

Les carbones dans les systèmes de stockage électrochimique de l'énergie

François Béguin et Rachid Yazami

Résumé De par leur inertie chimique, leur bonne conductivité électrique et leur coût relativement faible, les carbones trouvent de nombreuses applications dans les systèmes de stockage électrochimique de l'énergie. On les utilise comme matériau d'électrode négative de batterie au lithium afin de s'affranchir de la formation de dendrites au cours des cycles de charge/décharge. A l'heure actuelle, le graphite semble être le meilleur matériau, car il offre une très faible variation de potentiel au cours de la décharge. Dans les condensateurs à double couche électrochimique, on recherche au contraire des carbones présentant un nombre important de nanopores accessibles dans lesquels les ions viennent se fixer au cours de la charge. L'énergie stockée peut être accrue par une contribution pseudo-faradique en incorporant des hétéroatomes dans le réseau carboné.

Mots-clés Graphite, carbones nanoporeux, batteries au lithium, supercondensateurs, pseudocapacité.

Abstract **Carbons for electrochemical energy storage**
Due to their chemical inertness, good electrical conductivity and relatively low cost, carbons are widely used for electrochemical energy storage. They are introduced for the realization of the negative electrode of lithium batteries in order to prevent the formation of dendrites during cycling. Graphite, with a flat discharge plateau, in a narrow potential range, is presently the optimal material. By contrast, carbons with a large number of nanopores in which ions may be trapped during charging are applied in electrochemical double layer capacitors. The stored energy can be enhanced by pseudo-faradaic properties introduced by heteroatoms in the carbon network.

Keywords Graphite, nanoporous carbons, lithium batteries, supercapacitors, pseudocapacitance.

De par leurs propriétés exceptionnelles et la diversité de leurs formes, les matériaux carbonés trouvent de nombreuses applications dans les systèmes de stockage électrochimique de l'énergie, qu'il s'agisse de piles, de batteries ou de supercondensateurs. Les propriétés recherchées des carbones dans ces systèmes sont la conductivité électrique, la stabilité chimique et thermique, la possibilité de les obtenir avec une grande surface spécifique, et l'aptitude de certaines formes à donner des composés d'intercalation. Ils peuvent être utilisés comme additif pour améliorer la conductivité des électrodes, mais aussi comme matériau actif dans le cas de la batterie lithium-ion. Dans les piles au lithium à « cathode liquide » (Li/SOCl₂, Li/SO₂...), le carbone constitue l'essentiel de l'électrode sur laquelle la réduction cathodique a lieu lors de la décharge. Dans les piles à combustible fonctionnant à température modérée, le carbone est utilisé pour les plaques bipolaires et comme support de catalyseur pour les électrodes à gaz. Dans les supercondensateurs, les électrodes sont constituées de carbones activés de grande surface spécifique.

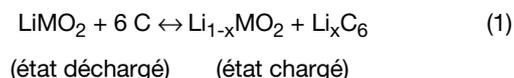
Les besoins en sources d'énergie autonomes et d'utilisation souple, en particulier dans les matériels électroniques portables et les véhicules automobiles, conduisent à favoriser les systèmes rechargeables comme les batteries et les supercondensateurs, plutôt que les piles. Cet article illustre deux applications commerciales en plein essor où les carbones jouent un rôle clé : les batteries lithium-ion et les supercondensateurs.

Les batteries lithium-ion

Depuis l'introduction des piles au lithium au début des années 70, des travaux de recherche considérables ont été

menés afin de réaliser un système rechargeable de rendement correct au cours des cycles de charge/décharge, et non dangereux en milieu organique. Le remplacement du métal alcalin par du carbone, dans lequel le lithium est inséré réversiblement, a constitué un tournant technologique. Le système est commercialisé depuis 1991 sous l'appellation batterie « lithium-ion » [1].

