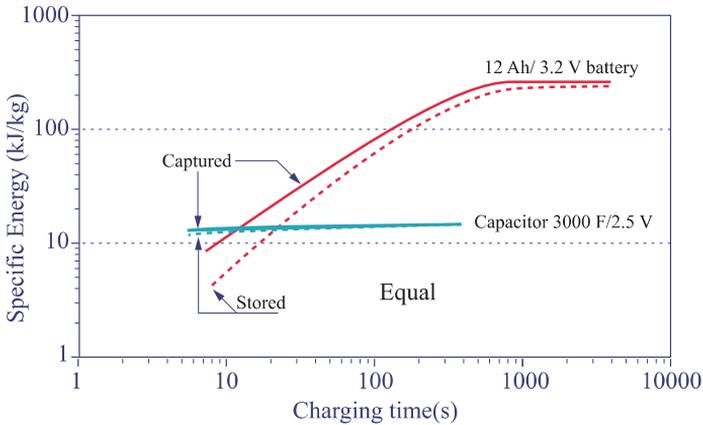


## I.1. Pourquoi les supercondensateurs ?

Les supercondensateurs sont des systèmes de stockage électrochimique de l'énergie permettant de délivrer ou de récupérer de grands pics de puissance [1, 2].

La figure 1 montre l'intérêt de ces systèmes et leur complémentarité avec les batteries (LFP dans ce cas). Elle représente la densité d'énergie délivrée ou stockée en fonction du temps de charge. Pour des temps de charges élevés (faible régime de charge), la batterie stocke une quantité d'énergie 20 fois supérieure à celle des supercondensateurs. Lorsque le temps de charge diminue (augmentation du régime de charge), la densité d'énergie des batteries diminue tandis que celle des supercondensateurs reste plus ou moins stable ; pour des temps de charges de quelques secondes, le supercondensateur permet d'accumuler plus d'énergie que la batterie.

Les deux courbes se croisent à environ 10 s, ce qui définit approximativement la frontière d'utilisation des deux systèmes : les applications nécessitant la fourniture d'énergie sur des temps courts (puissance), typiquement inférieurs à 10 s, peuvent être adressées par les supercondensateurs tandis que les batteries sont plus adaptées à des applications nécessitant la fourniture d'énergie sur des temps  $> 10$  s.



**Figure 1.** Courbes de décharge d'une batterie de puissance graphite LFP de 12 Ah/3,2 V et d'un supercondensateur 3 000 F/2,5 V. La batterie et le supercondensateur ont un volume identique [4]

Les caractéristiques spécifiques des supercondensateurs par rapport aux batteries proviennent du mécanisme de stockage des charges qui sont stockées en surface des matériaux actifs. Dans les supercondensateurs, on distingue deux grandes familles de matériaux actifs qui vont stocker la charge de deux façons différentes :

- la très grande majorité des supercondensateurs utilise aujourd'hui comme matériaux actifs du carbone de grande surface spécifique ; on les appelle les supercondensateurs à double couche électrochimique (EDLC). Ils fonctionnent par accumulation sous courant électrique des ions de l'électrolyte à la surface d'électrodes de carbone [1] ; il n'y a donc pas de réactions rédox ;

- les matériaux pseudocapacitifs sont la deuxième famille de matériaux utilisée dans les supercondensateurs. Comme leur nom l'indique, la signature électrochimique de ces matériaux est de type capacitive, en ce sens qu'elle ressemble à celle d'un matériau carboné (voir figure 3) ; cependant, le mécanisme de stockage est différent, car l'énergie est stockée par réactions rédox rapides, généralement en surface du matériau. Nous reviendrons sur le mécanisme de stockage et les caractéristiques des matériaux pseudocapacitifs dans la quatrième partie de cet ouvrage [2].

