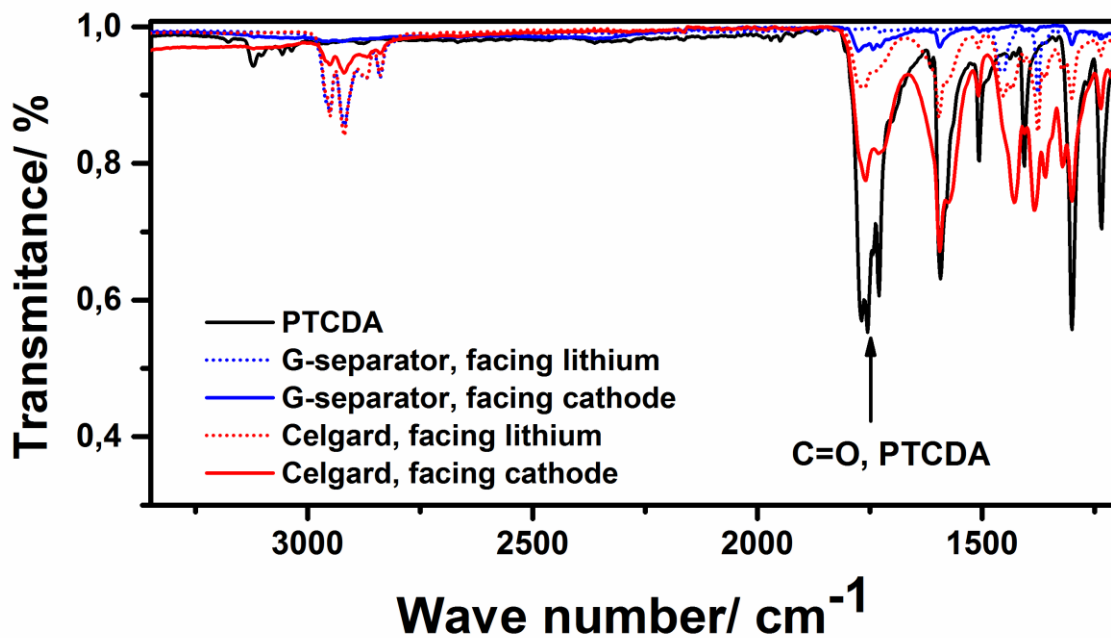


Figure 2.16. FT-IR (using attenuated total reflectance) of PTCDA powder and both sides of the cycled separator (Celgard and G-separator)

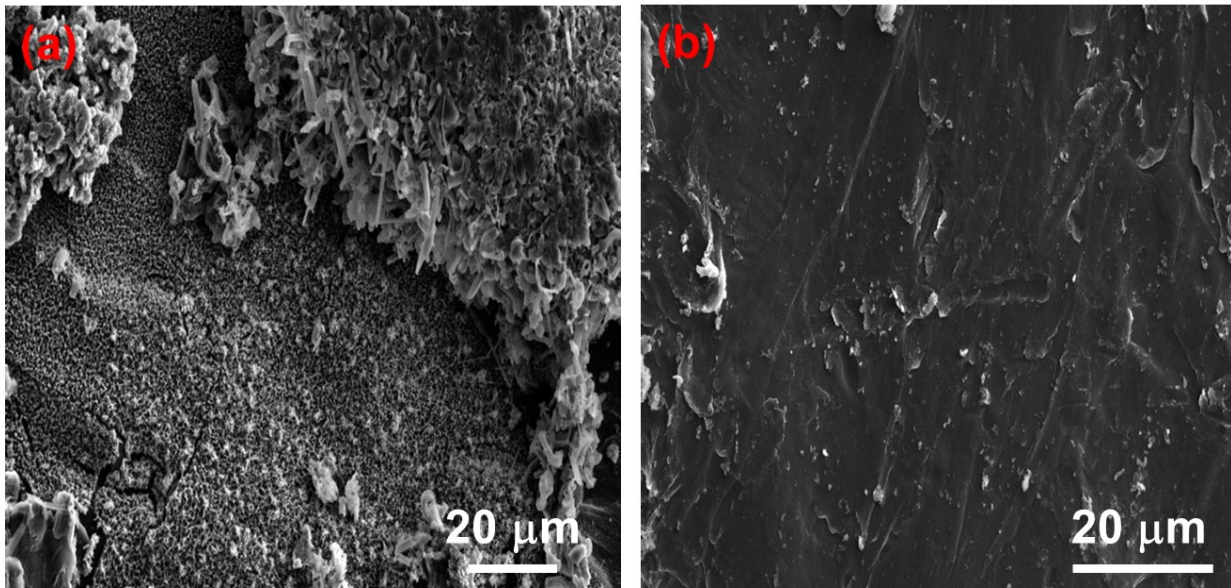


Figure 2.17. SEM images, at higher magnification, of the lithium anode cycled with the Celgard separator (a) and G-Separator (b).

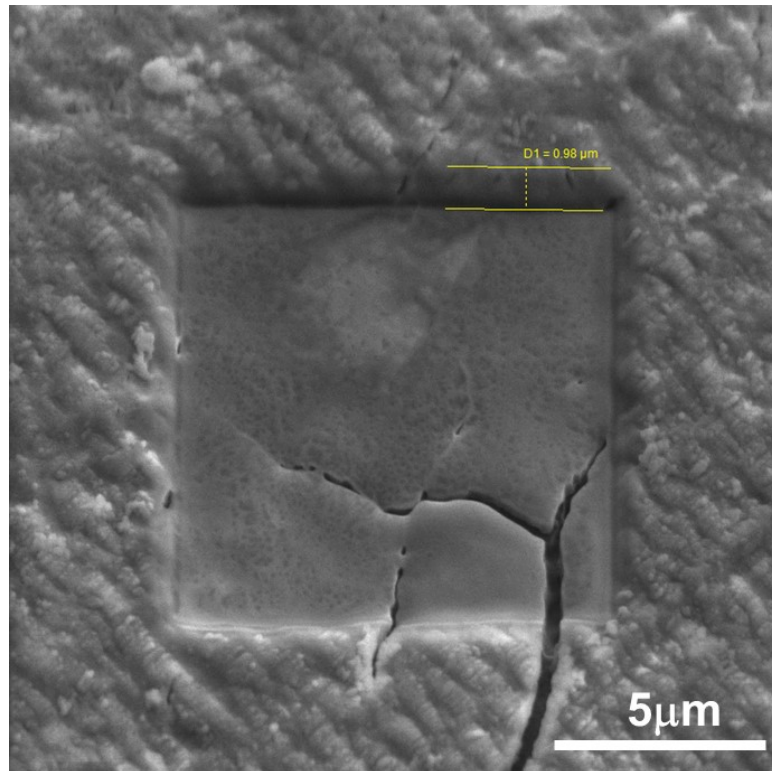


Figure 2.18. SEM images of the FIB hole resulting from the TOFF-SIMS analysis after 40 frames for the lithium anode cycled with the G-separator. An average depth of 1 μm was considered for 40 frames.

