



HAL
open science

Plus d'électricité dans le carbone

Mathieu Salanne, Benjamin Rotenberg, Patrice Simon

► **To cite this version:**

Mathieu Salanne, Benjamin Rotenberg, Patrice Simon. Plus d'électricité dans le carbone. *La Recherche*, 2014, 491, pp.52. hal-01078969

HAL Id: hal-01078969

<https://hal.sorbonne-universite.fr/hal-01078969v1>

Submitted on 6 Dec 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Plus d'électricité dans le carbone

M. Salanne, B. Rotenberg, P. Simon

Véhicules électriques, ordinateur et téléphones portables, appareils photos... L'électricité se consomme de plus en plus hors de portée des prises électriques qui la fournissent. Ceci est rendu possible grâce au développement de nouvelles batteries plus performantes et plus compactes. Cependant elles nécessitent plusieurs heures pour être rechargées, ce qui limite parfois leur utilisation. Les supercondensateurs visent à résoudre ce problème, en permettant des temps de charge de quelques secondes seulement. Ils vivent actuellement une révolution due à l'emploi de carbones nanoporeux, qui permettent de se rapprocher des quantités d'énergie stockées dans les batteries.

Un condensateur classique permet de stocker l'électricité grâce à deux électrodes métalliques séparées par un matériau isolant électrique appelé diélectrique. Lors de la charge, on transfère des électrons d'une électrode à l'autre à travers un circuit extérieur : il règne alors dans le condensateur un champ électrique, qui polarise la matière en son sein par des réarrangements locaux des atomes chargés qui la constituent. Cette polarisation est très rapide, ce qui permet une charge ou une décharge quasi-instantanée et rend ainsi les condensateurs indispensables à tout circuit électronique. En pratique, la meilleure géométrie correspond aux cas de deux électrodes planes qui se font face. Pour augmenter la densité d'énergie, c'est à dire la quantité d'énergie stockée par unité de volume, la seule possibilité consiste à enrouler les deux électrodes l'une sur l'autre, ce qui conduit à des dispositifs de forme cylindrique.

Il est possible d'augmenter la densité d'énergie stockée de plusieurs ordres de grandeur en remplaçant le milieu diélectrique par un électrolyte, c'est-à-dire un solvant contenant des ions dissous, ou un

liquide ionique pur, sans solvant. La charge des électrodes est alors compensée par un excès d'ions de charge opposée dans une petite zone, de l'ordre du nanomètre (un nanomètre équivaut à 10^{-9} mètres), au voisinage direct de la surface : on parle de « double couche ». Les dispositifs correspondants sont appelés condensateurs à double couche électrochimique ou supercondensateurs. Dans ces conditions, il ne règne un champ électrique qu'au voisinage direct des électrodes, de sorte que celles-ci deviennent indépendantes l'une de l'autre. Ceci permet d'utiliser n'importe quelle géométrie d'électrode afin d'optimiser la densité d'énergie.

Comment y parvenir ? Puisque tout se passe à la surface des électrodes, l'idée naturelle est d'augmenter la surface de contact avec l'électrolyte par unité de volume. Pendant plus de deux siècles, les chercheurs ont synthétisé des matériaux d'électrode à surface spécifique (rapport surface sur volume) de plus en plus élevée. Très vite, ils se sont tournés vers des carbones poreux, comme le charbon actif. Ceux-ci agissent comme des « éponges » électriques : plus leurs pores sont petits, plus la surface spécifique est grande, permettant ainsi de stocker une plus grande quantité d'énergie. Celle-ci est actuellement de 5 Watt heure par kilogramme pour des supercondensateurs commerciaux, c'est-à-dire 100 fois plus élevée que dans les condensateurs classiques, mais 3 à 30 fois plus faible que celle des batteries utilisés dans les téléphones portables ou les voitures électriques.

La principale qualité des supercondensateurs n'est pas là : avec leur densité de puissance élevée, ils permettent des charges/décharges très rapides (une seconde environ) [Review Simon et Gogotsi]. Les supercondensateurs sont donc privilégiés pour des applications qui requièrent de la puissance, telles que la récupération de l'énergie de freinage des véhicules hybrides ou électriques ou le lissage des pics de production des sources d'énergie intermittentes, comme le solaire et l'éolien.