## I.2. Quelques chiffres

Un nombre exponentiel d'articles scientifiques contenant le mot « supercapacitor » ou « pseudocapacitors » ont été publiés depuis les années 2003-2004. Près de 2 000 articles l'ont été durant l'année 2014 ; ceci illustre l'engouement actuel que suscitent ces systèmes. Au niveau de la recherche mondiale, la France est positionnée au cinquième rang, principalement grâce aux groupes implantés à Orléans, Nantes, Montpellier et Toulouse, tous membres du RS2E. Des laboratoires comme l'IS2M de Mulhouse, LCMCP de Chimie Paris Tech ou l'ICMCB de Bordeaux sont également fortement impliqués dans la thématique au niveau du RS2E.

## I.3. Les applications

On distingue deux grands types d'applications pour les supercondensateurs, en fonction du format (capacité) des cellules utilisées. Dans les petits formats (capacité inférieure à 50 F), les supercondensateurs sont utilisés depuis plus de 20 ans dans le domaine de l'électronique de puissance, par exemple pour la réalisation de tampons de puissance ou l'alimentation de capteurs. On les trouve également dans les petits outillages ou encore certains jouets. L'application qui a vraiment constitué un tournant est l'alimentation des systèmes de secours pour l'ouverture des portes des Airbus A380, programme démarré en 2005 et qui a été développé dès la conception de l'avion. Même si c'est un marché de niche, cela a démontré d'une part, l'intérêt des supercondensateurs pour les applications de puissance, mais également la maturité et la fiabilité de la technologie. A partir de ce moment-là, le marché des supercondensateurs n'a cessé de se développer aussi bien dans des petits formats que dans des formats de plus grandes capacités (plusieurs milliers de Farads). On les retrouve aujourd'hui dans de nombreuses applications, la plupart du temps sous forme de modules de plusieurs dizaines ou centaines de volts. Dans les tramways, ils servent à la régulation réseau, au biberonage et à la récupération de l'énergie de freinage (dans les grues portuaires, c'est la récupération de l'énergie cinétique). Des applications utilisant les supercondensateurs comme moyens de traction électrique existent également avec les bus électriques de la ville de Shanghai [5] ou encore le très récent tramway électrique (mars 2014) du groupe Bolloré

(*Blue Solutions*) [6] et le bateau électrique du même groupe Bolloré [7]. Dans ces applications, les supercondensateurs sont utilisés pour leur capacité à la recharge rapide (en quelques dizaines de secondes). Leur autonomie est en revanche limitée par le volume disponible pour embarquer les SCs.

Signe de l'engouement important autour de ces systèmes, les supercondensateurs ont également pénétré le marché du transport automobile. Dans cette dernière application, c'est Citroën qui a véritablement été moteur en proposant, dès 2011, des C3 et C4 incluant un alternodémarreur de 1,2 kW fourni par Continental utilisant des supercondensateurs Maxwell. L'alternodémarreur permet d'assurer les fonctions *stop/start* et de récupération d'énergie de freinage.

Les autres constructeurs regardent également de près la technologie et Mazda s'est lancée à son tour en 2012 dans l'aventure du *stop and start* en partenariat avec Nippon Chemicon.

De très nombreuses informations, très détaillées, sur les applications des supercondensateurs sont disponibles sur le site : [www.supercondensateur.com](http://www.supercondensateur.com). Ce site est animé par un amateur éclairé, passionné de nouvelles technologies et il est très complet, même si certaines informations doivent être prises avec un peu de recul.

En résumé, la technologie des supercondensateurs est aujourd'hui arrivée à maturité et de nombreux fabricants proposent à travers le monde des cellules ou des modules de supercondensateurs. Le tableau 1 liste les cinq principaux fabricants de supercondensateurs dans le monde. Le leader mondial en termes de volumes de production et de gamme de produits est Maxwell. NessCap et Nippon Chemi-con sont très proches avec des performances de cellule plus élevées pour NessCap. Nippon souffre cependant de l'utilisation de carbonate de propylène (PC) comme solvant, réduisant la puissance d'un facteur 2 à 3.

CapXX s'est spécialisé dans les cellules de très forte puissance (70 kW/kg) mais de faible capacité (quelques centaines de mF), principalement dans des formats souples prismatiques. Batscap (Blue Solution) est spécialisé dans les cellules de grandes capacités et ne vise que des applications nécessitant de grandes tensions et/ou capacités (trams, bateaux, bus, etc.).

