

Accumulateurs et supercondensateurs

Quels nouveaux systèmes pour des applications diversifiées ?

Thierry Brousse et Mathieu Morcrette

Résumé	Les dispositifs de stockage électrochimiques de l'énergie, accumulateurs et supercondensateurs, sont actuellement l'objet de nombreux développements, aussi bien fondamentaux qu'appliqués. Cet article présente les avancées les plus significatives dans les systèmes déjà commercialisés, du point de vue des matériaux, des électrolytes et des voies d'amélioration, ainsi que les systèmes plus prospectifs en pointant les verrous scientifiques et technologiques à surmonter.
Mots-clés	Supercondensateurs, accumulateurs, batteries, systèmes hybrides.
Abstract	Accumulators and supercapacitors: what new systems for diversified applications? Electrochemical energy storage devices such as batteries and supercapacitors are currently the subject of both fundamental and applied developments. This article presents the most significant breakthroughs in systems that are already on the market, in terms of materials, electrolytes, and improvement possibilities. Prospective systems are also presented, with special emphasis on the technological and scientific challenges to be overcome.
Keywords	Supercapacitors, accumulators, batteries, hybrid systems.

Les systèmes de stockage électrochimiques de l'énergie ont investi la quasi-totalité de notre quotidien, du téléphone portable jusqu'à l'automobile. Leur essor va de pair avec le besoin d'autonomie exprimé aussi bien au niveau des individus que des entreprises. Les accumulateurs, et plus récemment les supercondensateurs, s'imposent dans un nombre croissant d'applications, apportant énergie et puissance là où la connexion au réseau électrique n'est pas possible/pas souhaitable. Il va sans dire que ce développement s'accompagne de progrès considérables au niveau des matériaux d'électrodes, de leur environnement et des dispositifs, progrès souvent inconnus du grand public qui n'aspire qu'à utiliser des « boîtes noires » dont les performances sont toujours plus grandes, la durée de vie toujours plus longue, et la sécurité exemplaire. Nous souhaitons donner à travers cet article une vision exhaustive des systèmes actuels en brochant un court état de l'art suivi des développements les plus significatifs.

Les accumulateurs

L'un des grands thèmes qui rassemble électrochimie et énergie concerne bien évidemment les batteries. Principe découvert il y a plus de 200 ans et cantonné aux systèmes aqueux jusque dans les années 1990, la diversité des accumulateurs et des matériaux qui les constituent s'est accélérée ces trente dernières années. La première grande évolution a été sans nul doute l'arrivée des batteries nickel/métal hydrure qui a lancé la téléphonie portable, suivie par les accumulateurs Li-ion (+ LiCoO₂/électrolyte/graphite -), accompagnant ensuite le déploiement à l'échelle planétaire des ordinateurs

portables, tablettes et smartphones. Aujourd'hui, le développement inéluctable des véhicules (voitures, bus, vélos) décarbonés (électriques ou hybrides) et l'augmentation de la part des énergies renouvelables dans notre quotidien offrent non seulement des perspectives industrielles importantes, mais amènent aussi les industriels et les chercheurs à trouver des solutions adaptées en fonction de cahiers des charges très divers.

Pour comparer les accumulateurs, plusieurs grandeurs caractéristiques sont importantes : les densités d'énergie massique et volumique en Wh/kg et Wh/L respectivement, et les densités de puissance en W/kg ; ces deux grandeurs (densité d'énergie et densité de puissance) constituent le diagramme de Ragone qui est couramment utilisé pour comparer les accumulateurs entre eux.

Cependant, ces grandeurs ne sont pas suffisantes ; il serait important de faire figurer d'autres grandeurs essentielles comme la durée de vie en cyclage et/ou en stockage (qui dépend de la température), les aspects sécurité, le coût bien entendu, le recyclage, et plus généralement l'analyse du cycle de vie du système complet. Ainsi, on comprend aisément que globalement la densité d'énergie (massique et volumique) sera primordiale pour une application véhicule électrique, tandis que le coût et la durabilité seront des paramètres dimensionnants pour une installation couplée à des énergies renouvelables.

Aujourd'hui, les challenges scientifiques sont focalisés sur les technologies lithium (Li-ion, Li-métal) intégrant des matériaux toujours nouveaux à l'électrode positive/négative, mais aussi des électrolytes pour les aspects sécurité ou durée de vie, sur des technologies alternatives à forte densité d'énergie

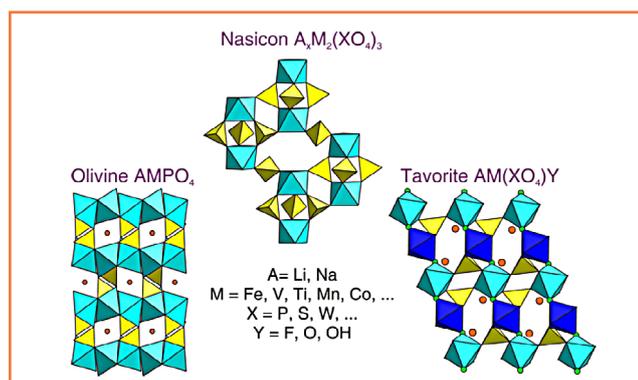


Figure 1 - Les différentes structures et compositions possibles de la grande famille des composés polyanioniques (adapté de [2]).

comme les technologies Li-air ou Li/S, ou sur des systèmes à bas coût comme par exemple les technologies Na-ion, les batteries aqueuses, les batteries à circulation de type « redox flow », ou enfin sur des systèmes plus sûrs ou fonctionnant à plus haute température comme les batteries tout solides.

