

Microsystèmes pour le stockage électrochimique de l'énergie

Docteur de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse, Patrice Simon est professeur en sciences des matériaux au Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux (CIRIMAT¹). Ses travaux portent sur la synthèse et la caractérisation des matériaux nanostructurés pour les systèmes électrochimiques de stockage de l'énergie, principalement les supercondensateurs et les batteries lithium-ion. Il est également directeur de l'Institut de recherche européen d'excellence Alistore² sur les batteries lithium et directeur adjoint du Réseau national sur le stockage électrochimique de l'énergie.

Les systèmes pour le stockage électrochimique de l'énergie ont deux principales fonctions : l'**alimentation des systèmes** et la **récupération de l'énergie**. Les microsystèmes transposent aux petites dimensions ce qu'on connaît déjà à très grande dimension pour les véhicules hybrides ou aux moyennes dimensions pour les téléphones, ordinateurs,

iPad, etc. Ils concernent par exemple les micro-implants biomédicaux, le *drug delivery* (la livraison locale de médicaments), l'alimentation de petits systèmes comme les micro-drones, et puis surtout les réseaux de capteurs intelligents – des capteurs pour recueillir et transmettre les informations, ou des capteurs capables de communiquer entre eux. Il leur faut à chacun un système d'alimentation, de stockage et de récupération d'énergie.

1. www.cirimat.cnrs.fr

2. www.alistore.eu

Il existe trois systèmes de stockage électrochimique de l'énergie, qui existent à l'échelle macroscopique et que l'on retrouve à l'échelle microscopique. On peut les classer dans ce qu'on appelle un diagramme de Ragone (*Figure 1*), montrant la puissance spécifique (en Watt. kg^{-1}) en fonction de l'énergie spécifique (une analogie hydraulique : l'énergie pourrait être la taille du réservoir, et la puissance que peut délivrer un système serait le diamètre du tuyau avec lequel on peut vider le réservoir) :

- Les **condensateurs**, des systèmes à très forte puissance et très faible densité d'énergie. Les condensateurs n'ont que peu d'énergie stockée et peuvent se décharger très vite, en quelques millisecondes : ils sont de la catégorie « forte puissance, faible densité » ;

- Les **batteries**, qui se déchargent en plusieurs heures, voire en plusieurs jours, et constituent de gros réservoirs d'énergie. La puissance associée à ces systèmes est faible ; ils sont difficilement capables de fournir des pics de courants très intenses ;

- entre les deux, se placent les **supercondensateurs**. Ils peuvent fournir des pics de puissance très forts avec des énergies modérées. La constante de temps caractéristique de ces systèmes est de cinq à dix secondes.

Un exemple illustrant la variété des systèmes de stockage est l'« I-extend » (*Figure 2*), qui est une alimentation supplémentaire destinée à augmenter l'autonomie du téléphone portable. Dans un boîtier que l'on achète, se trouve une batterie

Figure 1

Diagramme de Ragone donnant la puissance spécifique en fonction de l'énergie spécifique du système de stockage électrochimique de l'énergie.

Source : d'après Simon P. Gogosti Y. (2008). *Nature Materials*, 7 : 845-854.

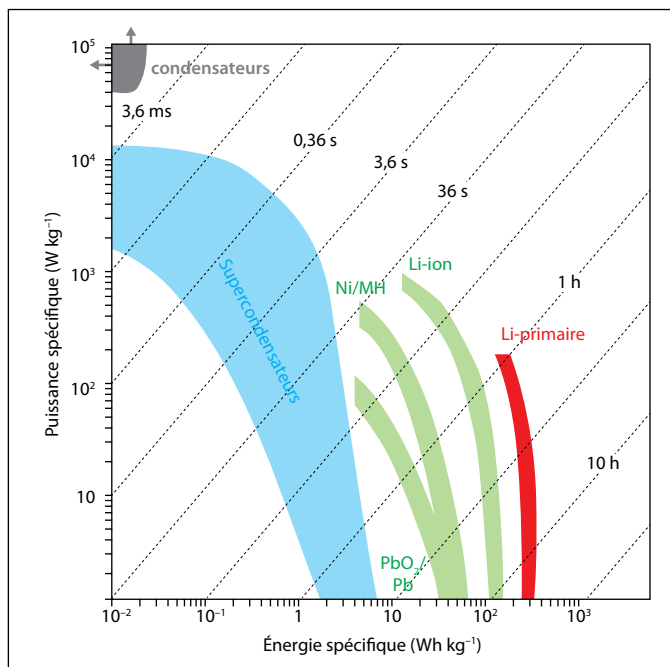




Figure 2

Projet I-extend pour I-phone, un micro(mini)-système dans la téléphonie. La batterie Li-polymère allonge la durée d'utilisation du téléphone.

Source : <http://www.cap-xx.com/news/photogallery.php#iExpand>
<http://www.ece.ncsu.edu/wireless/wsn.html>

lithium-polymère de grande capacité et un supercondensateur. Avec cet accessoire, on peut utiliser le téléphone plus longtemps, le recharger tous les trois jours au lieu de tous les jours. La batterie lithium-polymère allonge la durée d'utilisation basse puissance, le supercondensateur fournit les pics de puissance correspondant à l'utilisation du flash, photos, lecture vidéo, au démarrage, à la connexion Internet. Le couplage des deux permet à la batterie d'avoir une durée de vie beaucoup plus longue puisque c'est la fourniture de pics de puissance qui fragilise, diminue, dégrade ses performances.

On considère dans ce chapitre les batteries, les microbatteries (architectures, matériaux, chimie) et les microsupercondensateurs, des systèmes en plein développement apparus il y a environ six

ans suite à l'essor de l'électrolyte nomade.

1 Les batteries

1.1. Rappel du principe (Figure 3)

Chacune des électrodes – la positive et la négative – comporte une feuille métallique sur laquelle est déposé un matériau actif sous forme de poudre (l'« encre »). Celui-ci est caractérisé par son potentiel électrique qui quantifie sa difficulté ou sa facilité à accepter ou délivrer une charge électrique. Le matériau de l'électrode positive a un potentiel électrique positif, celui de l'électrode négative un potentiel négatif. La tension de la batterie est la différence de potentiel entre ces deux matériaux.

Lors de la décharge de la batterie, l'électrode négative

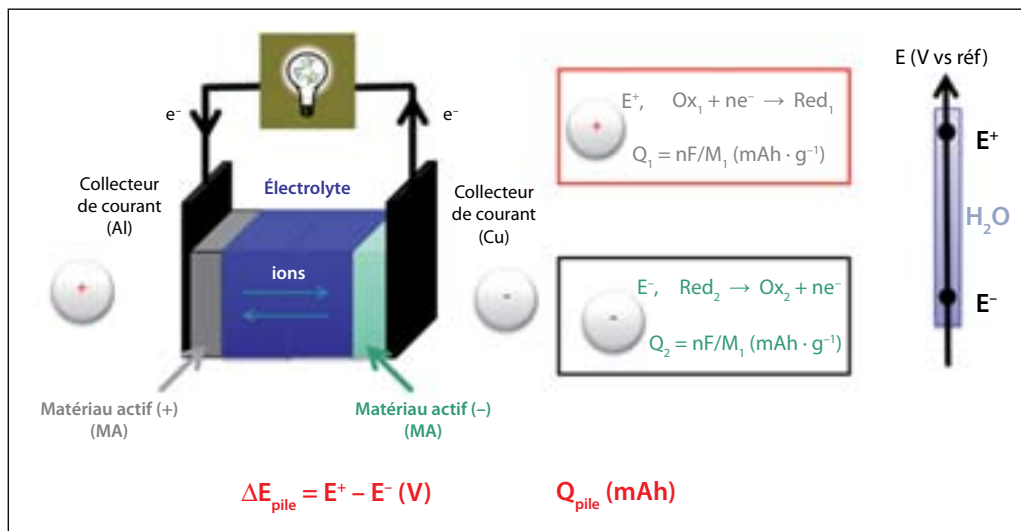


Figure 3

Principe de fonctionnement d'une batterie.

libère des électrons – le matériau d'électrode s'oxyde – et les relâche dans un circuit extérieur. Ces électrons arrivent à l'électrode négative et sont consommés – le matériau d'électrode se réduit. L'équilibre entre ces réactions d'oxydation et de réduction maintient le passage du courant électrique dans le circuit.

En régime de recharge, on a la réaction inverse : à l'électrode négative, on consomme des électrons venant du circuit extérieur, le matériau se réduit, et à l'électrode positive on libère des électrons, le matériau s'oxyde.

La quantité d'électricité par unité de masse que peut libérer chacun des matériaux est définie par le nombre d'électrons qu'il peut échanger par mole, et par sa masse moléculaire. On cherche évidemment des matériaux offrant des valeurs d'ampères.heure par gramme (Ah/g) les plus élevées possibles. D'un autre côté, pour avoir une puissance importante, on cherche des

valeurs de différences de potentiels entre électrodes les plus élevées possibles ; pour un matériau d'électrode positive par exemple, on cherche le potentiel le plus positif possible. C'est tout le but du choix du matériau : c'est sa nature chimique qui définit ce potentiel. Les batteries sont caractérisées par deux grandeurs : la différence de potentiel entre les électrodes positives et négatives, et la quantité d'électricité (dénommée Q) que la pile peut libérer.

