

Electrochimie des solutions

Accumulateurs et supercondensateurs

Introduction

- ⇒ La production et le stockage d'énergie est le défi de notre siècle pour pouvoir se défaire de l'utilisation des énergies fossiles.
- ⇒ Bien qu'il existe bien de moyens de production de l'énergie "quasi-universelle" qu'est l'électricité, il y a encore peu de moyens pour la stocker de façon optimale.
- ⇒ Un des moyens de stocker et de restituer l'énergie électrique est l'utilisation d'accumulateurs. Ces derniers convertissent l'énergie chimique en énergie électrique, mais, au contraire des piles, ils sont rechargeables.
- ⇒ Il existe les accumulateurs suivants:
 - ⇒ Les accumulateurs faradiques basés sur une réaction redox aux électrodes qui génère un courant faradique, ce sont les batteries.
 - ⇒ Les accumulateurs capacitifs basés sur le courant capacitif lié à la double couche électrochimique, ce sont les supercondensateurs électrostatiques.
 - ⇒ Les accumulateurs faradiques/accumulateurs capacitifs qui sont basés sur les deux phénomènes couplés décrits ci-avant, ce sont les supercondensateurs électrochimiques. Ce système ne sera pas étudié dans ce cours mais peut être consulté [3].

Principe d'un accumulateur faradique

Introduction

⇒ Le principe des accumulateurs faradique est basé sur une cellule galvanique.

⇒ Une cellule galvanique est une cellule électrochimique qui produit un courant grâce à une réaction redox spontanée ou à l'établissement d'une différence de potentiel entre deux électrodes sans réaction redox comme c'est le cas d'un accumulateur de concentration.

⇒ Lors d'une réaction redox, il est donc nécessaire d'établir le sens de cette réaction. Pour ce faire, il faut suivre les règles suivantes:

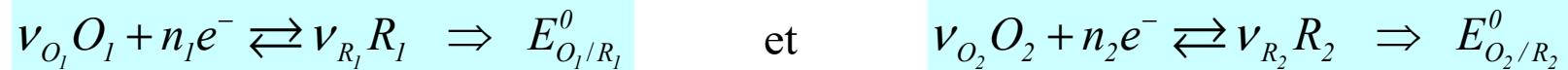
1. Calculer le degré d'oxydation des oxydants et réducteurs pour déterminer n_1 et n_2 .
2. Ecrire chaque demi-équation dans le sens: $v_O O + n e^- \rightleftharpoons v_R R$
3. Equilibrer les réactions en veillant à la conservation de la matière et de la charge.
4. Classer les deux demi-équations selon E^0 croissant.
5. Effectuer la règle du " γ " en veillant à ce que $n_1 = n_2$. Il est parfois nécessaire de multiplier l'une des deux équations pour atteindre cette égalité.
6. Ecrire l'équation globale de la réaction redox.

⇒ Lorsqu'il n'y a pas de réaction redox, il faut regarder au cas par cas e.g. principe de fonctionnement des accumulateurs de concentration.

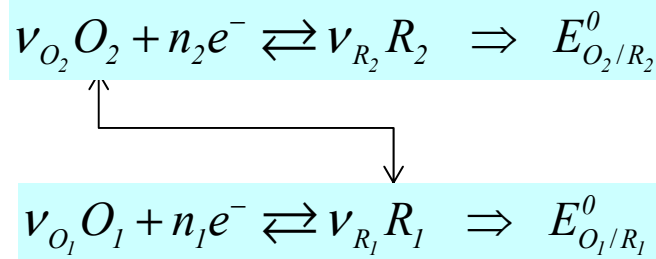
Réactions redox

⇒ Un accumulateur est basé sur une réaction redox de décharge inversable.

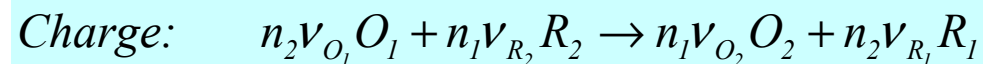
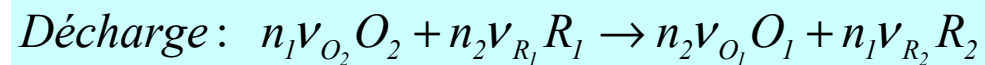
⇒ Soit deux couples redox O_1/R_1 et O_2/R_2 en contact et leurs demi-équations redox:



⇒ Si le potentiel standard du couple O_1/R_1 est inférieur à celui du couple O_2/R_2 , alors:



⇒ En équilibrant le nombre d'électrons, la réaction de décharge et de charge de l'accumulateur faradique seront:



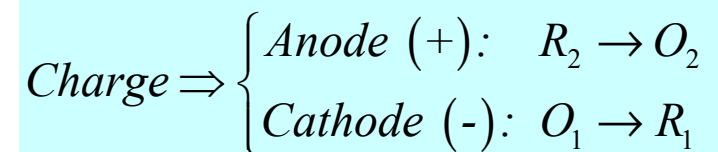
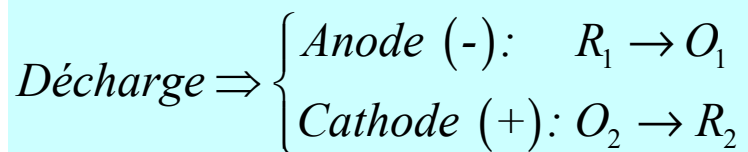
Fonctionnement d'un accumulateur faradique

⇒ Le calcul de la constante d'équilibre ainsi que les autres caractéristiques des piles *i.e.* f.e.m., f.e.m. standard, tension, coefficient de température, capacité, énergie et puissance sont identiques.

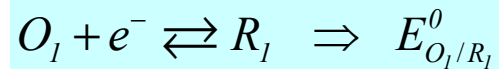
⇒ Pour définir un accumulateur, on doit toutefois prendre en compte le rendement coulombique R_F encore appelé rendement faradique comme critère d'aptitude à la recharge d'un accumulateur. Le rendement coulombique est défini à partir des capacités de charge et de décharge de l'accumulateur comme:

$$R_F = \frac{C(\text{décharge})}{C(\text{charge})}$$

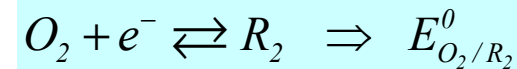
⇒ Les réactions de décharge et de charge peuvent être examinées en fonction du potentiel délivré ou à appliquer à chaque électrode respectivement. Les équations de décharge et de charge sont schématiquement:



↪ En considérant que les couples O_1/R_1 et O_2/R_2 échangent tous les deux un électron et que les coefficients stœchiométriques sont tous égaux à 1 on obtient:



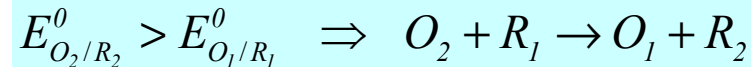
et



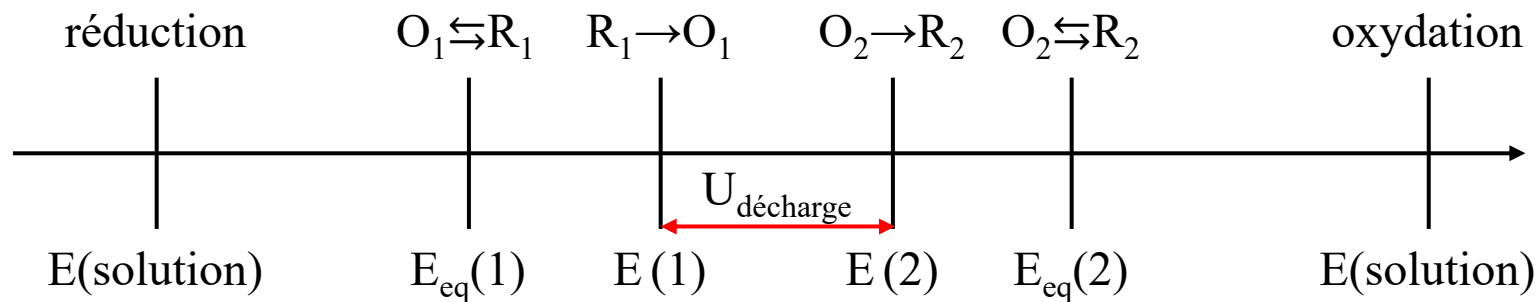
$$E_{eq}(1) = E_{O_1/R_1}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{O_1}}{a_{R_1}} \right)$$

et

$$E_{eq}(2) = E_{O_2/R_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{O_2}}{a_{R_2}} \right)$$



↪ Lors de la décharge, on observe qu'il n'y a pas de réaction parasite avec la solution (solvant + électrolyte support):



$$E(1) = E_{eq}(1) + \eta_a(1)$$

et

$$E(2) = E_{eq}(2) + \eta_c(2)$$

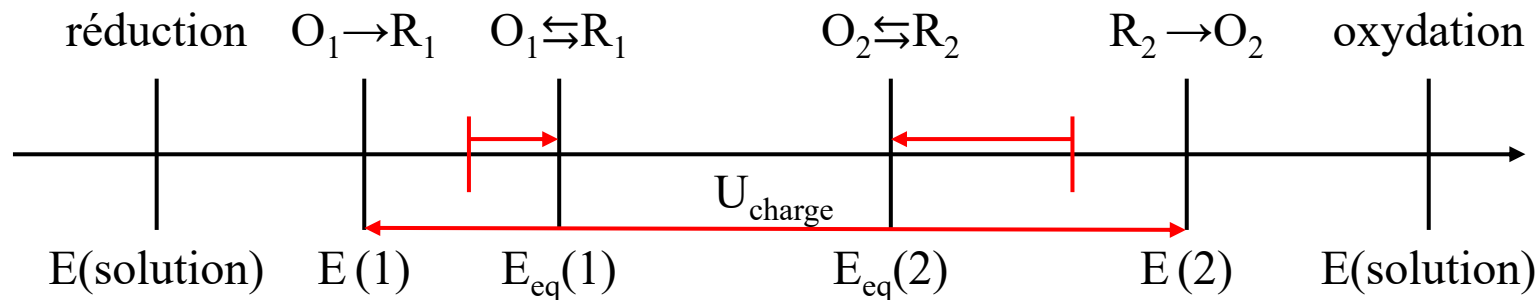
↪ A la décharge la tension de l'accumulateur est:

$$U_{\text{décharge}} = (E_{eq}(2) - E_{eq}(1)) + (\eta_c(2) - \eta_a(1)) - R_{in} I$$

↪ La décharge va déplacer les potentiels d'équilibres car les activités de O_2 et R_1 diminuent et les activités de O_1 et R_2 augmentent:

$$E_{eq}(1) = E_{O_1/R_1}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{O_1}}{a_{R_1}} \right) \quad \text{et} \quad E_{eq}(2) = E_{O_2/R_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{O_2}}{a_{R_2}} \right)$$

↪ $E_{eq}(1)$ augmente et $E_{eq}(2)$ diminue. Les traits verticaux en rouge représentent les potentiels d'équilibre initiaux. Pour la charge on observe qu'il n'y a pas de réaction parasite avec la solution, la réaction est inversable:



$$E(1) = E_{eq}(1) + \eta_c(1)$$

et

$$E(2) = E_{eq}(2) + \eta_a(2)$$

↪ A la charge la tension à fournir à l'accumulateur est:

$$U_{charge} = (E_{eq}(1) - E_{eq}(2)) + (\eta_c(1) - \eta_a(2)) + R_{in}I \quad \Rightarrow \quad U_{charge} > U_{décharge}$$

↪ Pour les deux situations suivantes, la réaction n'est pas inversable car la solution s'oxyde et/ou se réduit au profits des espèces redox. Il suffit qu'une seul des deux réactions ne soit pas renversible pour passer d'un accumulateur à une pile. La flèche en rouge représente U_{charge} :

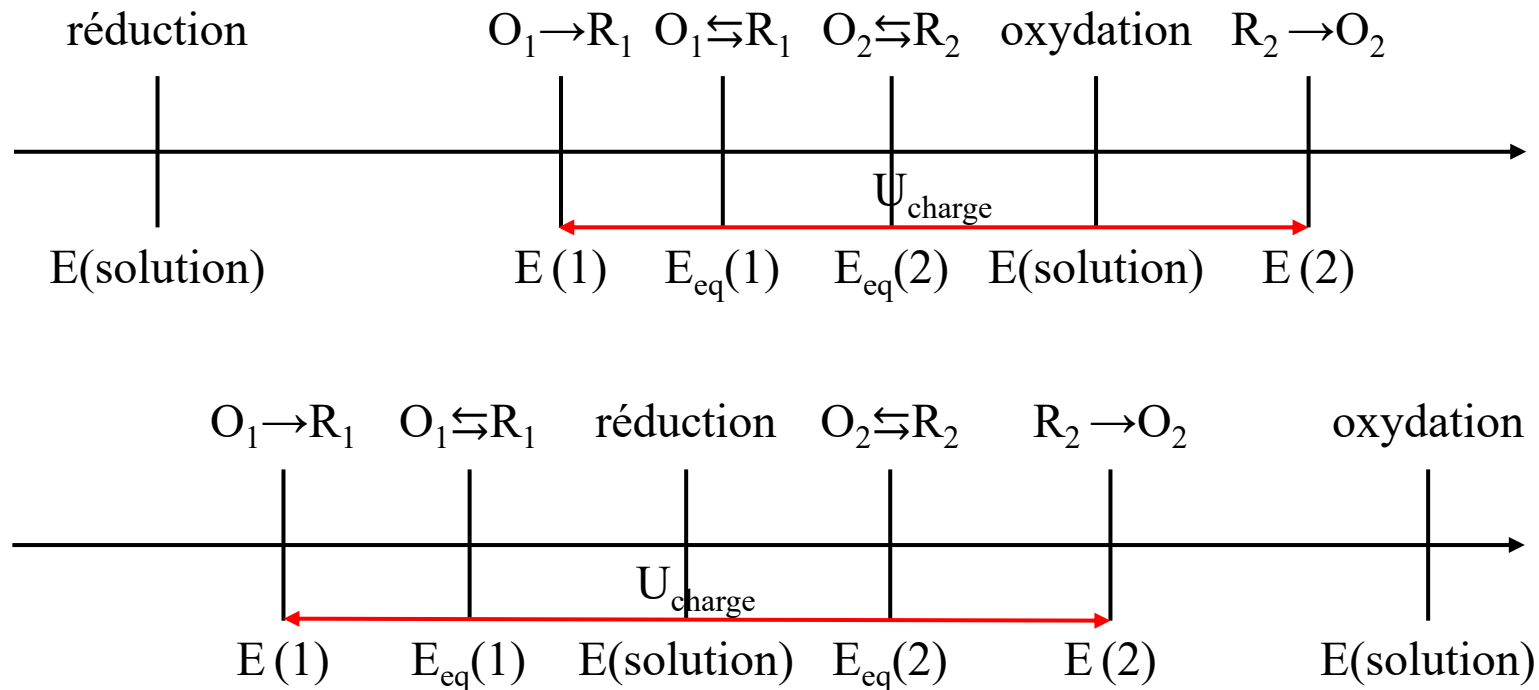


Illustration de la décharge (a) et de la charge (b) d'un générateur [1]:

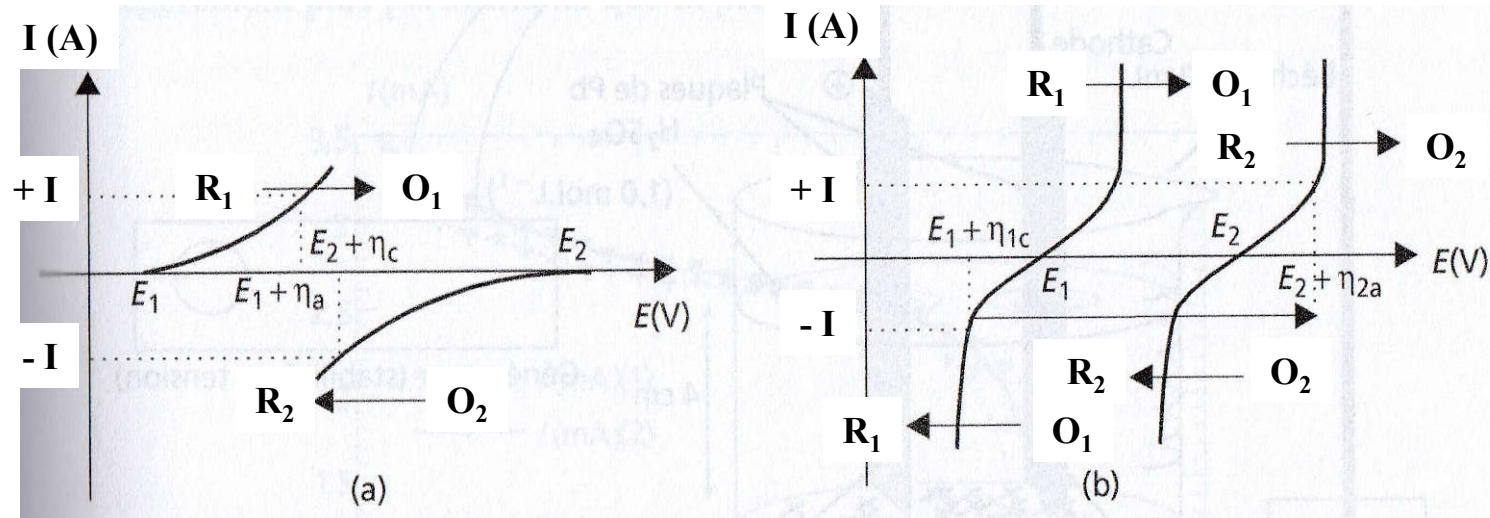
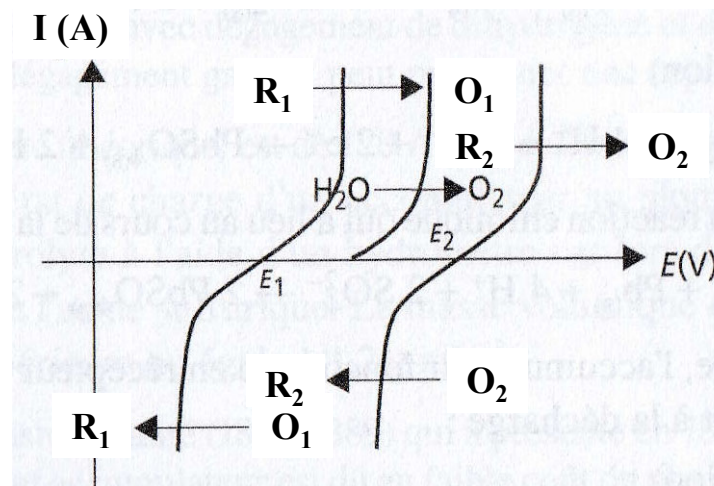


Illustration du cas où l'oxydation de l'eau empêche la recharge du générateur [1]:



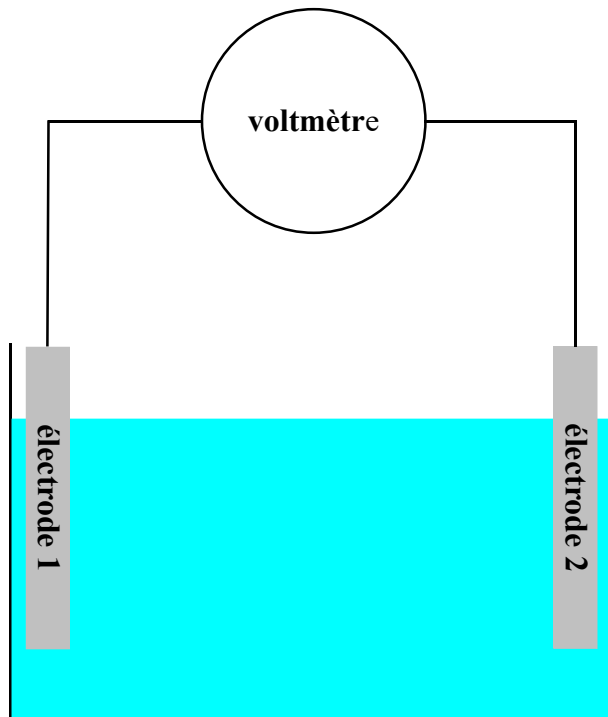
Les différents types d'accumulateurs faradiques

Accumulateur au plomb

Principe

⇒ L'accumulateur au plomb est basé sur une cellule galvanique sans séparation. Il s'agit des éléments des batteries d'automobiles.

⇒ Il est noté: $\text{Pb(s)}|\text{Pb(SO}_4\text{)(s)}|\text{H}_2\text{SO}_4\text{(aq)}|\text{PbSO}_4\text{(s)}|\text{PbO}_2\text{(s)}|\text{Pb(s)}$



⇒ Une électrode est constituée de plomb et l'autre électrode est constituée de PbO_2 déposé sur du plomb.

⇒ L'électrolyte est une solution aqueuse de H_2SO_4 à 4,5 M ($\text{pH} < 0$, $\text{pK}_a (\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-) = -3$, $\text{pK}_a (\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 2$).

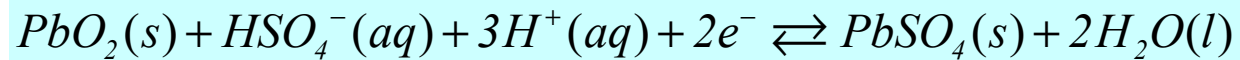
⇒ $\Delta E = 2,1 \text{ V}$ et $E_m = 30 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$

⇒ Les couples redox à considérer sont: $\text{Pb}(\text{SO}_4)/\text{Pb}$ et PbO_2/Pb dont les potentiels standard sont:

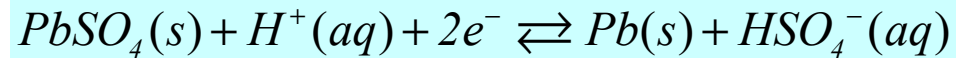
$$E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}^0 = 1,698 \text{ V(vs SHE)}$$

$$E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}^0 = -0,350 \text{ V(vs SHE)}$$

⇒ Compte tenu du pH de la solution, les réactions aux électrodes sont les suivantes:



$$E_{eq} = E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left((a_{\text{HSO}_4^-}) (a_{\text{H}^+})^3 \right)$$