Tandis que le domaine des accumulateurs vit depuis les années 90 une révolution liée à l'explosion des technologies Lithium-ion, les améliorations des supercondensateurs restaient incrémentales jusqu'à aujourd'hui. Dans la course aux matériaux présentant les plus petits pores possibles, l'idée généralement admise par les chercheurs et ingénieurs était que les micropores de diamètre inférieur à 2 nanomètres ne participaient pas au stockage de l'électricité : pour que les ions rentrent dans l'électrode poreuse, ils ne doivent pas être plus gros que les trous !

Mais quelle taille attribuer aux ions ? En solution, ils sont entourés de molécules de solvant, dont ils ne se séparent que difficilement. Par conséquent, les efforts réalisés par toutes les équipes visaient à obtenir des carbones mésoporeux, de diamètre compris entre 2 et 5 nanomètres, pour permettre aux ions entourés de solvant d'accéder à ces pores.

Cette hypothèse n'a été contredite qu'en 2006, lorsque des chercheurs des universités de Toulouse et de Drexel (Etats-Unis) ont montré qu'au contraire, la capacité de stockage se trouvait exacerbée dans les carbones microporeux exclusivement composés de pores de taille inférieure ou égale au nanomètre ! Plus précisément, ils ont montré qu'elle était maximale lorsque la taille moyenne des pores était égale à celle des ions non solvatés, de l'ordre du nanomètre pour les ions utilisés dans ces dispositifs. [Chmiola, Science 2006]

Pour comprendre ce résultat, plusieurs techniques capables de sonder les matériaux à l'échelle nanométrique ont alors été mises en œuvre. Parmi ces techniques, la simulation par dynamique moléculaire est immédiatement apparue comme étant l'une des plus prometteuses. Cette technique s'est imposée dans tous les domaines, de la biologie à la physique, pour modéliser la matière à l'échelle atomique et repose sur un principe simple : il s'agit de calculer la trajectoire d'un ensemble d'atomes ou de molécules en intégrant numériquement la deuxième loi de Newton. Aussi appelée principe fondamental de la dynamique, cette

relation exprime l'égalité entre la force s'appliquant sur un atome et le produit de sa masse par son accélération. Appliquées aux systèmes complexes que sont les supercondensateurs, ces simulations numériques nécessitent d'utiliser des centaines de processeur en parallèle ne peuvent donc être réalisées que sur des centres de calcul haute-performance. L'étude de ces trajectoires permet ensuite de déduire les propriétés physiques du système étudié. Dans le cas des supercondensateurs, il s'agissait de comprendre comment les ions évoluent à la surface des électrodes de carbone.

Les premiers essais se sont révélés peu fructueux : de nombreuses équipes n'ont pu reproduire l'augmentation de capacité de stockage attendue, à cause des trop nombreuses simplifications introduites pour modéliser ces systèmes complexes tout en limitant le temps de calcul nécessaire. Notre équipe a alors proposé en 2012 un nouveau modèle de supercondensateur, introduisant deux ingrédients majeurs. D'une part, nous avons utilisé des géométries réalistes pour les électrodes de carbone, dont la structure avait été introduite par le groupe de K. Gubbins dans un autre contexte, au lieu des géométries simplifiées étudiées jusqu'alors telles que des nanotubes ou des pores en forme de fente. D'autre part, notre modèle permet de décrire de manière fine la répartition de la charge dans l'électrode en fonction de la structure adoptée par l'électrolyte à l'interface.

