



Matériaux pour l'Electrochimie

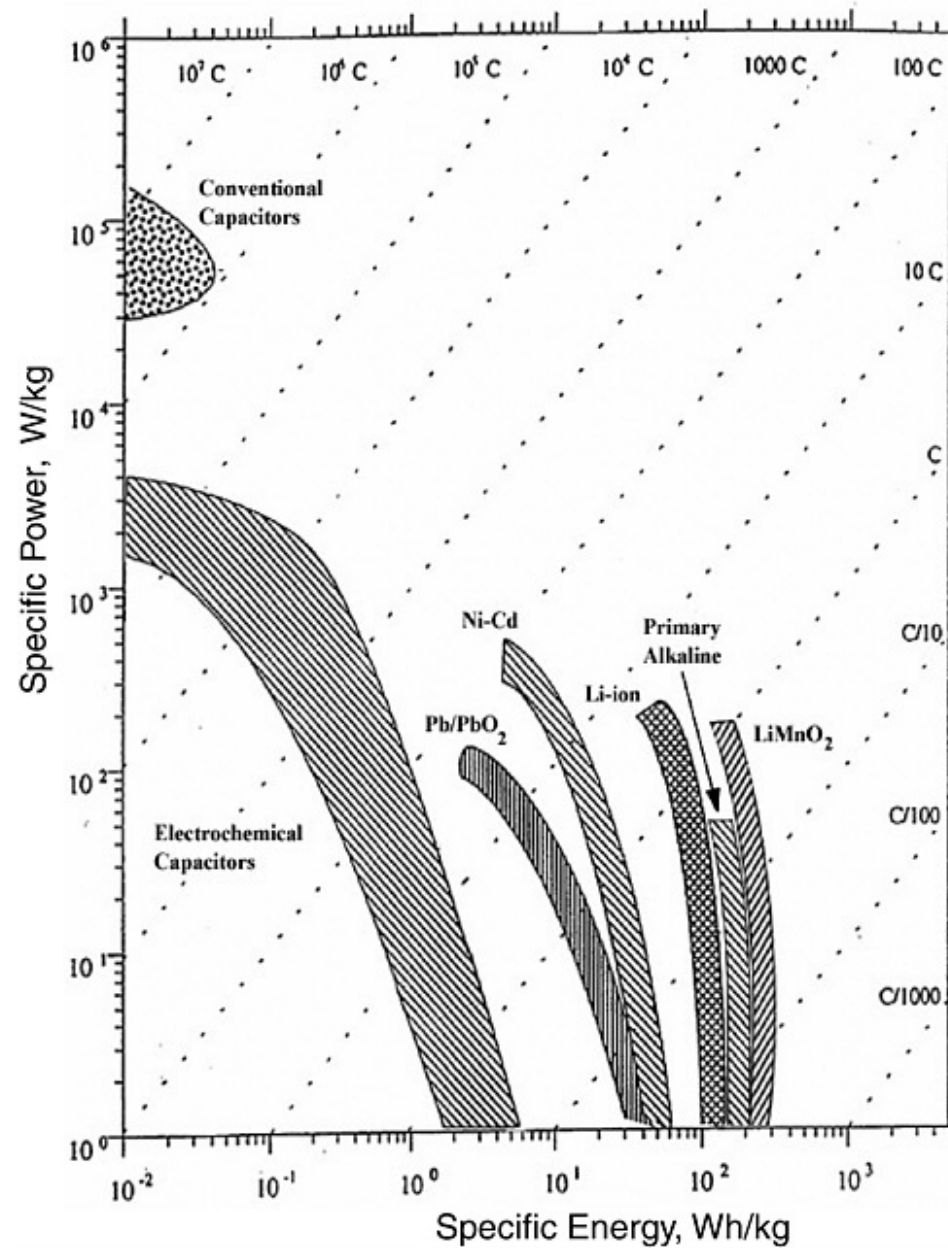
2M8EE3M

Pierre-Louis Taberna,
Chargé de recherche

CIRIMAT, UMR 5085

Tel : 05 61 55 61 06
taberna@chimie.ups-tlse.fr

Les Systèmes de Stockage de l'Energie



Les Condensateurs Electrochimiques

Propriétés générales des condensateurs

$$Q = C.V \text{ (à l'état stationnaire)}$$

$$Q = (S\varepsilon\varepsilon_0/e) V$$

Avec C capacité (F) et V différence de potentiel aux bornes

3 types de condensateurs : électrostatique, électrochimiques et supercondensateurs

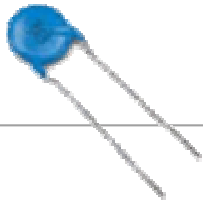
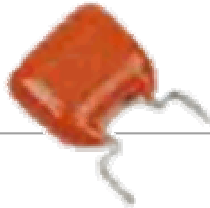