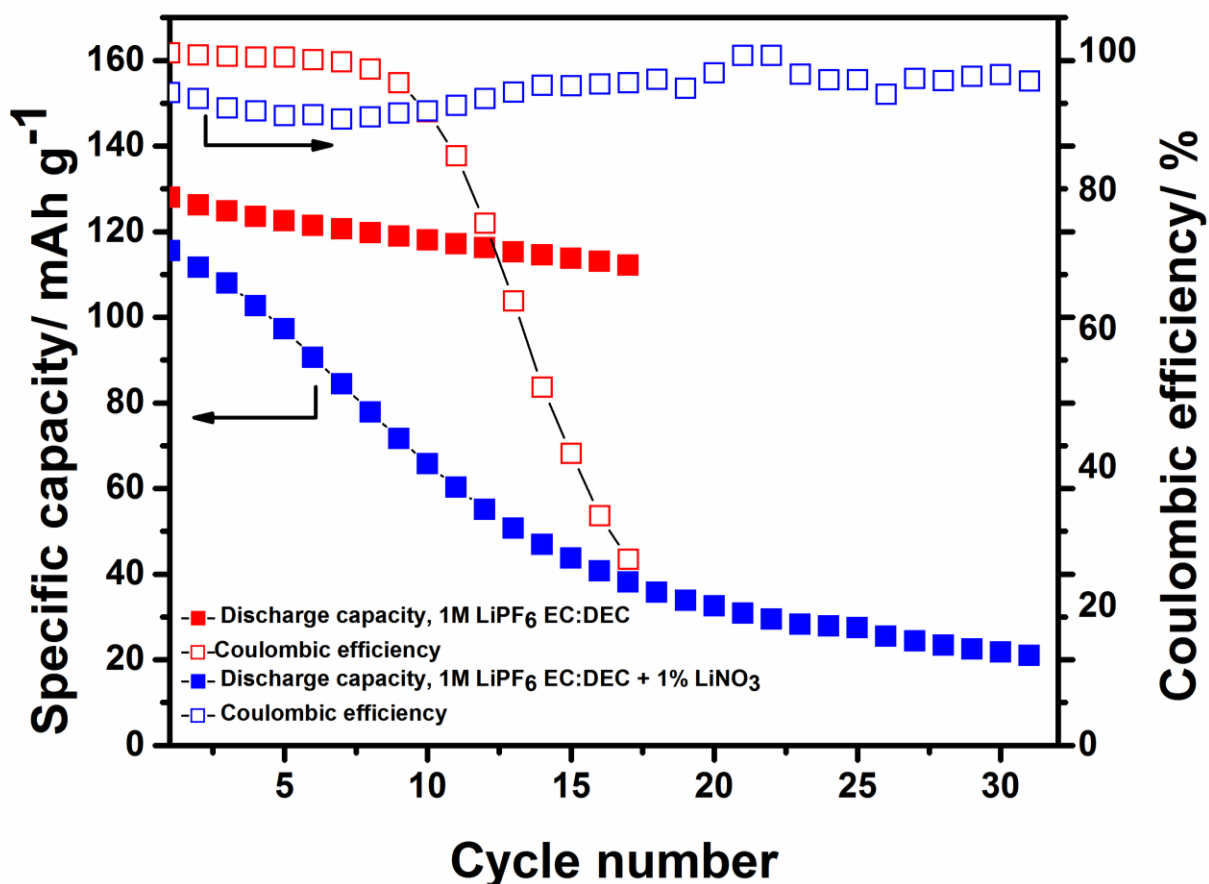


Figure 2.19. Comparison of the discharge capacity and coulombic efficiency upon cycling for two Li-PTCDA cells with 1M LiPF₆ in EC:DEC (3:7 wt.%). One of the batteries contains 1% of lithium nitrate in the electrolyte.

Tableau 3. Major fragments detected by TOF-SIMS analysis of the cycled lithium foil with Celgard separator and G-separator

Celgard Separator						G- Separator					
m/z	ID	Area	m/z	ID	Area	m/z	ID	Area	m/z	ID	Area
6	Li	0,002669	19	F	0,012473	6	Li	0,003973	19	F	0,027401
			17,02	OH	0,008041				12	C	0,001598

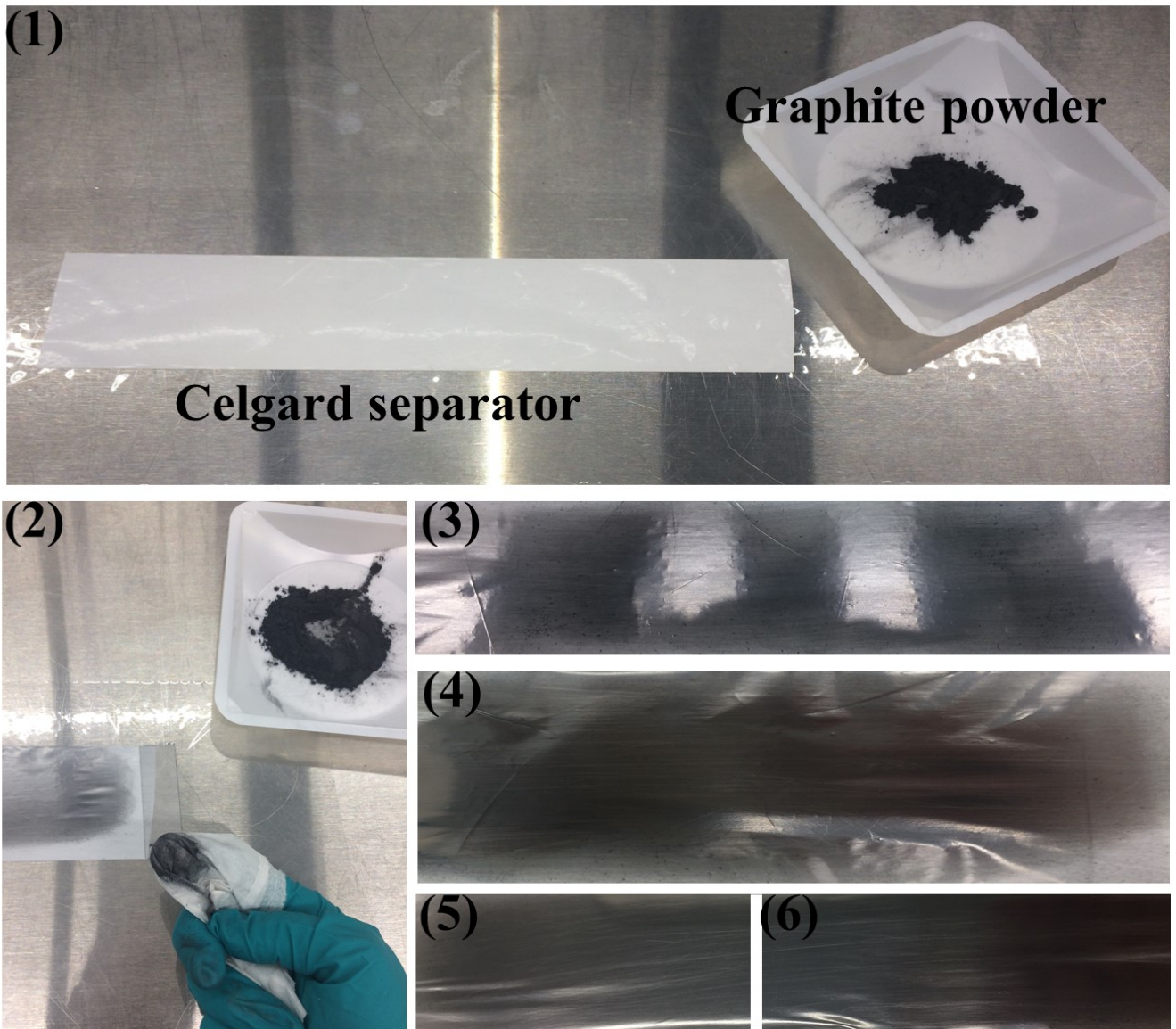


Figure 2.20. Here are the steps for the fabrication of the G-separators. The step one present the pristine celgard and the graphite used for the fabrication of the G-separators. By hand, it is possible to “draw” a graphite layer on top of the celgard by a smearing process. It is possible to vary the thickness of the graphite layer according to the smearing time. The step three, four, five and six correspond to one, two, 5 and 10 minutes of drawing time, which can be seen by the uniformity of the graphite layer.