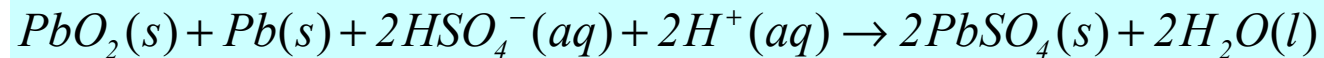
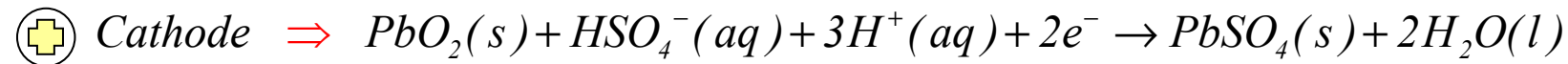
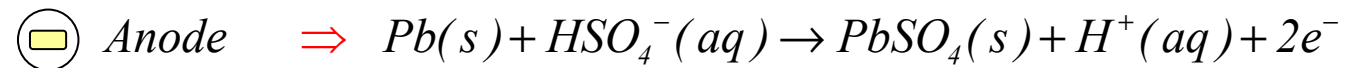


$$E_{eq} = E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{(a_{\text{H}^+})}{(a_{\text{HSO}_4^-})} \right)$$

Réaction de décharge

⇒ En considérant les potentiels standards on peut écrire: $E_{PbO_2/PbSO_4}^0 > E_{PbSO_4/Pb}^0$

⇒ Les réactions aux électrodes sont:



$$\Delta E = E_{PbO_2/PbSO_4}^0 - E_{PbSO_4/Pb}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\left(a_{HSO_4^-} \right)^2 \left(a_{H^+} \right)^2 \right)$$

$$\Delta E = 2,048 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\left(a_{HSO_4^-} \right)^2 \left(a_{H^+} \right)^2 \right)$$

⇒ La tension $U_{\text{décharge}}$ *i.e.* lorsqu'un courant est débité s'écrit:

$$U_{\text{décharge}} = 2,048 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\left(a_{\text{HSO}_4^-} \right)^2 \left(a_{\text{H}^+} \right)^2 \right) + (\eta_c - \eta_a) - R_{\text{in}} I$$

⇒ La tension $U_{\text{mesuré}}$ est de 2,1 V. Lorsque l'on mesure la tension U avec un voltmètre à forte impédance on considère $I \approx 0$ d'où:

$$U_{\text{mesuré}} = 2,048 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\left(a_{\text{HSO}_4^-} \right)^2 \left(a_{\text{H}^+} \right)^2 \right) + (\eta_c - \eta_a) = 2,1 \text{ V}$$

⇒ Lors de la réaction de décharge, il se peut que PbSO_4 adhère à la surface de l'électrode de plomb ce qui peut limiter la durée de vie de l'accumulateur *i.e.* diminuer le nombre de cycles de charge et décharge qu'il peut réaliser.

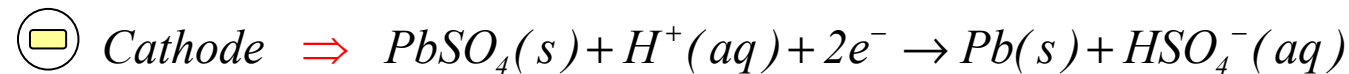
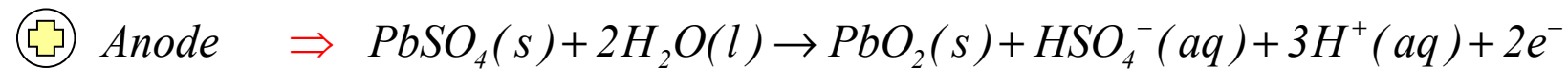
⇒ Ce phénomène est en général éradiqué lors de la charge de l'accumulateur sinon on parle de sulfatation de l'accumulateur.

⇒ L'accumulateur perd 33% de sa puissance si $0 < T < -18^\circ\text{C}$ et 50% si $T < -18^\circ\text{C}$.

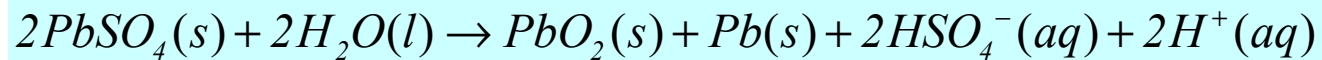
Réaction de charge

⇒ En réaction de charge, l'accumulateur fonctionne comme une cellule d'électrolyse.

⇒ Il faut donc appliquer une tension U_{charge} supérieure à la tension $U_{\text{décharge}}$ délivrée en mode générateur.



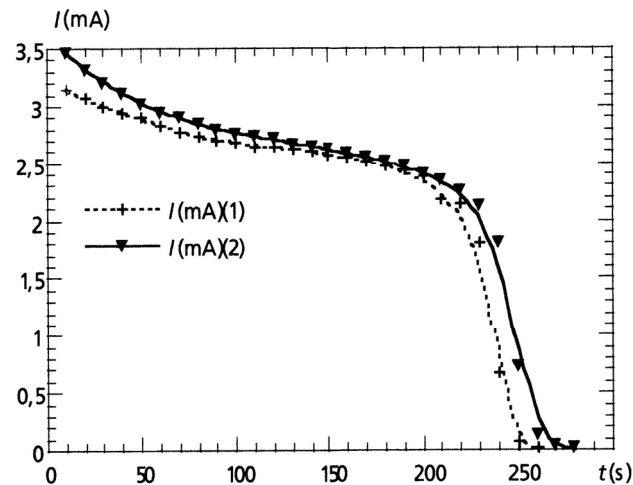
⇒ La réaction globale de charge s'écrit:



⇒ La réaction de charge peut être perturbée par l'électrolyse de l'eau qui a lieu surtout en fin de charge: dégagement de H_2 et de O_2 .

⇒ On considère que l'accumulateur est pleinement chargé lorsque la masse volumique de H_2SO_4 est: $\mu (\text{H}_2\text{SO}_4) \geq 1,2 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

⇒ Ci-dessous, les courbes de décharge obtenues après un temps de charge de 10 minutes à 14 mA pour deux électrode de surface $S = 4 \text{ cm}^2$ [1].



⇒ Sur le graphe ci-contre on montre les courbes relatives à deux cycles: charge/décharge (---) puis charge/décharge (-).

⇒ Après chaque cycle, le temps de décharge à 2,5 mA est de 200 secondes.

⇒ Pour un tel accumulateur, on considère un rendement décharge/charge R_F de 50 à 92%.

⇒ Le nombre de cycles de charge que peut subir un tel accumulateur est de 500 à 1200.