La recherche de nouveaux matériaux pour les systèmes Li-ion et leur optimisation

Le tableau de Mendeleïev offre une combinaison infinie de matériaux différents en composition et en structures que peut utiliser le chimiste du solide. De plus, les électrolytes organiques des batteries Li-ion ont ouvert une très grande gamme de potentiels entre 0 et 4,7 V vs Li^+/Li^0 (entre - 3 V et 1,7 V vs ENH). Ainsi à l'échelle du laboratoire, une multitude de matériaux ont été évalués et les mécanismes d'extraction/d'insertion ont été élucidés *via* notamment les techniques de caractérisation *in situ* (diffraction des rayons X, Mossbauer, XANES, RMN...).

Force est de constater que le matériau d'électrode positive qui reste le plus vendu au monde reste le LiCoO_2 dont les poudres ont été sans cesse optimisées (tailles de particules, densité, homogénéité) pour produire des électrodes épaisses et denses. On retrouve ce matériau essentiellement dans les batteries de type 18650 d'ordinateur portable. Lorsqu'il s'agit de faire des éléments industriels ou de plus grande capacité, on lui préfère des matériaux toujours lamellaires mais moins coûteux, donc avec moins de cobalt, comme par exemple les composés de type $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC) ou des déclinaisons sur les proportions entre les trois éléments. Les matériaux lamellaires sont aujourd'hui toujours au cœur des recherches actuelles. Citons par exemple les matériaux appelés « Li-rich layered oxides » de composition $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_{(1-x-y-z)}\text{O}_2$, qui ont des capacités de l'ordre de 250 mAh/g et dont la participation de l'oxygène a été démontrée récemment [1]. Les composés lamellaires analogues mais au sodium sont également prometteurs ; cependant, la plupart d'entre eux sont instables en présence d'eau à l'état déchargé.

Le second matériau intégré dans des accumulateurs pour véhicules ou vélos à assistance électrique est le composé de structure spinelle LiMn_2O_4 . Offrant une sécurité accrue par rapport aux matériaux précédents, il a longtemps souffert de phénomènes de dissolution exacerbés à haute température, qui sont fortement atténués lorsque l'on ajoute entre 10 et 20 % des composés lamellaires $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ ou NMC.

Les composés polyanioniques, édifices construits à partir d'octaèdres MO_6 et de tétraèdres XO_4 (figure 1), ont été

longtemps délaissés à cause de leur mauvaise conductivité électronique. Aujourd'hui, *via* l'optimisation de la taille des particules, ou la fabrication *in situ* ou non d'un enrobage conducteur de carbone, il est possible d'obtenir des puissances remarquables, et ce d'autant plus qu'il est possible de choisir les potentiels par un choix judicieux du métal de transition, de l'anion et de la structure, et d'éviter ainsi la réactivité à haut potentiel. Le composé phare de cette famille est LiFePO_4 dont les mécanismes (solution solide vs biphasage) d'extraction/d'insertion de lithium sont fascinants car dépendants de la température, du régime de cyclage et de la taille des particules. Depuis les travaux de Goodenough [2] et de Michel Armand, c'est un très grand nombre de composés divers en structure et en composition qui ont été évalués.

Au-delà de la composition des matériaux, l'abondance des éléments utilisés, leur toxicité, le coût énergétique des méthodes de synthèse, les procédés de fabrication à grande échelle, tous ces paramètres seront tout aussi déterminants pour discriminer la viabilité d'un matériau [3]. C'est dans ce contexte que s'inscrit la recherche de matériaux actifs organiques issus de la biomasse présentés dans la figure 2 de l'article P. Poizot et F. Dolhem (voir p. 67) [4].

Deux matériaux d'électrode négative sont aujourd'hui commercialisés, majoritairement le graphite naturel ou synthétique. Le graphite a les vertus d'une grande capacité massique (372 mAh/g) à un potentiel très bas, ce qui confère aux accumulateurs une grande densité d'énergie. En revanche, cela ne permet pas de faire des recharges rapides (réduction du graphite), car l'intercalation du lithium rentre alors en compétition avec le dépôt de lithium qui peut être dendritique et donc réactif avec l'électrolyte, ce qui peut entraîner des pertes de capacités. Ce phénomène permet d'expliquer pourquoi le nombre de charge rapide (30 min) est limité par les constructeurs de véhicules électriques. Une alternative est de remplacer le graphite par $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dont la capacité est réduite : 170 mAh/g à 1,5 V vs Li^+/Li . L'avantage est alors de permettre cette recharge rapide mais au détriment de la densité d'énergie (environ un facteur 2). Il existe des applications dans lesquelles ces systèmes peuvent avoir un sens, notamment dans les transports en commun où l'on peut envisager des systèmes de biberonnage (charge rapide à l'arrêt).

Les perspectives pour remplacer ces matériaux se concentrent sur les réactions d'alliages, en particulier le silicium, l'étain ou l'antimoine combinés (ex : TiSnSb [5]) ou non. Connues depuis des années, leurs expansions volumiques ou la coalescence des grains ont nettement freiné leur utilisation. L'utilisation d'un liant, en particulier la carboxyméthylcellulose (CMC) pouvant se lier à la surface des grains, a nettement amélioré les tenues en capacité. Malgré de nombreux projets et des annonces de commercialisation (en particulier du silicium), il reste des verrous importants à résoudre, qui sont liés à la stabilité de la couche de passivation créée à la surface qui est moins stable que sur le graphite, et également à la porosité importante des électrodes nécessaires pour supporter l'expansion volumique du silicium.