Société	Pays	Produit	Design	Tension unitaire (V) / solvant	Capacité (F)	Module
MAXWELL	USA	Bootscap	Prismatique et cylindrique	2,7 / AN, PC	5 to 3000	>125V
NESSCAP	Korea	Nesscap	Prismatique et cylindrique	2,7 / AN, PC	3 to 5000	Up to 340V
Nippon Chemicon	Japan	DLCap	Prismatique et cylindrique	2,7 / PC	300 - 300	>200V
BATSCAP	France	Bastcap	Cylindrique	2,7 / AN	600 to 9000	>300V
CAP-XX	Australia	CAP-XX	Prismatique (2D)	2,5 AN	0,075 - 2	Non

**Tableau 1.** Principaux fabricants de supercondensateurs. Maxwell a récemment annoncé la fabrication d'un supercondensateur avec une tension nominale de 3V

## I.4. Les principales caractéristiques des supercondensateurs

### I.4.1. La tension aux bornes $U$

La différence de potentiel maximale aux bornes du supercondensateur ( $U_{max}$ ) dépend de la nature de l'électrolyte et des collecteurs de courant choisis. Les électrolytes aqueux ont un domaine de stabilité théorique de 1,2 V. Ils conduisent à des systèmes dont la tension nominale n'excède pas 1,2 V en règle générale, du fait des réactions d'oxydoréduction de l'eau apparaissant pour des tensions supérieures (sauf surtensions cinétiques). Cependant, la conductivité de ces électrolytes est élevée ( $> 100 \text{ mS/cm}$ ), ce qui conduit à des résistances spécifiques faibles pour les systèmes fonctionnant en milieux aqueux ( $\approx 0,5 \text{ ohm.cm}^{-2}$  dans le meilleur des cas). Au contraire, les électrolytes organiques ont un domaine de stabilité beaucoup plus étendu, de l'ordre de 3 V, mais ont une conductivité beaucoup plus faible (quelques dizaines de  $\text{mS/cm}$  dans le meilleur des cas, voir chapitre 2, sur les électrolytes). La différence de potentiel maximale aux bornes des supercondensateurs peut également être limitée par la corrosion du collecteur de courant et/ou l'oxydation du matériau actif d'électrode positive. Un électrolyte typique de supercondensateur est constitué d'un solvant (type acétonitrile ou carbonate de propylène) et un sel en général fluoré (tétrafluoroborate de tétraéthylammonium par exemple). Les tensions de fonctionnement des supercondensateurs à électrolyte organique sont de 2,7-3 V.

### **1.4.2. La capacité**

La capacité (unité le Farad, F) est fonction de la nature des matériaux actifs et de l'électrolyte utilisés. En milieu aqueux, les meilleurs carbones peuvent atteindre 300 F/g, alors qu'en milieu organique les capacités les plus élevées sont autour de 150-200 F/g. Les différences observées sont principalement liées aux structures des carbones poreux et aux différences de constante diélectrique des différents solvants. De la valeur de la capacité dépend en particulier l'énergie stockée dans le condensateur, d'où l'importance du choix du carbone activé dans la réalisation d'un supercondensateur carbone/carbone. Les matériaux pseudocapacitifs ont des capacités qui peuvent atteindre plusieurs centaines de F/g de matériaux, du fait de l'existence de réactions rédox de surface. Il faut cependant faire attention, dans le cas de ces matériaux, à la densité des électrodes préparées (mg de matériau actif/cm<sup>2</sup> d'électrodes), car des films très fins (< 1 µm) ou des densités d'électrode très faibles (< 1 mg/cm<sup>2</sup>) peuvent conduire à des valeurs de capacités très élevées (F/g) qui ne sont d'aucune utilité du point de vue pratique pour assembler des cellules, sauf dans les microsystèmes. Ce point sera abordé plus loin.

### **1.4.3. La résistance série R**

La résistance série R est la résistance du supercondensateur. Elle se compose de la résistance d'électrolyte pour une majeure partie (60 % environ) mais également des différentes résistances intervenant à l'électrode comme la résistance de contact et la résistance intrinsèque des matériaux. La résistance des systèmes fonctionnant en milieu aqueux est, en général, plus faible que la résistance des systèmes en milieu organique, du fait des différences de conductivité existant entre les électrolytes aqueux et ceux utilisant différents solvants non aqueux. La résistance conditionne fortement la puissance délivrée par le supercondensateur comme présenté équation [I.2].