1.2. Les batteries au lithium

La **Figure 4A** schématise le fonctionnement d'une batterie au lithium. L'électrode négative, en lithium métal (Li), s'oxyde pendant la décharge en libérant un électron (vers le circuit extérieur) et un ion Li^+ (dans la batterie). Le matériau de l'électrode positive doit être capable d'accepter à la fois des électrons (provenant du circuit) et des ions Li^+ (provenant de l'électrolyte). Un

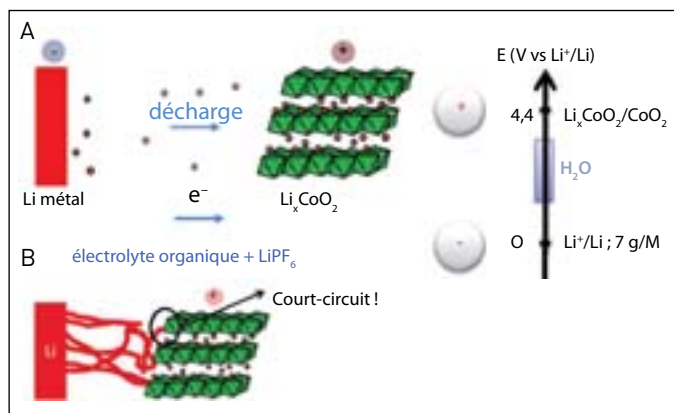


Figure 4

Principe d'une batterie au lithium métal.

- réaction à l'anode : $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$;

- réaction à la cathode :

$\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2 + 0,5 \text{Li} + 0,5 \text{e}^- \rightarrow \text{LiCoO}_2$

des matériaux emblématiques de cette propriété est l'oxyde de cobalt (LiCoO_2), dont la structure montre des motifs CoO_6 formant des feuillettes (en vert, **Figure 4A**) et, en intercalation entre ces feuillettes, des ions Li^+ (boules en rouge, **Figure 4A**).

Pendant la décharge, on oxyde le lithium métal Li de l'anode en ion Li^+ , et on l'intercale dans l'oxyde de cobalt, matériau de cathode.

Au fonctionnement en recharge, la batterie au lithium métal rencontre une grosse difficulté. Le lithium métal qui est formé à la cathode migre normalement à l'anode, mais au lieu de se déposer régulièrement sur la surface, il a tendance à former des fils qui vont pouvoir toucher l'électrode positive (**Figure 4B**) et causer des courts-circuits. Une telle décharge peut même entraîner une explosion. Pour éviter cette situation, on utilise les anodes en lithium métal uniquement avec des électrolytes solides : des électrolytes-polymères ou des électrolytes à base de composés inorganiques. Cela

empêche la croissance des fils de lithium et la formation de courts-circuits.

Une des premières applications des mini-batteries a été la fabrication des pacemakers, dont le volume a été divisé par dix entre 1976 et 2012



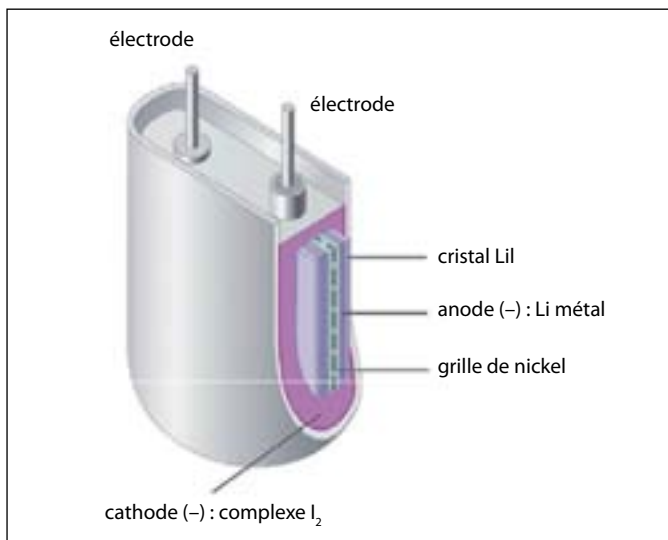
Figure 5

Diminution du volume des batteries pour pacemaker entre 1976 et 2012.

Figure 6

Composition d'une batterie de pacemaker. Réaction dans la cellule : $2Li_{(s)} + I_2 \rightarrow 2LiI_{(s)}$

Source : <http://2012books.lardbucket.org/books/principles-of-general-chemistry-v1.0m/s23-05-commercial-galvanic-cells.html>

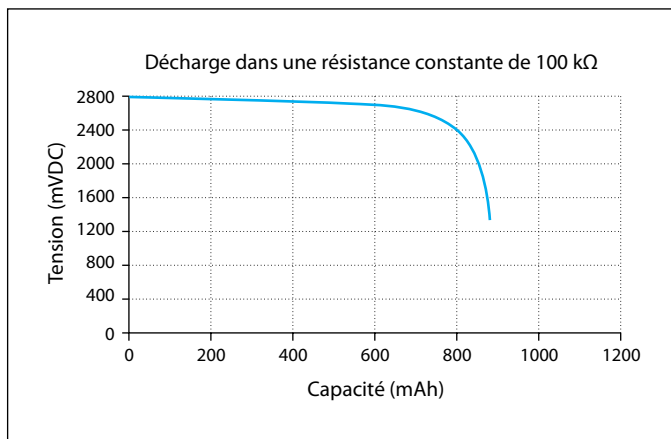


(Figure 5). Sur la Figure 6, on remarque l'anode en lithium métal et la cathode en iodure de lithium. Ce type de batteries permet d'assurer dix ans de décharge à dix micro-ampères en continu (Figure 7), soit trente ou quarante ans de décharge pour le pacemaker implanté dans le corps humain, puisqu'il fonctionne en impulsions.

Figure 7

Profil de tension en fonction de la capacité d'une batterie de pacemaker.

Source : Greatbatch Medical, 2009, www.greatbatchmedical.com



1.3. Les micro-batteries 2D et 3D

Les performances des batteries n'évoluent pas aussi vite que celles des transistors. En effet, la fameuse Loi de Moore (voir le Chapitre de D. Lévy de l'ouvrage *Chimie et technologies de l'information*, EDP Sciences, 2014) s'applique aux systèmes qui exploitent la mobilité des électrons, alors que pour les batteries, il s'agit de mobilité ionique. On reste limité par la chimie.

Le premier procédé de fabrication des micro-batteries est le **dépôt en couches minces** (Figure 8). On dépose un électrolyte solide sur un support, puis sur cet électrolyte solide une petite couche très fine d'électrode positive (par exemple $LiCoO_2$) et une couche très fine d'anode, par exemple une feuille de lithium. Ce procédé, connu depuis une trentaine d'années et facile à mettre en œuvre, est

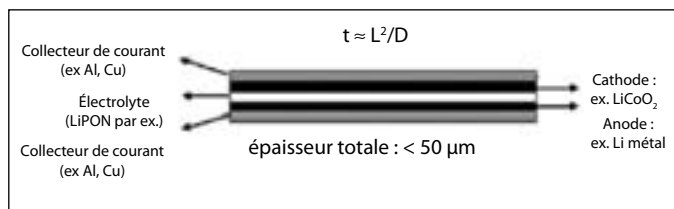


Figure 8

Profil d'une micro-batterie 2D couches minces. Flexible, sa mise en œuvre est simple.

aussi d'une grande flexibilité, adaptable à toute dimension de surface et à l'utilisation d'électrolytes solides suffisamment conducteurs pour les ions lithium. L'inconvénient de ces systèmes, si l'on veut disposer de puissances suffisantes, est de ne permettre que des capacités surfaciques peu élevées, une propriété inhérente à la structure en couches fines. En effet, accroître la mobilité des ions dans les couches demande de diminuer le temps de transport des ions dans les grains des matériaux et au franchissement des joints de grains. Ce temps est proportionnel au carré de la longueur à parcourir (divisé par le coefficient de diffusion) : plus l'épaisseur augmente, plus ce temps augmente et plus la puissance de la batterie diminue. On doit donc maintenir une très faible épaisseur aux couches déposées. L'épaisseur de ces batteries est d'environ 50 microns.

Une autre technique de fabrication, apparue il y a quelques années, est la technique 3D

pour faire des batteries en trois dimensions. La **Figure 9** montre l'interface entre le collecteur de courant et le film actif ; le principe est de structurer ce dernier en trois dimensions pour offrir une surface développée plus grande. Cette technique, utilisée avec des électrolytes liquides, a permis d'augmenter la puissance et la capacité par cm^2 de surface extérieure. Son gros inconvénient est d'être plus difficilement applicable aux électrolytes solides car cela demande que l'on sache faire un dépôt qui suive parfaitement la nanostructure des électrodes. Le procédé est encore en phase de développement.

1.3.1. Réalisations de systèmes 2D

Premier exemple de réalisation : la **Figure 10** représente une batterie 2D³. L'électrode

3. Fabriquée à l'Institut de Chimie de la matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) par Brigitte Pecquenard et Frédéric Le Cras de STMicroelectronics.

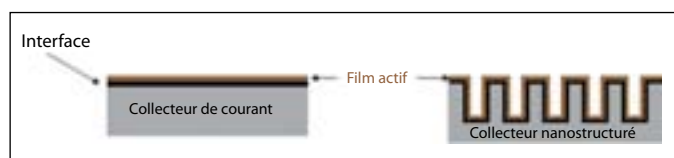


Figure 9

Profil d'une micro-batterie 3D.

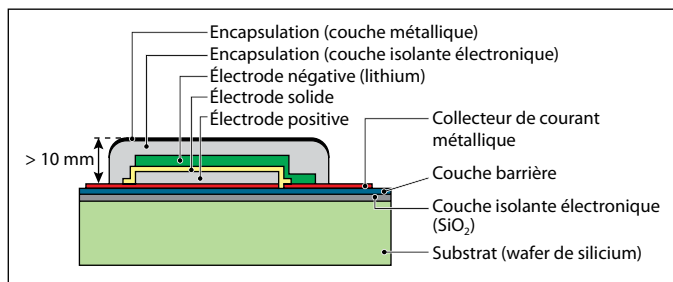


Figure 10

Micro-batterie 2D réalisée à l'ICMBC.