Enfin, une place importante dans la recherche de nouveaux matériaux repose sur les matériaux dits de conversion. Issus des recherches menées au Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (Amiens) dans les années 2000, ils ont été décrits pour la première fois *via* la réduction de l'oxyde de cobalt (CoO) par deux atomes de lithium en cobalt métallique nanométrique entouré d'une couche de Li_2O . Il en résulte des capacités de l'ordre de 700 mAh/g qui sont réversibles grâce au caractère nanométrique des phases électrochimiquement formées. Ces réactions ont été ensuite étendues aux sulfures,

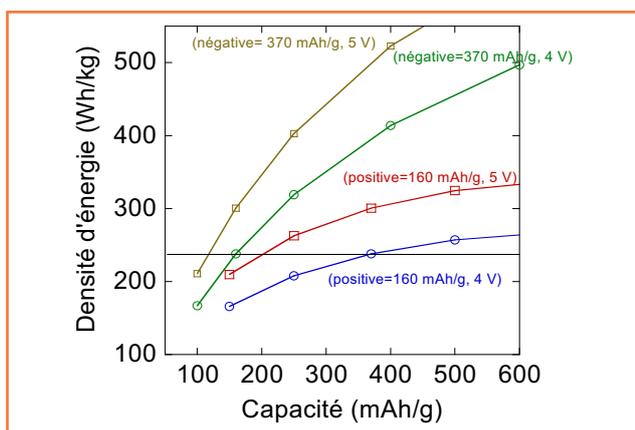


Figure 2 - Densité d'énergie théorique calculée pour un accumulateur de type 18650 en fonction de la capacité des matériaux d'électrodes positive et négative.

phosphures, nitrures, hydrures, avec pour certains matériaux des valeurs de capacités importantes [6]. Il reste cependant encore à résoudre le problème de polarisation de cette réaction qui est intrinsèque au mécanisme, comme l'ont montré des études théoriques (étude théorique des phénomènes électrochimiques de surfaces et d'interfaces dans les matériaux d'électrodes pour batterie Li-ion [7]).

Finalement, pour mettre en perspective la recherche sur les matériaux de batteries, la figure 2 est intéressante. Nous avons tracé la densité d'énergie massique obtenue par un programme issu de ré-engineering de batteries de type 18650 en fonction de capacités massiques d'électrodes positives et négatives variables. La courbe bleue considère une électrode positive de 160 mAh/g en fonction de la capacité de l'électrode négative à tension de cellule fixe. Doubler la capacité de l'électrode négative n'aura finalement qu'un impact limité à 15 % de gain. En revanche, un doublement de la capacité de l'électrode positive amènerait un gain important (+ 40 %). La figure 2 illustre également (courbes rouge et marron) l'intérêt d'augmenter la tension de la cellule à 5 V pour accroître la densité d'énergie.

Un des défis : les électrolytes

L'électrolyte joue un rôle clé dans les accumulateurs. Il définit la fenêtre électrochimique même s'il est possible pour des raisons cinétiques d'atteindre des valeurs supérieures comme par exemple avec les batteries au plomb (2 V alors que théoriquement la tension est de 1,23 V). Il est dans la plupart des accumulateurs sujet à des réactions d'oxydation ou de réduction qu'il faut minimiser et ce d'autant plus que dans la technologie Li-ion, le système est confiné. Deux phénomènes remarquables se déroulent au sein d'un accumulateur Li-ion. Tout d'abord à l'électrode positive, l'aluminium (collecteur de courant) est passivé par une couche d' AlF_3 en présence de certains sels, comme par exemple le LiPF_6 qui lui permet de supporter des potentiels supérieurs à 4,2 V vs Li^+/Li . À l'électrode négative, c'est la stabilité électrochimique qui pose problème car les solvants (typiquement un mélange de carbonate d'éthyle et de carbonate de diméthyle) se réduisent typiquement en dessous de 1 V. Grâce à la formation d'une couche de passivation (appelée SEI, pour « solid electrolyte interface ») lors de la première réduction du graphite, cette instabilité est supprimée. La composition de cette couche de passivation dépend essentiellement des solvants

et du sel, des conditions dans lesquelles sont effectués les premiers cycles de l'accumulateur (qui sont généralement réalisés chez le fabricant de batteries), mais aussi des additifs dont les plus connus sont les vinyl carbonates ou le fluoroéthylène carbonate qui forment à la surface des particules de polymères protecteurs.

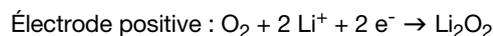
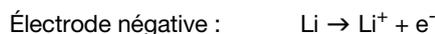
Cette couche de SEI, qui gouverne la durabilité des batteries, contrôle aussi leur sécurité [8]. En effet, le mécanisme d'emballage thermique implique comme premier mécanisme la perte de confinement de cette couche de passivation. La recherche de systèmes plus sécuritaires se focalise aujourd'hui sur l'ajout d'additif dans l'électrolyte et sur la fabrication de séparateur mixte polymère/céramique. Les systèmes tout solides sont bien entendu les plus sécuritaires ; Toyota semble aboutir à un produit commercialisable [9]. Ces exigences de sécurité ont permis de développer du même coup des systèmes électrochimiques fonctionnant à haute température pour des applications de forage pétrolier profond par exemple.

Les électrolytes de type liquide ionique présentent des qualités comme leur faible inflammabilité, une fenêtre électrochimique plus importante surtout à haut potentiel, mais une forte viscosité, des problèmes de mouillabilité et une compatibilité avec le lithium ou le graphite délicate. Combinée à un coût important, leur utilisation reste aujourd'hui essentiellement limitée à la recherche.

Les technologies alternatives (Li-air, Li-soufre) à fortes densités d'énergie massique

Au-delà des technologies classiques Li-ion, deux systèmes électrochimiques particuliers ont des densités d'énergie théorique qui permettraient de franchir un palier important dans la densité d'énergie : la technologie Li- O_2 – qui peut se déclinier avec d'autres métaux (Na, Al, Mg, Ca, Zn) – et le Li/S, avec des densités d'énergie théoriques respectivement de 3 600 et 2 500 Wh/kg, c'est-à-dire dix fois supérieures à celle des batteries Li-ion. En pratique, en se fiant à la fabrication de premiers prototypes, il faut s'attendre à des valeurs comprises entre 500 et 900 Wh/kg pour le Li-air et 600 Wh/kg pour le Li/S, ce qui devrait permettre à un véhicule électrique de parcourir 500 km en toute autonomie [10].