Accumulateur Ni/Cd

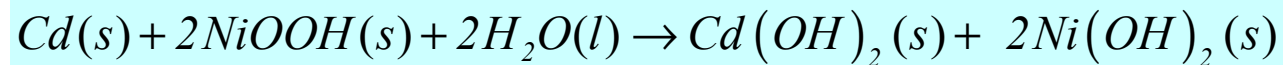
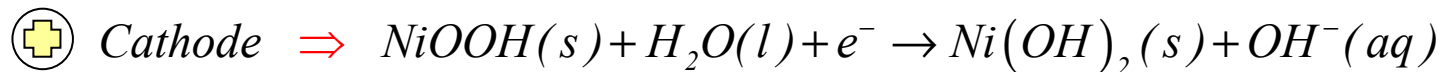
⇒ La chaîne électrochimique est: $\text{Cd(s)}|\text{Cd(OH)}_2\text{(s)}|\text{KOH(aq)}|\text{NiOOH(s)}|\text{Ni(OH)}_2\text{(s)}|\text{Ni(s)}$

⇒ $\Delta E = 1,2 \text{ V} / E_m = 40 \text{ à } 60 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1} / \text{cycles de charge: } 1500 / R_F = 70 \text{ à } 90\%$

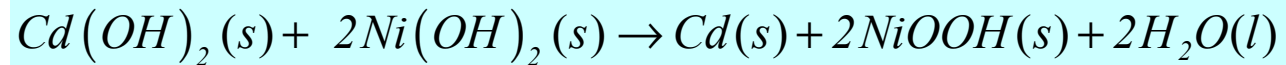
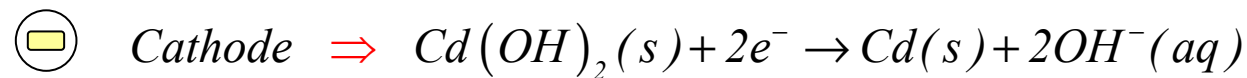
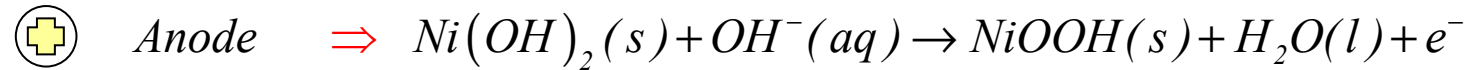
⇒ Les potentiels standards à considérer sont:

$$E_{\text{NiOOH}/\text{Ni(OH)}_2}^0 = 0,401 \text{ V(vs ESH)} \text{ et } E_{\text{Cd(OH)}_2/\text{Cd}}^0 = -0,809 \text{ V(vs ESH)}$$

⇒ La décharge de l'accumulateur correspond à:



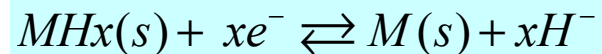
⇒ La charge de l'accumulateur correspond à:



Accumulateur Ni/HM

⇒ Il s'agit d'un accumulateur basé sur des hydrures métalliques (HM) dont le principe de fonctionnement s'apparente au stockage d'hydrogène H dans des matériaux intermétalliques M à base de terres rares, de zirconium et de métaux de transition.

⇒ La réaction de génération des hydrures est la suivante:



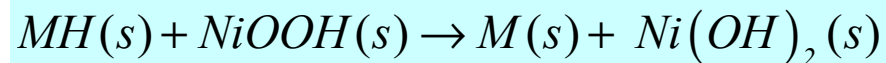
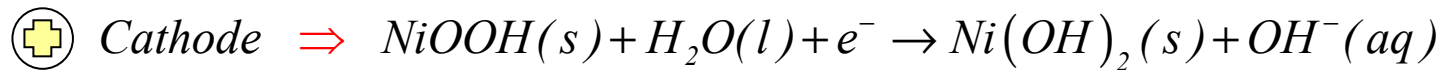
⇒ La chaîne électrochimique est: $MH(s)|M(s)|KOH(aq)|Ni(OH)_2(s)|NiOOH(s)$

⇒ $\Delta E = 1,2 \text{ V} / E_m = 30 \text{ à } 80 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1} / \text{cycles de charge: } 500 \text{ à } 1000 / R_F = 66\%$

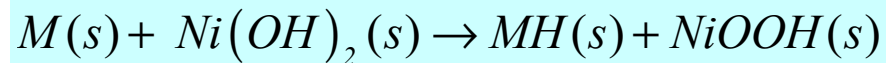
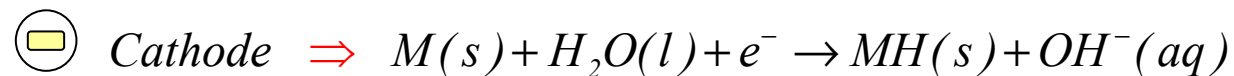
⇒ Les potentiels standards à considérer sont:

$$E_{NiOOH/Ni(OH)_2}^0 = 0,401 \text{ V (vs ESH)} \text{ et } E_{M/MH}^0 \approx 0,90 \text{ V (vs ESH)}$$

⇒ La décharge de l'accumulateur correspond à:



⇒ La charge de l'accumulateur correspond à:



Accumulateur Li-ion

⇒ Il s'agit d'un accumulateur basé sur un échange de lithium entre l'anode et la cathode.

↪ Au cours de la charge de l'accumulateur, le carbone graphite qui sert de cathode accueille les ions lithium provenant de l'anode constituée par des oxydes ou des sulfures mixtes de métaux *e.g.* $LiCoO_2$, $LiMnO_2$...

↪ Ces matériaux anodiques sont des oxydes non stœchiométriques qui ont des lacunes en Li et qui sont déposés sur un collecteur en cuivre ou en aluminium.

⇒ Le matériau cathodique est du graphite qui réagit avec le lithium. Il est aussi déposé sur un collecteur en cuivre ou en aluminium.

⇒ Dans la suite on utilisera comme exemple une anode faite de LiCoO_2 et des collecteurs en cuivre. L'électrolyte aprotique est à base de LiPF_6 dissout dans un mélange de carbonate d'éthylène, carbonate de propylène ou de THF.

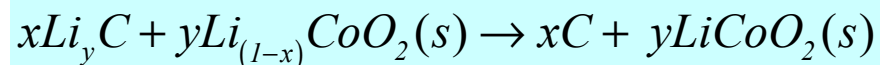
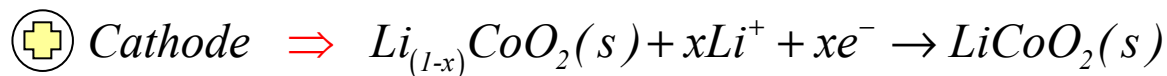
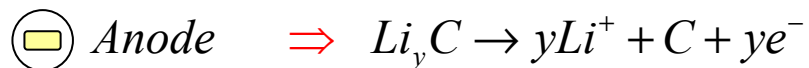
⇒ La chaîne électrochimique est: $\text{Cu(s)}|\text{C(s)}|\text{Li}_y\text{C(s)}|\text{LiPF}_6||\text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2(\text{s})|\text{LiCoO}_2(\text{s})|\text{Cu(s)}$

⇒ $\Delta E = 3,6 \text{ à } 3,7 \text{ V} / E_m = 100 \text{ à } 265 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1} / \text{Cycles de charge: } \sim 1200 / R_F > 95\%$

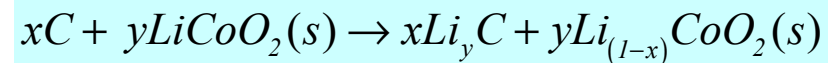
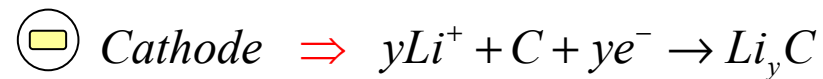
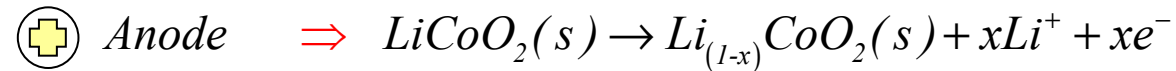
⇒ Les potentiels standards à considérer sont:

$$E_{\text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2 / \text{LiCoO}_2}^0 \sim 4,0 \text{ V (vs ESH)} \text{ et } E_{\text{Li}^+ / \text{Li}_y\text{C}}^0 \sim 0,1 \text{ V (vs ESH)}$$