### **1.4.4. L'énergie**

L'énergie stockée dans le condensateur est donnée par l'équation [I.1] :

$$W = \frac{1}{2} CV^2 \quad [I.1]$$

où  $W$  est l'énergie (J),  $C$  la capacité (F) et  $V$  la tension (V). Les systèmes fonctionnant en milieu organique, du fait d'une différence de potentiel aux bornes plus élevée (jusqu'à 2,7-3 V), permettent donc de stocker une énergie plus importante que les systèmes aqueux, mais ne peuvent fournir des puissances maximales aussi élevées que ces derniers.

### 1.4.5. La puissance

La puissance est le produit de l'intensité par la tension ou encore l'énergie délivrée par unité de temps. Une grandeur très utilisée pour caractériser les supercondensateurs est la puissance maximale  $P_{\max}$ . Cette puissance est une valeur théorique qui correspond à la puissance délivrée lors d'une décharge à temps nul. Elle est donnée par l'équation [I.2] :

$$P_{\max} = \frac{E_{\max}^2}{4R} \quad [I.2]$$

où  $P_{\max}$  est la puissance maximale en W.

## 1.5. Les supercondensateurs à base de carbone (EDLCs)

Les supercondensateurs commerciaux utilisent à plus de 90 % le carbone comme matériau actif. Ils sont appelés « supercondensateurs à double couche électrochimique », EDLCs.

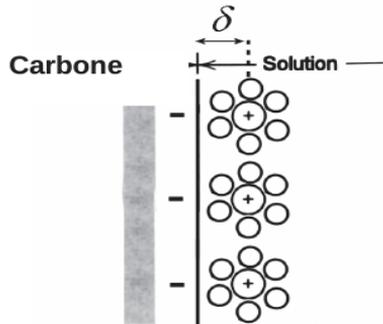
### 1.5.1. Le stockage des charges dans les EDLCs

Les supercondensateurs à base de carbone ou condensateurs à double couche électrochimiques (EDLC) fonctionnent par l'accumulation sous courant électrique des ions de l'électrolyte au voisinage de la surface des électrodes, et plus précisément dans la double couche électrochimique [1, 2], comme représenté sur la figure 2. La capacité de double couche électrochimique peut être alors décrite par l'équation [I.3] :

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r S / d \quad [I.3]$$

où  $\varepsilon$  est la permittivité du solvant (F/m),  $\varepsilon_0$  est la permittivité du vide (F/m),  $S$  la surface géométrique accessible aux ions ( $m^2$ ) et  $d$  la distance d'approche de l'ion

à la surface de l'électrode en carbone (m). La capacité de la double couche électrochimique vaut environ 10 à 20  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  d'électrode. Le principe sera donc d'utiliser comme électrode un carbone de surface spécifique (SSA) pouvant atteindre plusieurs milliers de  $\text{m}^2/\text{g}$ .



**Figure 2.** Charge de la double couche électrochimique lors de la polarisation d'une électrode de carbone

Lorsque deux électrodes de carbone sont immergées face à face dans un électrolyte, l'application d'une différence de potentiel  $\Delta V$  donne lieu à l'accumulation d'une charge  $Q$  sur les électrodes selon [I.4] :

$$Q = C \cdot \Delta V \quad [\text{I.4}]$$

où  $Q$  est la charge (C),  $C$  la capacité (F) et  $\Delta V$  la différence de potentiel appliquée.