Source : d'après Levasseur A. et coll. (2009). Microbatteries - Microsources d'énergie en couches minces, *Les Techniques de l'Ingénieur*, D 3 342v2, <http://www.techniques-ingenieur.fr>

positive, d'environ un micron d'épaisseur, est en oxyde de titane. Le matériau électrolyte solide est un composé de lithium, phosphore, azote et oxygène, dénommé LiPON⁴. Ces couches sont faites par pulvérisation sous vide : dans une enceinte, on place la cible (substrat) chauffée, on pulvérise les constituants du matériau d'électrode puis on les précipite avec un gaz porteur pour le condenser. On reconnaît, dans cette micro-batterie, l'assemblage électrode positive/électrolyte/électrode négative, ainsi que le polymère pour encapsuler l'ensemble. L'ensemble est fixé sur un wafer⁵ de silicium. Ces techniques 2D sont très bien adaptées à la fabrication de micro-batteries sur wafer.

La Figure 11 donne un profil type de décharge : la tension de la pile est représentée en fonction de la capacité déchargée. La pile se décharge entre un et trois volts, ce qui constitue une très bonne performance.

4. LiPON est le principal électrolyte utilisé pour les micro-batteries au lithium, de composition $\text{Li}_{2,9}\text{PO}_{3,3}\text{N}_{0,46}$.

5. Le wafer est une galette de silicium très pure, notamment utilisée pour la fabrication de circuits intégrés et de microprocesseurs.

Ces systèmes 2D permettent des intégrations sur silicium pour les incorporer dans des dispositifs et fournissent des puissances élevées.

Un autre exemple : la Figure 12 représente un type de micro-batterie, de 2,5 x 2,5 cm², composée de lithium, de LiPON et d'oxyde de cobalt, dont le profil de décharge est montré sur la Figure 13. On arrive à décharger des capacités de l'ordre du mAh. À titre de comparaison, dans les téléphones portables, on a des batteries de 800 mAh. Il s'agit ici d'un mAh sur quelques centimètres carré, soit une catégorie toute différente.

Les épaisseurs des assemblages obtenus par la technique 2D sont de quelques centaines de nanomètres. Ces systèmes permettent l'alimentation de réseaux de capteurs, de tags RFID⁶ et de faire de la micro-alimentation de secours.

1.3.2. Réalisations de systèmes 3D

Avec la stratégie 3D, qui vise à augmenter le rapport surface sur volume pour développer des micro-batteries miniaturisées, on réalise sur un substrat (silicium ou substrat souple) un dépôt de collecteurs de courant en or sur lesquels on fait croître, en trois dimensions, des matériaux nanostructurés (Figure 14).

6. RFID (« radio frequency identification ») est une technologie d'identification automatique qui utilise le rayonnement radiofréquence pour identifier les objets porteurs d'étiquettes lorsqu'ils passent à proximité d'un interrogateur.

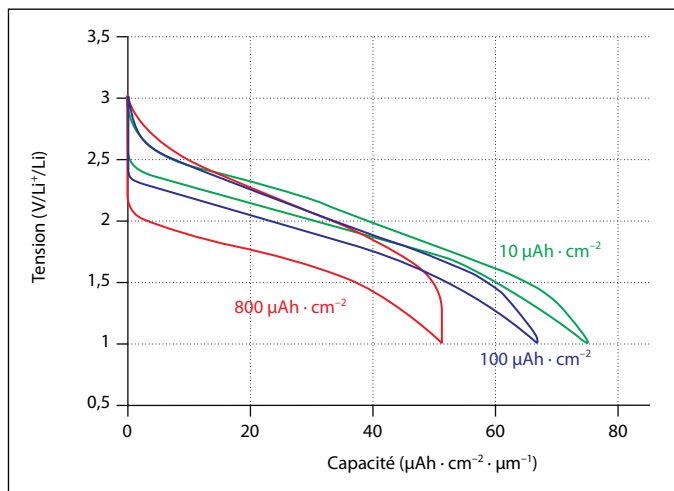


Figure 11

Profil de décharge d'une micro-batterie.

Source : d'après Levasseur A. et coll. (2009). Microbatteries - Microsources d'énergie en couches minces, *Les Techniques de l'Ingénieur*, D 3 342v2.



Figure 12

Microbatterie 2D développée par STMicroelectronics (dimensions $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$).

Source : STMicroelectronics (www.st.com)

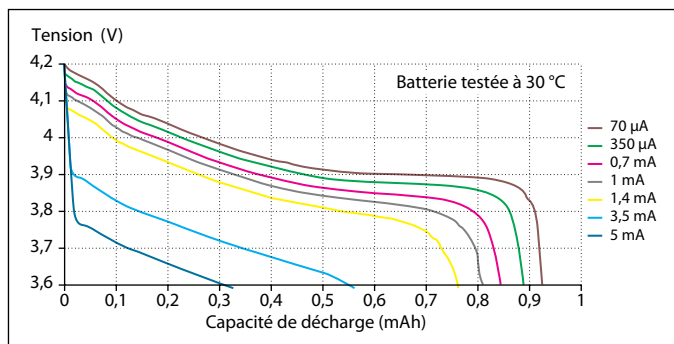


Figure 13

Profil de décharge d'une micro-batterie 2D développée par STMicroelectronics.

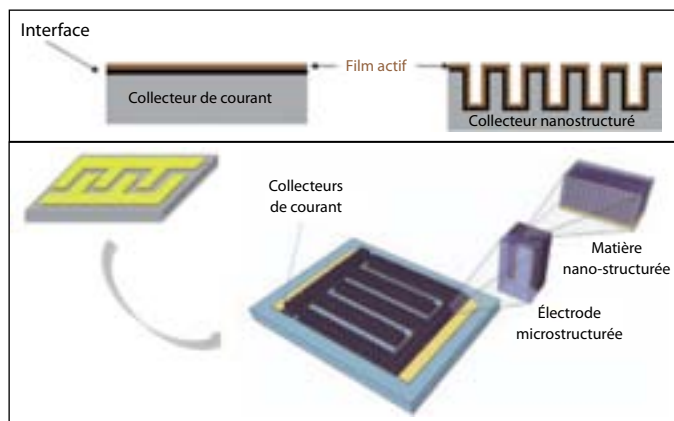


Figure 14

Profil d'une micro-batterie 3D.

Source : Brunet M., Pech D. (2012). Micro-supercapacitors: enjeux technologiques et applications, *Techniques de l'Ingénieur*, <http://www.techniques-ingenieur.fr>

La **Figure 15** donne un exemple de réalisation : les électrodes négatives sont regroupées en peigne (en rouge) et reliées entre elles par derrière ; les électrodes positives (peignes jaunes) sont reliées entre elles par devant.

L'agrandissement de la **Figure 16** permet de comprendre la fabrication et la nano-architecture de ces électrodes. Des supports de nickel poreux sont réalisés par voie électrochimique. On les met en présence de petites sphères de polystyrène de quelques dizaines de nanomètres de diamètre contenant une solution de Ni^{2+} . Une fois ce dépôt fait, on brûle les sphères, faisant

apparaître des trous ; pour les électrodes négatives, on dépose l'étain dans ces trous, et LiMnO_2 pour les électrodes positives. Une nouvelle fois, le profil en tension en fonction du temps (ou la capacité déchargée) est intéressant : entre deux et quatre volts avec des capacités déchargées qui restent faibles, des mW.h, et des surfaces de quelques dizaines de mm^2 (**Figure 17**).

Le point négatif de ces systèmes 3D est qu'ils nécessitent impérativement l'électrolyte liquide ; comme indiqué plus haut, l'utilisation d'un électrolyte solide peut être à l'origine de courts-circuits à la recharge. L'anode n'est plus en métal mais en alliage

Figure 15

Profil d'une micro-batterie 3D.

Source : J. Pikul et coll. (2013). High-power lithium ion microbatteries from interdigitated three-dimensional bicontinuous nanoporous electrodes, *Nature Communication*.

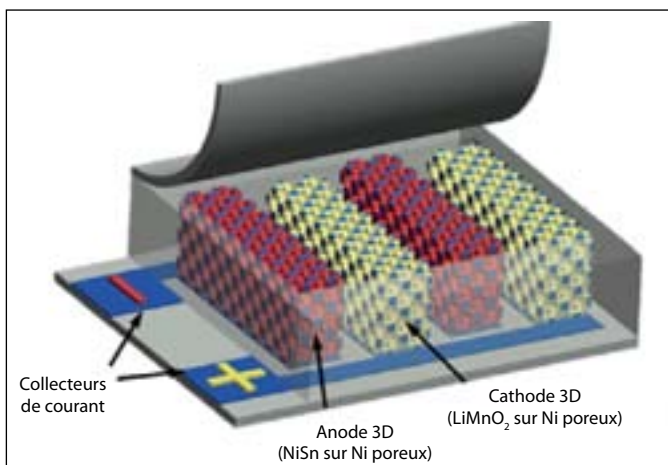
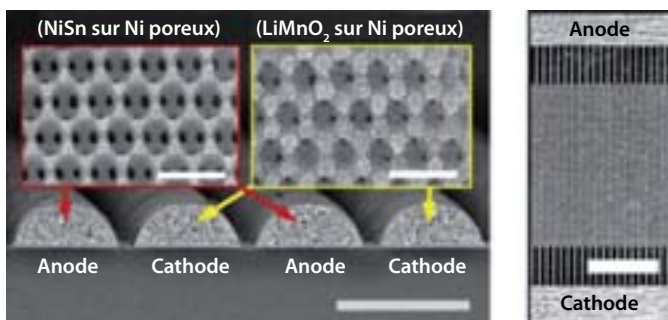


Figure 16

Nano-architecture des électrodes d'une micro-batterie 3D.

Source : J. Pikul et coll. (2013). High-power lithium ion microbatteries from interdigitated three-dimensional bicontinuous nanoporous electrodes, *Nature Communication*.



formé par la pénétration des ions Li^+ dans l'étain.