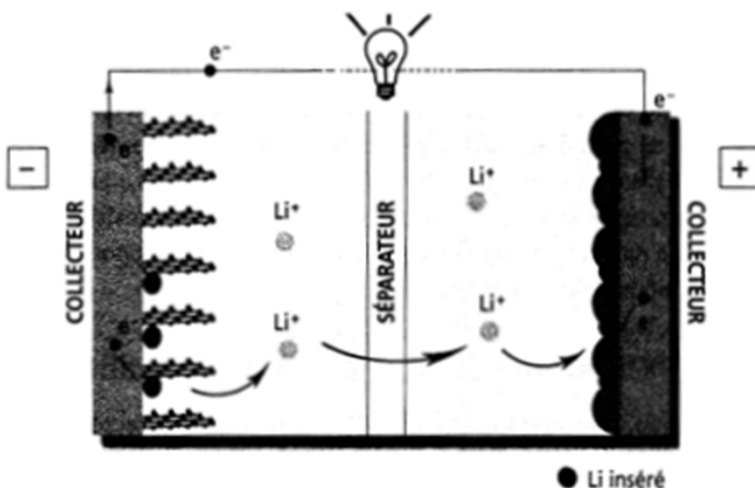
⇒ La décharge de l'accumulateur où x vaut $1/2$ et y vaut $1/6$ correspond à:



⇒ La charge de l'accumulateur correspond à:



⚡ Les réactions parasites pouvant avoir lieu lors de la charge sont principalement la croissance dendritique de lithium qui cause la mise en court-circuit des électrodes.



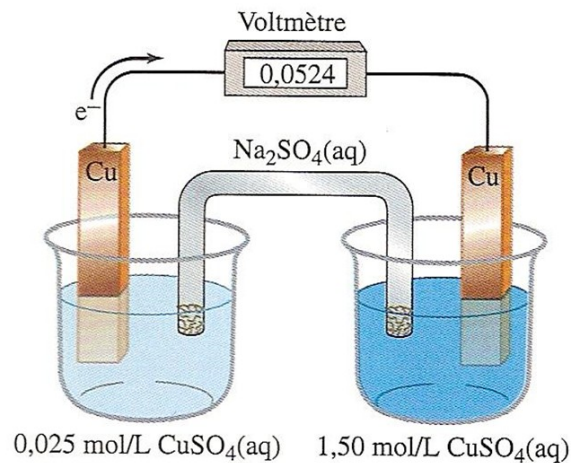
⚡ Le séparateur est en polyéthylène (PE) ou en polypropylène (PP).

⚡ Des développements sont à mener pour améliorer la performance de ces batteries à basse température lors de leur implémentation dans des véhicules.

Accumulateurs à concentration

⇒ Par rapport aux autres accumulateurs, il n'y a qu'un seul couple redox en présence.

⇒ En considérant un accumulateur basé sur un couple redox Cu^{2+}/Cu , on peut écrire:

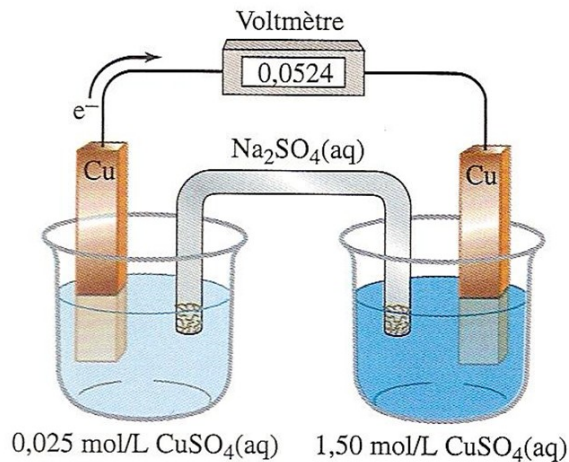


⇒ Il n'y a pas de réaction redox: $\Delta E^0 = 0 \text{ V}$

⇒ Pour ce type de réaction on a alors $\Delta_r G^0 = 0$, soit $K_{(\text{T})} = 1$, il n'y a pas de critère de spontanéité.

⇒ La différence de concentration des ions Cu^{2+} dans les deux compartiments induit des potentiels d'équilibre aux électrodes différents.

➡ En considérant les solutions de sulfate de cuivre comme diluée, on peut écrire la loi de Nernst aux électrodes en concentration:



$$E_{eqgauche} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{C^0} \right) = -0,047 \text{ V}$$

$$E_{eqdroite} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{C^0} \right) = 5,208 \times 10^{-3} \text{ V}$$

➡ Le compartiment de droite qui a la concentration en Cu^{2+} la plus importante doit la diminuer. On doit donc transformer Cu^{2+} en Cu *i.e.* produire une réduction.

➡ Le compartiment de gauche qui a la concentration en Cu^{2+} la plus faible doit l'augmenter. On doit donc transformer Cu en Cu^{2+} *i.e.* produire une oxydation.

➡ On observe alors:

$$\Delta E = E_{eqdroite} - E_{eqgauche} = 5,208 \times 10^{-3} - (-0,047) = 0,052 \text{ V}$$

- ⇒ L'accumulateur se note: $\text{Cu(s)}|\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) (C_1)|| \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) (C_2)|\text{Cu(s)}$
- ⇒ Pour respecter la convention il faudra $C_2 \gg C_1$.
- ⇒ Pour recharger cet accumulateur, on peut concentrer la cellule de droite par évaporation du solvant ou rajouter du sulfate de cuivre dans cette dernière.

accumulateurs capacitifs

Introduction

- ⇒ Dans les supercondensateurs électrostatiques, le stockage de l'énergie s'appuie sur la double couche électrochimique.
- ⇒ Cette technologie exploite un courant capacitif induit par une électrode idéalement polarisée.
- ⇒ Les deux électrodes qui constituent la cellule électrochimique sont identiques, séparées par un électrolyte.
- ⇒ L'application d'une différence de potentiel aux bornes de la cellule électrochimique produit le stockage électrostatique de charges aux deux interfaces électrode/électrolyte.
- ⇒ La cellule électrochimique se comporte comme deux condensateurs en série.
- ⇒ Il n'y a donc pas ou peu de changement structurel des matériaux d'électrodes et aucun transport de matière qui vient limiter la cinétique de charge et de décharge de l'accumulateur. Le nombre de cycles de charge est supérieur à 100'000.
- ⇒ Ils stockent 20 à 50 fois moins d'énergie électrique que les accumulateurs faradiques. Ils sont utilisés dans la sauvegarde de mémoire et pour suppléer une alimentation électrique lors d'une interruption momentanée de l'alimentation principale.

Fonctionnement d'un condensateur

Grandeurs associées au fonctionnement d'un condensateur

⇒ Dans les supercondensateurs électrostatiques, le stockage de l'énergie s'appuie sur la double couche électrochimique qui exploite un courant capacitif induit par une électrode idéalement polarisée.

⇒ Les grandeurs associées au fonctionnement des supercondensateurs sont les suivantes:

⇒ La charge Q_C (coulombs C) à intensité constante: $Q_C = It$

⇒ La capacité C (farad F) pour une tension appliquée U: $C = \frac{Q_C}{U}$

⇒ La puissance P (W) pour tension U et une intensité i appliquées : $P = UI$

⇒ L'énergie E (J ou Wh (1 Wh = 3600 J)) pour une tension appliquée U: $E = \frac{1}{2} CU^2$

⇒ L'énergie peut être exprimée en énergie massique E_m (Wh·kg⁻¹) ou volumique E_v (Wh·m⁻³).

Principe de fonctionnement d'un condensateur

⇒ Le principe de fonctionnement d'un condensateur est basé sur un cycle de charge et de décharge.

