



"Nouveaux Matériaux carbonés pour les Supercondensateurs Electrochimiques"

Patrice Simon

Université Paul Sabatier, CIRIMAT, UMR 5085, Toulouse - FRANCE ,

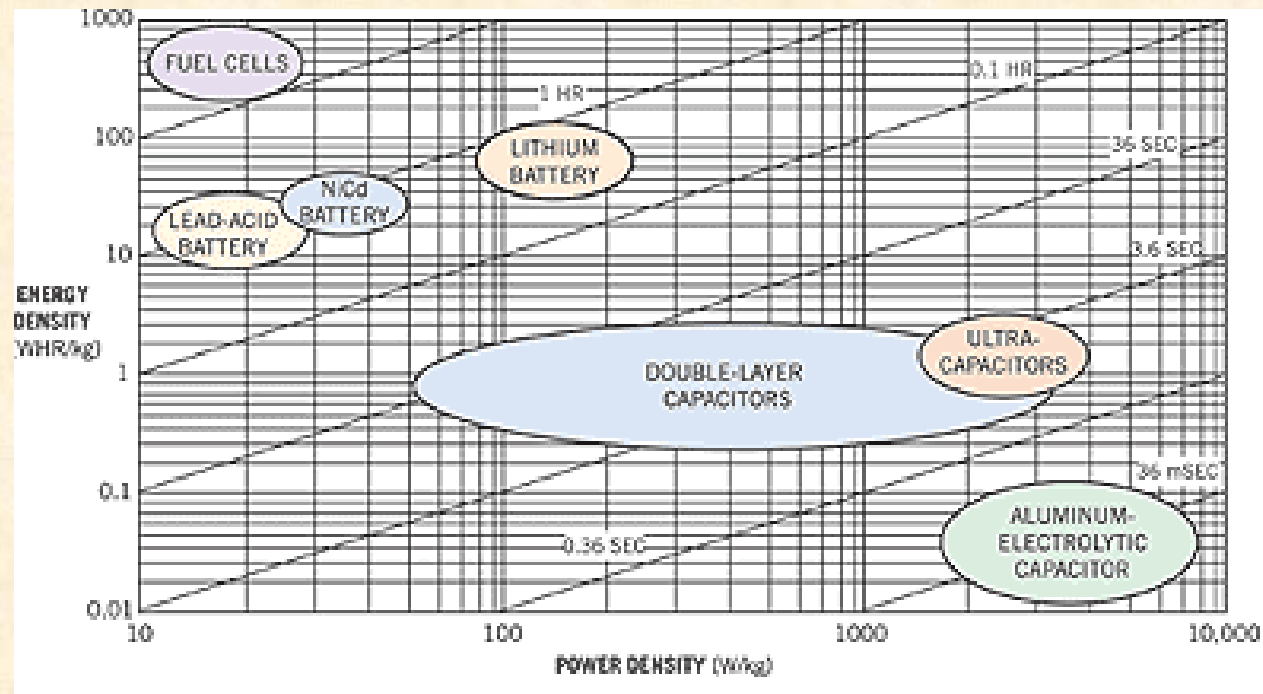
IUF- Paris

simon@chimie.ups-tlse.fr

Plan de la présentation

1. Les Supercondensateurs Carbone/Carbone
2. Les Carbones Dérivés de Carbure (CDCs)
3. CDCs en Liquides ioniques (ILs)
4. Conclusions

1. Pourquoi les supercondensateurs ?



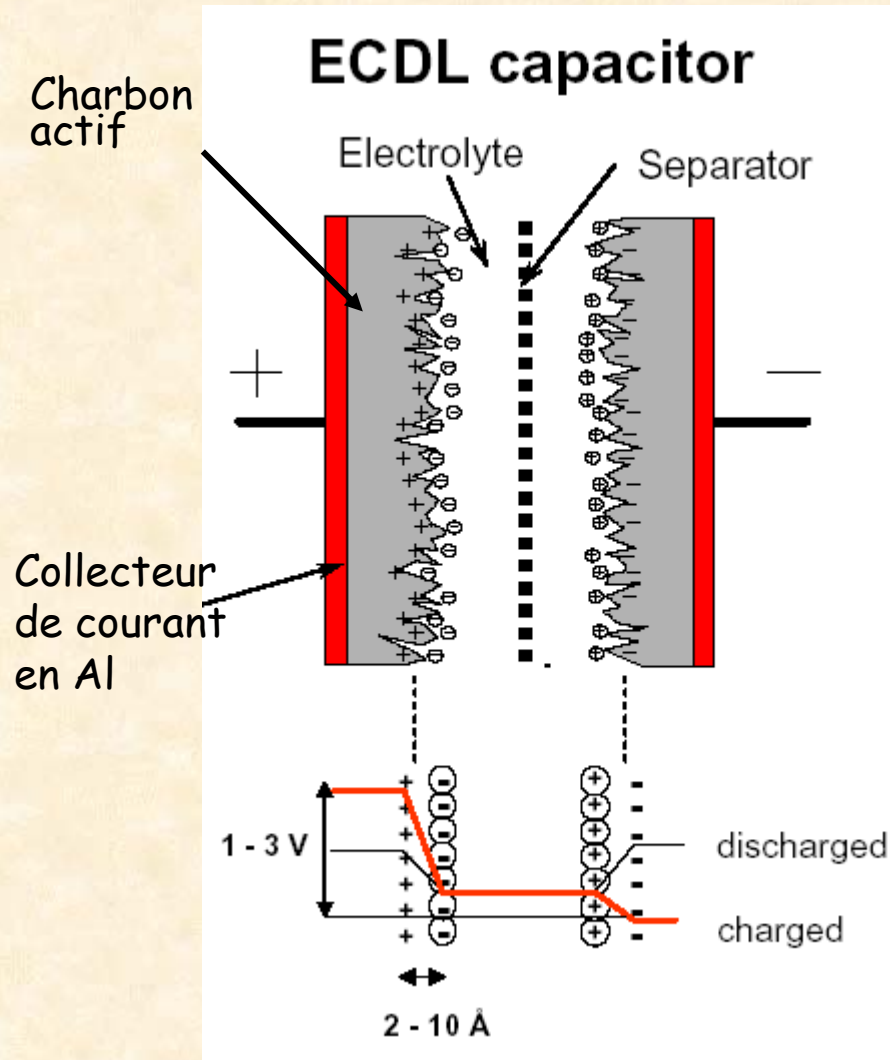
- **Supercapacités**
 5Wh/kg, 5 kW/kg
 ⇒ forte P,
 ⇒ τ de 1 à 10 s