Le concept de **batteries 3D étirables** est apparu récemment (Figure 18). On dépose par pulvérisation du cuivre et de l'aluminium sur des disques de silicone, sur lesquels on dépose ensuite par sérigraphie une encre qui contient de l'oxyde de cobalt comme matériau positif. Un autre oxyde est utilisé pour le matériau électro-négatif, dans lequel on va intercaler du lithium.

Dans ce système, les électrodes sont connectées entre elles par des petits serpents. Lorsqu'on étire le silicone, les

serpents peuvent se déformer tout en préservant le contact entre les électrodes. Sur la Figure 19 est représenté un étirement de 300 % d'une batterie... qui fonctionne toujours. Les profils de charge et de décharge, en potentiel en fonction de la capacité déchargée, sont reproduits sur la Figure 20.

Fabriquer des batteries sur des substrats souples ou sur des substrats flexibles est une tendance récente qui présente beaucoup d'avantages, pour l'utilisation comme pour la récupération de l'énergie. Cette tendance assez lourde

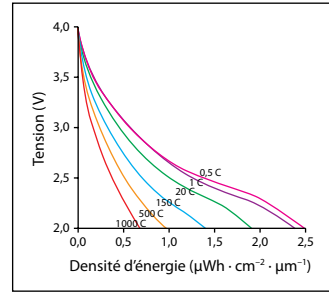


Figure 17

Profil de décharge d'une micro-batterie 3D.

Source : d'après J. Pikul et coll. (2013). High-power lithium ion microbatteries from interdigitated three-dimensional bicontinuous nanoporous electrodes, *Nature Communication*.

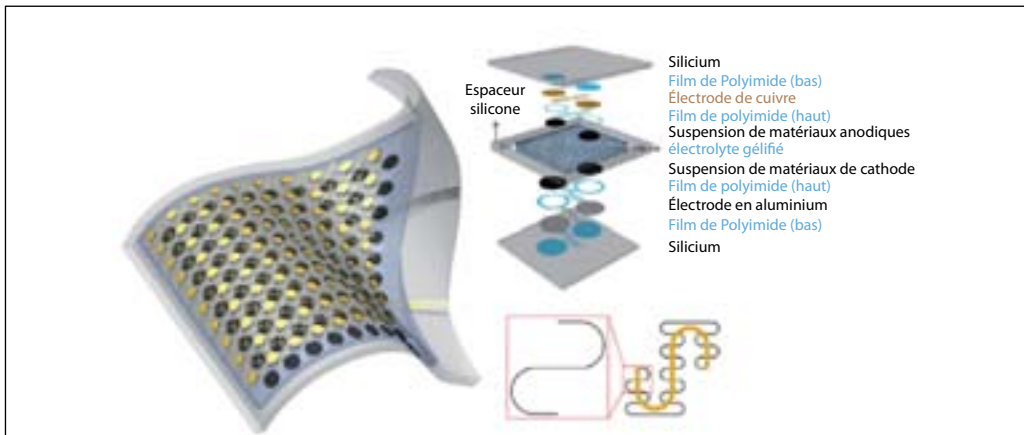


Figure 18

Profil d'une micro-batterie 3D étirable.

Source : S. Xu et coll. (2013). Stretchable batteries with self-similar serpentine interconnects and integrated wireless recharging systems, *Nature Communication*, vol. 4.

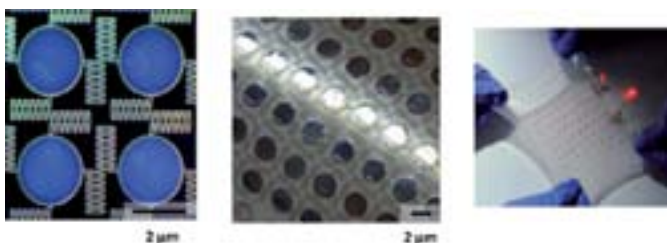


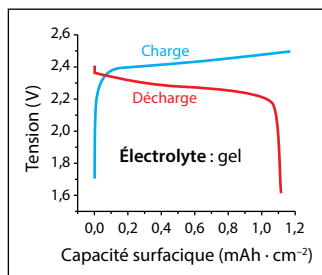
Figure 19

Micro-batteries 3D sur silicone.

Source : S. Xu et coll. (2013). Stretchable batteries with self-similar serpentine interconnects and integrated wireless recharging systems, *Nature Communication*, vol. 4.

Figure 20

Profils de charge et de décharge d'une micro-batterie 3D étirable.



devrait se développer dans les prochaines années.

Les futurs développements en matière de batteries sollicitent bien sûr la chimie. D'abord, les nouveaux matériaux : mettre au point l'utilisation du silicium comme anode, des électrolytes et des cathodes à haut potentiel... cela concerne toutes les batteries, même celles de grandes tailles pour les véhicules. L'amélioration des techniques de dépôts et de synthèse des matériaux est également très importante pour le développement des micro-batteries. Il en est de même pour tous les procédés de nano-structuration des wafers de silicium. Enfin, rappelons l'intérêt du développement des batteries souples et flexibles, qui sont vraiment amenées à se développer, en particulier avec l'essor actuel de l'électronique imprimée (voir le **Chapitre d'I. Chartier** de *Chimie et technologies de l'information*, EDP Sciences, 2014).

2 Les micro-supercondensateurs

2.1. Principe des micro-supercondensateurs

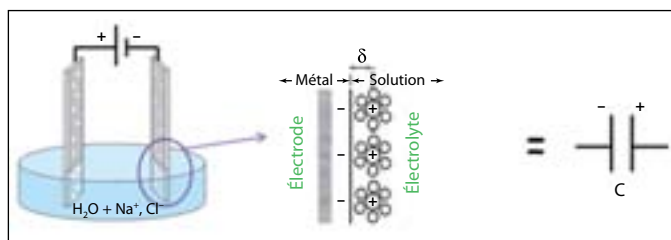
Les micro-supercondensateurs ont des performances intermédiaires entre les condensateurs et les batteries. Typiquement, leurs constantes de durée de décharge sont de l'ordre de quelques secondes. Le principe du stockage des charges est différent et utilise le stockage des charges par électrostatique (**Figure 21**).

Ainsi, une électrode polarisée négativement et plongée dans une solution de chlorure de sodium va se retrouver entourée d'une couche d'ions Na^+ pour compenser sa charge négative (signalé en violet sur la figure), et ce, avant toute réaction d'oxydo-réduction. Le condensateur correspondant à une très faible capacité, qui dépend de la distance d'approche des atomes qui fait quelques angströms (dixième de nanomètre) et de la constante diélectrique de l'électrolyte (elle est de l'ordre de 10 à 20 $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Dans ce type de polarisation, il n'y a pas de réaction d'oxydation ni de réduction comme dans les batteries ; il n'y a pas d'échange d'électrons dû à des réactions

Figure 21

Schéma de fonctionnement d'un supercondensateur.



d'oxydo-réduction. C'est ce mécanisme de charges qui est utilisé pour les supercondensateurs. Pour les fabriquer, on associe deux électrodes construites avec un matériau actif de très grande surface développée : il s'agit de carbone, dont les surfaces spécifiques peuvent atteindre $2\,500\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Avec $2\,500\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ et $10\text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$, on atteint des capacités de plus de $200\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$.

La **Figure 22** montre le schéma en coupe d'un de ces condensateurs. Sur les feuilles d'aluminium, on a déposé une encre qui contient le carbone de grande surface. Les deux électrodes sont séparées par l'électrolyte. En situation de polarisation, les anions s'accumulent à l'électrode positive pour en compenser la charge, et symétriquement, les cations s'adsorbent sur l'électrode négative. On définit ainsi des condensateurs sur chacune des électrodes ; la valeur de la capacité de double-couche⁷ sur les carbones de grandes surfaces développées peut atteindre plus de 110 F par

7. En 1879, Helmholtz décrit une électrode polarisée immergée dans un électrolyte par le modèle de la double-couche : par exemple, l'électrode positive est recouverte en surface de charges +. Les anions de l'électrolyte migrent alors vers la surface afin d'équilibrer les charges : la surface, supposée plane, de l'électrode, fait alors face à un « mur » d'anions : ce mur chargé - et cette électrode chargée + forment ensemble un condensateur. Ce modèle sera par la suite complété par Gouy, Chapman, et Stern, qui prendront également en compte des phénomènes de diffusion pour modéliser l'évolution du potentiel au voisinage de l'électrode.

gramme de carbone. La tension de fonctionnement est limitée par la décomposition de l'électrolyte par réactions d'oxydo-réduction. Elle peut atteindre $1,2\text{ V}$ en milieu aqueux et près de 3 V en milieu non aqueux.

Les condensateurs stockent moins d'énergie que les batteries, parce que la charge y est stockée en surface et non dans le volume du matériau. Par contre, située en surface, cette charge est libérée plus rapidement et la puissance est plus importante. Comme il n'y a pas de changement de volume du matériau entre les états oxydé et réduit (puisque la charge est uniquement en surface), on atteint des « cyclabilités » de plusieurs dizaines de millions de cycles. Également, charges et décharges peuvent être très rapides, ce qui entre autres permet le fonctionnement à basse température.

2.2. Une application des micro-supercondensateurs

Ces supercondensateurs peuvent servir à alimenter les réseaux de capteurs. La **Figure 23A** donne un exemple de microsystème électromécanique (« *MicroElectroMechanical System* », MEMS). Il s'agit d'un accéléromètre, par exemple celui de la console de la Wii (**Figure 23B**) : elle incorpore quelques supercondensateurs capables de réagir très rapidement aux sollicitations mécaniques pour produire un courant afin de maintenir la distance entre les peignes. Ces microsystèmes sont

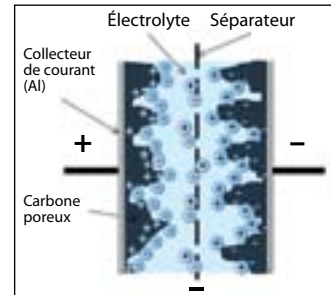


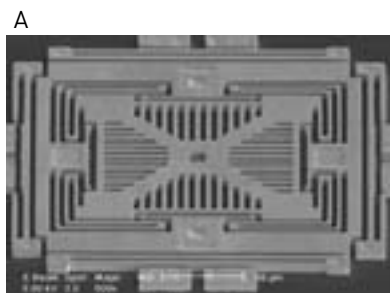
Figure 22

Profil d'un micro-supercondensateur.