⇒ Le condensateur n'étant pas parfait, on lui adjoint une résistance interne R_{in} en série. Au cours d'une charge à tension constante U , l'intensité qui parcourt un condensateur de capacité C et de résistance interne R_{in} est:

$$Q_C(t) = CU \left(1 - \exp\left(\frac{-t}{R_{in}C}\right) \right) \Rightarrow I(t) = \frac{U}{R_{in}} \exp\left(\frac{-t}{R_{in}C}\right)$$

⇒ Au cours d'une charge à intensité constante I , la tension appliquée à un condensateur de capacité C et de résistance interne R_{in} est:

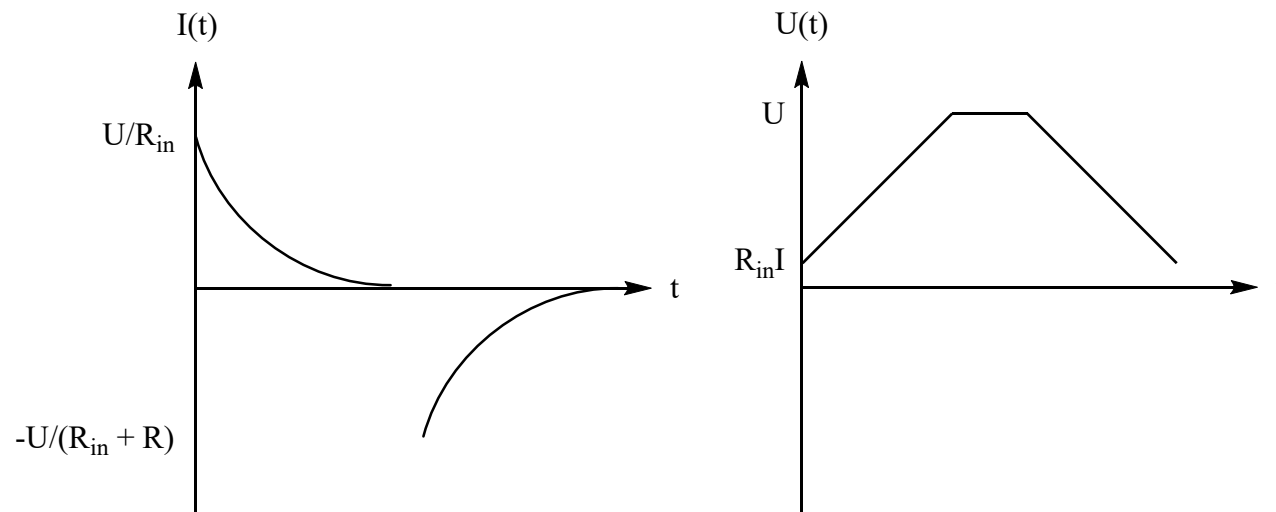
$$U(t) = R_{in}I + \frac{Q_C(t)}{C} = R_{in}I + \frac{I}{C} \int_0^t Idt \Rightarrow U(t) = R_{in}I + \frac{It}{C}$$

↪ L'équation de décharge à travers la résistance R d'un circuit auquel est branché le condensateur est:

$$Q_C(t) = CU \exp\left(\frac{-t}{(R_{in} + R)C}\right) \Rightarrow I(t) = -\frac{U}{R_{in} + R} \exp\left(\frac{-t}{(R_{in} + R)C}\right)$$

↪ L'équation de décharge à travers la résistance R d'un circuit auquel est branché le condensateur à intensité constante I est:

$$U(t) = U - \frac{It}{C}$$



Supercondensateur électrostatique

⇒ Un supercondensateur électrostatique est constitué par deux électrodes identiques séparées par un électrolyte. La capacité de ce condensateur est liée à la capacité C_1 et C_2 des deux interfaces électrode/électrolyte en série:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}$$

⇒ L'énergie E et la puissance P restituées lors de la décharge pour laquelle la tension passe de U à U' sont:

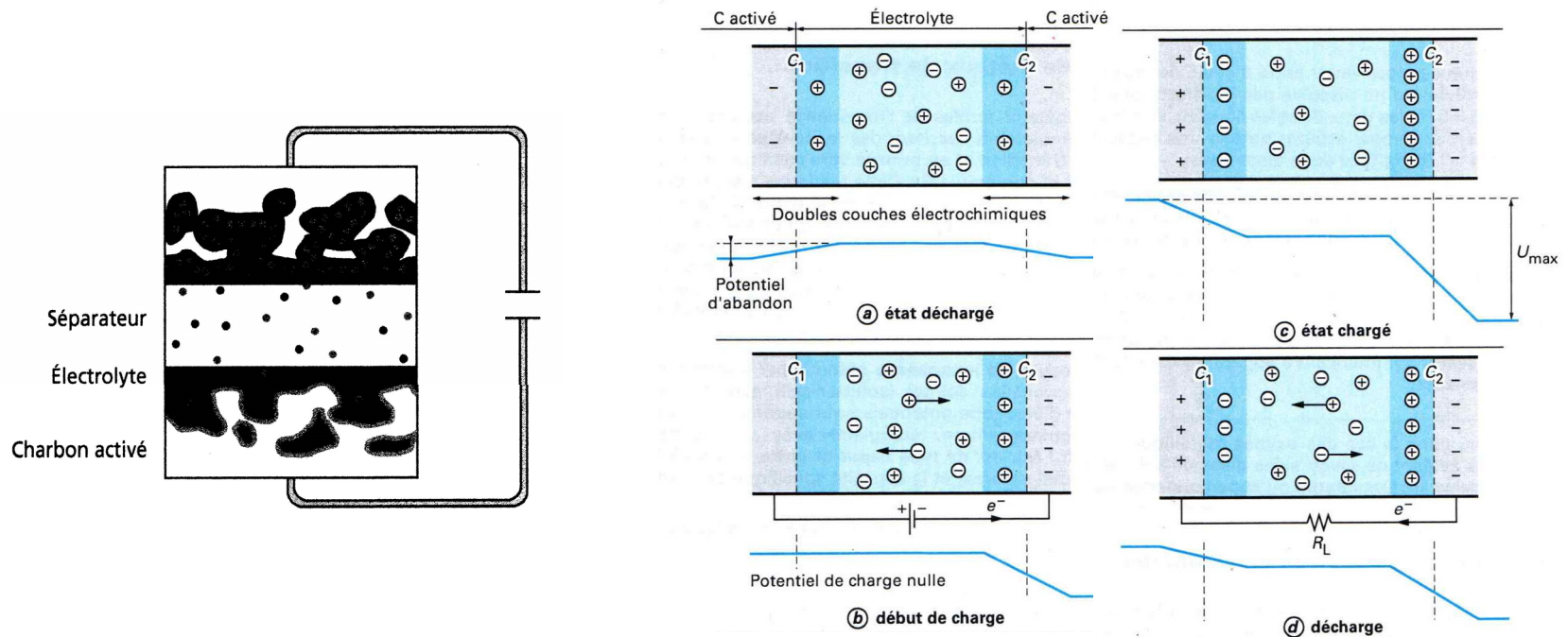
$$E = \frac{1}{2} C (U - U')^2 \quad \text{et} \quad P = I (U - U')$$

⇒ Pour une décharge totale sous un courant constant I dans une résistance R , l'énergie disponible E^{disp} et la puissance disponible P^{disp} sont:

$$E^{\text{disp}} = \frac{1}{2} C (U - IR_{\text{in}} - IR)^2 \quad \text{et} \quad P^{\text{disp}} = I (U - IR_{\text{in}} - IR)$$