- **Applications :**
 - électronique
 - transport: HEV, tram, buses

- **Materials Actifs :**
 Oxydes, ECPs
 Carbone

R. Kotz, M. Carlen, *Electrochimica Acta* 2000, 45, 2483

1. Les Supercondensateurs C/C



- ΔV appliqué :
 - adsorption des ions sur C
 - charge de la Double Couche ($10\text{-}20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$)
- **Charbon Actif de grande Surface** ($1000\text{-}2000 \text{ m}^2/\text{g}$)
 - 100 F/g de CA
- **En électrolyte organique**
 $\Delta E_{\text{max}} = 2.7 \text{ V}$

- Pas de Rédox → Puissance
- Cyclabilité : $> 10^6$ cycles
- charge/décharge rapide (qqs)
- basses températures

- Puissance (Aéronautique)



- 16 doors per A380, 56 PC100 per door



Advantages by using Ultracaps

- Low weight
- Excellent life time due to high cycle number
- High reliability
- No maintenance

Ouverture d'urgence 16 portes ;
modules SC 35 V / 28.5 F

- Récupération Energie

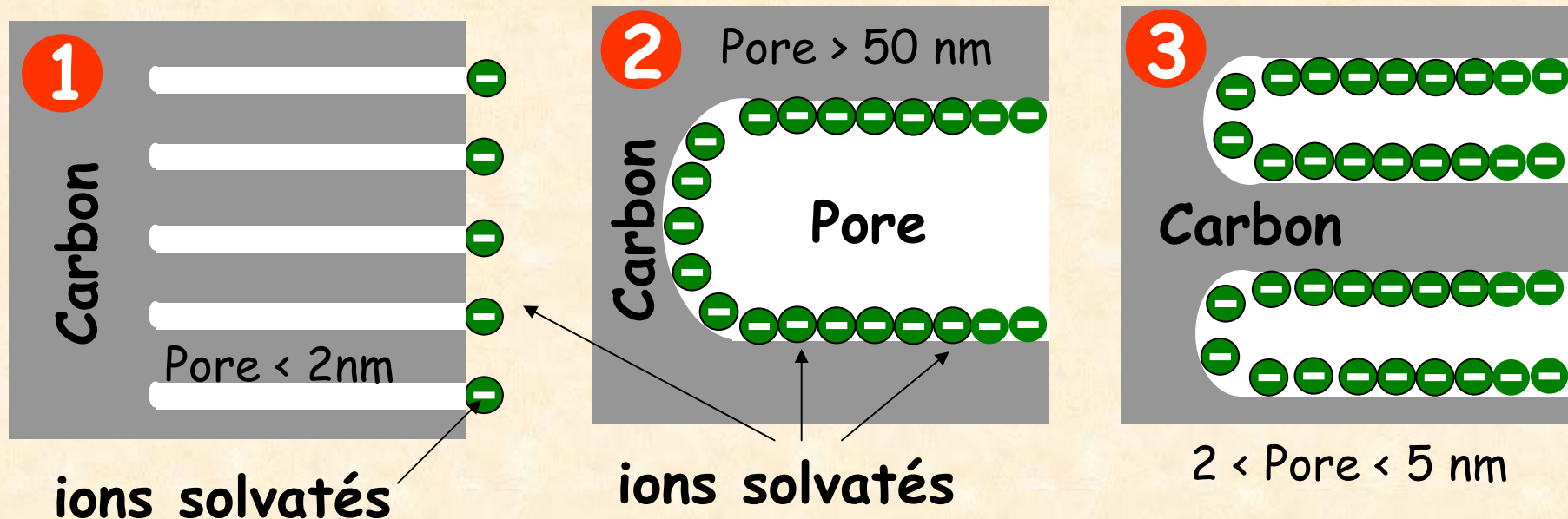


-40% fuel consumption
-25% CO₂ emission

J.R. Miller and P. Simon, Science 321 651 (2008)

Quelle est la taille de pore optimale pour les Carbones?
→ Modèle classique utilisé depuis 20 ans

Micropores: trop petits Macropores: trop larges Mesopores : idéaux



Modèle classique : ↗ la taille de pore → ↗ la capacité

Problème :

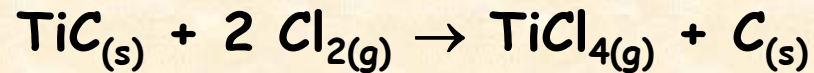
Carbones Activés utilisés → distribution de taille de pore (PSD)
⇒ vérification difficile