L'adsorption des ions est réversible, ce qui permet une cyclabilité importante du système. L'électrode se comporte comme une électrode bloquante idéalement polarisable, c'est-à-dire qu'il n'existe pas de réactions faradiques à l'électrode lorsque la tension croît. La tension maximale est limitée par les potentiels de réduction et d'oxydation de l'électrolyte et/ou par la corrosion du collecteur de courant positif. Le système électrode/électrolyte se comporte comme un condensateur plan, dans lequel le solvant joue le rôle du diélectrique. La polarisation étant concentrée à cette interface électrode/électrolyte, le champ électrique est très important (environ  $10^{10}$  V/m), l'épaisseur de la double couche électrochimique étant de quelques nanomètres. Ce confinement à l'échelle nanométrique de l'énergie électrostatique est à l'origine d'une plus grande

densité de charges stockées. Des densités d'énergie d'une centaine de kJ/L sont ainsi obtenues, valeur bien plus importante que celle d'un condensateur classique, mais beaucoup plus faible que celle des accumulateurs. Un supercondensateur EDLC est donc composé de deux condensateurs en série : l'un constitué de l'électrode positive associée aux anions en solution, l'autre constitué de l'électrode négative associée aux cations en solution. Le tableau 2 donne les caractéristiques des accumulateurs et des supercondensateurs.

	Supercondensateurs	Accumulateurs
Energie massique (Wh/kg)	1 à 5	20 - 200
Puissance massique (kW/kg)	2 à 15	< 2
Temps de charge (s)	1-30	1-5 heures
Temps de décharge (s)	1-30	0,2-10 heures
Cyclabilité (cycles)	$10^5$ à $10^6$	300-10 000
Durée de vie (années)	30 et plus	5

**Tableau 2.** Comparaison des performances moyennes des différents systèmes de stockage [4]

Les différences observées sont liées à la différence de stockage de la charge existant entre les deux systèmes : en surface pour les supercondensateurs, en volume pour les accumulateurs. Cette absence de transformation dans le volume du matériau explique également les différences de cyclabilité puisqu'il n'y a que très peu de contraintes mécaniques associées aux phénomènes de charge ou décharge dans les supercondensateurs.

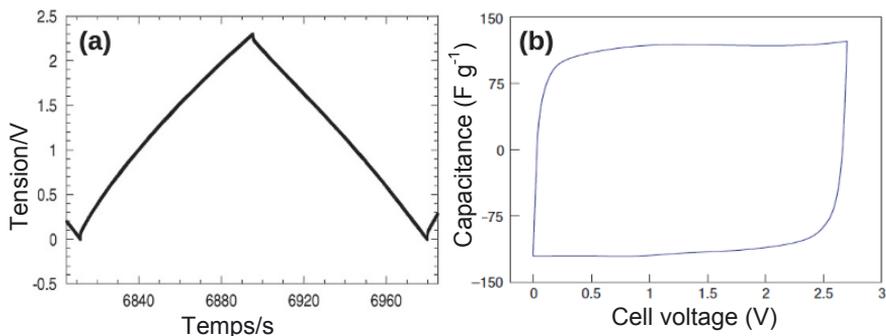
### 1.5.2. Caractéristiques électrochimiques des EDLCs

Les caractéristiques électrochimiques d'un supercondensateur carbone/carbone sont présentées dans la figure 3. Elles s'expliquent par la relation de proportionnalité existant entre la charge et le potentiel  $V$  (équation [I.5]) :

$$Q = C \cdot \Delta V, \text{ avec } Q = I \cdot t \quad [\text{I.5}]$$

où  $Q$  est la charge (C),  $C$  la capacité (F),  $\Delta V$  la différence de potentiel (V),  $I$  le courant (A) et  $t$  le temps (s).

Lors d'un cyclage galvanostatique ( $I$  constant, figure 3a), la variation du potentiel avec le temps est donc linéaire. La pente est inversement proportionnelle à la capacité et l'on peut en déduire les capacités massiques par gramme de matériau.