Le principe de fonctionnement de la batterie lithium-ion est illustré dans la *figure 1*. Il repose sur le transfert réversible du lithium à travers l'électrolyte entre deux électrodes constituées de composés d'intercalation : l'une à base d'oxyde d'un métal (M = Co, Ni, Mn...), constituant le pôle positif, l'autre à base de carbone (pôle négatif). La réaction de la cellule peut être schématisée par l'équation (1) :



La différence d'activité chimique du lithium dans l'oxyde de métal et dans le carbone est à l'origine de la différence de potentiel entre les électrodes (ou force électromotrice, fem). Celle-ci est de l'ordre de 3,6 V, environ trois fois supérieure à celle des générateurs alcalins. La *figure 2* montre quelques modèles commerciaux de la batterie lithium-ion.

Le carbone comme matériau d'électrode négative

L'insertion chimique du lithium dans le graphite est connue depuis le milieu des années 50 [2], et a été étudiée dans d'autres formes de carbone une vingtaine d'années plus tard [3]. L'idée d'utiliser ces matériaux dans un système rechargeable

au lithium a été présentée pour la première fois en France au début des années 80 [4]. Le problème de la co-intercalation du solvant est critique dans le fonctionnement des électrodes en graphite du fait du gonflement, voire de l'exfoliation qu'il entraîne, conduisant à une dégradation des caractéristiques recherchées, à savoir la cyclabilité et la tenue mécanique [5]. La solution a été trouvée grâce à l'utilisation de carbones non graphitisés en présence de carbonate de propylène comme solvant de l'électrolyte, ou de graphite en présence de carbonate d'éthylène [6].

• Les carbones non graphitisés

Les premières batteries commercialisées au Japon par Sony étaient à base de carbones durs ou de coques [1]. La particularité de ces matériaux est qu'ils permettent d'utiliser le carbonate de propylène, solvant

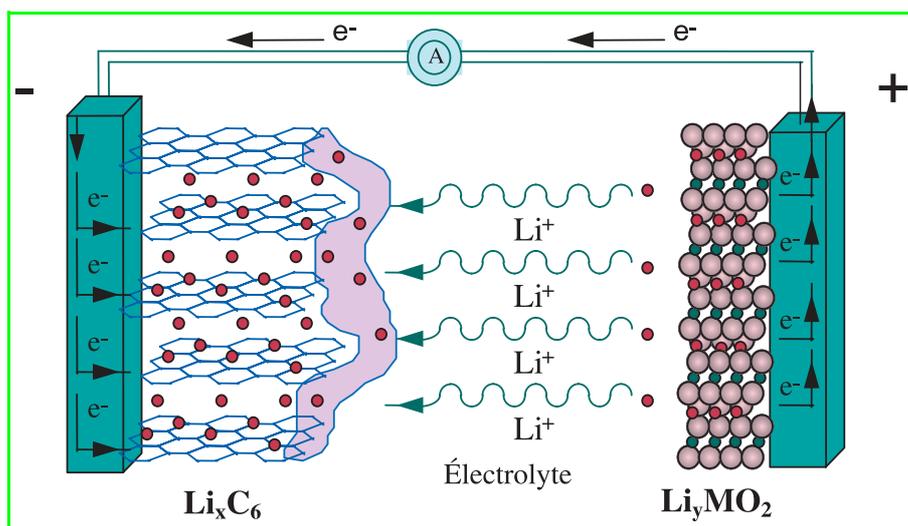


Figure 1 - Schéma du principe de fonctionnement de la batterie lithium-ion.



Figure 2 - Quelques modèles de batteries lithium-ion commerciales (Saft-France).