CONCLUSION GÉNÉRALE

La recherche sur les nouveaux matériaux de batteries est importante afin de développer des systèmes de stockage d'énergie plus performants. Il est également primordial de concevoir des matériaux peu coûteux, recyclables, peu toxiques et qui présentent un minimum d'impact environnemental. Les batteries de seconde génération, spécialement les Li-organique, répondent à ces exigences. De plus, ils présentent des densités énergétiques pouvant surpasser celles obtenues avec les batteries Li-ion. Par contre, les accumulateurs Li-organique souffrent de faibles stabilités lors du cyclage, ce qui limite leur commercialisation. Cette instabilité est reliée à la grande solubilité des molécules organiques dans les électrolytes. En se solubilisant, cette matière ne peut plus participer aux réactions *rédox* qui permettent le stockage de l'énergie. Plusieurs stratégies sont actuellement employées afin de réduire ou d'empêcher cette solubilisation, soit la polymérisation, la fonctionnalisation ou encore l'enrobage. Ces méthodes peuvent améliorer les performances des batteries Li-organique, mais engendre une diminution de la densité énergétique par l'ajout de masse inactive. De plus, ces espèces solubles peuvent diffuser à travers la membrane poreuse (le séparateur) et réagir à la surface de l'électrode de lithium. Ces réactions causent la détérioration de l'électrode négative, ce qui affecte également les performances et la durée de vie de l'accumulateur.

Le présent projet consistait à développer une nouvelle méthode, qui n'engendre pas de modifications chimiques de la matière active, permettant d'augmenter la stabilité d'une batterie Li-organique. Le choix de la molécule organique électro-active s'est arrêté sur le PTCDA dû à son grand intérêt dans le domaine du stockage de l'énergie. De plus, c'est une molécule très disponible, peu coûteuse et non toxique qui présente de bonnes propriétés électrochimiques.

La stratégie employée dans ce projet était la modification d'une composante de la batterie, soit le séparateur, afin d'empêcher la diffusion des espèces solubles (protection de l'électrode négative) et de réduire le volume disponible pour leur solubilisation. Initialement, la stratégie consistait en l'ajout d'une couche d'un matériau pouvant agir comme barrière physique aux espèces solubles. Les défis que relevait cette méthode étaient nombreux, soit :

- Une méthode de fabrication simple et reproductible à grande échelle
- Un choix de matériau disponible et peu coûteux

- Un film qui :
 - n'affecte pas ou très peu la densité de l'accumulateur
 - n'altère pas les propriétés initiales du séparateur commercial

Nous avons ainsi développé une méthode qui permet de « dessiner » une couche de graphite à la surface d'un séparateur commerciale. Cette méthode ne requiert pas l'utilisation de solvant ni d'énergie et permet l'obtention d'une fine couche de graphite (600-300nm). Cet ajout représente moins de 0.5 % de la masse totale de la batterie et est perméable qu'aux ions de lithium. Les résultats électrochimiques obtenus lors de cette étude permettent de confirmer que cette couche de graphite :

- n'ajoute pas de résistance aux ions
- empêche la diffusion du PTCDA soluble
- protège l'électrode de lithium contre la corrosion

En plus d'augmenter la durée de vie de la batterie, le bon fonctionnement de la membrane repose sur le contact électronique entre ce dernier et la cathode. L'apport en électron de la couche de graphite permet sa réduction partielle (moins de 1 %), ce qui crée un chemin de percolation efficace pour les Li^+ . Cette bonne conductivité ionique permet le fonctionnement de l'accumulateur même sous l'application de hautes densités de courant (2C).

Un aspect important pour la continuité de ce projet serait l'approfondissement du mécanisme de diffusion du lithium. Au CEETES, nous possédons des appareils de pointe pour l'analyse in situ des batteries. Il serait possible, par exemple, d'évaluer la lithiation de la couche de graphite par diffraction des rayons x durant les cycles de charge et de décharge. Également, il serait intéressant d'évaluer l'efficacité du séparateur avec différentes matières actives organiques.

Cette nouvelle membrane sélective présente d'importantes caractéristiques qui permettent l'ouverture de son champ d'utilisation. Il serait intéressant d'évaluer ses performances dans les batteries à cuve à flux continu (flow cell) ou encore dans les batteries Li-S. Par contre, dans les batteries à flux, il serait nécessaire de revoir l'ingénierie de l'accumulateur, car il est important que le séparateur soit en contact électronique avec l'électrode positive ou toute autre composante afin de permettre la conduction des ions.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Gouvernement du Canada. Émissions de gaz à effet de serre <https://www.canada.ca/fr/environnement-changement-climatique/services/indicateurs-environnementaux/emissions-gaz-effet-serre.html> (accessed Jul 5, 2018).
- (2) Québec, G. du. Électrification des transports https://www.transports.gouv.qc.ca/fr/ministere/role_ministere/electrification/Pages/electrification.aspx. (accessed Jul 5, 2018)
- (3) Mayé, P. *Générateurs Electrochimiques*; 2010. Dunod, 200 pages
- (4) Fabien Miomandre, Saïd Sadki, Pierre Audebert, R. M.-R. *Électrochimie: Des Concepts Aux Applications*. Dunod, 252 pages
- (5) Brodd, R. J.; Bullock, K. R.; Leising, R. A.; Midaugh, R. L.; Miller, J. R.; Takeuchi, E. Batteries, 1977 to 2002. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151* (3), K1.
- (6) Li, H.; Wang, Z.; Chen, L.; Huang, X. Research on Advanced Materials for Li-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **2009**, *21* (45), 4593–4607.
- (7) Thackeray, M. M.; Wolverton, C.; Isaacs, E. D. Electrical Energy Storage for Transportation - Approaching the Limits Of, and Going Beyond, Lithium-Ion Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5* (7), 7854–7863.
- (8) Ellis, B. L.; Lee, K. T.; Nazar, L. F. Positive Electrode Materials for Li-Ion and Li-Batteries. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (3), 691–714.
- (9) Van Noorden, R. The Rechargeable Revolution: A Better Battery. *Nature* **2014**, *507* (7490), 26–28.
- (10) Goodenough, J. B.; Park, K. S. The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (4), 1167–1176.
- (11) Christian Glaize, S. G. *Lithium Batteries and Other Electrochemical Storage Systems*; 2013. John Wiley and sons, 384 pages
- (12) Muench, S.; Wild, A.; Friebe, C.; Häupler, B.; Janoschka, T.; Schubert, U. S. Polymer-Based Organic Batteries. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (16), 9438–9484.
- (13) Armand, M.; Tarascon, J. M. Building Better Batteries. *Nature* **2008**, *451* (7179), 652–657.
- (14) Tarascon, J. Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries. *Nature* **2001**, *414* (6861), 359–367.