Les réactions électrochimiques de ces deux systèmes sont simples :



$$Q^{\text{th}} = 1\,675 \text{ mAh/g}$$



En milieu électrolyte alcalin, la tension d'une batterie Li-air est de 2,21 V alors qu'elle est comprise entre 2,9 et 3,1 V en milieu organique. Dans le cas du Li-air, la texture de l'électrode positive est complexe puisque la réaction implique la présence concomitante de l'électrolyte liquide et de l'oxygène gazeux/dissous dans l'électrolyte à la surface d'un catalyseur de la réaction, généralement un oxyde. Il faut noter que la faible solubilité de l'oxygène dans les électrolytes organiques limite fortement la densité de puissance. De nombreuses études ont été menées pour trouver les bons catalyseurs de la réaction et la bonne formulation d'électrolyte. Des résultats très encourageants ont d'ailleurs été obtenus en utilisant des combinaisons de catalyseurs modèles comme l'or ou des carbures de titane [11].

Il reste des verrous scientifiques importants, comme par exemple l'utilisation de lithium métal, la diffusion de l'oxygène dans l'électrolyte, la forte réactivité des ions peroxyde avec l'électrolyte (et avec le lithium) qui limite très fortement la cyclabilité. Quelques pistes pourraient être l'utilisation d'électrodes négatives alternatives comme le silicium pour s'affranchir des problèmes de dendrites, ou l'utilisation de céramiques conductrices ioniques pour séparer les deux électrodes.

La technologie Li/S a également l'avantage d'être peu coûteuse compte tenu de l'abondance du soufre qui est issu du raffinage du pétrole ou du gaz.

Bien qu'ayant été très étudié dans les années 1960, ce système électrochimique n'a jamais été commercialisé car de nombreux verrous scientifiques restaient à résoudre.

De nombreuses études ont été consacrées à comprendre et à résoudre ces problèmes qui sont tout d'abord au niveau de l'électrode positive car, le soufre étant un très mauvais conducteur électronique, un très bon réseau percolant électronique est nécessaire. Il est tout aussi important de résoudre les problèmes issus de la dissolution des polysulfures qui se forment pendant la décharge et qui ont orienté la recherche vers son confinement dans la porosité de l'électrode. La littérature aujourd'hui est inondée par une multitude d'architectures d'électrode positive notamment à base de matériaux carbonés, qu'ils soient de type mésoporeux [12], composés de cœur-coquille carbone/soufre, à base de graphène greffé ou de nanofibres de carbone. Ainsi si les tenues en capacité ont été sensiblement améliorées, elles n'ont pu résoudre complètement les problèmes de stabilité en cyclage. D'autres auteurs ont par ailleurs clairement montré que les changements de volume dans l'électrode étaient à l'origine d'un effondrement de la structure poreuse en cyclage avec un rôle prépondérant joué par le composé en fin de décharge Li_2S [13].

À l'électrode négative, le principal problème est lié à la dissolution des polysulfures de lithium qui viennent empoisonner l'électrode et qui ont aussi une part dans les pertes de capacités. Cette problématique de protection du lithium est finalement peu prise en considération, à part dans les travaux de D. Aurbach qui ont permis d'identifier LiNO_3 comme un additif passivant intéressant car permettant de diminuer la réaction des espèces polysulfures dissous.

D'après les mécanismes décrits précédemment, on comprend bien qu'une attention particulière a été portée sur la formulation de l'électrolyte. De nombreuses combinaisons de couples de sels/solvant ont été suggérées comme les sulfones – DMSO, DMF, dioxolane –, les solvants de type glyme comme le DME, le tétraglyme (TEGDME), des liquides ioniques utilisés purs ou en mélange avec d'autres solvants. Malheureusement, on ne peut pas conclure à un consensus sur le sujet. Il faut également noter que des batteries Li/S tout solide ont également été réalisées par l'équipe de Hayashi [14].

Les recherches actuelles sur les accumulateurs visent à leur conférer des densités d'énergie toujours plus importantes et des durées de vie accrues (nombre de cycles de charge/décharge). Il faut cependant préciser que certaines applications nécessitent aussi des densités de puissance élevées, souvent difficilement accessibles avec des batteries. Depuis plusieurs années, des travaux se focalisent donc sur un autre type de dispositif de stockage d'énergie : les supercondensateurs. Ils représentent un complément idéal aux accumulateurs dans bons nombres d'applications.

Les supercondensateurs : des dispositifs de stockage méconnus mais de nombreuses applications potentielles

Principe de fonctionnement et applications

Les supercondensateurs sont des dispositifs électrochimiques de stockage de l'énergie de forte puissance spécifique ($> 5 \text{ kW/kg}$) mais dont la densité d'énergie est limitée ($< 10 \text{ Wh/kg}$) comparativement aux accumulateurs [15-16]. Leur invention remonte à la fin des années 1950, lorsque les premiers brevets font état de systèmes de stockage d'énergie constitués de deux électrodes de carbone de grande surface spécifiques immergées dans un électrolyte aqueux [15]. Lors de la charge du supercondensateur, les électrodes sont polarisées à l'aide d'un générateur de tension extérieur, ce qui conduit, à leur surface, à une accumulation des ions dont la charge est de signe opposé à celui de la polarité de l'électrode. Cette accumulation de charges s'effectue à l'interface électrode/électrolyte dans la double couche électrochimique dont la nature et l'épaisseur ont été discutées en détail dans la littérature [15]. L'analogie avec un condensateur diélectrique classique réside dans la relation linéaire entre la quantité de charges accumulées et la différence de potentiel appliquée entre les deux électrodes. Le facteur de proportionnalité est donc assimilé à la capacité du dispositif. Lors de la décharge, les ions accumulés dans la double couche électrochimique sont libérés et contribuent à redonner à l'électrolyte sa neutralité électrique. Les électrons sont alors injectés de façon concomitante dans le circuit électrique externe afin de fournir de l'énergie au dispositif connecté. D'autres phénomènes (faradiques) plus ou moins réversibles interviennent lors de la polarisation des électrodes, notamment selon les fonctions de surface des électrodes de carbone. La capacité des supercondensateurs à base de carbone est très supérieure à celle des condensateurs diélectriques classiques en raison de deux facteurs essentiels : la faible épaisseur de la double couche électrochimique, et la grande surface spécifique des carbones utilisés comme matériaux d'électrode.