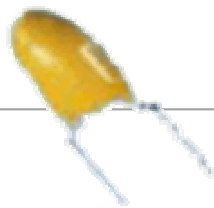
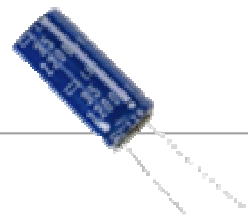
Energie stockée

$$W = 1/2 C V^2 \text{ (J)}$$

Puissance délivrée

$$P = V^2 / (4R) \text{ (W)}$$

Les Condensateurs

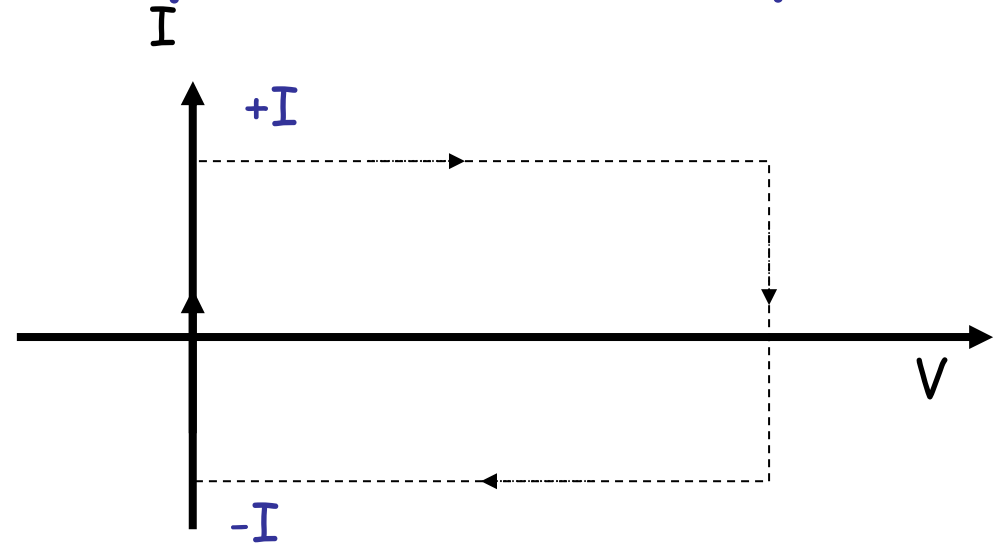
| Condensateurs courant | Céramique | Film plastique (les MK) | Electrolytique tantale | Electrolytique aluminium |
|-----------------------|---|--|---|---|
| Capacité | 1pF à 1nF | 1nF à 1 μ F | 1 μ F à 100 μ F | 4,7 μ F à 4700 μ F |
| Tension | 50V à 100V | 50V à 400V | 6,3V à 50V | 10V à 350V |
| Coût | 0,15 € 100pF/100V | 0,25 € 100nF/100V | 0,60 € 10 μ F / 35V | 0,40 € 100 μ F / 40V |
| Exemple |  |  |  |  |