Plan de la présentation

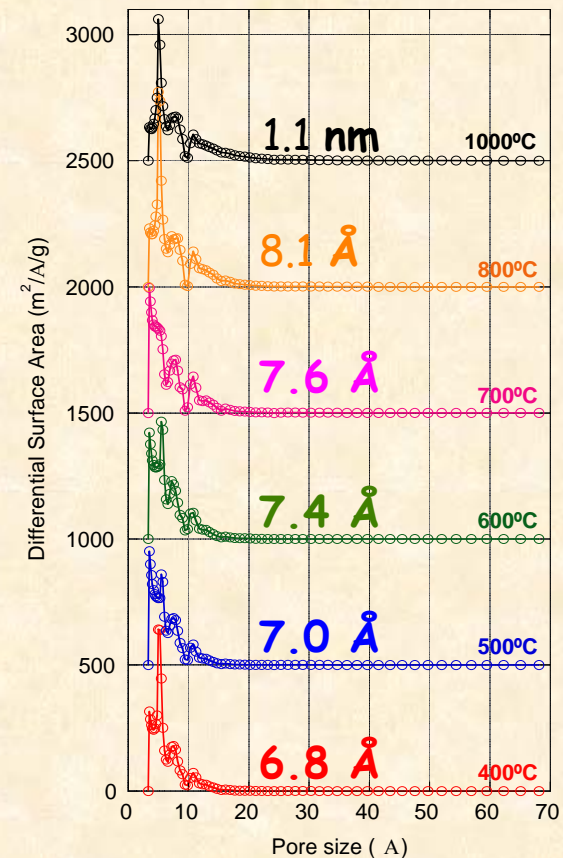
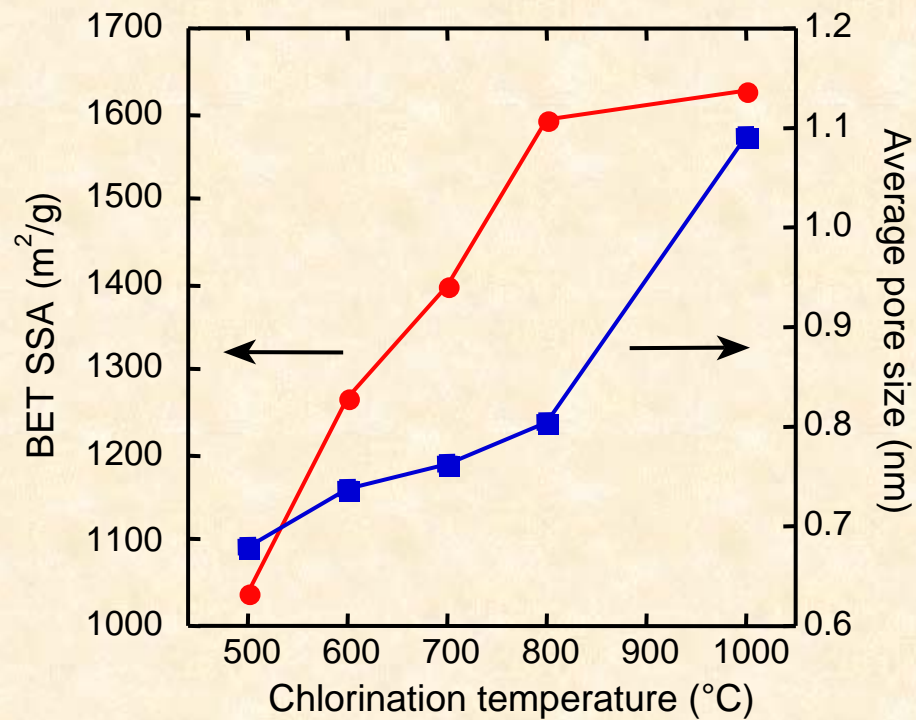
1. Les Supercondensateurs Carbone/Carbone
- 2. Les Carbones Dérivés de Carbure (CDCs)**
3. CDCs en Liquides ioniques (ILs)
4. Conclusions

3. Les CDCs

Dissolution sélective du métal d'un carbure (TiC, SiC, ZrC...)

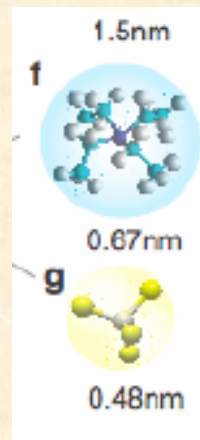
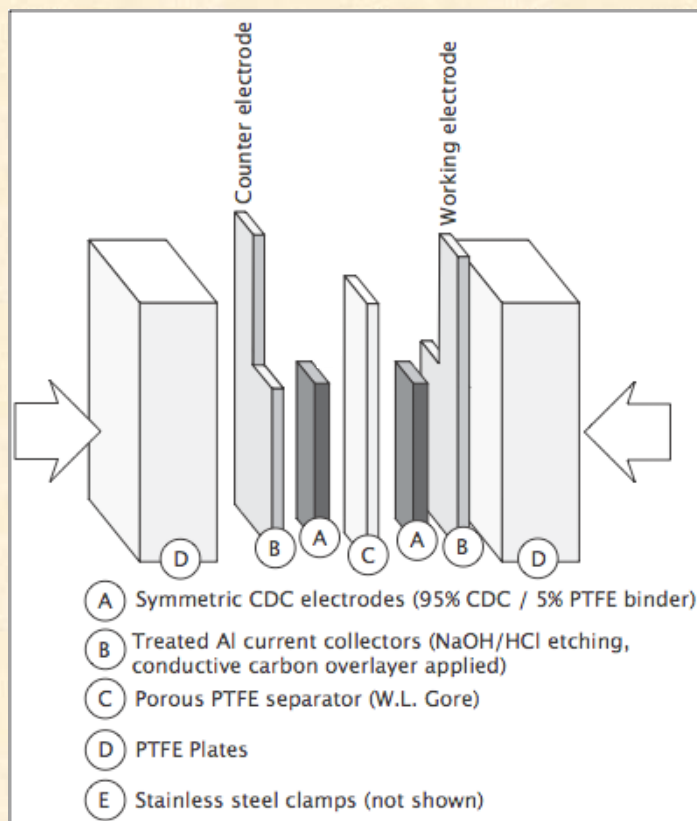