La densité d'énergie maximum E_{max} stockée dans un supercondensateur de capacité C_T (en F, F/g, F/cm^2 ou F/cm^3) peut être estimée en supposant une décharge complète entre la tension de cellule maximum U_{max} (qui dépend fortement de l'électrolyte et des matériaux d'électrode utilisés) et 0 V à travers la relation (1) :

$$E_{\text{max}} = 1/2 \times C_T \times U_{\text{max}}^2 \quad (1)$$

Les valeurs obtenues sont supérieures de plusieurs ordres de grandeur à celles des condensateurs diélectriques traditionnels, soient 5-10 Wh/kg ou 5-10 Wh/L. La densité de puissance maximum est plus difficile à estimer [16] mais avoisine les 10 à 15 kW/kg. L'utilisation d'électrodes à base de carbone et les phénomènes de stockage des charges principalement capacitif procurent à ces dispositifs une cyclabilité très supérieure à celle des accumulateurs traditionnels, avec plusieurs millions de cycles de charge/décharge.

Les caractéristiques reportées ci-dessus permettent aux supercondensateurs de répondre à un nombre croissant d'applications qui requièrent de la puissance sans trop sacrifier la densité d'énergie, avec une grande fiabilité. On peut citer par exemple l'ouverture d'urgence des portes de l'Airbus A380, les systèmes « Start & Stop » implémentés sur un

Comparaison des performances de différents carbones comme électrodes de supercondensateur (adaptée de [19]).

Type de carbone	Nanosphères de carbone	Nanotubes de carbone	Graphène	Carbone activé	Carbone dérivé de carbures	Carbone obtenu par réplique
Dimensionnalité	0D	1D	2D	3D	3D	3D
Conductivité	élevée	élevée	élevée	faible	modérée	faible
Capacité volumique	faible	faible	modérée	élevée	élevée	faible
Coût	élevé	élevé	modéré	faible	modéré	élevé

nombre croissant de véhicules, la récupération d'énergie potentielle dans les grues portuaires, les tramways sans caténaïres, l'alimentation des flashes des téléphones portables, etc. [16].

Le carbone, matériau de choix et matériau limitant

La simplicité du mécanisme de stockage des charges est due aux électrodes à base de carbone à grande surface spécifique qu'il « suffit » de polariser pour induire le stockage capacitif qui n'endommage en rien le matériau d'électrode. Cette simplicité apparente induit deux limitations qui sont à l'origine de tous les travaux de recherche menés actuellement sur le domaine. En premier lieu, la charge stockée est, de façon schématique, proportionnelle à la surface de l'électrode de carbone en contact avec l'électrolyte. On va ainsi favoriser la synthèse de carbone à grande surface spécifique, souvent très poreux, mais dont la surface ne peut s'étendre à l'infini, limitant ainsi la charge maximale pouvant être stockée. En second lieu, l'électrolyte dans lequel sont immergées les électrodes de carbone présente une fenêtre de stabilité électrochimique limitée par le solvant, et le carbone lui-même peut être sujet à l'oxydation ou à l'intercalation irréversible d'ions, limitant également la tension maximale d'utilisation. Ces deux principaux défauts sont les motivations principales des recherches actuelles, avec en ligne de mire l'augmentation de capacité des électrodes de carbone et la synthèse de nouveaux électrolytes à large fenêtre de stabilité. Le développement de la surface des carbones induit cependant une diminution de leur densité, réduisant ainsi la densité d'énergie volumique qui reste un paramètre déterminant partout où le volume est prédominant sur le poids. La recherche de nouveaux électrolytes tels que les liquides ioniques s'accompagne souvent d'une perte de la conductivité ionique, au détriment de la puissance des dispositifs.

De nouveaux types de carbones (voir tableau) ont été développés ces dernières années afin d'accroître leurs capacités spécifiques : le graphène [17], les carbones dérivés de carbures [18], les systèmes méso-microporeux ou les nanosphères de carbone par exemple [19]. D'autres voies ont été mises en veille en raison des trop faibles capacités mesurées, comme les nanotubes de carbone. La clé de la réussite réside cependant non seulement dans les électrodes de carbone, mais également dans leur interaction avec l'électrolyte qui doit être optimisé afin d'en tirer le meilleur bénéfice. C'est le cas de l'association liquides ioniques/carbones dérivés de carbures qui nécessite une adéquation entre la taille des ions et la taille moyenne des pores afin d'obtenir le maximum de capacité.

Ces dernières années, d'autres stratégies ont vu le jour. L'une d'entre elles consiste à accroître la capacité des carbones par la présence de groupes fonctionnels électroactifs

en surface [20] (figure 3). Cette voie donne des résultats prometteurs en milieu acide ou basique, mais elle mériterait d'être plus développée dans le domaine des électrolytes organiques afin de tirer pleinement parti de la fonctionnalisation. Le principal intérêt est que la capacité de double couche est peu affectée jusqu'à des taux de fonctionnalisation relativement élevés (> 10 % en masse) [20]. De tels taux de greffage apportent une capacité faradique du même ordre de grandeur que celle de la capacité de double couche. La stabilité en cyclage et la densité de puissance restent cependant les points faibles de cette voie, même si des efforts sont menés pour optimiser ces deux paramètres.