Accumulateurs et supercondensateurs

- ⇒ La résistance interne R_{in} est la somme des résistances de l'électrolyte R_s , des électrodes R_e , des interfaces R_i et des collecteurs de courant R_c tel que: $R_{in} = R_s + R_e + R_i + R_c$
- ⇒ La capacité C (F) dépend de la surface active A (m^2) des électrodes, de la permittivité du milieu entre les électrode ϵ ($F \cdot m^{-1}$) et de la distance entre les deux électrode d (m) tel que: $C = (\epsilon A)/d$.
- ⇒ Les supercondensateurs électrostatiques basés sur des électrodes au carbone activé sont les plus courant car ce matériau conducteur développe des surfaces spécifique allant jusqu'à 2000 à 3000 $m^2 \cdot g^{-1}$. Le fonctionnement d'un tel supercondensateur est décrit ci-dessous:

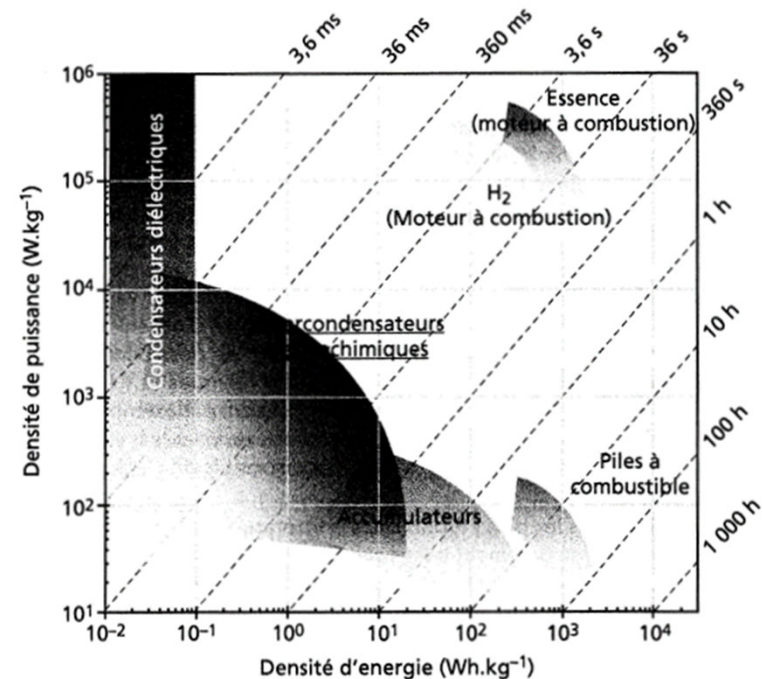
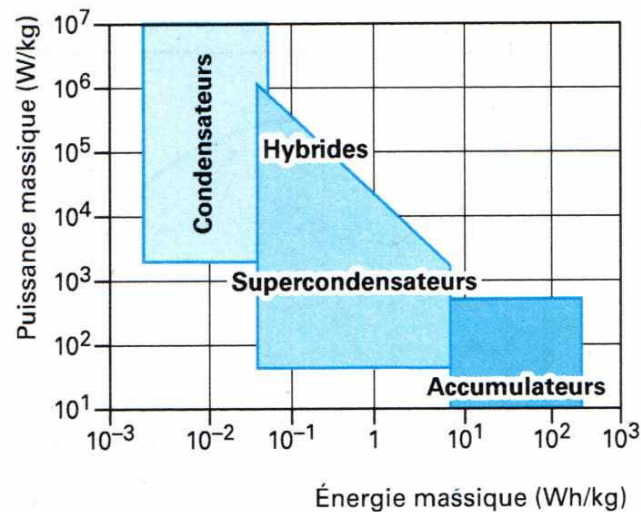


➡ Ci-dessous les principaux électrolytes utilisés dans les supercondensateurs électrostatiques [3]:

Tableau 2 – Conductivités ioniques et stabilités électrochimiques de quelques électrolytes usuels								
Électrolytes (1)		Conductivité (mS/cm) (2)			Stabilité électrochimique (V) à 25 °C			Référence bibliographique
		Basse température	25 °C	Haute température	Limite anodique	Limite cathodique	Électrodes travail/ référence (3)	
Solutions aqueuses	HCl/H ₂ O (5,5 M)	351 (– 20 °C)	841	1 315 (65 °C)	+ 1,23	– 0,059 pH	Pt/ENH	–
	H ₂ SO ₄ /H ₂ O (4,98 M)	120 (– 40 °C)	810	1 440 (80 °C)	– 0,059 pH			
	H ₃ PO ₄ /H ₂ O (5,92 M)	–	254	400 (80 °C)				
Solutions organiques	Et ₄ NBF ₄ /CP (0,5 M)	2,33 (– 25 °C)	8,30	–	+ 3,60	– 3,0	GC/ECS	[29]
	Bu ₄ NBF ₄ /CP (0,5 M)	1,56 (– 25 °C)	6,12	–	+ 3,65	– 3,05		
	Et ₄ NBF ₄ /AN (0,65 M)	–	50	–	+ 3,30	– 2,8		
Liquides ioniques	EMI ⁺ BF ₄ [–]	5* (– 10 °C)	13	38* (80 °C)	+ 2,33	– 2,2	GC/Ag	[30]
	EMI ⁺ (C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ N [–]	0,8* (– 10 °C)	3,4	17* (80 °C)	+ 2,1	– 2,0		
Polymère plastifié	PVdF-HFP/ Et ₄ NBF ₄ /CP/ CE 23/11/31/ 35 en masse	–	5	–	+ 3,5	– 3,5	HOPG/ECS	[31]
Solides	Rb ₄ Cu ₁₆ I ₅ Cl ₁₃	–	0,34	–	+ 0,60		GC/Ag-AgCl	[25]
	RbAg ₄ I ₅	0,09 (– 55 °C)	0,26	0,39 (75 °C)	+ 0,66			
(1) An = acétonitrile Bu = CE = carbonate d'éthylène CP = carbonate de propylène Et = EMI = 1-éthyl-3-méthyl imidazolium PVdF-HFP = copolymère Kynar 2801 de Elf-Atochem M molarité : nombre de moles par litre.				(2) * : valeurs extrapolées en utilisant des énergies d'activation respectivement de 4,2 et 6,4 kcal/mol (1 cal = 4,18 J) (3) ECS = électrode au calomel saturée ENH = électrode normale à hydrogène GC = carbone vitreux HOPG = graphite				

Accumulateurs et supercondensateurs

- ↳ L'électrolyte du supercondensateur doit avoir la résistance R_s la plus faible possible.
- ↳ Dans les supercondensateurs, la présence de l'électrolyte limite les tensions applicables *i.e.* $U_{\text{charge}} \sim 1 \text{ V}$ en milieu aqueux et $U_{\text{charge}} < 3,5 \text{ V}$ en milieu organique.
- ↳ Pour des application domestiques, il est nécessaire que le supercondensateur soit utilisé entre -20°C et 70°C . Une augmentation de la température améliore les performances en termes d'énergie et de puissance.
- ↳ Ci-dessous une comparaison entre les accumulateurs faradiques et capacitifs ainsi que leurs domaines d'application (diagramme de Ragone):



Références bibliographiques

- ➡ **1.** F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, R. Méallet-Renault, Electrochimie: des concepts aux applications, Editions DUNOD
- ➡ **2.** H. H. Girault, Electrochimie physique et analytique, Editions PPUR.
- ➡ **3.** J.-C. Lassègue, Supercondensateurs, Techniques de l'ingénieur, D3334V1.