Supercondensateurs : comportement électrique

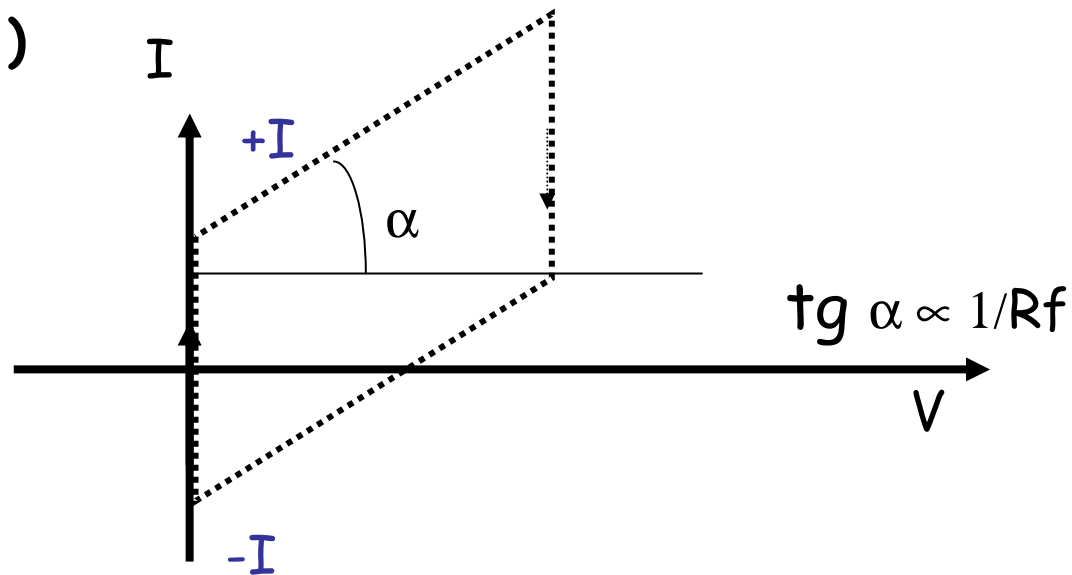
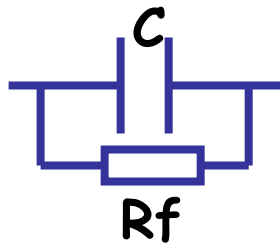
Capacité idéale