Une autre solution consiste à « externaliser » la composante redox hors de la surface de l'électrode, c'est-à-dire dans l'électrolyte [21]. Les espèces électroactives sont alors en solution, piégées ou non dans la porosité du carbone. Les inconvénients restent les mêmes que précédemment avec de surcroît une plus grande autodécharge et une cyclabilité moindre.

Le carbone est souvent cité comme le matériau capacitif « idéal », mais d'autres matériaux ont été proposés dans la littérature. Le silicium dopé présente les mêmes caractéristiques que le carbone [22], avec une capacité de double couche de l'ordre de $5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. La difficulté à synthétiser en grande quantité du silicium présentant une surface spécifique importante le limite à une utilisation en microdispositif. Les limitations observées sur les électrodes à base de carbone ont également généré l'investigation d'autres types de matériaux dits pseudocapacitifs.

Problématique des matériaux pseudocapacitifs

L'origine du terme « pseudocapacitif » réside dans les similitudes électrochimiques observées avec les électrodes à base de carbone. En effet, plusieurs oxydes tels que RuO_2 ou

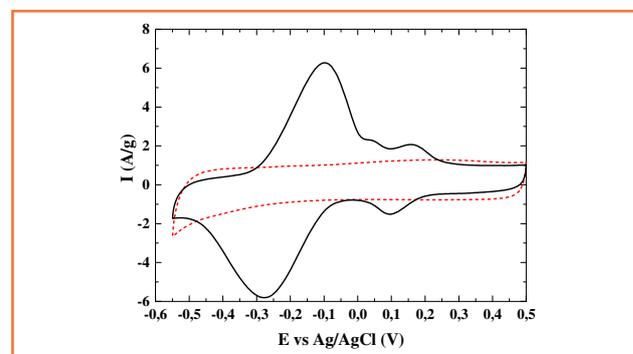


Figure 3 - Voltampérométrie cyclique d'une électrode de carbone « Black Pearl » brute (rouge) et fonctionnalisée (noire) avec 14 % en masse d'antraquinone.

On peut noter la faible diminution de la capacité de double couche (comparaison à 0,4 V vs Ag/AgCl) et l'augmentation de la charge stockée totale par l'apport du caractère redox des molécules greffées (adaptée de [20]).

certaines polymorphes de MnO_2 [23] présentent des voltammogrammes cycliques à l'allure rectangulaire tout comme une électrode de carbone. Le stockage des charges ne se fait cependant pas de façon purement capacitive et il implique des réactions d'oxydoréduction de surface mettant en jeu les cations métalliques. Dans le cas précis des matériaux dits pseudocapacitifs, le préfixe pseudo signifie « qui ressemble à » tout en étant de nature différente [24].

Le dioxyde de ruthénium hydraté ou certains polymorphes du dioxyde de manganèse sont les exemples les plus emblématiques de matériaux pseudocapacitifs pour lesquels des expériences de spectroscopies *in situ* ou *in operando* ont clairement montré l'implication des cations à valence mixte [25]. La charge stockée est liée de façon linéaire à la largeur de la fenêtre électrochimique utilisée, ce qui permet de définir une capacité (en F) constante, mais cette relation ne vient pas d'un stockage capacitif des charges, mais bien d'une implication progressive des cations de surface ou de proche surface. La formation de liaison Mn-O-C en surface de MnO_2 , où C^+ est un cation alcalin ou un ion H^+ , et l'intercalation potentielle de cations de l'électrolyte (H^+ ou cations alcalins ou alcalino-terreux) conduisent à une réduction des cations métalliques Mn^{4+} en Mn^{3+} .

Trois facteurs viennent cependant pondérer ces performances. La durée de vie des matériaux pseudocapacitifs est plus limitée que celle des électrodes de carbone en raison des réactions d'oxydoréduction qui affectent la surface de l'électrode lors de chaque cycle et qui à terme l'endommagent. La densité de puissance est souvent bridée par rapport aux supercondensateurs traditionnels à base de carbone, et il est alors nécessaire de pallier cet inconvénient en consacrant une partie non négligeable de l'électrode à la constitution d'une architecture conductrice électronique, ce qui limite la masse de matériau actif dans les électrodes composites. Enfin, les électrodes pseudocapacitives sont opérées essentiellement en solutions aqueuses, ce qui limite la tension des dispositifs par rapport aux électrolytes organiques. Malgré cela, ces matériaux et les dispositifs associés présentent une sécurité électrothermique accrue et des densités d'énergies accessibles compétitives par rapport aux systèmes à base de carbone en milieu organique.

Hormis les électrodes purement faradiques ($\text{Ni}(\text{OH})_2$, Co_3O_4 ...) rangées à tort dans la catégorie des matériaux pseudocapacitifs [24], peu de matériaux semblent posséder cette propriété. On peut observer des caractères pseudocapacitifs plus ou moins marqués pour des matériaux tels que des oxydes de fer ou des nitrures de métaux de transition [15].

Pour tous les matériaux cités précédemment, le caractère pseudocapacitif est intrinsèque au matériau et ne dépend ni de la mise en forme, ni de l'architecture, ni de la quantité de matériau actif dans les électrodes. Certains auteurs distinguent un caractère pseudocapacitif extrinsèque qui est intimement lié à la mise en forme et à la quantité de matériau utilisé. Ainsi, un film mince de LiCoO_2 présente une signature pseudocapacitive en dessous d'une épaisseur de 6 nm [26].

Même si les matériaux pseudocapacitifs sont prometteurs, ils peinent à trouver des développements sous forme de cellules industrielles qui permettraient de valider leur potentiel en termes de densité d'énergie. L'augmentation des tensions de cellules passe par l'association de matériaux de nature différente à l'électrode positive et à l'électrode négative. À l'heure actuelle, les efforts pour augmenter celle-ci portent essentiellement sur les cellules asymétriques [27] associant une électrode pseudocapacitive et une électrode capacitive à base de carbone (figure 4).