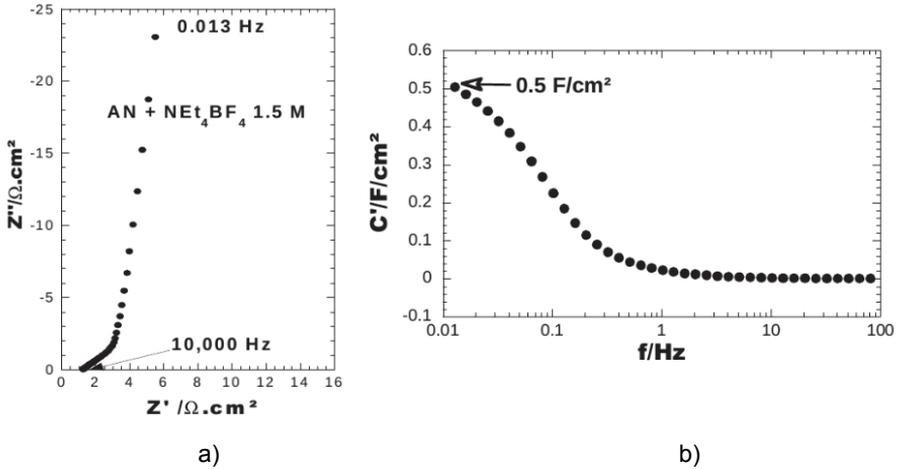


**Figure 3.** a) Courbe de charge/décharge galvanostatique à courant constant ;  
b) voltammétrie cyclique d'un supercondensateur [1]

La voltammétrie cyclique imposant une vitesse de balayage constante en potentiel ( $dV/dt=cste$ ), le voltammogramme théorique d'un supercondensateur est donc un rectangle puisque  $C$  et  $dV/dt$  sont constants. Le voltammogramme expérimental (figure 3b) est en bon accord avec la théorie. La capacité du système peut être déduite, *via* l'équation [I.3], à partir de la mesure du courant stabilisé.

Un autre type de caractérisation électrochimique est la spectroscopie d'impédance électrochimique. Cette technique permet d'obtenir la variation de la capacité et de la résistance des supercondensateurs en fonction de la fréquence, c'est-à-dire, en fonction du régime d'utilisation (utilisation impulsionnelle, par exemple). Les supercondensateurs utilisant des électrodes volumiques poreuses, la capacité n'est en effet pas constante en fonction de la fréquence. Si elle est maximale à basse fréquence, elle diminue pour des temps très courts de décharge. La figure 4a présente le diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist d'un supercondensateur de laboratoire 2,5 F/2,5 V.

La figure 4b montre la variation de la capacité en fonction de la fréquence calculée à partir de la représentation de Nyquist [8].



**Figure 4.** a) Diagramme de Nyquist d'un supercondensateur 2,5 F/2,3 V entre 10 kHz et 13 mHz à 2 V [8] ; b) variation de la capacité en fonction de la résistance obtenue à partir du diagramme de Nyquist [8]

La nature des matériaux employés (électrolytes, carbone, etc.) ainsi que l'épaisseur des films de matière active affectent de façon importante la variation de la capacité en fonction de la fréquence.

## 1.6. Les challenges pour les supercondensateurs

Les supercondensateurs ont aujourd'hui des densités de puissance qui sont compatibles avec la plupart des applications envisagées. Le grand défi pour ces systèmes est l'augmentation de la densité d'énergie, pour passer de 5-6 Wh/kg à plus de 10 Wh/kg. La densité d'énergie étant donnée par  $W = \frac{1}{2} \cdot C \cdot V^2$  comme mentionné précédemment, augmenter la densité d'énergie peut se faire en augmentant la capacité ou la tension. Différentes stratégies sont alors possibles, comme augmenter la capacité ou la tension de fonctionnement.

### ***1.6.1. Augmenter la capacité des EDLCs***

La capacité dans les supercondensateurs à double couche électrochimique (EDLCs) dépend principalement de la qualité de l'interface carbone/ électrolyte. Optimiser la capacité peut se faire de deux façons différentes :

- adapter la taille des pores du carbone par rapport à la taille des ions, ou plus généralement contrôler la taille et la distribution de la taille des pores du carbone ;
- fonctionnaliser les carbones par des groupements de surface électrochimiquement actifs qui vont participer à la capacité totale.

Cet aspect sera détaillé dans le chapitre 1.

