

CONFINER DES IONS POUR BOOSTER LES BATTERIES

Maillon fort de la transition énergétique, les batteries ont un talon d'Achille : leur puissance. **Patrice Simon**, à l'origine d'une découverte majeure, explique comment les supercondensateurs y pallient et ouvrent des voies inédites pour les énergies renouvelables.

Téléphones portables, ordinateurs et maintenant voitures, énergies renouvelables... Les batteries occupent aujourd'hui une place presque incontournable dans notre quotidien. En plus de faciliter bon nombre de tâches de la vie courante, elles sont un maillon important de la lutte contre le réchauffement climatique. Le développement des véhicules électriques permet de réduire les émissions de gaz à effet de serre (CO₂) émises par les moteurs thermiques ; les batteries sont aussi utilisées pour le stockage des énergies renouvelables (so-

CHIMIE DES MATÉRIAUX

Dans le cadre de notre partenariat avec l'Académie des sciences, les académiciens nouvellement élus fin 2019 présentent un éclairage sur leur discipline et ses enjeux scientifiques, éthiques, politiques et sociétaux, à travers leur expérience personnelle.

laire, éolien), qui sont par nature intermittentes. Cette révolution électrique a été possible grâce à l'amélioration des performances des batteries. Pour mesurer les progrès dans ce domaine, il suffit de rappeler que les batteries li-ion (lithium-ion), commercialisées depuis les années 1990, ont une densité d'énergie par unité de masse – c'est-à-dire leur capacité de restitution d'énergie par rapport à leur masse – 6 à 7 fois supérieure à celle des batteries au plomb, inventées au milieu du XIX^e siècle (1).

Pourtant, malgré ces progrès, les batteries ont un talon d'Achille : leur puissance. Dans une batterie, l'énergie est stockée au cœur des particules constituant les matériaux des électrodes positives et négatives,

grâce à des réactions électrochimiques (rédox) qui échangent des électrons. Le choix judicieux de matériaux d'électrodes et d'électrolyte – le liquide contenant des ions positifs et négatifs dans lequel baignent les électrodes – fait que les batteries li-ion ont la densité d'énergie la plus élevée. Pour prendre l'image du véhicule électrique, plus l'énergie stockée est importante, plus la distance parcourue avec une seule charge est grande. Cependant, il faut du temps pour que les ions diffusent au cœur des particules pour activer les réactions électrochimiques, et la puissance des batteries est donc limitée : elle peine à fournir des courants importants sur des temps courts. Cette limitation en puissance est tout sauf anecdotique. Dans l'exemple du véhicule électrique, cela pénalise l'accélération ou encore la récupération de l'énergie de freinage, et plus généralement toutes les fonctions où de forts courants sont nécessaires sur des temps courts. C'est là que les supercondensateurs interviennent.

CARBONES NANOPOREUX

Les supercondensateurs sont des systèmes de stockage électrochimique de l'énergie qui, à l'inverse des batteries, peuvent fournir de forts pics de puissance mais sur des temps courts de quelques dizaines de secondes. Ces performances sont liées au mode de stockage de la charge : à la différence des batteries, il n'y a aucune réaction électrochimique dans les électrodes de supercondensateurs et ils stockent les charges par attraction électrostatique.

L'astuce pour augmenter la quantité de charge stoc-



PROFIL

Professeur en science des matériaux à l'université Toulouse-III-Paul-Sabatier, directeur adjoint du Réseau sur le stockage électrochimique de l'énergie, **Patrice Simon** est membre de l'Académie des sciences. Ses travaux pionniers sur les supercondensateurs ont permis des avancées majeures dans un domaine clé pour la transition énergétique.

kée consiste à utiliser comme électrodes des carbones poreux de très grande surface développée. Ces carbones sont préparés en créant des trous – des pores – dans les grains de carbone, pores dont le diamètre peut atteindre 1 nanomètre (nm) : un gramme de carbone poreux peut alors développer jusqu'à 2000 m² de surface totale, ce qui permet de stocker beaucoup d'ions ! Ce stockage électrostatique, sans réaction électrochimique, permet de stocker une quantité d'énergie 20 fois plus faible que les batteries li-ion. En revanche, la charge étant stockée à la surface du carbone, elle est disponible très rapidement – en quelques secondes – et la puissance est 20 fois plus élevée que celle des batteries li-ion. Enfin, la faible variation de volume entre l'état chargé et l'état déchargé joue sur la durée de vie de ces systèmes : elle est de plusieurs millions de cycles, contre quelques milliers pour les batteries li-ion. Un autre avantage clé des supercondensateurs est leur vitesse de recharge, qui permet dans ce cas de récupérer l'énergie en quelques secondes.

Ces caractéristiques uniques font que les supercondensateurs sont utilisés en complément de la batterie pour des applications de forte puissance. C'est par

Avec les supercondensateurs, la durée de vie des systèmes de stockage d'énergie est de plusieurs millions de cycles, contre quelques milliers pour les batteries li-ion.

exemple le cas du freinage dans un véhicule à moteur électrique ou hybride : les forts pics de courant générés durant les quelques secondes de la décélération sont stockés dans les supercondensateurs, et cette énergie peut être ensuite restituée lors de la phase d'accélération. Cette technologie est par exemple utilisée dans certains véhicules hybrides, les tramways, dans les ascenseurs et des grues portuaires (récupération d'énergie en phase de descente). Une autre application concerne les bus électriques qui transportent les passagers au sein des aéroports ou des salariés sur des sites industriels. Ils fonctionnent avec des supercondensateurs et possèdent donc une autonomie de quelques kilomètres seulement. Mais ils sont complètement rechargés en quelques secondes durant l'échange passagers à chaque arrêt. Les supercondensateurs sont aussi utilisés pour orienter les têtes des éoliennes pour la stabilisation du réseau électrique en lissant les microcoupures.