Pourquoi CDCs? → Contrôle précis de la taille de pore (unimodale)

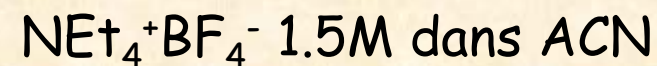


Taille de pores de 0.6 à 1.1 nm

4 cm² Lab Cells



Electrolyte:



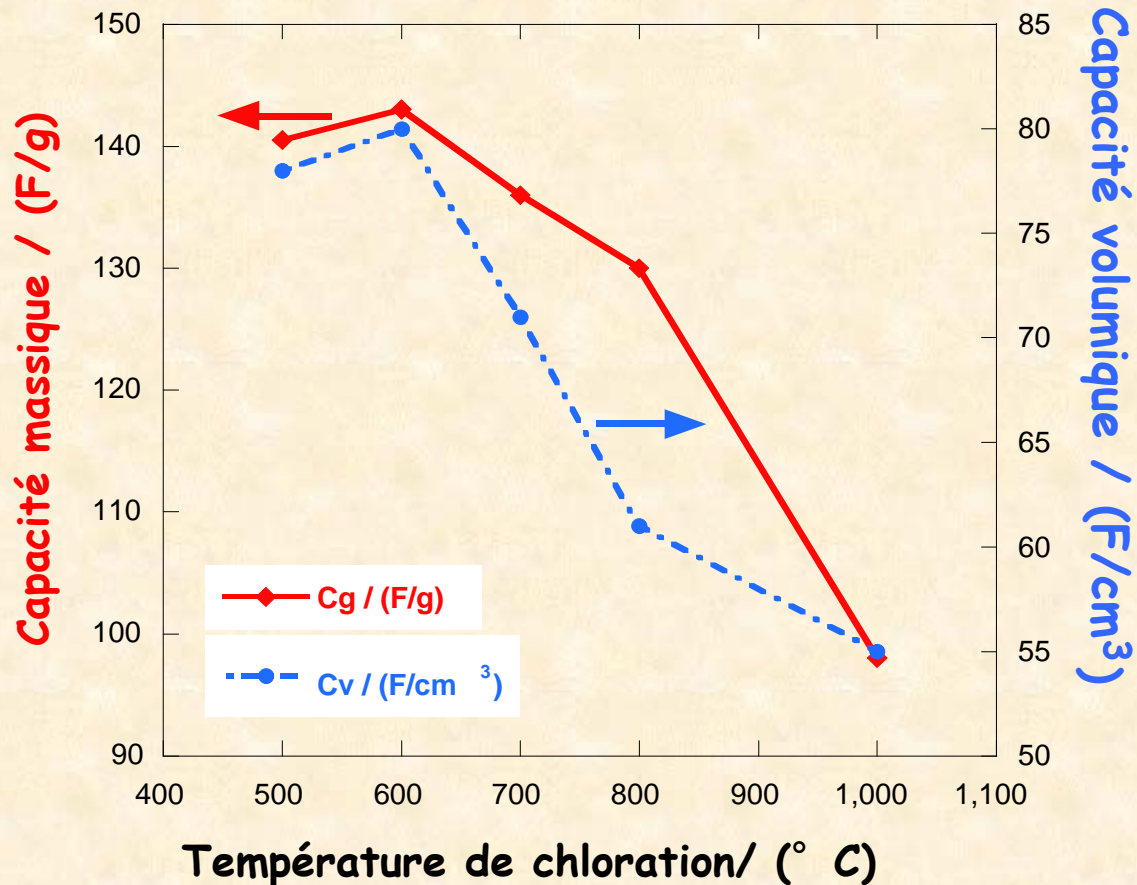
95% CDC, 5% PTFE laminé sur Al traité

Cellules à 2 électrodes

4cm² de surface, 15 mg/cm²

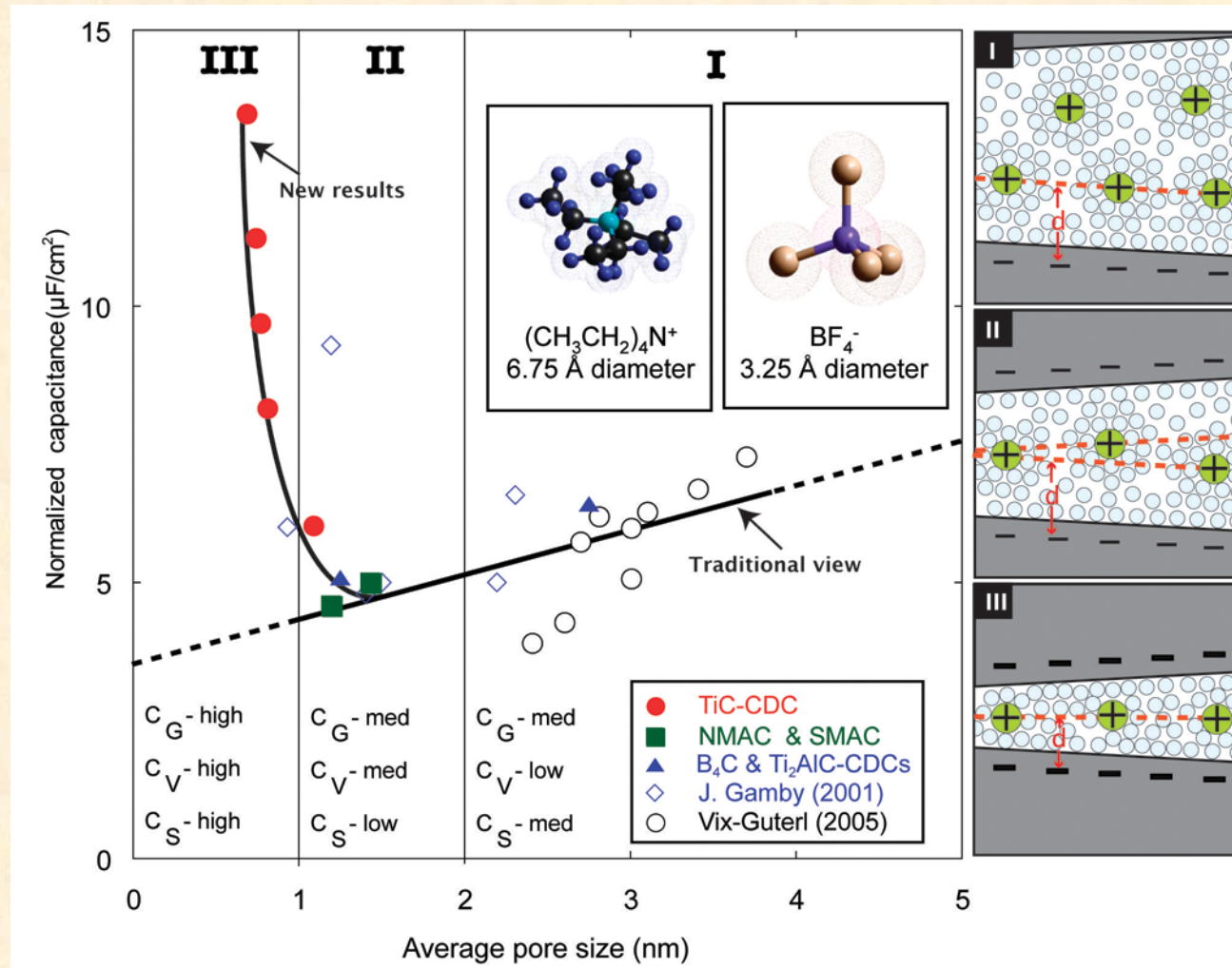
CV, SEI, Cyclage galvanostatique ...