très polaire, relativement peu coûteux, stable, et utilisable sur une très grande gamme de température. En outre, leur potentiel de fonctionnement est suffisamment élevé pour éviter la formation de lithium métallique lors de la charge, assurant ainsi une grande sécurité à la batterie. La nanotexture désordonnée de ces carbones offre plusieurs possibilités de sites pour le stockage du lithium : intercalation entre les couches bidimensionnelles imparfaites [7], formation d'agrégats métalliques [8] et chimisorption [9]. De ce fait, certains de ces carbones affichent une capacité de stockage bien supérieure à la valeur théorique de 372 mAh/g correspondant à la formation de LiC_6 . La courbe thermodynamique potentiel/composition de la *figure 3a*, obtenue avec un coke de pétrole traité à 1 100 °C, ne montre pas de plateau. Ceci est dû à la dispersion des niveaux d'énergie associés aux différents sites de stockage du lithium [10]. La formation d'agrégats métalliques à un potentiel voisin de celui du lithium métallique a été montrée par résonance magnétique nucléaire du lithium [11]. A cause de limitations thermodynamiques (réactions irréversibles, sites devenus inaccessibles) et cinétiques (énergie d'activation), la capacité de cyclage pratique de ces carbones n'excède pas 300 mAh/g. Graduellement, ils ont été abandonnés dans les batteries commerciales au profit du graphite. C'est d'ailleurs pourquoi des études fondamentales sont poursuivies sur ces matériaux dans le but de les optimiser.

• Le graphite naturel et artificiel

Lorsque le lithium est intercalé par voie électrochimique entre les feuillets du graphite, la stœchiométrie peut aller jusqu'à $x = 1$ dans Li_xC_6 . Contrairement aux coques, la courbe galvanostatique obtenue lors de l'insertion du lithium dans le graphite présente des plateaux associés à la formation de stades successifs (*figure 3b*). La notion de stade est introduite dans l'article de C. Hérold et P. Lagrange [12]. Successivement, on observe le stade I' dilué (pour $x < \sim 0,1$), dans lequel le lithium est présent de manière aléatoire entre toutes les couches, puis les stades IV, III, IIL, II et I, caractérisés par une périodicité particulière de l'empilement des couches de lithium et de carbone. Le composé de stade IIL correspond à une composition $\text{Li}_{1/3}\text{C}_6$ et comprend une couche désordonnée (« liquide ») de lithium séparée par deux couches de carbone. Dans les composés de stade II et I, de compositions respectives $\text{Li}_{1/2}\text{C}_6$ et LiC_6 , la couche de lithium est en épitaxie avec le réseau hexagonal du graphite et forme une structure dite « hexale » [3]. La courbe de voltamétrie cyclique présentée dans la *figure 4* traduit la succession

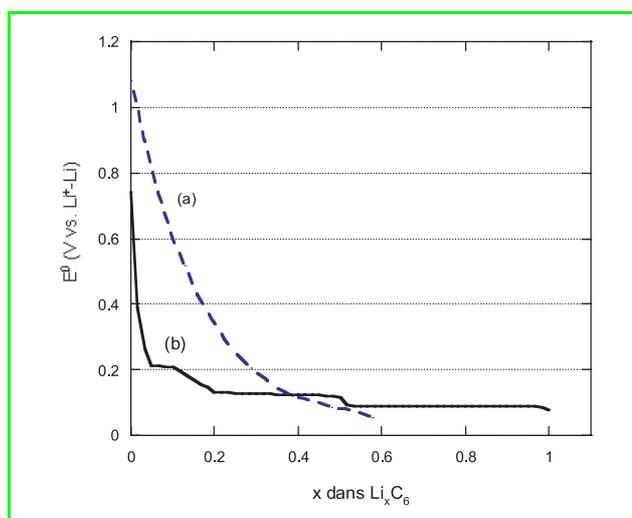


Figure 3 - Courbes potentiel/composition lors de l'insertion électrochimique du lithium à courant constant dans un coke (a) et dans le graphite naturel (b).

