

Groupe de Travail « Vecteurs/Stockages/Réseaux » du CNRS

Fiche de synthèse « sujet de recherche » période 2008-2014

Stockage capacitif et pseudocapacitif : supercondensateurs

Rédacteur : Thierry Brousse

Date : 29/05/2014

Domaine : vecteurs stockages réseaux

Degré de maturité (TRL) : 9

Laboratoire : RS2E

Tutelles : CNRS, Universités

Responsable scientifique du sujet (mail) : Patrice Simon (CIRIMAT, simon@chimie.ups-tlse.fr)
et Thierry Brousse (IMN, thierry.brousse@univ-nantes.fr)

Chercheurs et enseignants-chercheurs impliqués : Patrice Simon, Pierre-Louis Taberna (CIRIMAT UMR CNRS 5085), Thierry Brousse, Olivier Crosnier, Laurence Athouël, Philippe Guillemet (IMN UMR CNRS 6502), Frédéric Favier (ICG-AIME, UMR CNRS 5253), Liliane Guerlou-Demourgues (ICMCB, UPR CNRS 9048), Domitille Guillaume, Philippe Barboux (LCMCP), Camelia Ghimbeu, Cathie Vix (IS2M, UMR CNRS 7361), Encarnacion Raymundo-Pinero, Michaël Deschamps (CEMHTI UPR 3079), Mathieu Salanne (PHENIX UMR 8234), Christophe Lethien (IEMN), Charles COUGNON, Eric Levillain, Tony Breton (Moltech)

Laboratoires partenaires : CIRIMAT, IMN, ICG, ICMCB, LCMCP, IS2M, CEMHTI, PHENIX, IEMN.

Rôle du laboratoire sur le sujet : coordinateur partenaire

Industriels partenaires : HUTCHINSON (Total), Thalès TRT

Sujet : Matériaux et dispositifs pour supercondensateurs

Problématique : Les supercondensateurs sont des dispositifs électrochimiques de stockage de l'énergie de forte puissance spécifique (≈ 10 kW/kg) et de densité d'énergie modérée (≈ 6 Wh/kg), dont la durée de vie est de plusieurs millions de cycles de charge/décharge. La problématique principale réside dans l'augmentation de la densité de puissance (gravimétrique et volumique) en conservant une bonne densité de puissance et une cyclabilité importante. Une sécurité accrue est également un objectif. Ceci passe par une compréhension des mécanismes de stockage des charges à travers l'exploration expérimentale et la modélisation.

Objectifs : développer de nouveaux matériaux d'électrodes (nouvelle architecture de carbones, matériaux pseudocapacitifs : oxydes, nitrures), fonctionnalisation de carbones par des molécules électroactives, imaginer de nouveaux dispositifs (asymétriques, hybrides,

microsystèmes), proposer de nouveaux électrolytes plus sûrs et ayant une fenêtre de stabilité électrochimique la plus grande possible.

Applications industrielles et commerciales : systèmes start & stop, transports (tramways, trains hybrides, camions, bus), stockage d'énergie ENR, couplage avec des accumulateurs, grues portuaires, UPS, ouverture d'urgence des portes de l'Airbus A380...

Compétences et Moyens disponibles :

- Maîtrise de la synthèse de divers matériaux carbonés ou oxydes/nitrures
- Fonctionnalisation de carbones par des molécules électroactives
- Caractérisations physico-chimiques et électrochimiques des matériaux synthétisés
- Modélisation des électrodes et de leur vieillissement
- Design et évaluation de dispositifs prototypes

Financements obtenus (CNRS, ANR, Europe, industriels,..) : divers projets ANR (ABHYS, Flexcap, ICROSS, MAICANANO, SUPERCAPAC, ...), financements du réseau RS2E.

Valorisations (nb de publis, brevets,..) : plus de 50 articles dans des revues Internationales en 2012-2013, environ 20 Conférences Invitées.

Principaux résultats :

- Modélisation d'électrode de carbone et visualisation de l'interaction électrode/électrolyte
- Plusieurs matériaux d'électrodes innovants au niveau mondial (carbones à porosité contrôlée, nouveaux oxydes, carbones fonctionnalisés à forte capacité, ...)
- Démonstration de la faisabilité de plusieurs systèmes et microsystèmes de stockage d'architecture innovante, en milieu aqueux et organique.