- (15) Cheng, X. B.; Zhang, R.; Zhao, C. Z.; Zhang, Q. Toward Safe Lithium Metal Anode in Rechargeable Batteries: A Review. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (15), 10403–10473.
- (16) Ji-Guang Zhang, Wu Xu, W. A. H. *Lithium Metal Anode and Rechargeable Lithium Metal Batteries*; 2017. Springer, 194 pages
- (17) Sing, D. Li-ion Batteries in the Hot Seat (A Primer on the Science of Exploding Smartphones)! <http://www.apteligent.com/2016/10/li-ion-batteries-hot-seat-primer-science-exploding-smartphones/>. (accessed Jul 10, 2018)
- (18) Aurbach, D.; Talyosef, Y.; Markovsky, B.; Markevich, E.; Zinigrad, E.; Asraf, L.; Gnanaraj, J. S.; Kim, H. J. Design of Electrolyte Solutions for Li and Li-Ion Batteries: A Review. *Electrochim. Acta* **2004**, *50* (2–3 SPEC. ISS.), 247–254.
- (19) Suo, L.; Hu, Y. S.; Li, H.; Armand, M.; Chen, L. A New Class of Solvent-in-Salt Electrolyte for High-Energy Rechargeable Metallic Lithium Batteries. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1–9.
- (20) Xu, K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (10), 4303–4417.
- (21) Etacheri, V.; Marom, R.; Elazari, R.; Salitra, G.; Aurbach, D. Challenges in the Development of Advanced Li-Ion Batteries: A Review. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4* (9), 3243–3262.
- (22) Lee, H.; Yanilmaz, M.; Toprakci, O.; Fu, K.; Zhang, X. A Review of Recent Developments in Membrane Separators for Rechargeable Lithium-Ion Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (12), 3857–3886.
- (23) Zhang, S. S. A Review on the Separators of Liquid Electrolyte Li-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2007**, *164* (1), 351–364.
- (24) Gao, X. P. Enhanced Wetting Properties of a Polypropylene Separator for a Lithium-Ion Battery by Hyperthermal Hydrogen Induced Cross-Linking of Poly (Ethylene Oxide). *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (3).
- (25) Whittingham, M. S. Lithium Batteries and Cathode Materials. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (10), 4271–4301.
- (26) Liang, Y.; Tao, Z.; Chen, J. Organic Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2* (7), 742–769.
- (27) 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* (1), 19–29.
- (28) Häupler, B.; Burges, R.; Friebe, C.; Janoschka, T.; Schmidt, D.; Wild, A.; Schubert, U. S.

- Poly(exTTF): A Novel Redox-Active Polymer as Active Material for Li-Organic Batteries. *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35* (15), 1367–1371.
- (29) Goriparti, S.; Miele, E.; De Angelis, F.; Di Fabrizio, E.; Proietti Zaccaria, R.; Capiglia, C. Review on Recent Progress of Nanostructured Anode Materials for Li-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2014**, *257*, 421–443.
- (30) Shimizu, A.; Kuramoto, H.; Tsujii, Y.; Nokami, T.; Inatomi, Y.; Hojo, N.; Suzuki, H.; Yoshida, J. I. Introduction of Two Lithiooxycarbonyl Groups Enhances Cyclability of Lithium Batteries with Organic Cathode Materials. *J. Power Sources* **2014**, *260*, 211–217.
- (31) Häupler, B.; Wild, A.; Schubert, U. S. Carbonyls: Powerful Organic Materials for Secondary Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5* (11).
- (32) Ole Hammerich, B. S. *Organic Electrochemistry, Fifth Edition: Revised and Expanded*; 2016. CRC Press, 1716 pages
- (33) Xie, J.; Wang, Z.; Gu, P.; Zhao, Y.; Xu, Z. J.; Zhang, Q. A Novel Quinone-Based Polymer Electrode for High Performance Lithium-Ion Batteries. *Sci. China Mater.* **2016**, *59* (1), 6–11.
- (34) Häupler, B.; Hagemann, T.; Friebe, C.; Wild, A.; Schubert, U. S. Dithiophenedione-Containing Polymers for Battery Application. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (6), 3473–3479.
- (35) Song, Z.; Qian, Y.; Liu, X.; Zhang, T.; Zhu, Y.; Yu, H.; Otani, M.; Zhou, H. A Quinone-Based Oligomeric Lithium Salt for Superior Li–organic Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (12), 4077–4086.
- (36) Zhang, Y.; Murtaza, I.; Liu, D.; Tan, R.; Zhu, Y.; Meng, H. Understanding the Mechanism of Improvement in Practical Specific Capacity Using Halogen Substituted Anthraquinones as Cathode Materials in Lithium Batteries. *Electrochim. Acta* **2017**, *224*, 622–627.
- (37) Suga, T.; Pu, Y. J.; Kasatori, S.; Nishide, H. Cathode- and Anode-Active Poly(nitroxylstyrene)s for Rechargeable Batteries: P- and N-Type Redox Switching via Substituent Effects. *Macromolecules* **2007**, *40* (9), 3167–3173.
- (38) Lee, S.; Kwon, G.; Ku, K.; Yoon, K.; Jung, S. K.; Lim, H. D.; Kang, K. Recent Progress in Organic Electrodes for Li and Na Rechargeable Batteries. *Adv. Mater.* **2018**, *1704682*, 1–45.
- (39) Nigrey, P. J.; MacInnes, D.; Nairns, D. P.; MacDiarmid, A. G. Lightweight Rechargeable Storage Batteries Using (CH)_x as the Cathode-Active Materials. *J. Electrochem. Soc.* **1981**, *128*, 1651.
- (40) Panero, S.; Prosperi, P.; Bonino, F.; Scrosati, B.; Corradini, A.; Mastragostino, M.

- Characteristics of Electrochemically Synthesized Polymer Electrodes in Lithium Cells-III. Polypyrrole. *Electrochim. Acta* **1987**, *32* (7), 1007–1011.
- (41) Nishio, K.; Fujimoto, M.; Yoshinaga, N.; Furukawa, N.; Ando, O.; Ono, H.; Suzuki, T. Characteristics of a Lithium Secondary Battery Using Chemically-Synthesized Conductive Polymers. *J. Power Sources* **1991**, *34* (2), 153–160.
- (42) Ryu, K. S.; Jeong, S. K.; Joo, J.; Kim, K. M. Polyaniline Doped with Dimethyl Sulfate as a Nucleophilic Dopant and Its Electrochemical Properties as an Electrode in a Lithium Secondary Battery and a Redox Supercapacitor. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111* (4), 731–739.
- (43) Irina Sapurina, J. S. The Mechanism of the Oxidative Polymerization of Aniline and the Formation of Supramolecular Polyaniline Structures. *Polym. Int.* **2008**, *57* (April), 1295–1325.
- (44) Anand B. Puthirath, Bibin John, C. Gouri, S. J. Lithium Doped Polyaniline and Its Composites with LiFePO₄ and LiMn₂O₄ - Prospective Cathode Active Materials for Environment Friendly and Flexible Li-Ion Battery Applications. *ACS adv.* **2015**, *5*, 69220-69228.
- (45) Bhargav, A.; Patil, S. V.; Fu, Y. A Phenyl disulfide@CNT Composite Cathode for Rechargeable Lithium Batteries. *Sustain. Energy Fuels* **2017**, *1* (5), 1007–1012.
- (46) John M. Pope, N. O. Organosulfur / Conducting Polymer Composite Cathodes SsS) HSS — S Dimer DMcT. **1998**, *145* (6), 1893–1901.
- (47) Oyaizu, K.; Nishide, H. Radical Polymers for Organic Electronic Devices: A Radical Departure from Conjugated Polymers? *Adv. Mater.* **2009**, *21* (22), 2339–2344.
- (48) Nishide, H.; Suga, T. Organic Radical Battery. *Electrochem. Soc. "Interface"* **2005**, *14* (4), 32–36.
- (49) Katsumata, T.; Satoh, M.; Wada, J.; Shiotsuki, M.; Sanda, F.; Masuda, T. Polyacetylene and Polynorbornene Derivatives Carrying TEMPO. Synthesis and Properties as Organic Radical Battery Materials. *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27* (15), 1206–1211.
- (50) Oyaizu, K.; Suga, T.; Yoshimura, K.; Nishide, H. Synthesis and Characterization of Radical-Bearing Polyethers as an. *Supporting* **2008**, *6*, 1–2.
- (51) Lee, S. H.; Kim, J. K.; Cheruvally, G.; Choi, J. W.; Ahn, J. H.; Chauhan, G. S.; Song, C. E. Electrochemical Properties of New Organic Radical Materials for Lithium Secondary Batteries. *J. Power Sources* **2008**, *184* (2), 503–507.
- (52) Alt, H.; Binder, H.; Koehling, a; Sandstede, G. Investigation into the Use of Quione Compounds for Battery Cathodes. *Electrochim. Acta* **1972**, *17* (April 1971), 873–887.