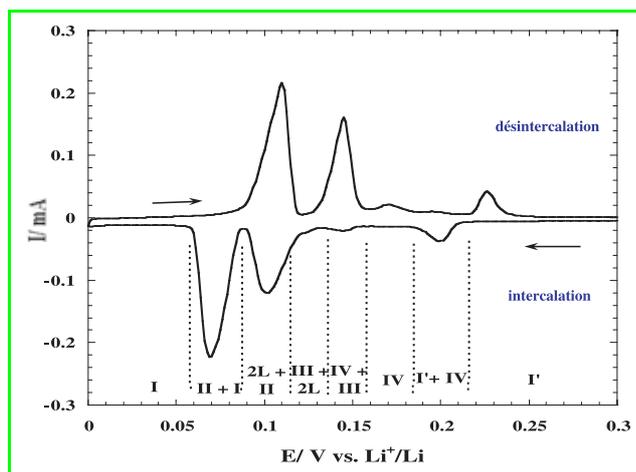


Figure 4 - Cyclovoltammogramme ($0,5 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$) d'une cellule Li/EC-DMC-LiPF₆/graphite.

Les pics correspondent aux transitions de stades d'intercalation indiquées en chiffres romains.

des stades d'insertion dans le graphite, chaque pic correspondant à une transition entre deux stades. D'un point de vue appliqué, la *figure 3b* démontre l'avantage du graphite comme matériau d'électrode, puisque la majeure partie du processus d'intercalation/désintercalation se déroule à un potentiel quasi constant et proche de celui du lithium métallique.

Les condensateurs électrochimiques

Les condensateurs électrochimiques (que l'on appelle aussi supercondensateurs) sont généralement utilisés en complément d'une batterie ou d'une pile à combustible comme source de puissance, notamment lors des phases d'accélération d'un véhicule électrique.

Un condensateur électrochimique est constitué de deux électrodes polarisées plongeant dans un électrolyte (*figure 5*). Les charges sont accumulées dans la double couche électrochimique qui se forme à l'interface électrode/électrolyte. La capacité de chacune des électrodes est donnée par la relation (2) :

$$C_n = \frac{\epsilon S}{d} \quad (2)$$

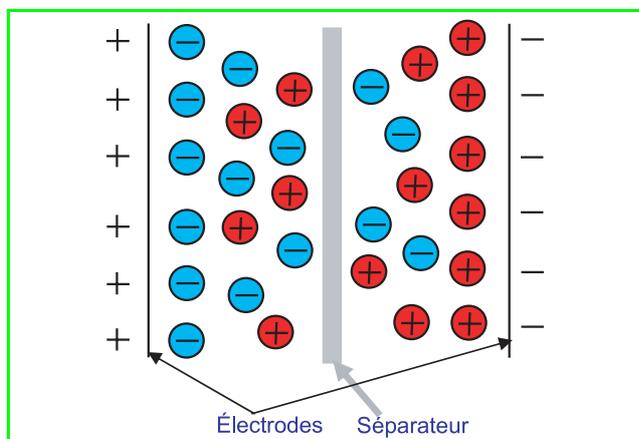


Figure 5 - Représentation schématique d'un condensateur électrochimique.

Les cations (rouges) et anions (bleus) de l'électrolyte sont attirés respectivement par les électrodes polarisées négativement et positivement.

où ϵ est la constante diélectrique de la solution, S est l'aire de l'interface électrode/électrolyte, et d est l'épaisseur de la double couche électrochimique. Comme d est généralement inférieure à 1 nm, on atteint facilement avec ces systèmes des capacités spécifiques de l'ordre de $0,1 \text{ F/m}^2$. Si les ions sont adsorbés sur des électrodes en carbone activé de grande surface spécifique, les capacités obtenues sont considérables. Par exemple, pour une capacité spécifique de $0,1 \text{ F/m}^2$ et une surface spécifique de l'ordre de $1\,000 \text{ m}^2/\text{g}$, la capacité obtenue est de 100 F par gramme de carbone.

L'énergie électrique stockée dans un supercondensateur est liée à la capacité C et à la tension U , suivant la formule (3) :

$$W = \frac{1}{2} C U^2 \quad (3)$$

La capacité C dépend principalement du matériau d'électrode, alors que la tension de fonctionnement est déterminée par la fenêtre de stabilité de l'électrolyte. En milieu organique, les condensateurs peuvent fonctionner à $\sim 2,5 \text{ V}$, alors qu'en milieu aqueux, il faut généralement opérer en dessous de 1 V. La densité d'énergie d'un condensateur symétrique est donc plus élevée d'un ordre de grandeur en milieu organique que dans un électrolyte aqueux.