2-electrode 4cm² cells, NET₄BF₄ 1.5M in ACN



Charbon Actif : 100F/g, 40 F/cm³

Subnanopores ⇒ ↗ C_g et C_v



Hypothèse:

→ micropores accessibles → déformation du cortège de solvation

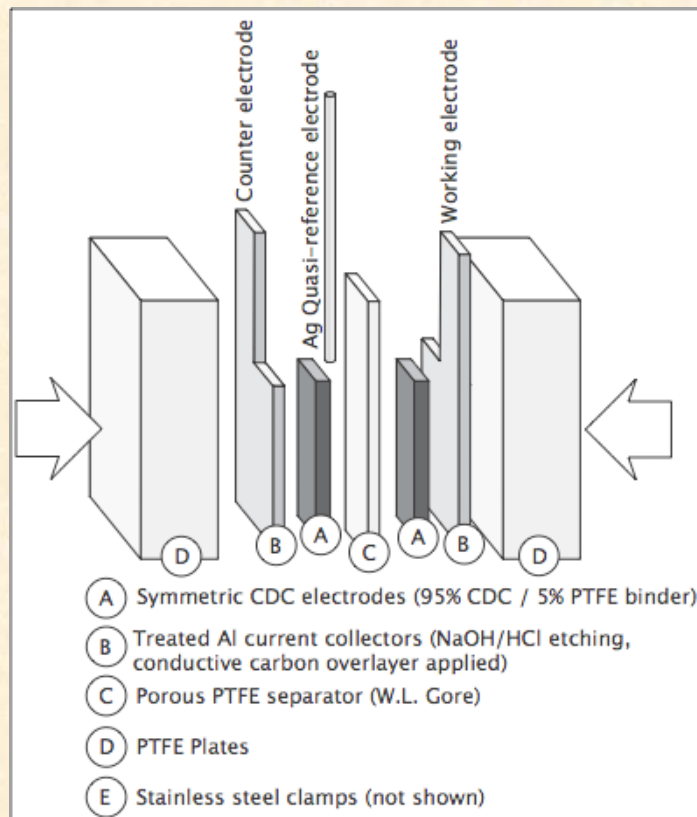
J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P.L. Taberna and P. Simon, Science, 313, 1760 (2006)

Mesure 2-électrode : → Mesure de la capacité de cellule

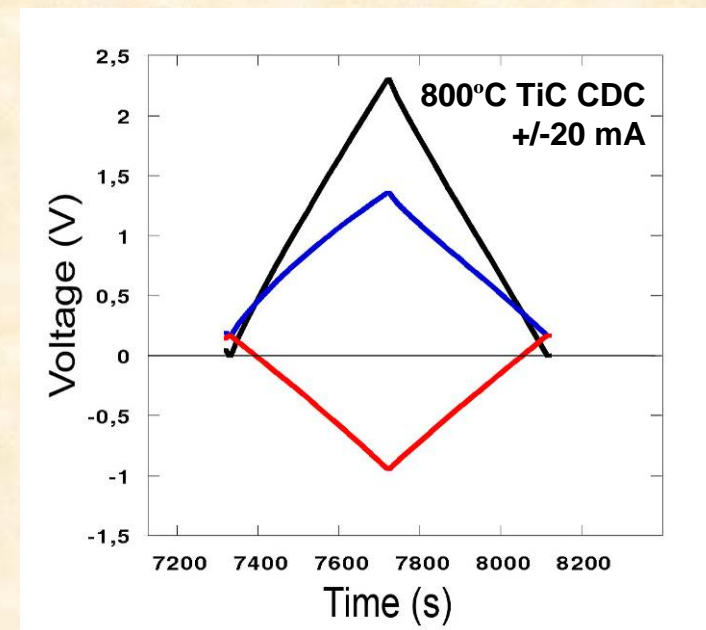
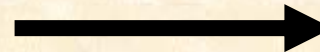
Mesure 3-électrodes :