Après plusieurs millions d'heures de calcul, la sentence est tombée : la capacité de stockage était bien augmentée dans notre simulation de supercondensateur à base de carbone nanoporeux ! Plus précisément, nous avons obtenu des capacités trois fois plus grandes que les valeurs obtenues précédemment par simulation, et en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Nous avons alors tiré de nombreux enseignements de ces simulations, élucidant ainsi le mécanisme de charge des supercondensateurs. Tout d'abord, nos simulations permettent de visualiser comment l'électrolyte rentre dans les pores du carbone. En entrant dans les plus petits pores,

les ions se séparent d'une partie des ions qui les entoure : on parle alors de désolvatation. Par exemple, l'ion hexafluorophosphate PF_6^- , anion couramment utilisé avec un cation de type imidazolium, est en moyenne entouré de 9 molécules lorsqu'il est dissous dans l'acétonitrile CH_3CN , le solvant le plus utilisé dans les supercondensateurs. Une fois rentré dans le réseau poreux du carbone, il perd de 2 à tous ses voisins. Cela est dû à des interactions favorables avec les atomes de carbone. Plus particulièrement, l'apparition d'une charge opposée à celle de l'ion sur la surface de l'électrode permet de compenser l'énergie associée à la perte d'une partie des molécules de solvant qui l'entourent. C'est donc bien la taille des ions « nus » qu'il faut prendre en compte pour choisir la taille de pores la plus adaptée d'un carbone nanoporeux.

Cependant, ces observations ne permettent pas d'expliquer à elles seules l'augmentation de capacité. Pour cela, il faut étudier plus en détail la structure du liquide à la surface de l'électrode, et comparer ce qui se passe dans une électrode nanoporeuse par rapport à des matériaux dont les pores sont plus grands. Le cas extrême, qui nous a servi de référence pour cette comparaison, est celui d'électrodes planes de graphite, la forme stable du carbone dans les conditions usuelles, qui, à l'échelle moléculaire de nos simulations, ont la même topologie que des carbones mésoporeux. Elles ont donc une faible capacité de stockage électrique.

La structure de l'électrolyte à l'interface avec l'électrode de graphite est plus complexe que la simplicité de cette géométrie ne laisserait penser. Les molécules forment une série de couches successives, et l'effet de la surface sur la structure du liquide se ressent jusqu'à des distances de quelques nanomètres. Lorsque la surface de l'électrode n'est pas chargée, chaque couche contient autant de cations, de charge positive, que d'anions, de charge négative, et a donc une charge nette nulle.

Comme il est difficile de séparer les cations et les anions, le liquide s'adapte comme il peut à la charge de l'électrode. Lorsque la surface se charge positivement, les anions de la première couche s'en

rapprochent, tandis que les cations de la première couche s'en éloignent : la polarisation de cette première couche conduit alors à la polarisation de la deuxième couche du liquide, et ainsi de suite. La charge nette dans la première couche peut devenir supérieure à celle nécessaire à la compensation de celle de la surface : on parle alors de sur-écranage, qui limite la capacité dans cette géométrie plane de graphite.

Le cas des carbones nanoporeux est très différent : pour une différence de potentiel nulle, il y a autant de cations que d'anions adsorbés dans le carbone. A cause du confinement, ils ne peuvent plus former de structure en couches. Lorsque l'on polarise les électrodes, un mécanisme d'échange se met en place. A l'électrode négative, par exemple, les anions sont progressivement exclus de l'électrode et remplacés par des cations. Ces observations expliquent en partie l'échec des simulations précédentes [Merlet Nature Materials]: dans les modèles utilisés, les ions n'étaient initialement pas présents dans les pores. L'échange ionique ne pouvait donc pas se mettre en place. Pour chaque ion échangé avec l'extérieur de l'électrode, celle-ci augmente sa charge d'une unité. Ainsi l'absence de sur-écranage aboutit à un stockage de l'électricité plus efficace à l'intérieur des nanopores.

S'il est donc maintenant bien établi qu'il faut choisir des matériaux nanoporeux pour les électrodes de supercondensateurs, il reste encore beaucoup à comprendre sur le transport des ions dans ces milieux confinés. Par exemple, la facilité avec laquelle se déplacent les ions dans des pores de taille proche de la leur n'est toujours pas entièrement élucidée. Il en est de même pour le mécanisme de re-solvatation de ces ions et son éventuel coût énergétique.