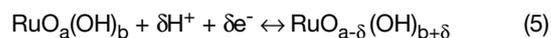
A l'inverse d'un accumulateur, dans un condensateur électrochimique à double couche, il n'y a pas de transformation de phase des électrodes. Comme il s'agit d'un phénomène de surface, la dynamique de propagation des charges est très élevée, ce qui permet d'échanger très rapidement l'énergie, donc de développer une puissance élevée. La puissance P d'un supercondensateur est donnée par l'équation (4) :

$$P = \frac{U^2}{4R_S} \quad (4)$$

où R_S est la résistance interne que l'on appelle aussi résistance série. R_S est la somme des résistances de l'ensemble des matériels entre les contacts externes, c'est-à-dire le substrat, le carbone, le liant, le séparateur et l'électrolyte. Comme les supercondensateurs sont destinés à des applications de haute puissance, il est essentiel d'abaisser le plus possible R_S en utilisant notamment des additifs conducteurs dans les électrodes.

Les condensateurs électrochimiques peuvent être de deux types, suivant la nature du mécanisme de stockage des charges. Dans les condensateurs électrochimiques à double couche (« electrochemical double layer capacitors », EDLC), les électrodes sont en carbone activé, et le phénomène fondamental est une attraction électrostatique entre les ions et la surface des électrodes. La capacité des carbones activés est limitée par leur capacité spécifique, de l'ordre de $0,1 \text{ F/m}^2$ [13], et par leur surface spécifique qui ne peut excéder $2\,500\text{--}3\,000 \text{ m}^2/\text{g}$.

Dans le second type de condensateurs, appelés aussi pseudo-condensateurs, des réactions redox rapides ont lieu avec les matériaux de cathode ou/et d'anode [14]. Dans ce cas, à l'inverse d'une batterie, la charge transférée est proportionnelle à la tension, comme dans un condensateur réel, et on parle de pseudo-capacité. Les matériaux d'électrode présentant des propriétés de pseudo-capacité sont généralement des oxydes métalliques à valences multiples (RuO_2 , MnO_2 ...) [15-16] ou des polymères conducteurs [17]. Un exemple de réaction pseudo-faradique est illustré par l'équation (5) pour l'oxyde de ruthénium :



Les carbones dopés par des hétéroatomes, notamment l'oxygène et l'azote, peuvent aussi présenter des propriétés de pseudo-capacité qui mettent en jeu des réactions redox avec les fonctions de surface [18].

Les carbones pour les condensateurs électrochimiques à double couche (EDLC)

• Les carbones activés

En général, il est admis que le carbone activé doit posséder une surface spécifique très développée, afin de pouvoir piéger un nombre important d'ions à l'interface électrode/électrolyte [14]. Cependant, cette surface doit être électrochimiquement accessible aux ions. C'est pourquoi, en plus d'une quantité importante de micropores (pores de diamètre inférieur à 2 nm), où les ions seront adsorbés pour former la double couche électrochimique, la présence de mésopores (diamètre de 2 à 50 nm) est essentielle pour un déplacement rapide des ions jusqu'aux sites microporeux où ils sont piégés. L'activation par KOH semble être la plus adaptée pour donner des carbones de porosité très développée, avec des micropores qui contribuent efficacement à la capacité [19].

• Les carbones poreux préparés par les techniques de réplique (« template »)

La dynamique de propagation des charges et la quantité stockée dépendent dans une large mesure de la manière dont les pores sont connectés entre eux. La solution idéale serait de disposer d'un carbone de grande surface spécifique dans lequel les micropores (jouant le même rôle que les pièces d'un bâtiment) sont connectés à un réseau régulier de mésopores (les couloirs d'accès aux pièces). Les carbones synthétisés dans des matrices en silice mésoporeuse, jouant le rôle de gabarit (« template ») [20], satisfont en grande partie ce critère. Les méthodes de préparation de ces matériaux ainsi que leurs caractéristiques nanotexturales sont décrites dans l'article de C. Vix-Guterl *et al.* [21].