- (53) Ohzuku, T.; Wakamatsu, H.; Takehara, Z.; Yoshizawa, S. Nonaqueous Lithium/pyromellitic Dianhydride Cell. *Electrochim. Acta* **1979**, *24* (6), 723–726.
- (54) Pasquali, M.; Pistoia, G.; Boschi, T.; Tagliatesta, P. Redox Mechanism and Cycling Behaviour of Nonylbenzo-Hexaquinone Electrodes in Li Cells. *Solid State Ionics* **1987**, *23* (4), 261–266.
- (55) Tobishima, S. I.; Yamaki, J. I.; Yamaji, A. Electrochemical Reactivity of Aromatic Compounds for Use in Li Cells. *J. Appl. Electrochem.* **1984**, *14* (6), 721–729.
- (56) Chen, Y.; Luo, W.; Carter, M.; Zhou, L.; Dai, J.; Fu, K.; Lacey, S.; Li, T.; Wan, J.; Han, X.; et al. Organic Electrode for Non-Aqueous Potassium-Ion Batteries. *Nano Energy* **2015**, *18*, 205–211.
- (57) Luo, W.; Allen, M.; Raju, V.; Ji, X. An Organic Pigment as a High-Performance Cathode for Sodium-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4* (15), 4–8.
- (58) Cui, D.; Tian, D.; Chen, S.; Yuan, L. Graphene Wrapped 3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic Dianhydride as a High-Performance Organic Cathode for Lithium Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (23), 9177–9183.
- (59) Wang, J.; Wang, X.; Li, H.; Yang, X.; Zhang, Y. Intrinsic Factors Attenuate the Performance of Anhydride Organic Cathode Materials of Lithium Battery. *J. Electroanal. Chem.* **2016**, *773*, 22–26.
- (60) Sharma, P.; Damien, D.; Nagarajan, K.; Shaijumon, M. M.; Hariharan, M. Perylene-Polyimide-Based Organic Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4* (19), 3192–3197.
- (61) Han, X.; Chang, C.; Yuan, L.; Sun, T.; Sun, J. Aromatic Carbonyl Derivative Polymers as High-Performance Li-Ion Storage Materials. *Adv. Mater.* **2007**, *19* (12), 1616–1621.
- (62) M, V.; R, K. Rational Functionalization of Perylene Diimide for Stable Capacity and Long-Term Cycling Performance for Li-Ion Batteries. *Electrochim. Acta* **2017**, *232*, 244–253.
- (63) Bhosale, M. E.; Krishnamoorthy, K. Chemically Reduced Organic Small-Molecule-Based Lithium Battery with Improved Efficiency. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (6), 2121–2126.
- (64) Wu, H.; Wang, K.; Meng, Y.; Lu, K.; Wei, Z. An Organic Cathode Material Based on a polyimide/CNT Nanocomposite for Lithium Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (21), 6366.
- (65) Huang, X. Separator Technologies for Lithium-Ion Batteries. *J. Solid State Electrochem.* **2011**, *15* (4), 649–662.
- (66) Choi, J. A.; Kim, S. H.; Kim, D. W. Enhancement of Thermal Stability and Cycling Performance in Lithium-Ion Cells through the Use of Ceramic-Coated Separators. *J. Power Sources* **2010**, *195*

- (18), 6192–6196.
- (67) Li, X.; Zhang, H.; Mai, Z.; Zhang, H.; Vankelecom, I. Ion Exchange Membranes for Vanadium Redox Flow Battery (VRB) Applications. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4* (4), 1147.
- (68) Girishkumar, G.; McCloskey, B.; Luntz, A. C.; Swanson, S.; Wilcke, W. Lithium-Air Battery: Promise and Challenges. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1* (14), 2193–2203.
- (69) Balach, J.; Jaumann, T.; Klose, M.; Oswald, S.; Eckert, J.; Giebeler, L. Functional Mesoporous Carbon-Coated Separator for Long-Life, High-Energy Lithium-Sulfur Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25* (33), 5285–5291.
- (70) Sun, J.; Sun, Y.; Pasta, M.; Zhou, G.; Li, Y.; Liu, W.; Xiong, F.; Cui, Y. Entrapment of Polysulfides by a Black-Phosphorus-Modified Separator for Lithium–Sulfur Batteries. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (44), 9797–9803.
- (71) Huang, J. Q.; Zhuang, T. Z.; Zhang, Q.; Peng, H. J.; Chen, C. M.; Wei, F. Permselective Graphene Oxide Membrane for Highly Stable and Anti-Self-Discharge Lithium-Sulfur Batteries. *ACS Nano* **2015**, *9* (3), 3002–3011.
- (72) Song, Z.; Qian, Y.; Otani, M.; Zhou, H. Stable Li-Organic Batteries with Nafion-Based Sandwich-Type Separators. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6* (7), 1–7.
- (73) Yao, H.; Yan, K.; Li, W.; Zheng, G.; Kong, D.; Seh, Z. W.; Narasimhan, V. K.; Liang, Z.; Cui, Y. Improved Lithium–sulfur Batteries with a Conductive Coating on the Separator to Prevent the Accumulation of Inactive S-Related Species at the Cathode–separator Interface. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (10), 3381–3390.
- (74) Cheng, L. C.; Jiang, X.; Wang, J.; Chen, C.; Liu, R. S. Nano-Bio Effects: Interaction of Nanomaterials with Cells. *Nanoscale* **2013**, *5* (9), 3547–3569.
- (75) K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A. A. F. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* (80-.). **2004**.
- (76) Li, F.; Zhou, G.; Pei, S.; Li, L.; Wang, D. W.; Wang, S.; Huang, K.; Yin, L. C.; Cheng, H. M. A Graphene-Pure-Sulfur Sandwich Structure for Ultrafast, Long-Life Lithium-Sulfur Batteries. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (4), 625–631.
- (77) Peng, H. J.; Wang, D. W.; Huang, J. Q.; Cheng, X. B.; Yuan, Z.; Wei, F.; Zhang, Q. Janus Separator of Polypropylene-Supported Cellular Graphene Framework for Sulfur Cathodes with High Utilization in Lithium-Sulfur Batteries. *Adv. Sci.* **2015**, *3* (1), 1–11.
- (78) Iijima, S. Helical Microtube of Graphitic Carbon. *Nature* **1991**, *354*, 56–58.