Principaux verrous actuels : L'optimisation du couple électrode/électrolyte se fait souvent au détriment des performances en puissance ou en cyclabilité.

Perspectives : application des hydrures métalliques à la réalisation de compresseur d'hydrogène et au stockage de la chaleur (recherche de nouveaux hydrures respectivement haute pression ou haute température, conception et modélisation système).

Positionnement du sujet au niveau national, européen, international : notre activité est au premier plan au niveau mondial sur tous les aspects abordés par le groupe.

Illustrations :

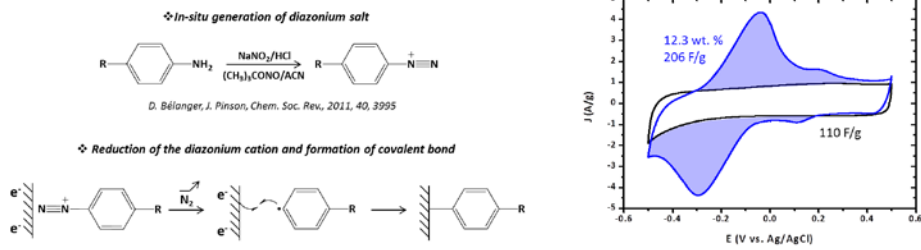


Figure 1 : Synthèse in situ du sel de diazonium par voie réductive et voltammogrammes d'électrodes de carbones modifiées (bleu) et non modifiées (en noir) dans H2SO4 0.1M obtenus à 10 mV/s [1].

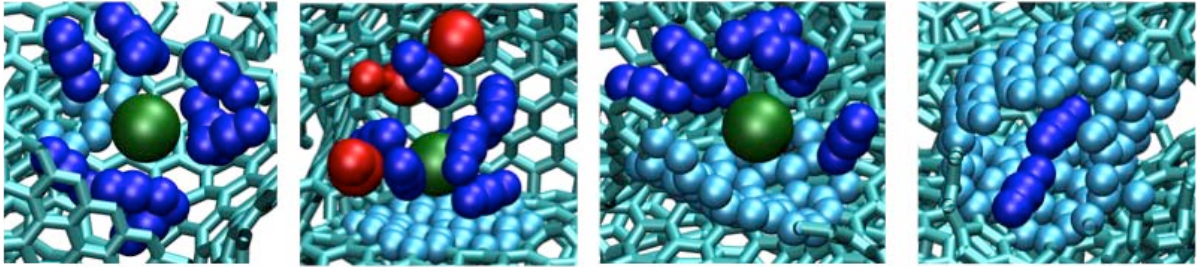


Figure 2 : Différents types d'environnements rencontrés par les ions (hexafluorophosphate en vert, 1-butyl-3-méthylimidazolium en rouge) et l'acétonitrile (en bleu) dans des électrodes de carbone nanoporeux (en turquoise). Quatre environnements typiques ont été mis en évidence; de droite à gauche: « bord », « plan », « creux » et « poche »[2].

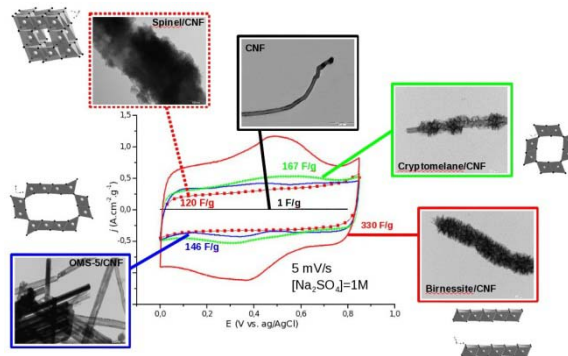


Figure 3: Morphologies et caractérisation électrochimique des allotropes de MnO2 sur nanofibres de carbone étudiés [3].