Une relation de proportionnalité a été trouvée entre la capacité d'une série de carbones « template », en milieu aqueux ou organique, et le volume de micropores déterminé par adsorption de CO_2 à 273 K (figure 6) [22]. Avec ce type de carbones, les ions sont donc essentiellement piégés dans les ultramicropores (< 0,7 nm). Dans un carbone activé, au contraire, nombre d'ultramicropores sont inutilisés car le trajet des ions jusqu'à la surface active est très long et sinueux, avec un nombre considérable de goulots d'étranglement.

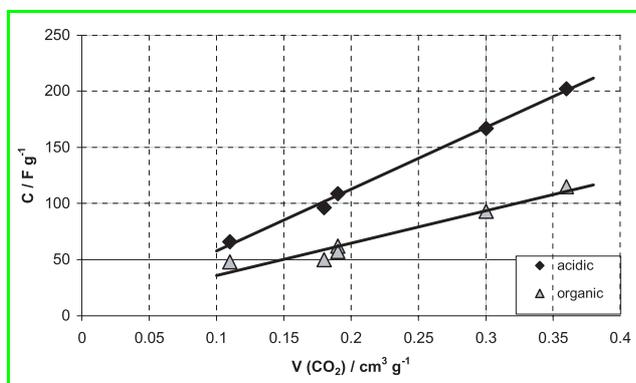


Figure 6 - Relation entre la capacité de carbones nanotexturés préparés par la technique de réplique et leur volume de micropores déterminé par adsorption de CO_2 .

Électrolyte organique : solution molaire de $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{BF}_4$ dans l'acétonitrile.
Électrolyte aqueux : solution molaire de H_2SO_4 .

Bien que les carbones « template » soient relativement chers et difficiles à préparer, ce sont des matériaux très intéressants sur le plan fondamental, car ils permettent d'obtenir des informations précieuses sur les effets de taille de pores dans le phénomène de formation de la double couche avec un matériau poreux.

Les carbones dans les pseudo-condensateurs

Une solution élégante pour accroître la capacité des carbones consiste à les doper par des hétéroatomes qui introduisent des propriétés pseudo-faradiques. Jusqu'à maintenant, l'azote est le principal dopant [23] qui a été considéré pour modifier les propriétés électrochimiques des carbones. Il peut être soit substitué au carbone (« azote dans le réseau »), soit lié aux atomes de carbone au bord des feuillets (« azote chimique »).

La figure 7 montre des courbes de voltamétrie cyclique obtenues avec un carbone activé préparé à partir de polyacrylonitrile (PAN) et contenant de l'ordre de 7 % d'azote [18]. On observe que ces courbes présentent la forme rectangulaire typique attendue pour un condensateur. Les courbes de charge/décharge galvanostatique du matériau azoté préparé à partir de la poly(4-vinylpyridine) (PVPox), et qui contient environ trois fois moins d'azote que le PAN, montrent une bonne relation de proportionnalité entre la tension et la charge, même sous une densité de courant aussi intense que 1 000 mA/g (figure 8). En milieu H_2SO_4 , la capacité de

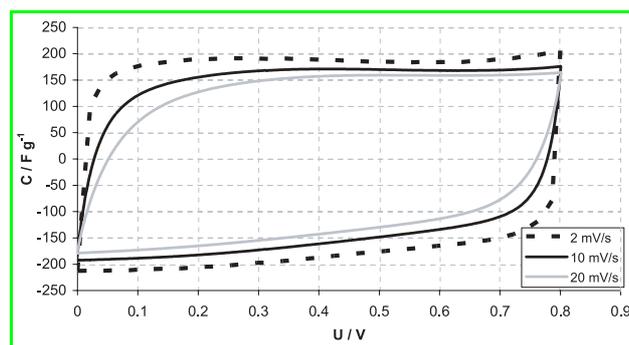


Figure 7 - Courbes de voltamétrie cyclique d'un condensateur dans lequel les électrodes sont constituées d'un carbone activé préparé à partir de PAN (électrolyte : 1 mol/L H_2SO_4).