- (79) Ning, G.; Zhang, S.; Xiao, Z.; Wang, H.; Ma, X. Efficient Conductive Networks Constructed from Ultra-Low Concentration Carbon Nanotube Suspension for Li Ion Battery Cathodes. *Carbon N. Y.* **2018**, *132*, 323–328.
- (80) Shah, A. B.; Zhou, X.; Brezovec, P.; Markiewicz, D.; Joo, Y. L. Conductive Membrane Coatings for High-Rate Vanadium Redox Flow Batteries. *ACS Omega* **2018**, *3* (2), 1856–1863.
- (81) Chung, S. H.; Manthiram, A. High-Performance Li-S Batteries with an Ultra-Lightweight MWCNT-Coated Separator. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5* (11), 1978–1983.
- (82) Deng, N.; Kang, W.; Liu, Y.; Ju, J.; Wu, D.; Li, L.; Hassan, B. S.; Cheng, B. A Review on Separators for Lithium-Sulfur Battery: Progress and Prospects. *J. Power Sources* **2016**, *331*, 132–155.
- (83) Chung, D. D. L. Review: Graphite. *J. Mater. Sci.* **2002**, *37* (8), 1475–1489.
- (84) Kucinskis, G.; Bajars, G.; Kleperis, J. Graphene in Lithium Ion Battery Cathode Materials: A Review. *J. Power Sources* **2013**, *240* (October 2013), 66–79.
- (85) Moon, H.; Tatara, R.; Mandai, T.; Ueno, K.; Yoshida, K.; Tachikawa, N.; Yasuda, T.; Dokko, K.; Watanabe, M. Mechanism of Li Ion Desolvation at the Interface of Graphite Electrode and Glyme-Li Salt Solvate Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (35), 20246–20256.
- (86) V. Srinivasan, J. N. Lithium Diffusion in Graphitic Carbon. *J. Electrochem. Soc.* **4AD**, *151* (10), A1530–A1538.
- (87) De Catherine E Housecroft, A. G. S. *Chimie Inorganique*; 2008. De Boeck, 1097 pages
- (88) Pimenta, M. A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S.; Cañado, L. G.; Jorio, A.; Saito, R. Studying Disorder in Graphite-Based Systems by Raman Spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9* (11), 1276–1291.
- (89) Toyoura, K.; Koyama, Y.; Kuwabara, A.; Tanaka, I. Effects of off-Stoichiometry of LiC₆ on the Lithium Diffusion Mechanism and Diffusivity by First Principles Calculations. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (5), 2375–2379.
- (90) D. BILLAUDt, F. X. HENRY?, M. L. and P. W. revisited structures of dense and dilute stage ii lithium-graphite intercalation compounds. *J. Phys. Chrm Solids* **1996**, *57* (95), 775–781.
- (91) Sethuraman, V. A.; Hardwick, L. J.; Srinivasan, V.; Kostecki, R.; Energy, E.; Division, T.; Berkeley, L.; Haugh, N.; Andrews, S. Surface Structural Disorder in Graphite upon Lithium Intercalation/Deintercalation. *J. Power Sources* **2010**, *195* (11), 3655–3660.
- (92) Bernardo, P.; Le Meins, J. M.; Vidal, L.; Dentzer, J.; Gadiou, R.; Märkle, W.; Novák, P.; Spahr,

- M. E.; Vix-Guterl, C. Influence of Graphite Edge Crystallographic Orientation on the First Lithium Intercalation in Li-Ion Battery. *Carbon N. Y.* **2015**, *91*, 458–467.
- (93) Guerin, K.; Fevrier-Bouvier, A.; Flandrois, S.; Couzi, M.; Simon, B.; Biensan, P. Effect of Graphite Crystal Structure on Lithium Electrochemical Intercalation. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146* (10), 3660–3665.
- (94) Kurra, N.; Kulkarni, G. U. Pencil-on-Paper: Electronic Devices. *Lab Chip* **2013**, *13* (15), 2866–2873.
- (95) Zheng, G.; Hu, L.; Wu, H.; Xie, X.; Cui, Y. Paper Supercapacitors by a Solvent-Free Drawing Method. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4* (9), 3368–3373.

ANNEXE 1 : ERRATUM

Après la rédaction de l'article *Diffusion control of organic cathode materials in lithium metal battery*, les analyses d'approximation des circuits équivalents ont été refaites dans une plus grande plage de fréquences. Ces approximations sont meilleures (pourcentage d'erreur inférieur) que celles publiées et sont présentées sous forme d'erratum dans le présent mémoire. Pour chacun des trois séparateurs présentés, soit le séparateur celgard et les séparateurs graphite A et B, une figure regroupant le diagramme de Nyquist (valeurs expérimentales et approximatives), le circuit équivalent ainsi que les diagrammes de Bode est présentée. De plus, une analyse comparative (non systématique) des éléments obtenus lors des approximations sera menée afin de comparer les effets de la couche de graphite et de son épaisseur sur les résistances de la pile.