→ caractérisation des électrodes (+) et (-) en cyclage

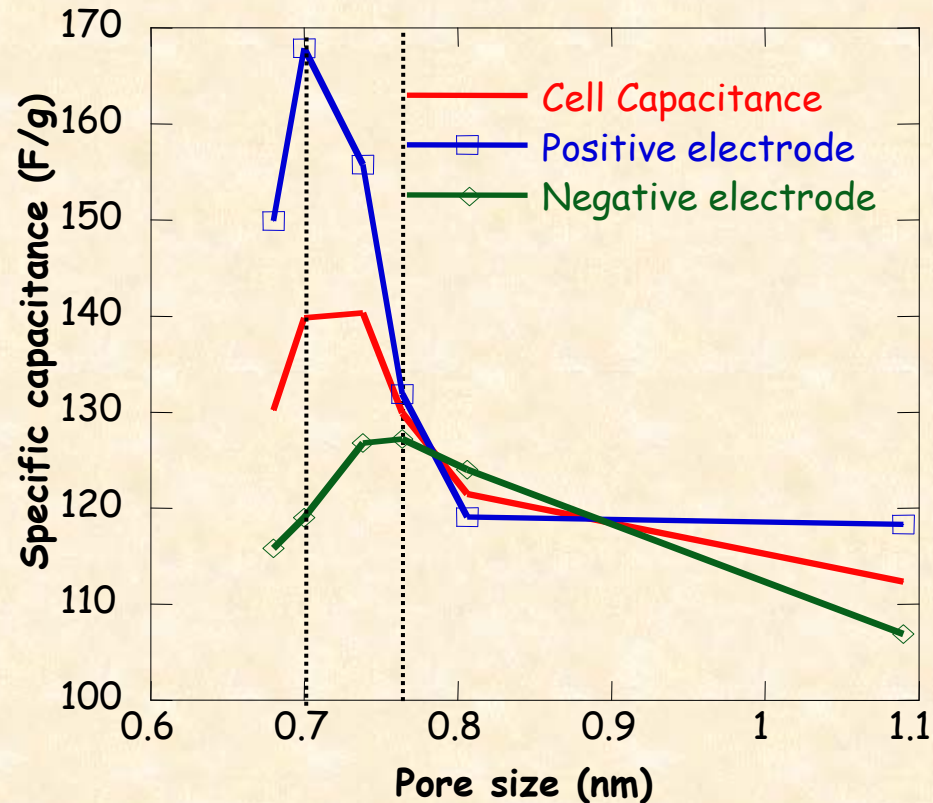
Cellule



Galva.

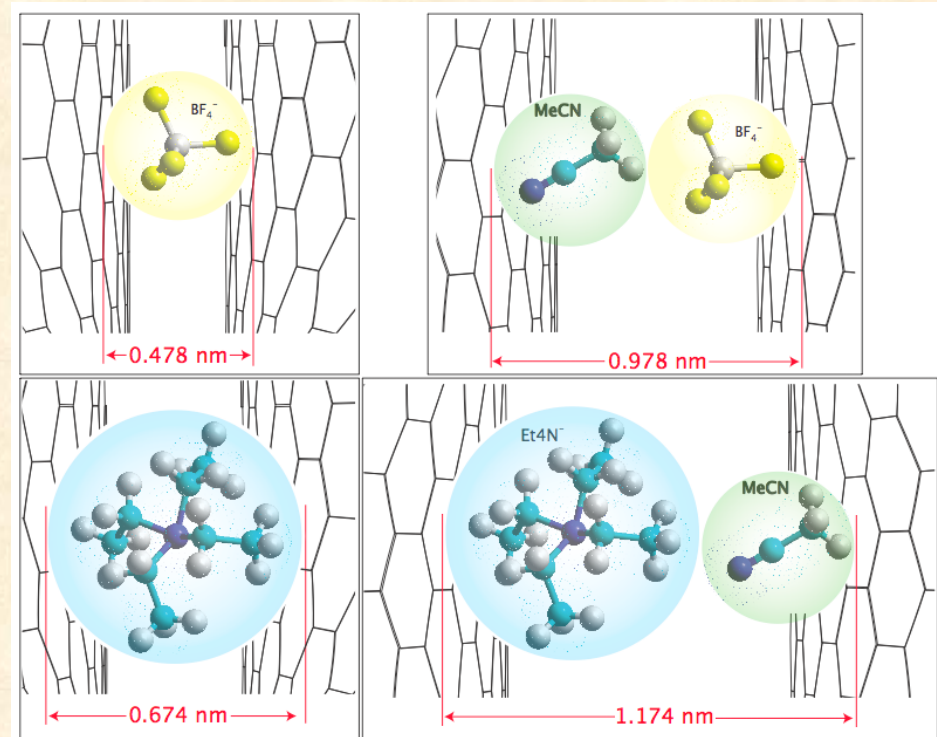


Cellules à 3-électrodes en milieu AN+1.5M NEt_4BF_4



ΔC^+ (anion) > ΔC^- (cation)