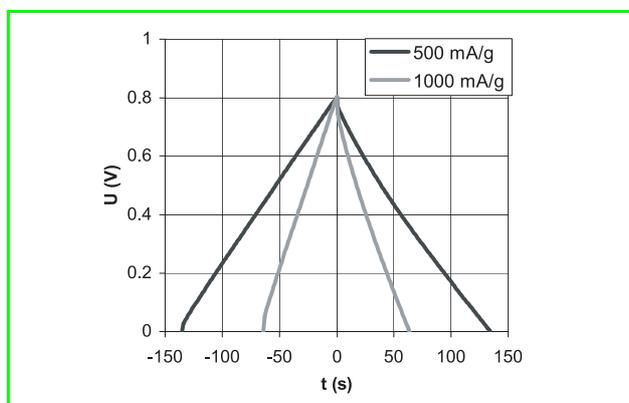


Figure 8 - Charge/décharge galvanostatique à 500 et 1 000 mA/g d'un condensateur dans lequel les électrodes sont constituées d'un carbone activé préparé à partir de poly(4-vinylpyridine) (électrolyte : 1 mol/L H_2SO_4).

carbones de nanotexture comparable ($S_{\text{BET}} \approx 800 \text{ m}^2/\text{g}$) est proportionnelle à la quantité d'azote [24]. Les valeurs de capacité obtenues avec ces matériaux résultent d'une synergie de la nanotexture et des effets pseudo-faradiques dus aux hétéroatomes. De tels carbones ouvrent donc de nouvelles perspectives pour le développement de supercondensateurs de haute performance.

Conclusion

Cet article ne constitue pas une présentation exhaustive des applications des carbones dans les systèmes de stockage électrochimique de l'énergie. En revanche, au travers des quelques exemples présentés, il est clair que le matériau carbone est très versatile et présente de fortes potentialités pour des développements futurs. Parmi les travaux en cours sur les anodes pour batteries lithium-ion, on peut mentionner notamment les études sur des électrodes composites carbone/silicium, carbone/étain... ou encore l'utilisation des nanotubes comme percolants d'électrodes. Pour les supercondensateurs, le champ des possibilités est probablement encore plus vaste. Un grand nombre d'études sont consacrées à l'utilisation de nanotubes comme support d'oxydes à propriétés pseudo-capacitives. Les phases actives carbonées peuvent encore être améliorées, notamment en adaptant la taille des pores à celle des ions de l'électrolyte. A ce point de vue, les liquides ioniques constituent une famille très prometteuse d'électrolytes pour cette application. Les carbones à propriétés pseudo-capacitives sont probablement aussi une solution d'avenir, car ils sont faciles à préparer, peu onéreux, et pourraient assurer de meilleures performances au cours du vieillissement des systèmes.

Enfin, il faut souligner que dans le cas des piles à combustible, il conviendra de s'intéresser un peu plus aux effets des carbones. L'électrodécomposition de l'eau avec une électrode en carbone semble aussi un bon moyen de stocker l'hydrogène, permettant de développer un stockage électrochimique en milieu aqueux.

Références

- [1] Nagaura T., *Progress in Batteries & Batteries Materials*, **1991**, 10, p. 218.
- [2] Hérold A., *Bul. Soc. Chim. France*, **1955**, 187, p. 999.
- [3] Guérard D., Hérold A., *Carbon*, **1975**, 13, p. 337.
- [4] Yazami R., Touzain P., *J. Power Sources*, **1983**, 9, p. 365.
- [5] Besenhard J.O., *Carbon*, **1976**, 14, p. 111.
- [6] Sekai K., Azuma H., Omaru A., Fujita S., Imoto H., Endo T., Yamaura K., Nishi Y., Mashiko S., Yokogawa M., *J. Power Sources*, **1993**, 43, p. 241.