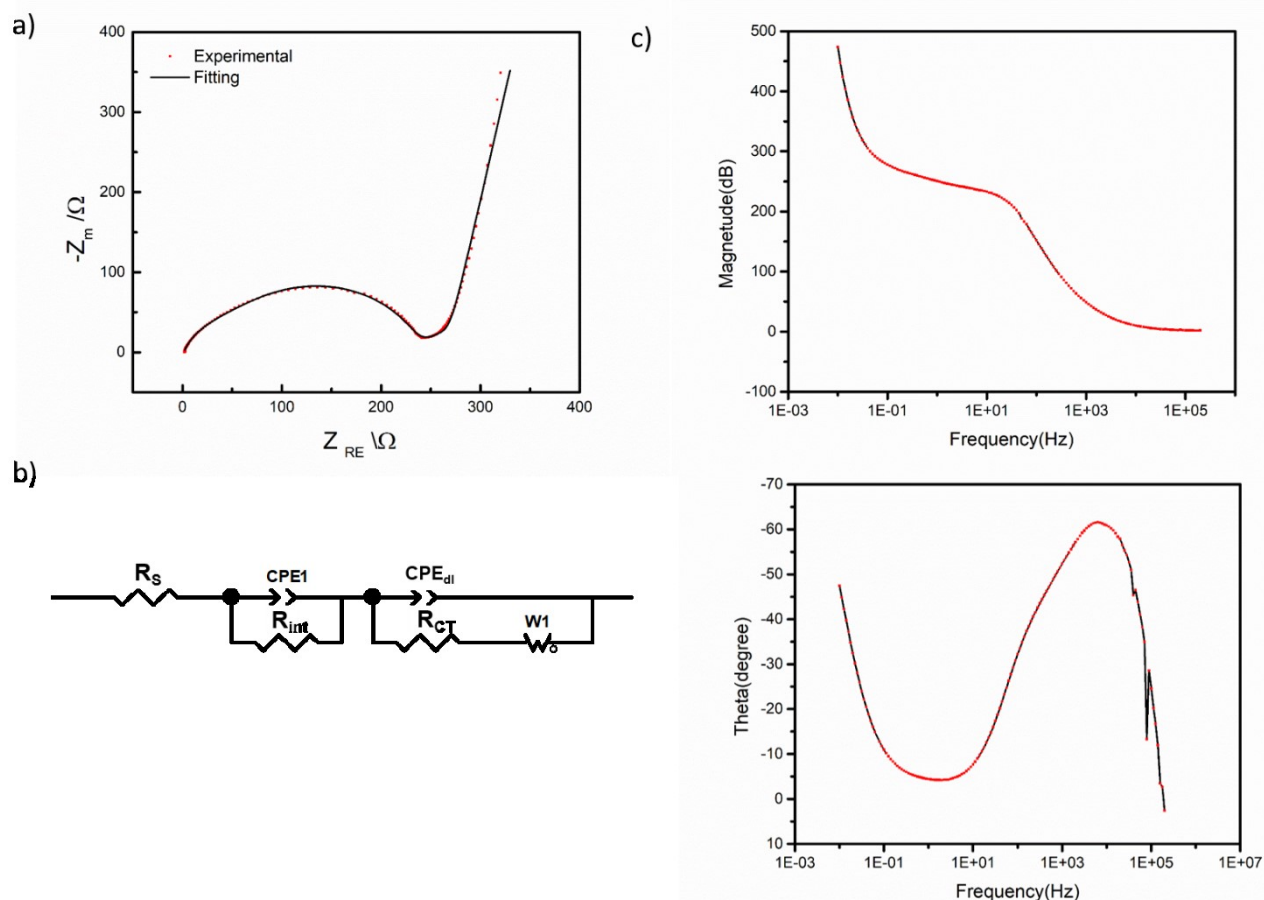


Figure G1. Analyse électrochimique de l'impédance d'une pile bouton Li-PTCDA avec un séparateur celgard. a) le diagramme de Nyquist (résultats expérimentaux et approximatifs), b) le circuit équivalent et c) les diagrammes de Bode

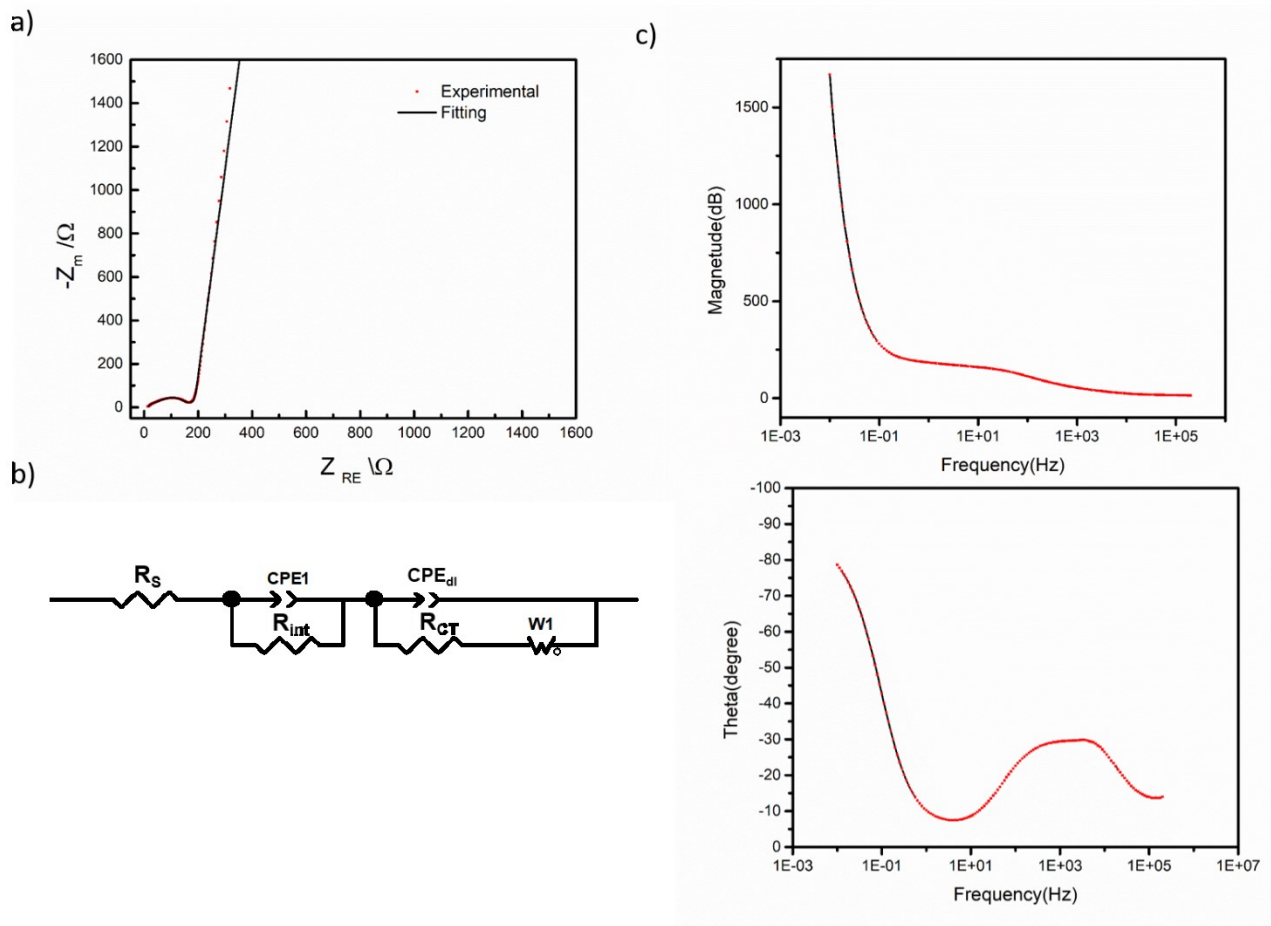


Figure G2. Analyse électrochimique de l'impédance d'une pile bouton Li-PTCDA avec le séparateur graphite B. a) le diagramme de Nyquist (résultats expérimentaux et l'approximation), b) le circuit équivalent et c) les diagrammes de Bode

Les diagrammes de Nyquist ont été analysés avec le logiciel Zview en utilisant les circuits équivalents présentés aux figures G1, G2 et G3, où R_s représente la résistance ionique de l'électrolyte et électronique de la cathode. Le premier demi-cercle observé aux hautes fréquences est représenté par R_{int}/CPE_1 , où R_{int} est la résistance liée aux interfaces et CPE_1 est un élément à phase constante. L'impédance de cet élément est définie par l'équation suivante:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{T(j\omega)^\phi}$$

où T est le paramètre relié à la capacitance (en $F s^{\phi-1}$) et ϕ est un exposant de phase constante.

La résistance reliée au transfert de charge est représentée par le demi-cercle aux moyennes fréquences R_{CT}/CPE_{dl} . La droite présente aux basses fréquences peut être décrite par $Z_{w,o}$ (Figure G1 et G2) et représente la diffusion linéaire finie. Elle est définie dans le logiciel Zview selon l'équation suivante :

$$Z_{w,o} = R_w \frac{\coth(j\omega\tau)^{\phi_w}}{(j\omega\tau)^{\phi_w}}$$

Où R_w représente la résistance de diffusion, τ est une constante de temps de diffusion et ϕ_w exposent de diffusion. Dans le cas de séparateur graphite A, les mesures ont été effectuées dans une zone de fréquences plus limitée et on ne pouvait pas voir la ligne verticale de blocage de diffusion. Dans ce cas, l'élément à phase constante CPE_3 a été utilisé pour définir l'élément du circuit équivalent correspondant à la diffusion.