Figure 23

On trouve des microsystèmes électromécaniques (MEMS) (A) par exemple dans la console Wii (B).

Source : A) <http://secondelmb.free.fr/edc2/activites/act3.html>



intégrés sur le silicium, au plus près de l'application.

2.3. Des micro-supercondensateurs à base d'oignons de carbone et de graphène

Si simple soit-il chimiquement, puisqu'il n'est constitué que d'une seule espèce atomique, le carbone présente un remarquable polymorphisme (Figure 25, voir l'Encart : « Le carbone sous différentes formes »). Cela a donné naissance à plusieurs types de matériaux actifs utilisés pour

les supercondensateurs. On a ainsi utilisé ce qu'on appelle les « oignons de carbone ». Ils offrent une surface élevée et entièrement accessible, et fournissent une puissance intéressante. L'inconvénient est qu'à 500 m² par gramme, la capacité reste un peu limitée. Ils constituent cependant un progrès par rapport aux autres solutions.

La Figure 29 résume une expérience faite en collaboration au LAAS-CNRS à Toulouse. On a réalisé un dépôt de ces **carbones oignons** par

LE CARBONE SOUS DIFFÉRENTES FORMES

Exemples de carbones « naturels »

Le polymorphisme du carbone est étonnant. Dans les suies, on trouve quantité d'assemblages d'atomes de carbone dont certains sont représentés sur la Figure 24 en haut. Il s'agit de produits solides aux propriétés très diverses qui intéressent par conséquent les applications. À côté de ces formes « naturelles », on a pu synthétiser des formes encore différentes par des procédés chimiques : ce sont les « carbones activés » (Figure 24 en bas) qui enrichissent encore le champ des applications du carbone.

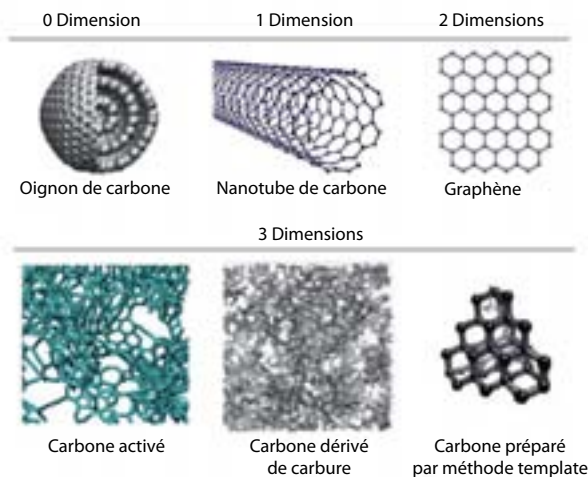


Figure 24

Différentes formes de carbone.

Source : adapté avec la permission de Simon P, Gogotsi Y. (2013). Capacitive Energy Storage in Nanostructured Carbon-Electrolyte Systems, *Accounts of Chemical Research*, 46 : 1094–1103. Copyright (2013) American Chemical Society.

La **Figure 25** montre la structure de ce qu'on appelle les oignons de carbone. Le dessin est assez pédagogique ! Les éléments structuraux sont des couronnes de carbone sp^2 (voir le **Chapitre de L. Hirsch** de l'ouvrage *Chimie et technologies de l'information*, EDP Sciences, 2014). Ces matériaux ne sont pas poreux mais massifs. Du fait des petites dimensions de leurs motifs, ils développent cependant des surfaces élevées, de plus de 500 m^2 par gramme.

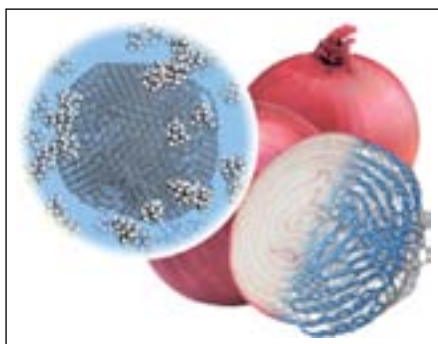


Figure 25

Carbones oignons.

Source : Dr. Vadym Mochalin, Drexel University.

Le graphène est l'une des formes « naturelles » du carbone découvertes les plus récemment. Sa structure est étonnante puisqu'il ne présente qu'un plan cristallin, formé d'hexagones d'atomes de carbone analogue à ceux qui constituent le graphite, mais ordonnés les uns par rapport aux autres (**Figure 24**). La surface développée par le graphène peut être importante, théoriquement 3 000 m^2 par gramme. Ne présentant pas de pore ni de porosité, il est accessible tout l'espace.

Pour fabriquer du graphène (**Figure 26**), on part du graphite, qu'on immerge dans un solvant à constante diélectrique élevée : les molécules de solvant s'insèrent entre les plans de graphite et viennent exfolier ces plans. Dans ces solvants, le graphène s'oxyde en oxyde

de graphite et doit donc être réduit. Une technique élégante pour le faire est d'utiliser une irradiation par laser qu'on peut d'ailleurs adapter en gravure laser.

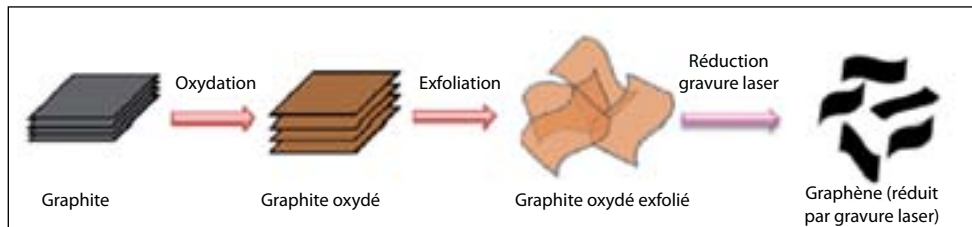


Figure 26

Procédé d'obtention de graphène à partir de graphite.

Le carbone activé

Le carbone activé est représenté sur la **Figure 24** ; tous les nœuds sont des atomes de carbone. Pour faire du carbone activé, on prend des coques de noix de coco (ou des végétaux équivalents) que l'on carbonise et que l'on met sous forme de poudre (de grains d'environ dix microns). Le traitement d'activation ultérieur consiste à placer cette poudre dans un milieu oxydant et d'oxyder de façon contrôlée le carbone en CO_2 . Le départ du gaz CO_2 cause l'apparition de pores (**Figure 27**).

Le résultat du traitement est un ensemble de grains traversés de pores de différentes dimensions : des pores supérieurs à 50 nm, des pores intermédiaires, méso, entre 2 et 50 nm, et les plus petits pores, nanométriques (mais qu'on appelle à tort « micropores » pour des raisons historiques). La structure réelle d'un carbone activé est celle qui est représentée sur la **Figure 28**. Les surfaces développées sont très élevées, supérieures à $1\,500\text{ nm}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Cette méthode ne permet pas de contrôler la taille des pores, et la recherche doit se poursuivre pour acquérir une bonne connaissance de la répartition des pores et de leurs propriétés d'adsorption.

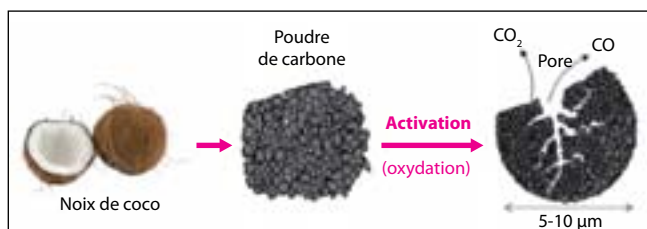


Figure 27

Procédé d'obtention de carbone activé (poreux) à partir de noix de coco.

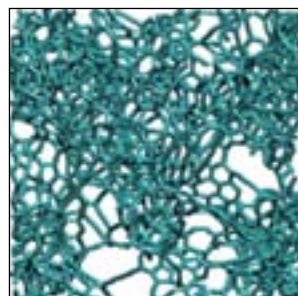


Figure 28

Représentation de la surface développée du carbone activé en fonction de la taille des pores.

Source : Y. Gogotsi, Drexel University

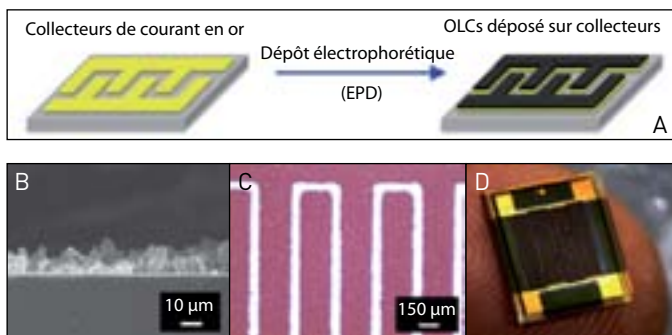


Figure 29

A) Dépôts de carbones oignons sur des collecteurs de courants d'or par électrophorèse, B) photographie en coupe du dépôt sur silicium, C) photographie de vue de dessus, D) vue du dessus une fois encapsulé.

Source : Reproduit avec la permission de Macmillan Publishers Ltd: [Nature Nanotechnology], advance online publication, 2010 (Pech et coll. (2010), Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon, *Nature Nanotechnology*, 5 : 651-654, DOI: 10.1038/NNANO.2010.162.