$C(+)$ max pore size < $C(-)$ max pore size



→ Adapter taille ion à taille pores

→ Ions partiellement désolvatés pour accéder aux micropores

J. Chmiola, C. Largeot, P.L. Taberna, P. Simon and Y. Gogotsi, *Angewandte Chemie Int.* 120 (18), 2008, 3440

J3N, MINATEC, 20-22 Octobre 2008

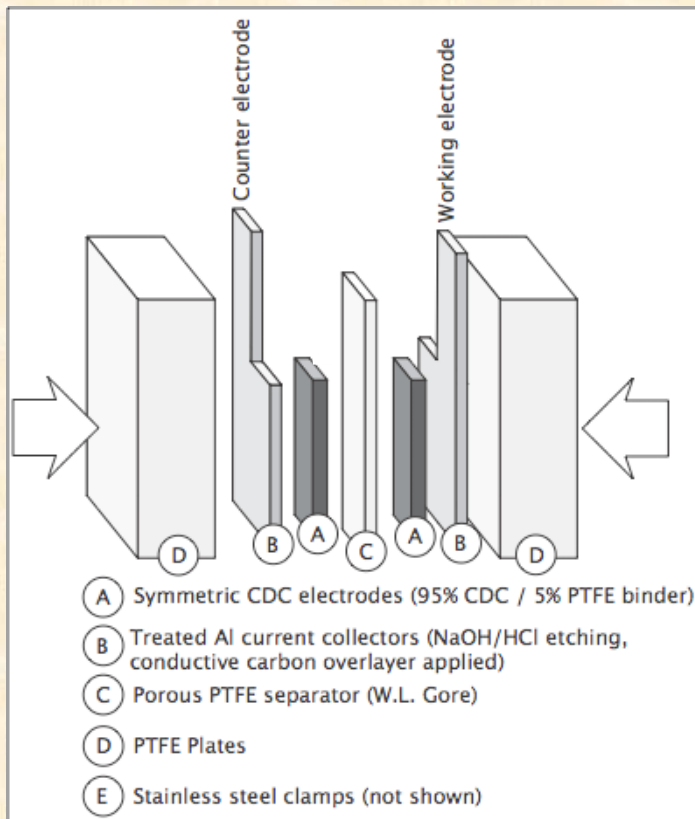
Cellules 3-électrodes en $\text{ACN-NEt}_4\text{BF}_4$:

→ cortège de solvatation (taille des ions?)

Etape suivante :

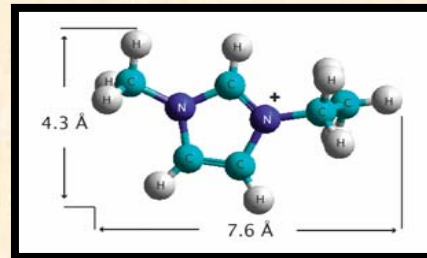
→ étudier le comportement en milieu
liquide ionique (pas de solvant)

4 cm² Lab Cells

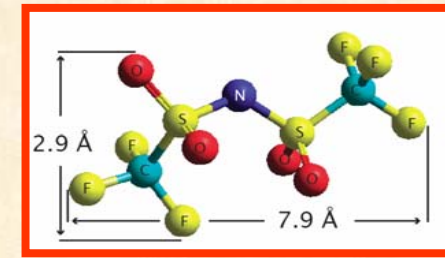


Electrolyte

Ethyl-MethylImmidazolium-TriFluoro-methane-SulfonylImide (EMI-TFSI)



EMI⁺



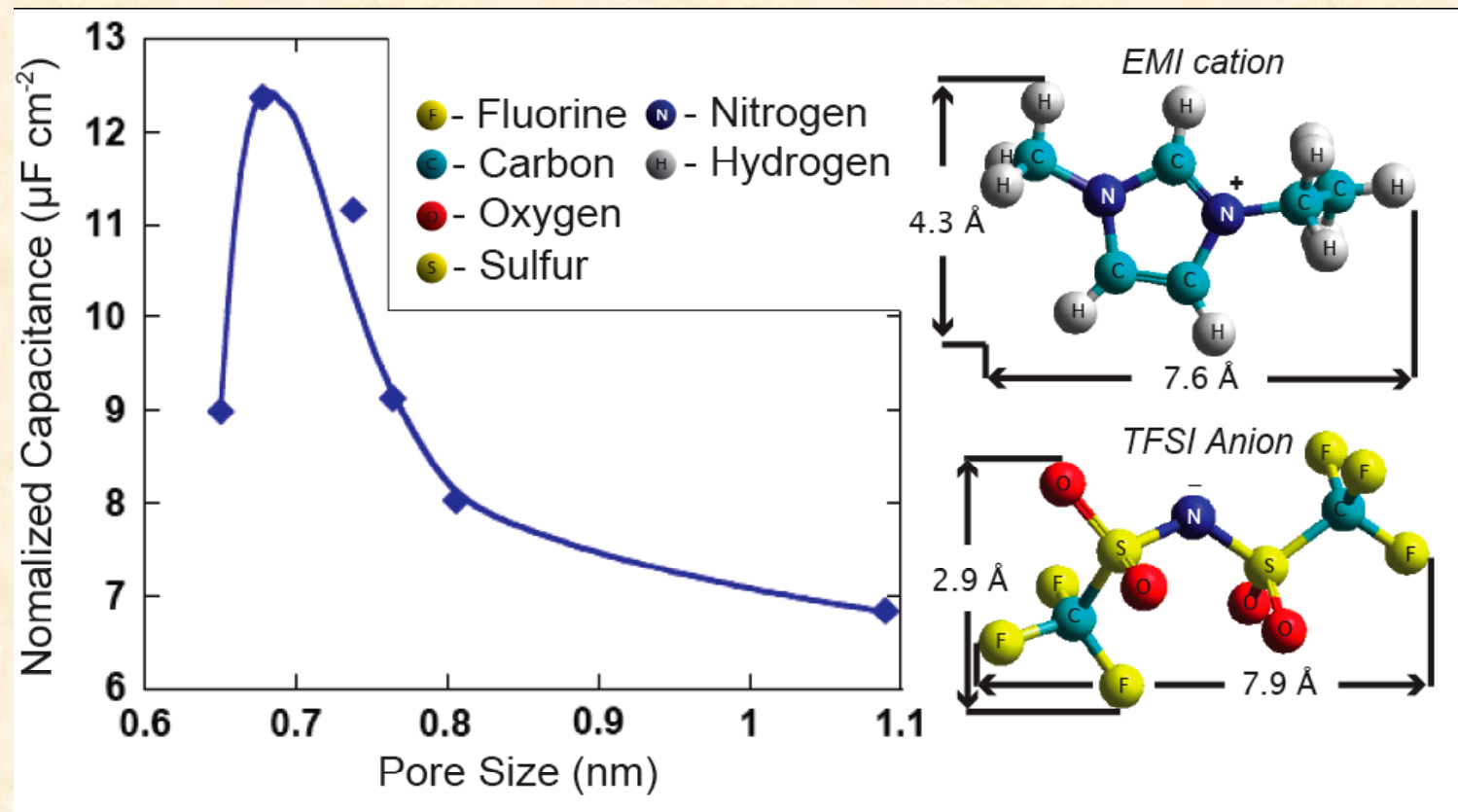
TFSI⁻

EMI⁺ : 0.79 nm (longest dimension)