LA DÉSOLVATATION DES IONS

Aujourd'hui, le principal challenge consiste à augmenter leur densité d'énergie (Wh par unité de masse ou de volume). Du point de vue scientifique, cela revient à étudier le transport et l'adsorption (2) des ions de l'électrolyte dans les pores étroits des carbones. Une première avancée significative a été la découverte en 2006 que les ions pouvaient accéder aux pores de taille subnanométrique (≤ 1 nm). Dans l'électrolyte, les ions sont entourés de molécules de solvants : ils sont solvatés. Dans les électrolytes non aqueux, c'est-à-dire qui n'utilisent pas l'eau comme solvant, leur taille est supérieure à 1 nm. Pour accéder à ces pores extrêmement petits, les ions doivent perdre une partie de leurs molécules de solvant à l'entrée des pores. Cette désolvation partielle permet aux ions de se rapprocher de la surface du carbone, augmentant ainsi la charge stockée.

Mieux encore : la capacité de stockage est à son maximum quand la taille des pores est proche de celle des ions nus, sans molécules de solvant. Dans cette situation confinée à l'extrême où les cations (ions chargés positivement) et les anions (ions chargés négativement) se retrouvent « solvatés » par le carbone dans les électrodes négative et positive, ils peuvent tellement se rapprocher qu'ils forment des paires d'ions de même charge, créant un état appelé « super-ionique », augmentant encore la quantité d'ions stockés puisque leur organisation est plus compacte. En résumé, le fait de confiner les ions dans des pores extrêmement petits – de l'ordre du nanomètre – conduit à des comportements complète- »

Des carbures métalliques à 2 dimensions montrent des performances exceptionnelles avec des cycles de charge/décharge de 20 secondes et une capacité trois fois plus élevée que les carbones.

» ment différents de ceux observés à une échelle plus macroscopique. Ces travaux ont conduit à doubler la densité d'énergie des supercondensateurs ces dernières années, en développant des matériaux carbonés avec des tailles de pores permettant d'optimiser les effets de confinement.

Et demain, quels progrès peut-on attendre dans le domaine des supercondensateurs ? En parallèle des carbones, les chercheurs s'intéressent à développer des matériaux hybrides entre les batteries et les supercondensateurs. Ces matériaux vont utiliser des réactions électrochimiques pour stocker l'énergie, mais à la différence des batteries, ces réactions vont être très rapides. Elles peuvent par exemple se dérouler à la surface des matériaux : on réunit alors le meilleur des deux mondes avec une densité d'énergie plus élevée que les supercondensateurs (stockage rédox) et une puissance plus élevée que les batteries (stockage en surface). Si l'idée est séduisante sur le papier, elle est plus difficile à mettre en œuvre en pratique.

NOUVEAUX MATÉRIAUX

Cependant, ces dernières années ont vu l'apparition de nouveaux matériaux à deux dimensions qui, avec la possibilité de les réarranger en structure lamellaire (comme un empilement de feuilles de papier), offrent de nouvelles opportunités. Les carbures métalliques de type $M\text{C}_n$ (où M est un métal de transition) à deux dimensions ont récemment montré des performances en puissance exceptionnelles avec des cycles (3) de charge/décharge en seulement 20 secondes et une capacité trois fois plus élevée que les carbones. Dans ces matériaux, la charge est stockée via des réactions d'oxydoréduction du métal de transition M. La structure en feuillets permet un accès rapide des ions de l'électrolyte aux sites réactionnels du métal M, ce qui explique les performances en énergie et puissance : voir la figure ci-contre avec l'exemple du carbure de titane Ti_3C_2 , où le métal de transition M est le titane, Ti. Dans ces structures, où les feuillets de Ti_3C_2 sont espacés de 1 à 2 nanomètres, des analyses par diffraction de rayons X couplées à de la modélisation ont montré que les meilleures performances sont obtenues lorsque les cations de l'électrolyte confinés entre les feuillets sont désolvatés. Là encore, la désolvatation joue un rôle clé dans les performances, ce qui montre l'importance de ce concept. L'utilisation des matériaux rédox de forte

puissance est donc une voie prometteuse pour la réalisation de systèmes de stockage combinant forte puissance et grande densité d'énergie.

Certes, dans le domaine du stockage électrochimique de l'énergie, on pense généralement que les batteries se taillent la part du lion. Mais, au final, la complémentarité des deux systèmes – batteries pour l'énergie et supercondensateurs pour la puissance – fait que, plus les supercondensateurs seront performants, plus les batteries seront délestées des demandes de puissance qui accélèrent leur vieillissement, pour le plus grand bonheur des utilisateurs que nous sommes... ✨

(1) Voir « Batteries, l'énergie du futur », de Jean-Marie Tarascon, l'« HD » du 19 décembre 2019 en partenariat avec l'Académie des sciences ; en ligne sur www.academie-sciences.fr et humanite.fr

(2) L'adsorption désigne ici le phénomène de surface par lequel les ions se fixent à la surface du carbone pour neutraliser la charge électrique du carbone.

(3) Un cycle est une charge complète suivie d'une décharge complète.