$$Q = C \times V \rightarrow I = C \times (dV/dt)$$

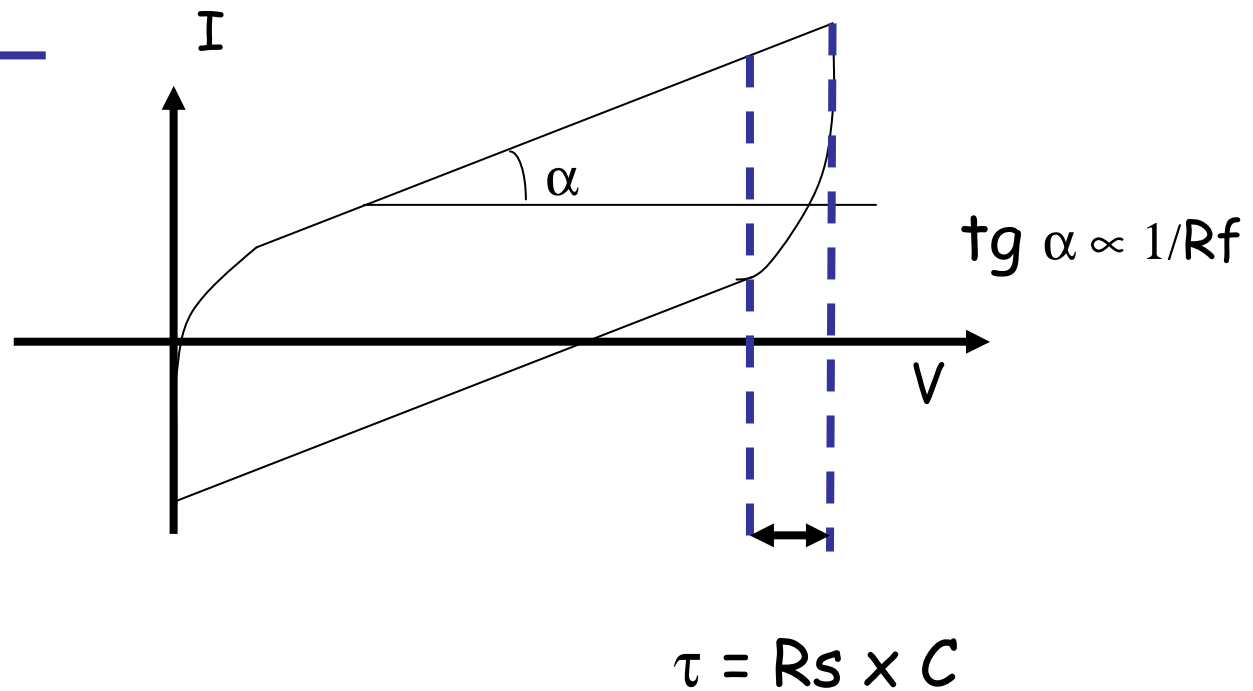
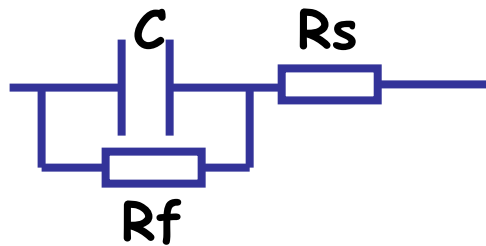


Capacité réelle (1)