électrophorèse⁸, c'est-à-dire qu'on a réalisé une suspension dans laquelle les collecteurs de courant ont été plongés puis polarisés négativement. Les particules de carbone, légèrement chargées, sont déposées sur ces collecteurs par migration dans le champ électrique. La Figure 29A est l'image des agrégats d'oignons de car-

bone obtenus ; vu de dessus, on a des peignes (Figure 29C). Le micro-supercondensateur, une fois encapsulé, est représenté sur la Figure 28D) – la taille est repérée par le doigt qui le porte.

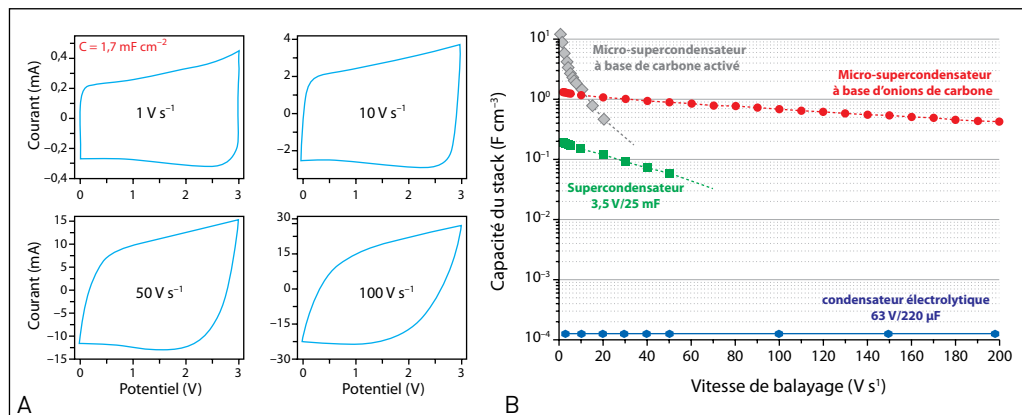
Les caractéristiques de ces systèmes sont représentées sur la Figure 30, qui donne la réponse du courant en fonction du potentiel. Les profils systèmes sont très proches du rectangle, comme pour le condensateur idéal. Les capacités sont de l'ordre de $800 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$. On peut faire des cycles à 10 V par seconde, et jusqu'à 100 V par seconde. Il s'agit donc de systèmes de puissance ; parce que la

8. L'électrophorèse est une méthode de séparation résultant de la possibilité de faire migrer les espèces à séparer à des vitesses différentes, sous l'action d'un champ électrique dans un électrolyte de composition variée. Les espèces sont séparées principalement suivant leur charge et leur taille.

Figure 30

A) Caractéristiques courant/potentiel des micro-supercondensateurs à partir d'oignons de carbone, B) capacités volumiques des micro-supercondensateurs à partir d'oignons de carbone en fonction de la vitesse de scan.

Source : d'après Pech et coll. (2010), Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon, *Nature Nanotechnology*, 5 : 651-654, DOI: 10.1038/NNANO.2010.162.



surface est petite, les ions ont accès à toute la surface.

Les performances en $F \cdot cm^{-3}$ d'électrode de ces systèmes sont sensiblement meilleures que celles des condensateurs électrochimiques classiques de 50 V, 60 V, ou des supercondensateurs macroscopiques. Ils offrent surtout dix mille fois plus de capacité volumique que les condensateurs électrochimiques.

Le graphène (voir l'*Encart : « Le carbone sous différentes formes »*) présente une surface développée très importante, pouvant atteindre $3\,000\ m^2$ par gramme. Il n'est pas constitué en pores ou tortuosités, et reste parfaitement accessible. La méthode

de fabrication du graphène décrite dans cet encart peut être adaptée à la fabrication de microsystèmes. On y remplace le laser par un graveur de DVD (*Figure 31*). L'oxyde de graphite exfolié est déposé sur un DVD, et un graveur transforme l'oxyde de graphite en graphène par l'effet de son irradiation laser.

L'oxyde de graphite est isolant, le graphène est conducteur. On fabrique ainsi les circuits voulus pour obtenir des microsystèmes. Après ajout d'électrolyte et équipement d'un capot, on obtient facilement des micro-supercondensateurs par ces techniques.

La *Figure 32* montre un exemple d'utilisation de cette

Figure 31

Procédé de fabrication de micro-supercondensateurs à partir d'un lecteur DVD.

Source : Reproduit avec la permission de Macmillan Publishers Ltd: [Nature Nanotechnology] [El-Kady *et coll.* (2013), Scalable fabrication of high-power grapheme micro-supercapacitors for flexible and on-chip energy storage, *Nature Nanotechnology*, 4 : 1475], copyright (2014).

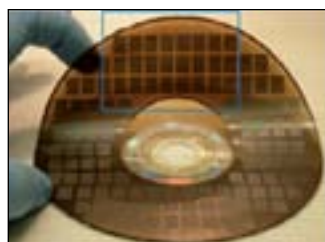
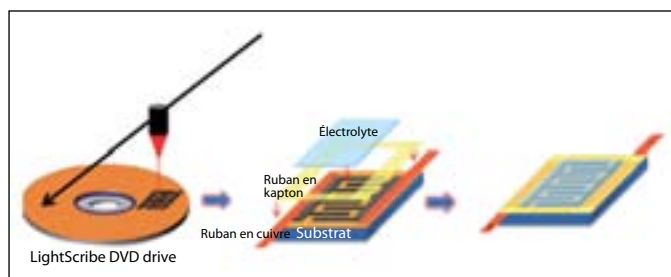


Figure 32

Photographies des électrolytes souples gravés par un graveur DVD.

Source : Reproduit avec la permission de Macmillan Publishers Ltd: [Nature Nanotechnology] [El-Kady *et coll.* (2013), Scalable fabrication of high-power grapheme micro-supercapacitors for flexible and on-chip energy storage, *Nature Nanotechnology*, 4 : 1475], copyright (2013).

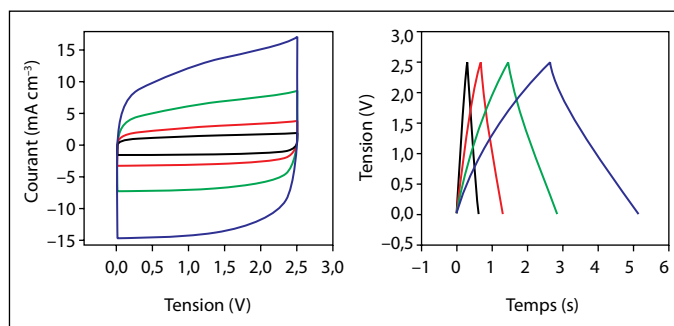


Figure 33

Caractéristiques des micro-supercondensateurs à base de graphène obtenus par gravure laser.

Source : d'après EL-Kady et coll. (2013), Scalable fabrication of high-power grapheme micro-supercapacitors for flexible and on-chip energy storage, *Nature Nanotechnology*, 4 : 1475

technique. Sur le DVD, c'est un film plastique « électrolyte souple » imprimable qui est déposé (voir plus haut). La gravure laser fabrique ensuite des microsystèmes, des micro-supercondensateurs ; plusieurs séries peuvent être réalisées en parallèle. Leurs caractéristiques sont similaires à celles des condensateurs comme illustré par le diagramme rectangulaire de la voltamétrie⁹ (Figure 33).

Il s'agit là d'une façon très intéressante de réaliser des microsystèmes à partir de graphite exfolié (pas cher !) et d'un graveur de DVD.

9. La voltamétrie est une méthode de mesure permettant d'étudier les propriétés d'oxydo-réduction d'un composé en solution. Pour obtenir un diagramme de voltamétrie cyclique, on applique à la solution à analyser un potentiel variant continuellement entre deux bornes U_1 et U_2 , c'est-à-dire que le potentiel appliqué part de U_1 , converge vers U_2 , puis varie dans le sens inverse pour reconverger vers U_1 (on a alors un cycle), et ce, plusieurs fois de suite. Les variations du courant électrique traversant la solution sont alors mesurées en fonction du potentiel et reportées sur un graphe.

2.4. Des micro-supercondensateurs à base de carbone dérivé de carbure

2.4.1. L'état physico-chimique des ions dans les carbones CDC

Dans un travail récent, nous avons étudié et développé des carbones activés dérivés de carbures : les CDC (Figure 24). La synthèse de ces matériaux part d'un carbure, ici le carbure de titane (Figure 34). Ce composé est ensuite soumis à une chloration¹⁰, ce qui a pour effet de faire partir le titane sous forme de gaz : il reste le carbone pur, mais rendu poreux par l'élimination du titane.

En contrôlant la température, on peut obtenir de façon contrôlée des tailles de pores très variées (Figure 35). À 400 °C, les tailles de pores vont de 0,68 à 1 nm. Comme ils sont très petits, leur surface est développée, et donc la capacité associée qui lui est proportionnelle, est très élevée.

10. La chloration consiste en la dissolution sélective du métal d'un carbure (TiC, SiC, ZrC...) sous l'effet du dichlore Cl_2 . L'équation-bilan, par exemple pour le carbure de titane, est la suivante :

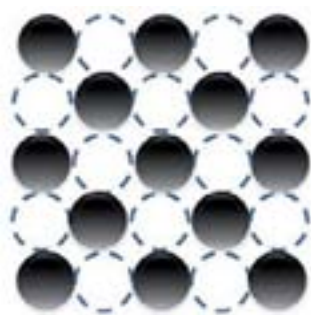
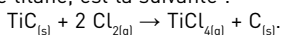


Figure 34

Représentation du système cristallin du carbure de titane.

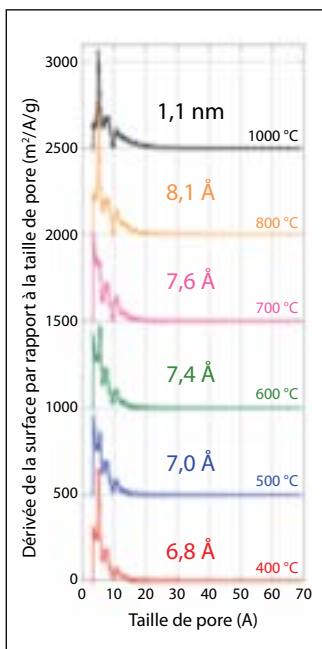


Figure 35

Surface développée en fonction de la taille des pores, pour différentes températures entre 400 et 1 000 °C.