L'obtention de données expérimentales fines pour accéder à ces grandeurs se révèle de plus en plus complexe, du fait de la difficulté de préparer des carbones avec des tailles de pores parfaitement contrôlées en-deçà de 2 nanomètres. Dans ce contexte, la modélisation est d'un grand secours pour exploiter les données expérimentales à partir de la reconstruction des structures réelles obtenues. Elle peut également être

utilisée pour prédire les structures de carbone les plus adaptées pour optimiser les performances en termes de densités de puissance ou d'énergie. Cette approche a déjà permis le développement de carbones à porosité hiérarchisée, mélangeant microporosité (énergie) et mésoporosité (puissance), ou celui des carbones exohédraux de grande surface entièrement accessible, comme les graphènes activés. Au-delà des carbones, la modélisation aura également un rôle à jouer dans la mise au point de nouveaux électrolytes adaptés à ces nouvelles géométries d'électrodes.

Schéma illustrant le fonctionnement d'un supercondensateur. Au repos (OCV pour Open Circuit Voltage), les électrodes sont électriquement neutres et il y a autant de cations que d'anions adsorbés à leur surface. Lorsqu'on applique une différence de potentiel, les électrodes se polarisent. La quantité de charge stockée dépend de la quantité d'ions de charge opposée pouvant s'adsorber à la surface.

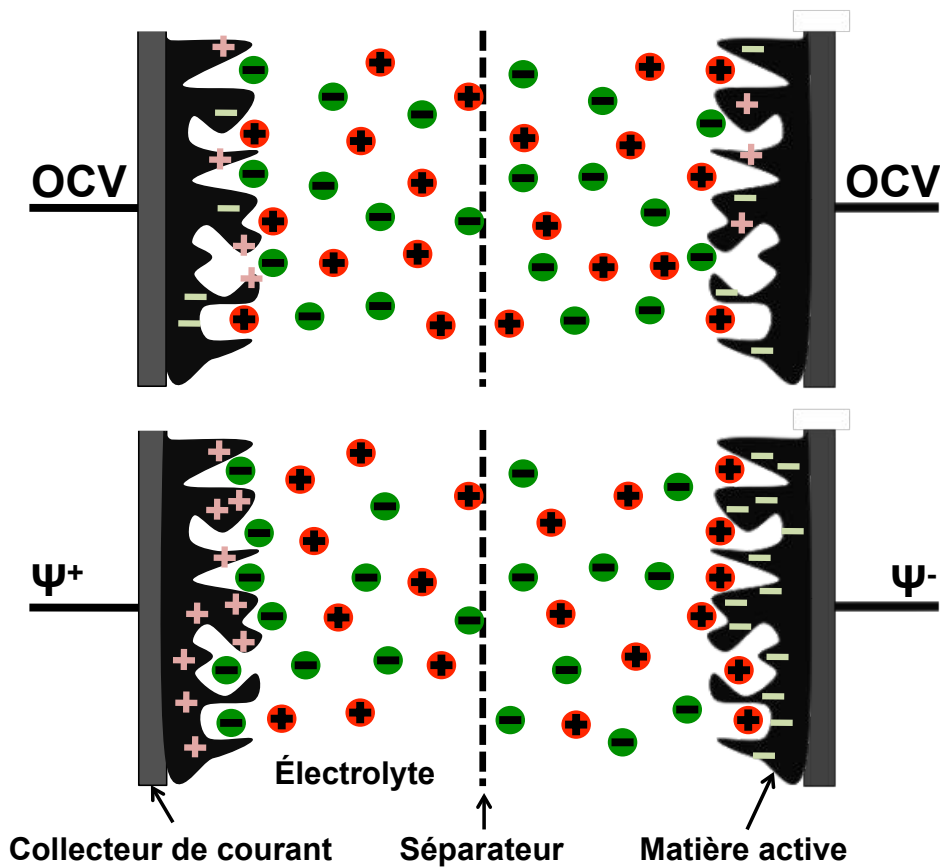


Illustration des simulations que nous avons réalisées (figure extraite de notre article dans Nature Materials). L'électrolyte (cations en rouge, anions en vert) est mis en contact avec deux électrodes de carbone nanoporeux (turquoise). En fonction du potentiel appliqué, le rapport cation/anion dans les électrodes varie par un mécanisme d'échange avec la solution (panels de gauche). Les panels de droite montrent la polarisation de la surface du carbone.