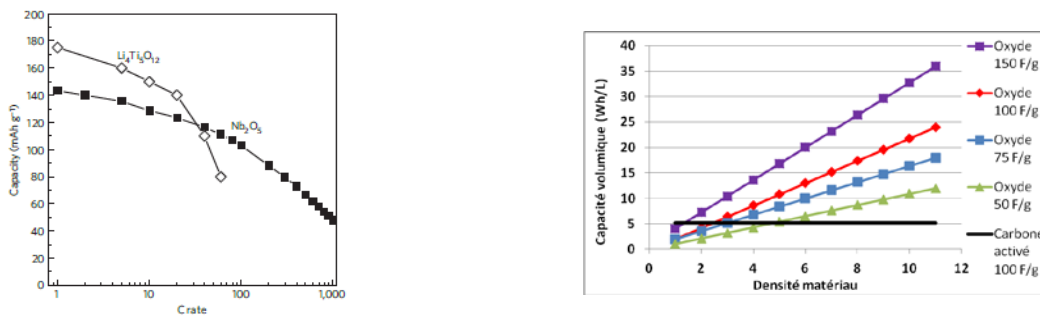


Figure 4 a: Performances d'une électrode de Nb2O5 épaisse (40μm) un taux de 10C. b, Comparaison de la variation de capacité d'une électrode de T-Nb2O5 avec une anode Li4Ti5O12, à différentes vitesses de décharge. Les électrodes ont une épaisseur de 40 μm[4]. ; Figure 4 b: Capacité Volumique (en Wh/L) en fonction de la densité des matériaux.

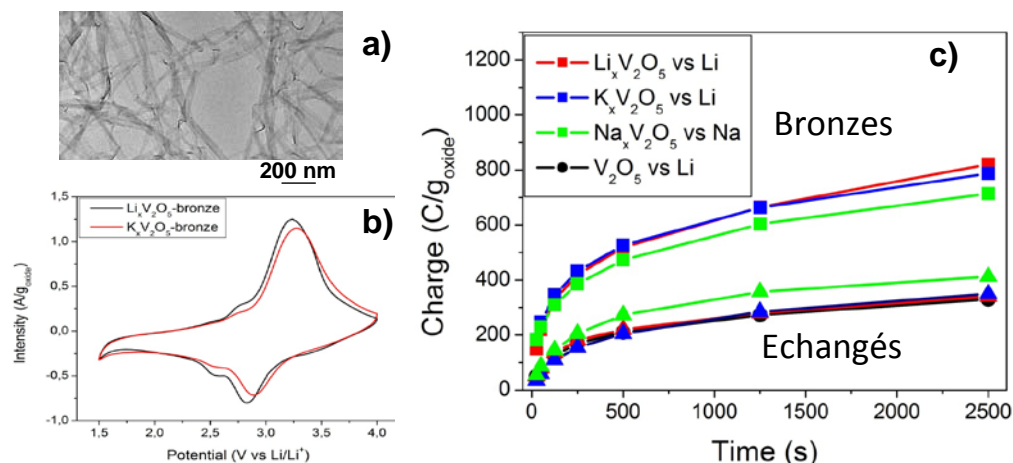


Figure 5 : a) Nanorubans de V_2O_5 obtenus par chimie douce ; b) Voltamétries cycliques de bronzes de vanadium dans un système $LiClO_4$ -carbonate de propylène à 10 mV/s vs Li ; c) Comparaison des capacités de différentes électrodes de V_2O_5 modifiés en fonction du temps caractéristique de décharge.

1. Determination of the quinone-loading of a modified carbon powder-based electrode for electrochemical capacitor, Le Comte, A., Pognon, G., Brousse, T., Bélanger, D., (2013) *Electrochemistry*, 81 (10), pp. 863-866.
2. Highly confined ions store charge more efficiently in supercapacitors, Merlet, C. Péan, C., Rotenberg, B., Madden, P.A., Daffos, B., Taberna, P.-L., Simon P., Salanne, M., *Nature Communications*, 4 (2013) 2701
3. Microstructural and Morphological Effects on Charge Storage Properties in MnO_2 -Carbon Nanofibers Based Supercapacitors, Oaussim Ghodbane, Laura Coustan, Alexandra Patru, Frédéric Favier, *Journal of The Electrochemical Society*, 160 (11) A1-A7 (2013) DOI: 10.1149/2.112311jes
4. Evidence of intercalation pseudocapacitance in high-rate lithium-ion energy storage materials, V. Augustyn, J. Come, M. A. Low³, J. W. Kim, P.-. Taberna, S. H. Tolbert, H. D. Abruña, P. Simon, and B. Dun, *Nature Materials* 6 (2013) 518-522