La capacité normalisée (Farads par gramme divisée par la surface par gramme) d'un échantillon de CDC est reportée sur la **Figure 36A** en $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$, en fonction de la taille moyenne des pores. En fait, on s'attend à observer un effondrement de la capacité lorsque les pores n'ont plus la taille suffisante pour accueillir les ions du système – soit environ trois nanomètres. C'est ce que la **Figure 36A** semblait corroborer après l'analyse qui avait été faite de la taille des ions que l'on utilisait (tétraéthylammonium ou tétrafluorure de bore) lorsqu'ils sont dans leur état solvaté (**Figure 37**). Contrairement à ce qui était attendu, les valeurs de la capacité sont au contraire exacerbées aux très petites tailles de pores inférieures à la taille des ions solvatés (**Figure 37B**). Il semble que les pores soient

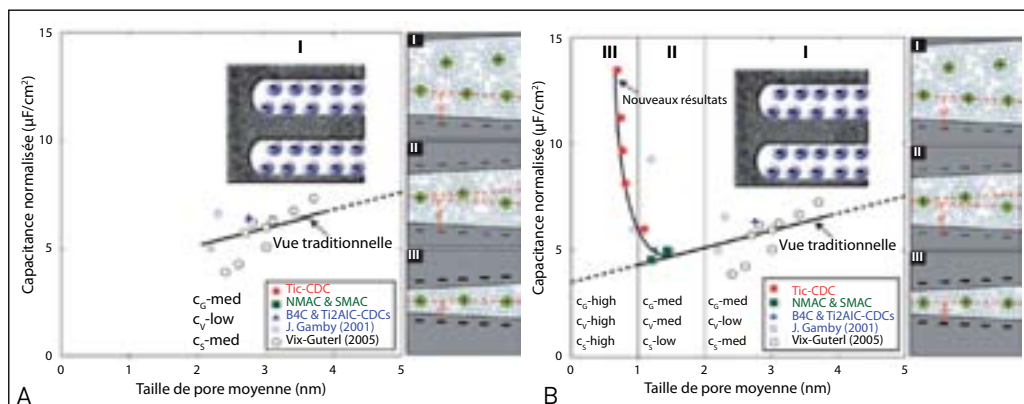


Figure 36

A) Représentation de la capacité normalisée en fonction de la taille des pores, B) augmentation exponentielle de la capacité volumique pour les micropores.

Source : d'après Chmiola J., Yushin G., Gogotsi Y., Portet C., Simon P., Taberna P.L. (2006), *Science*, 313 : 1760-1763.

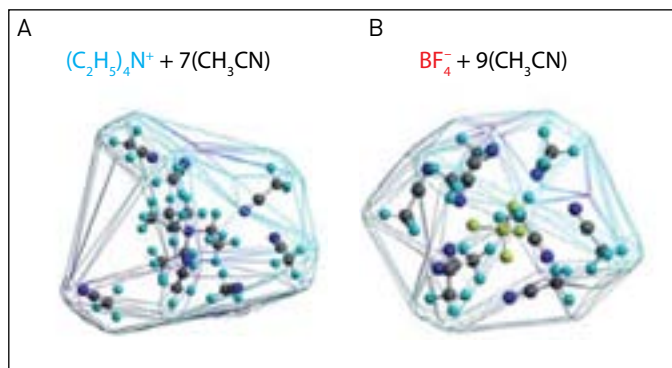


Figure 37

A) Représentation de pores accueillant des anions, B) représentation de l'anion BF_4^- solvaté dans l'acétonitrile.

Source : Reproduit avec la permission de Yang C.-M. et coll. (2007). Nanowindow-Regulated Specific Capacitance of Supercapacitor Electrodes of Single-Wall Carbon Nanohorns, *Journal of the American Chemical Society*, 129 : 20-21. Copyright {2014} American Chemical Society.

accessibles aux ions, car ceux-ci perdent une partie de leur cortège de solvatation pour entrer. Cette hypothèse est confirmée par une étude de

simulation numérique (voir l'**Encart « Une étude de simulation numérique : modélisation de la physico-chimie des ions dans le carbone activé »**).

UNE ÉTUDE DE SIMULATION NUMÉRIQUE : MODÉLISATION DE LA PHYSICO-CHIMIE DES IONS DANS LE CARBONE ACTIVÉ

Une étude de modélisation a été réalisée en collaboration avec le laboratoire de Physico-chimie des Électrolytes, Colloïdes et Sciences Analytiques (PECSA) de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6). Ce travail était justifié non seulement par le cas des supercondensateurs mais également par la compréhension générale qu'il promettait des mécanismes de transports rapides d'ions dans des milieux confinés subnanométriques, qui peut avoir des applications dans beaucoup de domaines.

Un exemple peut être trouvé dans les membranes échangeuses d'ions, dont l'intérêt rejoint même la biologie puisqu'elles jouent un rôle clé dans le fonctionnement du corps humain. Pour le travail de dynamique moléculaire*, le milieu carbone a d'abord été modélisé à partir des carbones expérimentaux (**Figure 38**). On a ensuite modélisé un électrolyte introduit.

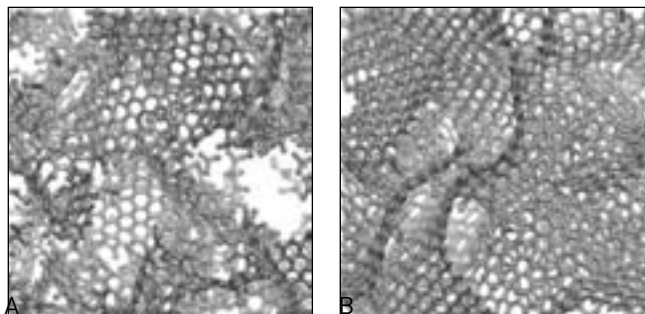


Figure 38

Modélisations de structures CDC à différentes températures (A : 900 °C, B : 1 200 °C).

La **Figure 39** indique des figures de la modélisation d'une cellule complète : une électrode positive de carbone, l'électrolyte et une électrode négative de carbone. Les cations sont figurés en rouge et les anions en vert.

La modélisation, qui utilise la dynamique moléculaire, permet de reconstituer qualitativement le fonctionnement du système. En particulier, cela visualise que même à zéro volt, il y a des ions qui entrent dans les pores, même les très petits (**Figure 39B**). Il ne s'agit pas d'un phénomène gouverné par l'électrosorption** mais d'un transport (diffusion) dans les pores. Lorsqu'on est sans polarisation (**Figure 39B**), on a 82 anions et 82 cations. En polarisation négative (**Figure 39A**), on a plus d'anions que de cations, comme attendu, mais au lieu de 164 ions, il n'y en a plus que 159. Ce défaut d'ions indique que le transport des ions dans les petits pores confinés est très rapide, et permet de conclure que dans les pores, le nombre de coordination des ions est diminué : les ions sont désolvatés. La différence de nombre d'ions s'explique par la conservation du volume de la charge anodique et cathodique.

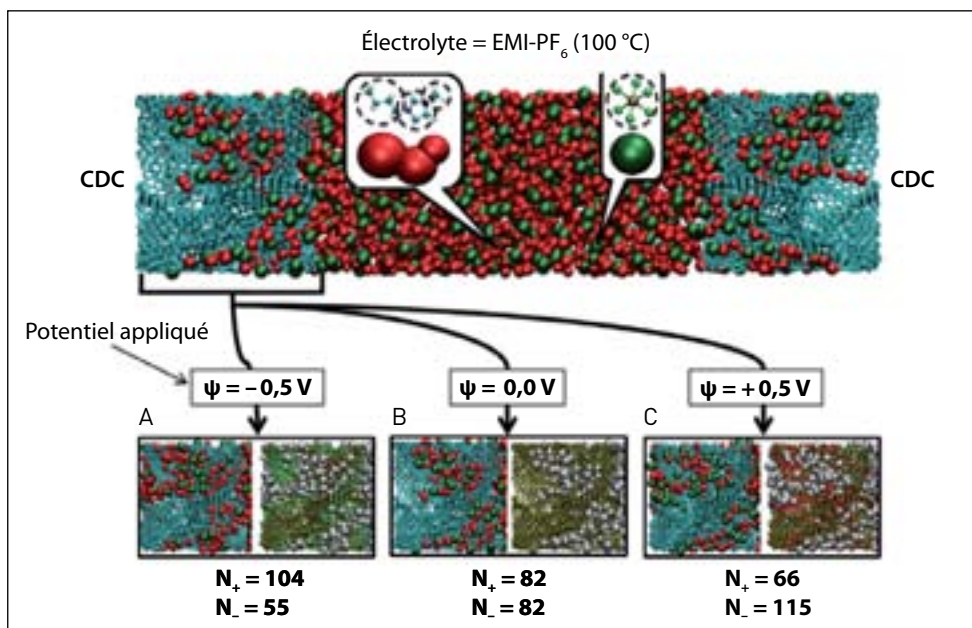


Figure 39

Modélisation dynamique de deux électrodes de CDC et d'un électrolyte entre les deux (image du haut), avec ou sans polarisation, positive ou négative. Sans polarisation, les ions accèdent aux pores et ne sont pas gouvernés par l'électrosorption. Avec polarisation, on assiste à des échanges d'ions avec l'électrolyte ; l'électrolyte est une solution d'éthylméthylimidazole, bis-trifluorosulfonylimide (EMI, TFSI). Le nombre de cation est N_+ , le nombre d'anion N_- .