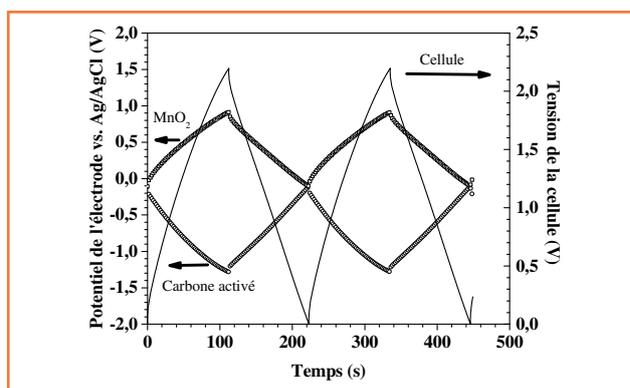


Figure 4 - Cyclage galvanostatique sous courant constant (0,5 A/g) d'un supercondensateur asymétrique avec une électrode négative de carbone activé et une électrode positive de MnO_2 amorphe (adapté de [27]).

Les plages de variation du potentiel de chaque électrode sont indiquées sur l'échelle de gauche tandis que la tension de cellule est indiquée à droite. Les deux électrodes ont une signature capacitive, même si l'électrode positive de MnO_2 est en fait pseudocapacitive.

Vers des systèmes hybrides

Le concept de systèmes hybrides a été proposé aussi bien en milieu aqueux qu'en milieu organique. Il utilise une électrode standard d'accumulateur ($\text{Ni}(\text{OH})_2$, PbO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$...) [16] avec une électrode capacitive à base de carbone activé. Celle-ci fonctionne alors sur la quasi-totalité de son domaine d'électroactivité, contrairement aux supercondensateurs symétriques classiques pour lesquels chaque électrode de carbone fonctionne sur la moitié de la fenêtre de stabilité. La charge stockée par l'électrode capacitive est donc en théorie deux fois plus grande dans un dispositif hybride. De plus, cette charge est compensée dans ce type de dispositif par une électrode faradique possédant une capacité de stockage par unité de masse très supérieure à celle de l'électrode capacitive, et cela sur un domaine de potentiel très restreint. Il n'est donc pas nécessaire d'introduire dans un système hybride deux électrodes de même masse, contrairement à un supercondensateur symétrique. Les calculs théoriques ont montré la pertinence de cette approche et en pratique, des systèmes ont été développés par différents fabricants [16].

Les résultats sont cependant sensiblement en-deçà des prédictions pour différentes raisons : 1) l'électrode faradique perd un peu de sa capacité lors de chaque cycle, ce qui oblige à mettre une masse initiale 3 à 10 fois supérieure à la masse théorique qui devrait contrebalancer l'électrode capacitive ; et 2) l'électrode faradique limite la puissance de par sa cinétique de stockage des charges plus lente que l'électrode capacitive. Ainsi les efforts de recherche se portent sur les électrodes faradiques nanostructurées qui permettent l'utilisation de régimes de charge/décharge élevés.

En milieu organique, ce sont les systèmes à base d'électrodes négatives de batteries lithium-ions qui ont été développés, l'électrode positive étant en carbone activé. Les titanates ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, TiO_2 ...) [16] ont naturellement trouvé des applications dans ce type de système en raison de la facilité à nanostructurer les électrodes, à augmenter les densités de puissance en transposant cette nanostructuration sur des substrats de carbonés (fibres, graphène...), et surtout grâce à leur très bonne tenue en cyclage.

Le potentiel moyen d'intercalation des ions lithium reste cependant élevé dans ces électrodes, ce qui a donné lieu à

une nouvelle génération de systèmes hybrides appelés « Li-ion capacitors » (LiC) qui utilisent le graphite en substitution des titanates [16]. La tension de cellule gagne alors plus de 1 V et les performances en termes de densité d'énergie sont remarquables. Il faut cependant noter que les systèmes à base de titanate ou de graphite nécessitent une source de lithium pour pré-lithier l'électrode faradique, ce qui est indispensable pour assurer la cyclabilité des électrodes de graphite en particulier. Le choix d'une électrode sacrificielle de lithium fragilise la sécurité des dispositifs et une tendance actuelle consiste à introduire une source de lithium sacrificielle avec le carbone activé, sous forme d'oxyde par exemple. Des produits commerciaux ont vu le jour et permettent réellement d'augmenter les densités d'énergie par rapport aux supercondensateurs classiques à base de carbone.

Conclusion

L'un des enjeux du stockage électrochimique est de pouvoir être associé aux énergies renouvelables comme solution unique ou partielle avec d'autres systèmes, comme par exemple la conversion en hydrogène. Les contraintes sont moins les densités d'énergie massique et volumique que le prix du kWh et la durabilité du système compte tenu de la taille du système à considérer. Plusieurs technologies sont en compétition. La plus performante utilise des éléments Li-ion en architecture série, parallèle. Le coût de ces systèmes est aujourd'hui certainement un verrou. Le Na-ion organique a potentiellement une densité d'énergie 20 % moins importante, mais la disponibilité du sodium doit permettre de gagner sur les coûts des matériaux. L'alternative Na-ion aqueuse est probablement un choix judicieux. Les travaux les plus avancés sont ceux de J.F. Whitacre [28] qui accompagnent le développement de la société Aquion. Le dernier système repose sur le concept des batteries à circulation (ou « redox flow ») constituées de deux grands réservoirs contenant les matériaux actifs dissous qui vont circuler vers une cellule électrochimique où se situent les réactions redox. Ce système permet de dissocier les fonctions puissance et énergie, supporte un nombre de cycles très important, mais a une densité d'énergie limitée à cause de la limite de solubilité des espèces chimiques, et des coûts de maintenance importants. L'utilisation de circulation de pâtes intégrant des poudres plutôt que des espèces dissoutes est une alternative intéressante [29].