TFSI⁻ : 0.76 nm (longest dimension)

→ Taille identique

Temp. 60°C; Active materials: CDCs



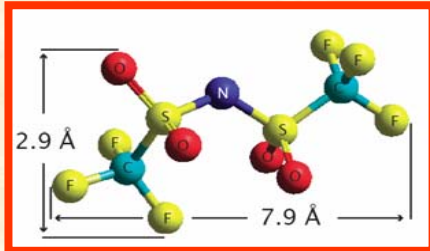
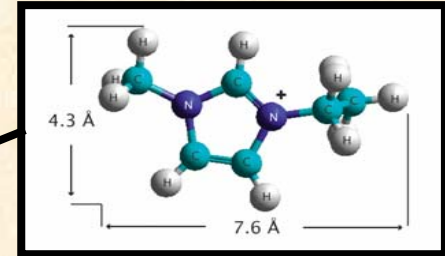
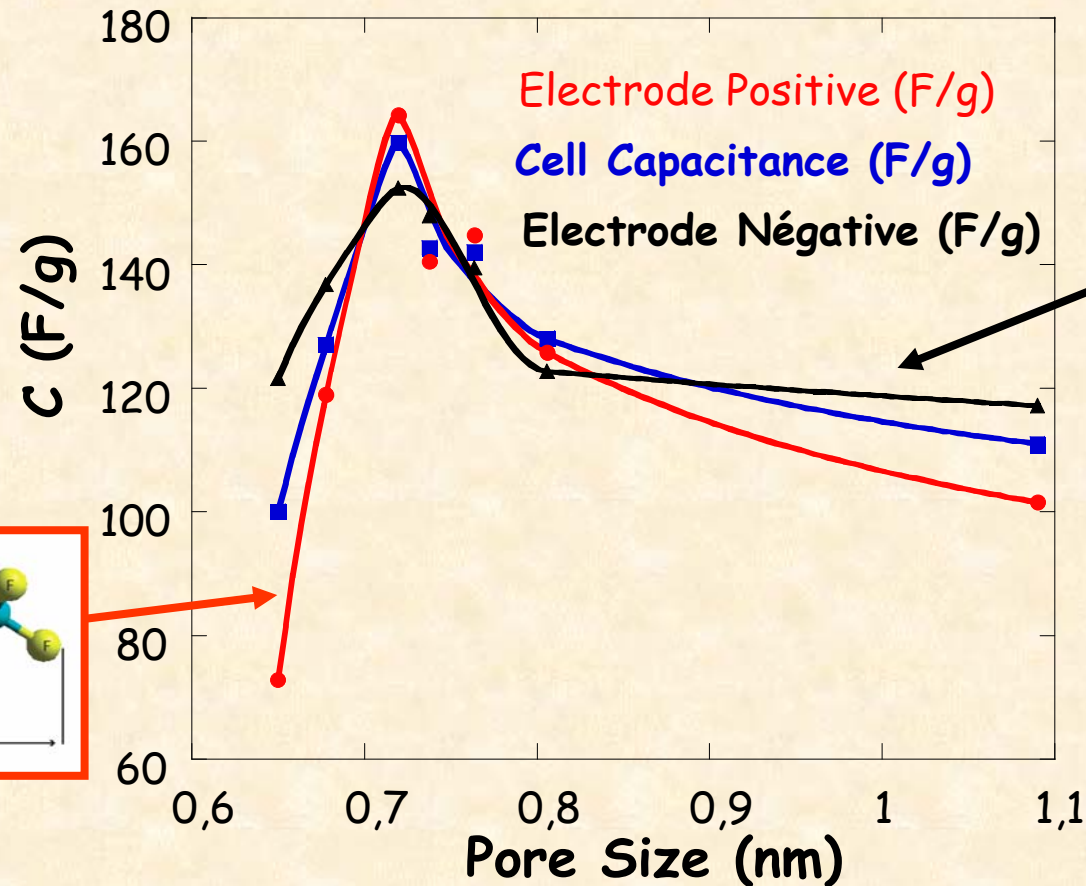
Maximum à approx. 0.7 nm, pour taille des pores = taille des ions

→ ions ont accès aux pores de même dimension

C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P.L. Taberna, Y. Gogotsi and P. Simon *JACS*, 130 (9), 2730 -2731 (2008)

J3N, MINATEC, 20-22 Octobre 2008

3-electrode cell in EMI-TFSI



Maximum à approx. 0.7 nm → taille ion = taille pore!!!
→ charge de la Double Couche dans les pores < 1nm ?

P. Simon and Y. Gogotsi, Nature Materials (in press, November 2008)

J3N, MINATEC, 20-22 Octobre 2008

CDC comme matière active pour les EDLCs

1. Capacité élevée dans les micropores sub-nanométriques grâce à la désolvatation → densité d'énergie doublée
2. Repenser la théorie de la double couche dans pores <1 nm



3. Solvent ? Energie solvatation ? → Approche théorique !!

4. Travail en cours : compréhension des mécanismes
micro-SC