Source : Merlet C., Rotenberg P., Madden P.A., Taberna P.-L., Simon P., Gogotsi Y. et Salanne M. (2012). On the molecular origin of supercapacitance in nanoporous carbon electrodes, *Nature Materials*, 4 : 306-310.

*La dynamique moléculaire est une méthode permettant de simuler l'évolution temporelle d'un système moléculaire. Elle repose sur l'application du principe fondamental de la dynamique de Newton : Σ des forces = ma.

**L'électrosorption est la formation d'une liaison chimique entre un ion de l'électrolyte et la surface de l'électrode.

2.4.2. Les micro-supercondensateurs aux CDC

Pourquoi les CDC, ces matériaux de grande capacité, sont-ils très intéressants ? Parce qu'on veut les utiliser pour faire des micro-supercondensateurs en vue de réaliser certains types de condensateurs, car qu'ils permettent de faire des films massifs, ce qui est impossible avec les carbones activés (**Figure 40A**). Une couche mince de carbure de titane (TiC) est déposée par pulvérisation cathodique sur du silicium, puis transformée par chloration en carbone poreux. La **Figure 40B** montre, en coupe, le carbone poreux, la silice (SiO_2) et le silicium.

L'expérience a montré que la capacité volumétrique (en $\text{F}\cdot\text{cm}^{-3}$) augmentait drastiquement en dessous de 50 nm d'épaisseur d'électrode (**Figure 41**), avec des capacités de stockage trois fois plus élevées que ce qu'on obtient avec le carbone activé, ou avec les encres de sérigraphie. Ces films massifs conviennent donc comme films de très

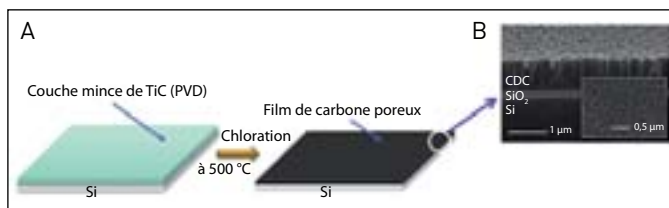


Figure 40

A) Schéma de la chloration d'une couche mince de TiC (B : coupe d'un film de carbone poreux sur wafer de silicium).

haute densité d'énergie pour des microsystèmes.

Une nouvelle technique de fabrication à l'étude à l'heure actuelle consiste, en partant d'un wafer de silicium, à déposer TiC, à le transformer en carbone CDC par chloration, à réaliser ensuite des masques, des collecteurs de courant, et enfin, à tracer le circuit par gravure, mettre une goutte d'électrolyte et réaliser des microsystèmes (**Figure 42**).

Le premier système réalisé est représenté sur la **Figure 43** sur laquelle on reconnaît les électrodes, le silicium, SiO_2 et TiC, et accompagné des premières voltammétries cycliques (**Figure 42**). Ces systèmes devraient permettre le développement de micro-supercondensateurs de haute densité d'énergie.

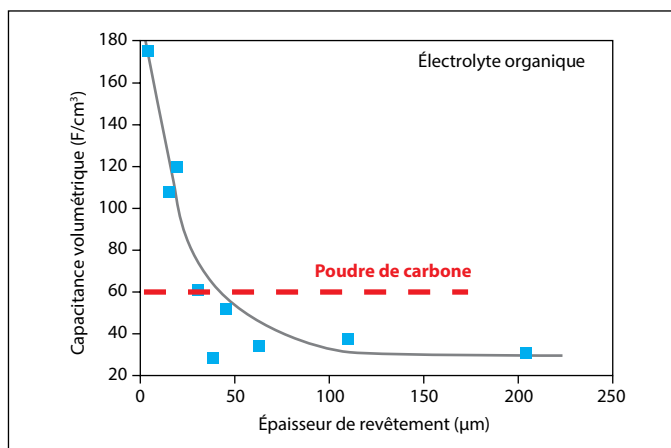


Figure 41

Évolution de la capacité volumétrique en fonction de l'épaisseur des revêtements de CDC.

Source : d'après Chmiola J. et coll. (2010). Monolithic Carbide-Derived Carbon Films for Micro-Supercapacitors, *Science*, 328 : 480-483. Reproduit avec la permission de AAAS

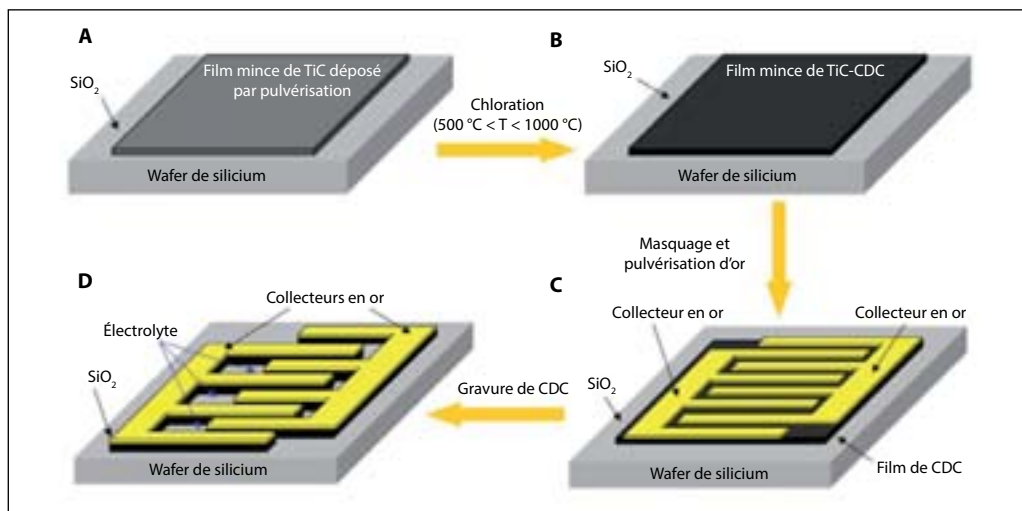


Figure 42

Schéma de fabrication de microsystèmes à base de CDC.

Source : d'après Chmiola J. *et coll.* (2010). Monolithic Carbide-Derived Carbon Films for Micro-Supercapacitors, *Science*, 328 : 480-483. Reproduit avec la permission de AAAS

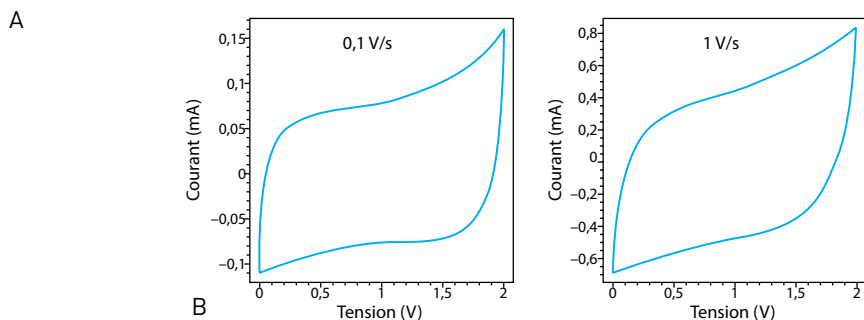
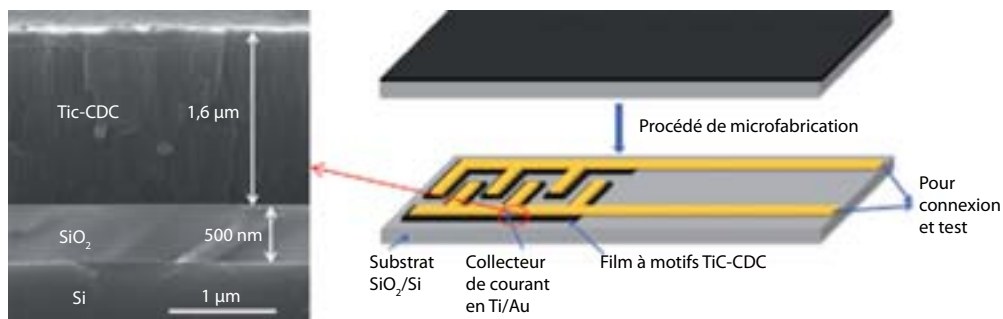


Figure 43

A) Coupe d'un microsysteme à base de CDC, B) voltammétries cycliques d'un microsysteme à base de CDC.

Source : Huang P., Pech D., Lin R., McDonough J.K., Brunet M., Taberna P.-L., Gogotsi Y., Simon P. (2013). *Electrochemistry Communications*, 36 : 53-56.

S'organiser pour la recherche technologique

Deux messages vont clore ce chapitre. Le premier est de souligner qu'en France on a historiquement une excellente expertise sur les batteries. Les batteries au plomb, les batteries Leclanché, nickel-métal-hydrure, lithium-métal-polymère sont des batteries françaises ; un nombre important de brevets et d'améliorations a également été développé en Europe (exemple du nickel-cadmium et du lithium-ion, lithium-polymère...).

Notre grand point faible est dans la commercialisation, dans le transfert de technologies vers l'industrie. Pour améliorer ce point, il a récemment été créé le réseau national sur le stockage électrochimique de l'énergie (RS2E, www.energie-rs2e.com) qui rassemble, dans un « centre de recherche et d'intégration », quinze laboratoires du CNRS, et les organismes comme le CEA et l'IFP. Ce centre s'est associé avec un club d'industriels afin de saisir les opportunités de transfert.

D'un autre côté, les laboratoires, en plus de leur mission d'accélérer la connaissance et de prendre des brevets, s'appuient sur ce centre de transfert pour passer les innovations chez nos collègues industriels.

Le dernier message sera à l'adresse des jeunes étudiants et des jeunes élèves, pour leur dire à quel point la recherche est un métier passionnant. Et la recherche en chimie fait toucher à quantité d'aspects : on peut faire des molécules, on peut faire des matériaux, on parle de nanoparticules et l'on arrive à faire une batterie... Et quand les applications arrivent, ce sont de grands moments !