Parallèlement, la recherche actuelle sur les supercondensateurs suit de multiples directions : formulation de nouveaux électrolytes, préparation de carbones à architecture contrôlée, synthèse de nouveaux matériaux pseudocapacitifs (MXène, Nb₂O₅...) [30], nouveaux dispositifs (métal-air capacitor, redox flow capacitor) [31], microsources d'énergie, etc. La synthèse d'électrolytes solides pertinents, stables en température, est enfin possible avec les ionogels chimiques [32], réseau interconnecté de silice confinant un liquide ionique dans la porosité interconnectée.

Le stockage de l'énergie est un enjeu stratégique pour la planète mais aussi pour le développement économique. Il faut que la recherche avance vite et sache passer du concept à sa démonstration. C'est pour cela que la recherche française (publique et industrielle) s'est fortement structurée en réseau [33] avec la conviction que collectivement, nous saurons plus

facilement résoudre les verrous scientifiques des accumulateurs de demain.

Les auteurs remercient l'ensemble des collaborateurs, confrères, étudiants, industriels, qui permettent chaque jour l'essor de nouvelles idées et de nouveaux concepts dans les dispositifs de stockage électrochimiques de l'énergie.

Références

- [1] Sathya M. *et al.*, *Nature Materials*, **2013**, *12*, p. 827.
- [2] Padhi A.K. *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, *144*(5), p. 1609 ; Ravet N. *et al.*, *J. Power Sources*, **2001**, *97*-8, p. 503 ; Masquelier C., Croguennec L., *Chem. Rev.*, **2013**, *113*, p. 6552.
- [3] Larcher D., Tarascon J.-M., *Nature Chemistry*, **2015**, *7*, p. 19.
- [4] Poizot P., Dolhem F., *Energy Environ. Sci.*, **2011**, *4*, p. 2003.
- [5] Sougrati M.T. *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*(27), p. 10069.
- [6] Cabana J., Monconduit L., Larcher D., Palacin M.R., *Adv. Mater.*, **2010**, *22*(35), p. E170.
- [7] Dalverny A.L., Filhol J.S., Doublet M.L., *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*(27), p. 10134.
- [8] Eshetu G.G. *et al.*, *Electrochim. Acta*, **2013**, *102*, p. 133.
- [9] Kamaya N. *et al.*, *Nature Materials*, **2011**, *10*, p. 682.
- [10] Bruce P.G., Freunberger S.A., Hardwick L.J., Tarascon J.-M., *Nature Materials*, **2012**, *11*(1), p. 19.
- [11] Thotiyil M.M.O. *et al.*, *Nature Materials*, **2013**, *12*, p. 1049.
- [12] Nazar L. *et al.*, *Nature Materials*, **2009**, *8*, p. 500.
- [13] Aurbach D. *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **2010**, *157*(10), p. A1131.
- [14] Hayashi A. *et al.*, *J. Power Sources*, **2008**, *183*, p. 422.
- [15] Conway B.E., *Electrochemical Capacitors: Scientific Fundamentals and Technology Applications*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, **1999**.
- [16] *Supercapacitors: Materials, Systems and Applications*, F. Beguin, E. Frackowiak (eds), Series ed.: Max Lu, Wiley-VCH, **2013**.
- [17] Zhu Y. *et al.*, *Science*, **2011**, *332*, p. 1537.
- [18] Chmiola J. *et al.*, *Science*, **2006**, *313*, p. 1760.
- [19] Simon P., Gogotsi Y., *Acc. Chem. Res.*, **2013**, *5*, p. 1094.
- [20] Pognon G., Brousse T., Demarconay L., Bélanger D., *J. Power Sources*, **2011**, *196*, p. 4117.
- [21] Lota G., Frackowiak E., *Electrochem. Commun.*, **2009**, *11*(1), p. 87.
- [22] Thissandier F., Le Comte A., Crosnier A., Gentile P., Bidan G., Hadji E., Brousse T., Sadki S., *Electrochem. Commun.*, **2012**, *25*, p. 109.
- [23] Lee H.Y., Goodenough J.B., *J. Solid State Chem.*, **1999**, *144*, p. 220.
- [24] Brousse T., Bélanger D., Long J.W., *J. Electrochem. Soc.*, **2015**, *162*(5), p. A5185.
- [25] Toupin M., Brousse T., Bélanger D., *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, p. 3184.
- [26] Simon P., Gogotsi Y., Dunn B., *Science Magazine*, **2014**, *343*, p. 1210.
- [27] Brousse T., Toupin M., Belanger D., *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, *151*(4), p. A614.
- [28] Whitacre J.F. *et al.*, *Energy Technology*, **2015**, *3*(1), p. 20.
- [29] Hamelet S. *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **2012**, *159*(8), p. A1360.
- [30] Augustyn V. *et al.*, *Nature Materials*, **2013**, *12*, p. 518.
- [31] Makino S. *et al.*, *RSC Adv.*, **2012**, *2*, p. 12144.
- [32] Brachet M., Brousse T., Le Bideau J., *ECS Electrochem. Lett.*, **2014**, *3*(11), p. A112.
- [33] www.energie-rs2e.com



T. Brousse

Thierry Brousse

est professeur à l'Université de Nantes, Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN)¹⁻².

Mathieu Morcrette

est ingénieur de recherche CNRS, Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides, Université de Picardie Jules Verne²⁻³.



M. Morcrette

- 1 Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), Université de Nantes, CNRS, 2 rue de la Houssinière, BP 32229, F-44322 Nantes Cedex 3.
Courriel : thierry.brousse@univ-nantes.fr
- 2 Réseau sur le stockage électrochimique de l'énergie (RS2E), FR CNRS 3459, www.energie-rs2e.com
- 3 Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides, UMR CNRS 7314, Université de Picardie Jules Verne, 33 rue Saint Leu, F-80000 Amiens Cedex.
Courriel : mathieu.morcrette@u-picardie.fr