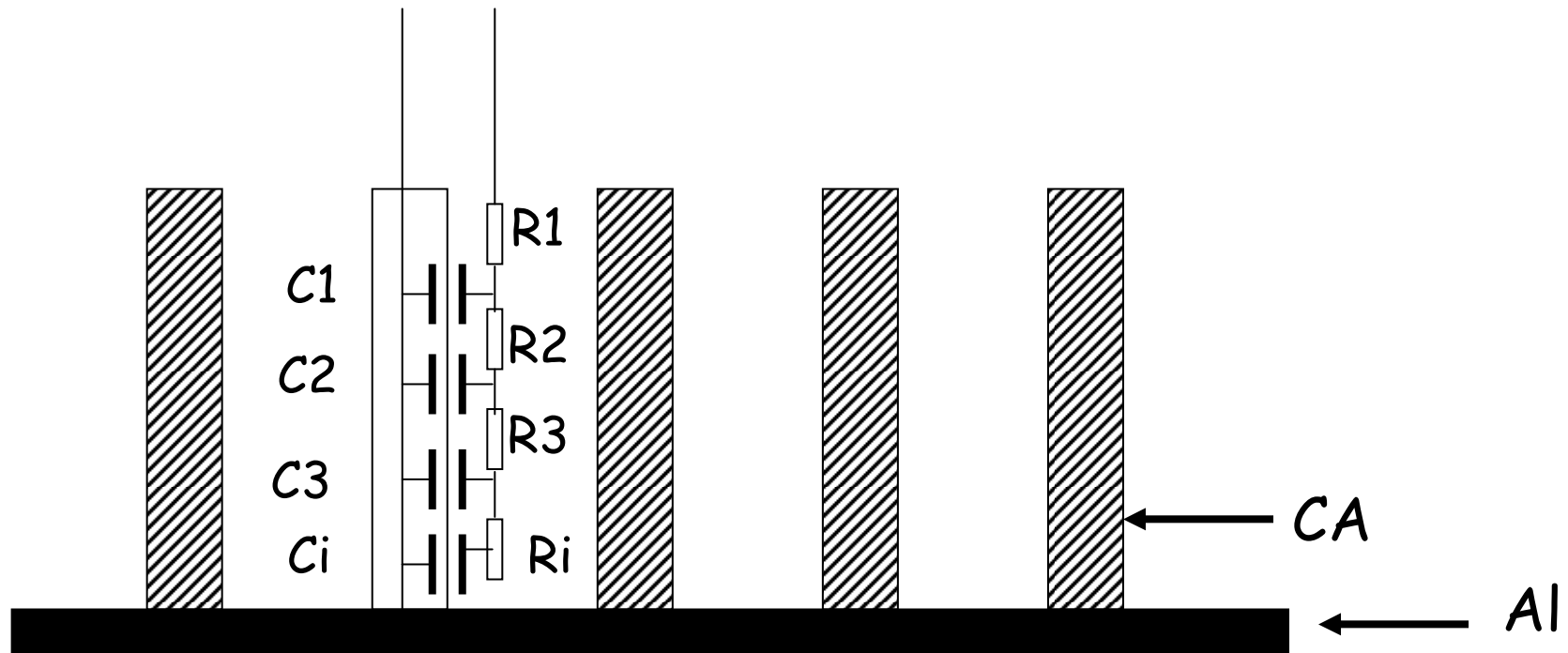


Supercondensateurs : comportement électrique

Capacité réelle (2)



Supercondensateur: comportement en fréquence



1. Carbon / Carbon supercapacitors :

Commercial systems

| Company | Cell Voltage (V) | Capa. (F) | E_{\max} (Wh/kg) | P_{\max} (kW/kg) |
|-------------------------|------------------|-----------|--------------------|--------------------|
| EPCOS (Germany) | 2,3 | 2 700 | 3 | 5 |
| Maxwell (USA) | 2,3 | 2 500 | 3 | 4 |
| Maxwell-Montena (Swiz.) | 2,5 | 2 400 | 4 | 5 |
| NESS (Korea) | 2,7 | 3 500 | 2,5 | 4 |
| Panasonic (Japan) | 2,5 | 2 500 | 4,5 | 5 |
| Batscap (Fra)* | 2,5 | 2 500 | 3,2 | 6 |

1. Main Parameters

Energy (max.)

$$W = 1/2 C V_0^2 \quad (\text{J})$$

Power (max.)

$$P = V_0^2 / (4R) \quad (\text{W})$$

V_0 : limited by

- electrolyte voltage window (red/ox)
- current collector corrosion / AC oxidation

Capacitance : AC and AC / electrolyte interface

Series resistance : mainly $R_{\text{electrolyte}}$
and AC / current collector impedance interface

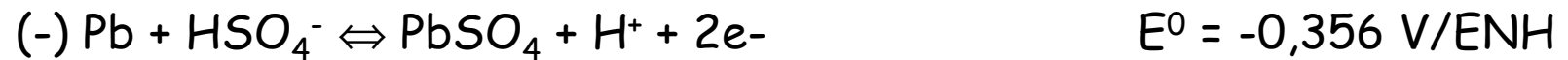
Supercapacitors: power systems \rightarrow lowering internal resistance

$\Rightarrow \searrow$ collector / AM interface impedance

Batterie au plomb

2) Electrochimie

2 couples redox réversible



2-1) Tension de cellule

$fem = f([\text{H}_2\text{SO}_4])$ car **décharge consomme 2 moles de H_2SO_4**

Batterie au plomb

Puissance

Puissance pour batterie au plomb depend de plusieurs paramètres
 $\sigma[\text{H}_2\text{SO}_4]$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ in AM, σ collector + Matière Active

- **3) Capacité**
- \Rightarrow **167 Wh.kg⁻¹** (théorie)