- [7] Mabuchi A., Tokumitsu K., Fujimoto H., Kasuh T., *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, 142, p. 1041.
- [8] Chevallier F., Letellier M., Morcrette M., Tarascon J.-M., Frackowiak E., Rouzaud J.-N., Béguin F., *Electrochem. Solid State Lett.*, **2003**, 6, p. A225.
- [9] Deschamps M., Yazami R., *J. Power Sources*, **1997**, 68, p. 236.
- [10] Reynier Y.F., Yazami R., Fultz B., *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, 151, p. A422.
- [11] Letellier M., Chevallier F., Clinard C., Frackowiak E., Rouzaud J.-N., Béguin F., *Chem. Phys.*, **2003**, 118, p. 6038.
- [12] Hérold C., Lagrange P., *L'Act. Chim.*, **2006**, 295-296, p. 33.
- [13] Conway B.E., *Electrochemical supercapacitors - scientific fundamentals and technological applications*, Kluwer Academic/Plenum, New York, **1999**.
- [14] Frackowiak E., Béguin F., *Carbon*, **2001**, 39, p. 937.
- [15] Miller J.M., Dunn B., Tran T.D., Pekala R.W., *Langmuir*, **1999**, 15, p. 799.
- [16] Raymundo-Piñero E., Khomeiko V., Frackowiak E., Béguin F., *J. Electrochem. Soc.*, **2005**, 152, p. A229.
- [17] Laforgue A., Simon P., Sarrazin C., Fauvarque J.-F., *J. Power Sources*, **1999**, 80, p. 142.
- [18] Lota G., Grzyb B., Machnikowska H., Machnikowski J., Frackowiak E., *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, 404, p. 53.
- [19] Lozano-Castelló D., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A., Shiraishi S., Kurihara H., Oya A., *Carbon*, **2003**, 41, p. 1765.
- [20] Ryoo R., Joo S.H., Kruk M., Jaroniec M., *Adv. Mater.*, **2001**, 13, p. 677.
- [21] Vix-Guterl C., Parmentier J., Delhaes P., *L'Act. Chim.*, **2006**, 295-296, p. 124.
- [22] Vix-Guterl C., Frackowiak E., Jurewicz K., Friebe M., Parmentier J., Béguin F., *Carbon*, **2005**, 43, p. 1293.
- [23] Kaptein F., Moulijn J.A., Matzner S., Boëhm H.P., *Carbon*, **1999**, 37, p. 1143.
- [24] Frackowiak E., Lota G., Machnikowski J., Vix-Guterl C., Béguin F., *Electrochim. Acta*, **2006**, 51, p. 2209.



F. Béguin

François Béguin

est professeur à l'université d'Orléans, Centre de Recherche sur la Matière Divisée*.

Rachid Yazami

est directeur de recherche CNRS au California Institute of Technology**.



R. Yazami

* Centre de Recherche sur la Matière Divisée, UMR 6619, CNRS-Université d'Orléans, 1B rue de la Férollerie, 45071 Orléans Cedex 02.

Tél. : 02 38 25 53 75. Fax : 02 38 63 37 96.

Courriel : beguin@cnsr-orleans.fr

** LIA, CNRS-Caltech, Matériaux pour l'énergétique électrochimique, California Institute of Technology, MC 138-78, Pasadena, CA 91125 (États-Unis).

Programme Matériaux et Procédés Appel à projets ANR 2006

Les projets de recherche en partenariat entre le milieu académique et l'industrie devront s'inscrire dans l'un des trois thèmes suivants :

- Renforcement des performances des matériaux
- Matériaux et procédés respectueux du développement durable
- Ingénierie et simulation numérique du comportement des matériaux et des procédés d'élaboration et de mise en oeuvre

Date limite de soumission des dossiers : 12 mai 2006

<http://www.agence-nationale-recherche.fr>