### ***1.6.2. Augmenter la tension de cellule***

Mettre au point des électrolytes possédant une conductivité ionique élevée et une fenêtre de stabilité électrochimique la plus large possible est bien évidemment un objectif majeur commun à l'ensemble de la communauté sur le stockage électrochimique de l'énergie ; cela étant dit, les limitations sont nombreuses et les pistes limitées. Cependant, les supercondensateurs à base de carbone n'utilisant pas les réactions rédox pour le stockage de la charge et n'ayant pas besoin de former une SEI pour fonctionner, ils offrent un degré de liberté supplémentaire par rapport aux batteries pour mettre au point des électrolytes à haut potentiel, en particulier en utilisant des mélanges de liquides ioniques. Le chapitre 2 présente les principaux résultats obtenus sur les électrolytes et les perspectives.

### ***1.6.3. Augmenter la capacité : les matériaux pseudocapacitifs***

Les matériaux pseudocapacitifs stockent la charge en utilisant des réactions rédox rapides, se produisant à la surface du matériau sur quelques nanomètres d'épaisseur. De cette façon, les réactions rédox ne sont pas limitées par la diffusion et possèdent une signature électrochimique similaire à celle des carbones (voir chapitre 3). L'intérêt d'utiliser des réactions rédox de surface est de pouvoir augmenter la capacité des matériaux puisque les capacités faradiques sont toujours plus élevées que les capacités d'adsorption des ions. Un moyen d'augmenter la capacité des matériaux est donc de proposer des matériaux

pseudocapacitifs nanostructurés – intercalant les ions  $\text{Li}^+$  par exemple – pour exploiter au mieux les capacités. Cet aspect sera présenté dans le chapitre 4.

#### 1.6.4. Systèmes hybrides

Les systèmes hybrides associent une électrode de batterie à une électrode de supercondensateurs. L'électrode de batterie qui stocke les charges dans le volume sous la forme de réactions électrochimiques permet d'améliorer la densité d'énergie. L'électrode de supercondensateur associée confère quant à elle la puissance au système. Les combinaisons les plus étudiées aujourd'hui utilisent des électrolytes aqueux (C/NiOOH, C/PbO<sub>2</sub>, C/MnO<sub>2</sub>) ou organique (graphite lithié/C). Ces systèmes utilisant une anode de batterie Li-ion permettent également d'augmenter la tension de fonctionnement au-delà de 3 V. Ce point fera l'objet du chapitre 5.

#### 1.7. Bibliographie

- [1] SIMON P., GOGOTSI Y., « Materials for electrochemical capacitors : building a battery of the future », *Nature Materials*, n° 7, p. 845-854, 2008.
- [2] CONWAY B.-E., *Electrochemical supercapacitors : scientific fundamentals and technological applications*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999.
- [3] BROUSSE T., BÉLANGER D., LONG J.-W., « To be or not to be pseudocapacitive ? », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 162, n° 5, p. A5185-A5189, 2015.
- [4] MILLER J.-R., BURKE A.-F., « Electrochemical capacitors : challenges and opportunities for real world applications », *The Electrochemical Society Interface*, n° 1, p. 52-56, 2008.
- [5] CHINABUSES, voir : [www.chinabuses.org/news/2013/0221/article\\_6632.html](http://www.chinabuses.org/news/2013/0221/article_6632.html).
- [6] OBJECTIF ECO, voir : [www.objectifeco.com/bourse/matieres-premieres/energies/bluetram-tramway-a-supercondensateur-made-in-france.html](http://www.objectifeco.com/bourse/matieres-premieres/energies/bluetram-tramway-a-supercondensateur-made-in-france.html).
- [7] LE JOURNAL DES ENTREPRISES, voir : [www.lejournaldesentreprises.com/regionale/Bretagne/lorient-un-premier-bateau-a-passagers-sans-emission-de-co2-pour-stx-france-18-09-2013-204136.php](http://www.lejournaldesentreprises.com/regionale/Bretagne/lorient-un-premier-bateau-a-passagers-sans-emission-de-co2-pour-stx-france-18-09-2013-204136.php).
- [8] TABERNA P.-L., SIMON P., FAUVARQUE J.-F., « Electrochemical characteristics and impedance spectroscopy studies of carbon/carbon supercapacitor », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 150, n° 3, p. A292-A300, 2003.