- **Energie réelle : E = 35 Wh/kg**
- car:
 - - masses mortes (connection, boîtier, séparateurs, collecteurs ...)
 - - et faible utilisation de la masse active \rightarrow PbSO₄ isolant électronique

Batterie au plomb

4- Lead-acid battery cyclability

depends on:

a) AM breathing

densité Pb = 1, PbO₂ = 9 et PbSO₄ = 6

⇒ MA gonflent à la décharge et dégonflent en charge

⇒ décohésion des MA → tombent au fond du bac et perte de capacité

• *b) Compaction à la négative*

• PbSO₄ → isolant é; réaction dissolution / précipitation

• $\text{PbSO}_4 \Leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$

• négative : $\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}$

• positive : $\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbO}_2 + 2e^- + 4\text{H}^+$

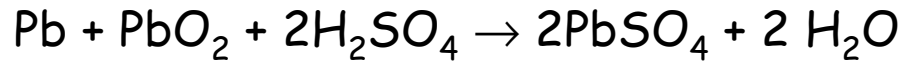
• ⇒ PbO₂ et Pb se forment à différents endroits

• → PbSO₄ et Pb (à la -) densification

• ⇒ compaction → perte de capacité

Batterie au plomb

c) Sulfatation



réaction de double sulfatation

Accentuée par les faibles état de charge car faible teneur en H₂SO₄

- ***d) Corrosion de la grille positive***

- électrode positive : $> E(\text{Pb}/\text{Pb}^{2+})$



e) Stratification

En charge $[\text{H}_2\text{SO}_4] \nearrow$ et $d_{(\text{concentrated})} > d_{(\text{dilute})}$

⇒ stratification de l'acide : H₂SO₄ concentré tombe au fond

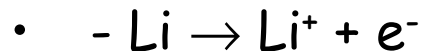
⇒ décharge électrode + forte en haut → déséquilibre

Les accumulateurs au Lithium

•1) Intérêt du métal Li

- 1- le plus électronégatif des métaux
- 2- forme une couche de passivation conductrice ionique
- 3- faible masse atomique

•1- métal très électropositif



- $E^0 = -3,045 \text{ V/ENH}$

- - Li métal réagit avec l'eau \Rightarrow est utilisé qu'en milieu sans eau; boîtier étanche

- - possibilité de construire des piles de forte puissance (fem de 4V possible) car $P = E^2/4R$

2- couche de passivation conductrice ionique

- dissolution Li \rightarrow formation couche passive compacte qui empêche l'électrolyte d'atteindre le métal Li \Rightarrow dissolution s'arrête
- couche contient des sels de Li : Cl⁻, Br⁻, F⁻, CO₃⁻ ... mais composition pas très bien définie
- cette couche de passivité est conductrice ionique \Rightarrow ne fait pas obstacle à la réaction électrochimique



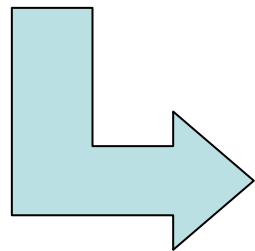
- 3- qualités intrinsèques

- - $M \approx 7 \text{ g/mol}$ pour 1F, soit $C = 3820 \text{ Ah/kg}$ théorique
- - $\rho = 0,534 \text{ g.cm}^{-3}$ soit $C_v = 2000 \text{ Ah/L}$
- **Mais** - pas manipulable en air humide
- - point de fusion à 180°C , ce qui peut être dangereux pour certaines applications en température

Accumulateurs à base de Lithium

- 2) Electrode négative de Li métal → Problème
- Faible cyclabilité + formation de dendrites

Solution Li-Ion: utilisé des matériaux intercalant le Li^+



Caractéristiques des Lithium-Carbone :

- $E = 140 \text{ Wh/kg}$, 350 Wh/L ; cyclabilité : 2000 cycles entre 4 et 2,5 V
- fabriqués en grande taille pour le VE, l'espace et le militaire