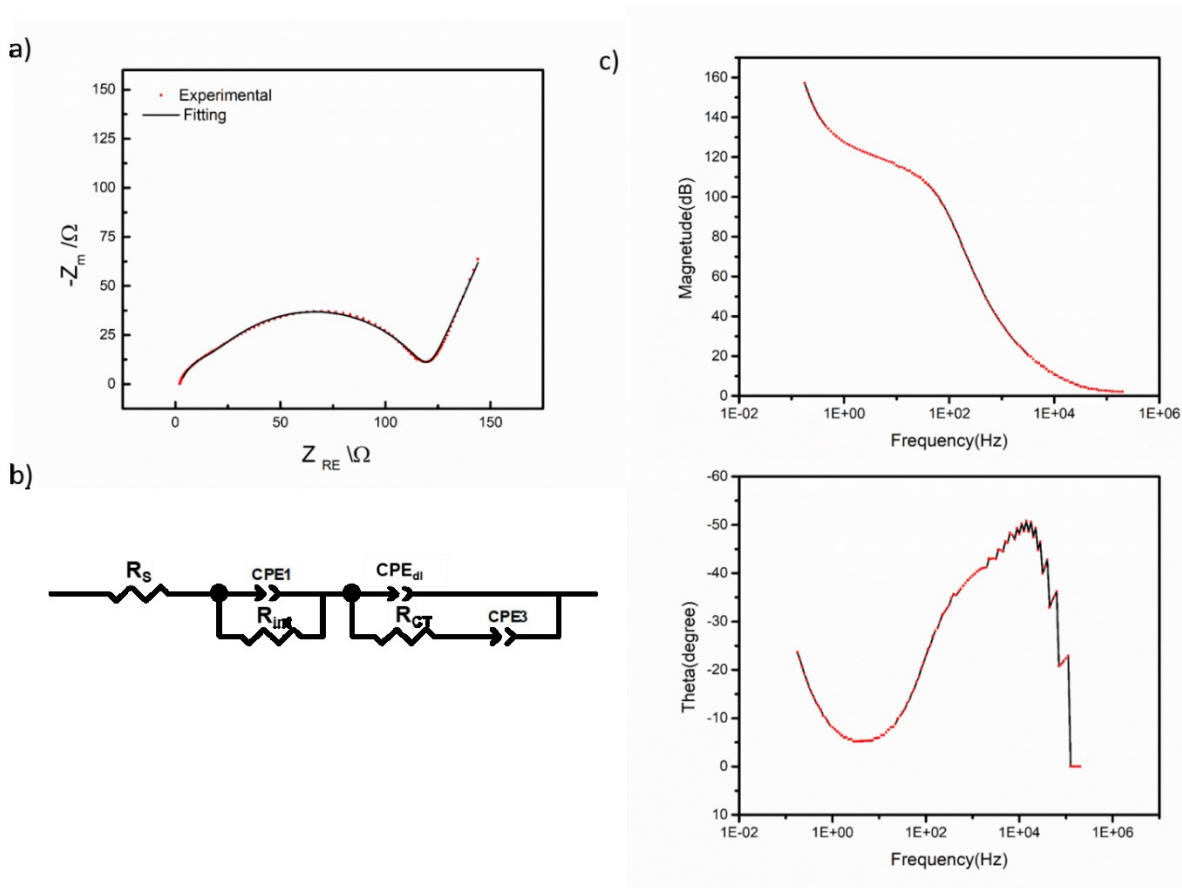


Figure G3. Analyse électrochimique de l'impédance d'une pile bouton Li-PTCDA avec le séparateur graphite A a) le diagramme de Nyquist (résultats expérimentaux et l'approximation), b) le circuit équivalent et c) les diagrammes de Bode

Tableau 4. Valeurs des éléments composantes du circuit équivalent des piles boutons Li-PTCDA avec le séparateur Celgard et les séparateurs graphite A et B

Celgard			Séparateur Graphite A			Séparateur Graphite B		
Éléments	Valeur	Écart-type	Éléments	Valeur	Écart-type	Éléments	Valeur	Écart-type
R_s	1.512	0.023	R_s	2.596	0.068	R_s	12.94	0.11
CPE 1-T	1.926 x 10 ⁻⁷	0.046 x 10 ⁻⁷	CPE 1-T	5.5 x 10 ⁻⁶	1.2 x 10 ⁻⁶	CPE 1-T	5.73 x 10 ⁻⁵	0.37 x 10 ⁻⁵
CPE 1-P	0.807	0.003	CPE 1-P	0.944	0.025	CPE 1-P	0.6433	0.0068
R_{int}	55.40	2.27	R_{int}	10.9	1.2	R_{int}	57.0	3.0
CPE 2-T	2.174 x 10 ⁻⁵	0.044 x 10 ⁻⁵	CPE 2-T	4.65 x 10 ⁻⁵	0.25 x 10 ⁻⁵	CPE 2-T	4.58 x 10 ⁻⁵	0.16 x 10 ⁻⁵
CPE 2-P	0.8843	0.0059	CPE 2-P	0.758	0.010	CPE 2-P	0.861	0.011
R_{ct}	176.0	2.5	R_{ct}	107.0	1.6	R_{ct}	84.9	3.1
W1-R	100.0	2.7	CPE3-T	0.01388	0.00024	W1-R	93.3	1.7
W1-T	3.78	0.13	CPE3-P	0.758	0.014	W1-T	0.737	0.015
W1-P	0.4427	0.0018				W1-P	0.46689	0.00067

Le tableau 4 permet d'effectuer une comparaison des différentes valeurs des composantes des circuits équivalents pour les piles Li-PTCDA construits avec les trois différents séparateurs. On perçoit une augmentation de la résistance ohmique avec la présence de la couche de graphite. Cette dernière modifie complètement la morphologie du séparateur celgard, ce qui affecte la résistance reliée à l'électrolyte due à l'élimination de la porosité. Dans la publication *Diffusion control of organic cathode materials in lithium metal battery*, on démontre l'intercalation du lithium dans la couche de graphite, ce qui permet de créer un chemin de diffusion à travers la membrane. Ce dernier est évidemment plus résistant au passage de l'électrolyte que les larges pores du celgard. De plus, on perçoit que l'épaisseur du graphite influence également la résistance ohmique. La valeur de R_s estimée pour le séparateur graphite B est environ 5 fois plus importante que celle du séparateur A. Cette augmentation peut être expliquée par l'équation d'approximation d'Einstein qui stipule que le temps de diffusion d'une espèce dépend du carré de la distance de parcours. Dans le cas présent, la couche de graphite du séparateur B est environ deux fois plus grande que celle du séparateur A.

En comparant les valeurs obtenues de R_{int} pour le celgard et le séparateur graphite A (55.4 Ω vs 10.7 Ω), il est possible d'affirmer que la présence de la couche de graphite permet d'augmenter l'affinité entre la cathode et le séparateur due à la présence de carbone conducteur dans l'électrode positive et le séparateur.

Pour ce qui est des valeurs obtenues pour la résistance reliée au transfert de charge (R_{ct}), on remarque que les valeurs sont inférieures pour les séparateurs graphite A et B (107 Ω et 84.9 Ω) comparativement à celle du séparateur celgard (176 Ω). La diminution de cette résistance peut être attribuée à plusieurs facteurs, dont la conductivité électronique du graphite, la meilleure mouillabilité de l'électrolyte et l'affinité de la couche de graphite envers la cathode (comme présenté dans la publication).

La résistance totale ($R_s + R_{int} + R_{ct}$) des batteries est présentée comme la sommation des diverses résistances contenues dans les circuits équivalents, soit 232.9 Ω , 120.5 Ω et 154.8 Ω pour le séparateur celgard et les séparateurs graphite A et B respectivement. Il est possible de constater que la présence de la couche de graphite permet une diminution considérable de la résistance totale de 49% pour le séparateur A et de 34% pour le séparateur B. En plus d'augmenter la durée de vie d'une batterie Li-PTCDA, la couche de graphite permet d'améliorer les cinétiques électrochimiques des cellules.