

LA CHIMIE AU SERVICE DES NOUVELLES ÉNERGIES

Bénédicte Montigny et Magaly Caravanier
Enseignants-chercheurs à l'UFR Sciences, Tours
Laboratoire PCM2E (Physico-Chimie des Matériaux et
des Electrolytes pour l'Energie)



Département de Chimie



- 23 enseignants-chercheurs
- 3 adjoints techniques
- 1 secrétaire
- 1 agent technique
- des stagiaires, doctorants & post-doctorants



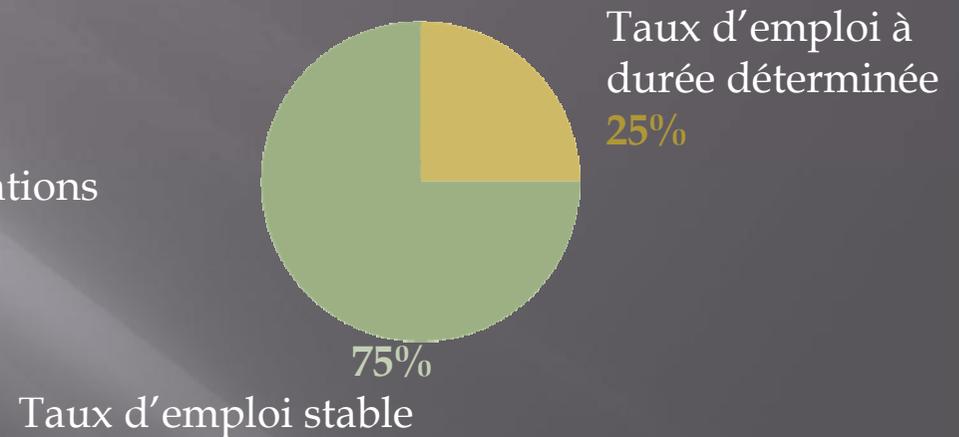
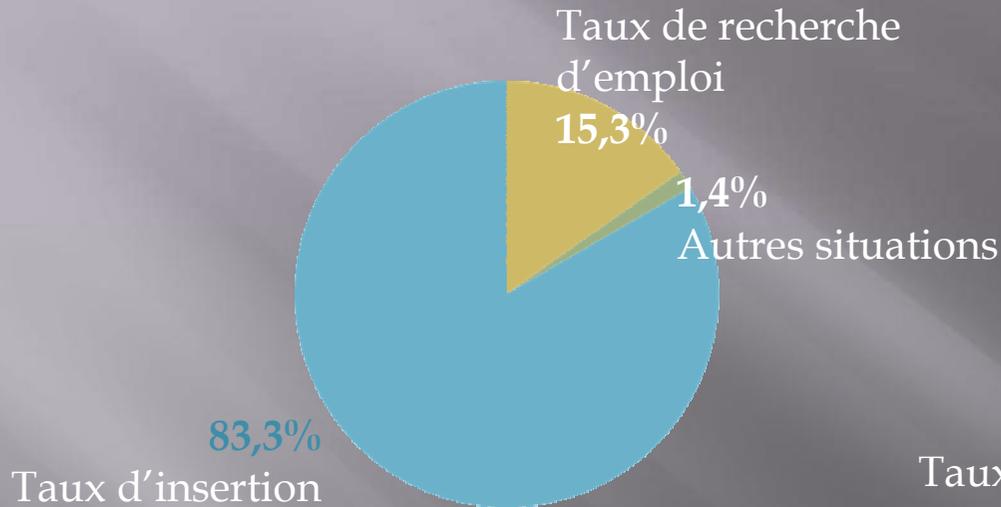
Au service de la recherche et de l'enseignement du L1 au Master 2 en passant par la formation aux concours, notamment ceux de l'enseignement, le DAEUB



INSERTION
PROFESSIONNELLE

Et après la formation universitaire...

- Des emplois des diplômés de Master en Sciences et structures de la Matière (enquête 2009 Orléans - Tours) :



- 2519 étudiants en Sciences et Techniques à l'Université de Tours

Inscription par discipline : SST

| | Chimie | Electronique | Génie mécanique et productique | Informatique | Mathématiques | Physique | Psychologie | Sciences de la Terre | Sciences de la Vie et de la Santé | Sciences de l'Ingénieur |
|---------------|--------|--------------|--------------------------------|--------------|---------------|----------|-------------|----------------------|-----------------------------------|-------------------------|
| Docteurs 2005 | | | | | | | | | | |
| Docteurs 2006 | 100% | 100% | | 100% | | | 100% | | 95% | 100% |
| Docteurs 2007 | 100% | 100% | 100% | 100% | 100% | 100% | 100% | 100% | 100% | 100% |
| Docteurs 2008 | 100% | 100% | | 100% | 100% | | 100% | 100% | 89% | 33% |

(2 sans emplois sur 3 docteurs)

Analyse

Le doctorat permet une bonne insertion professionnelle. Les résultats de l'université témoignent d'une bonne stabilité.



Présentation du laboratoire

- ▣ Moyens Humains : **26 personnes**

11 EC dont 3 Pr, 5 HDR (+ 0,5 BIATOSS)

9 thèses en cours , 4 post doc, 2 ATER

- ▣ Les objectifs généraux :

Elaboration et caractérisation physico-chimique de matériaux et d'électrolytes pour **le stockage et la conversion de l'énergie**



Trois thématiques en interaction

- ▣ T1 - Électrolytes, membranes et matériaux d'électrode pour le stockage de l'énergie (**Soutenue par le CEA : LRC**)

→ Electrolytes et séparateurs pour accumulateurs Li-ion et supercondensateurs

→ Matériaux d'électrodes innovants

- ▣ T2 - Semiconducteurs organiques (**Emergente**)

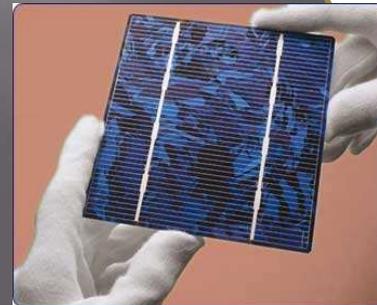
→ Cellules solaires organiques et hybrides

→ Dispositifs électrochromes

- ▣ T3 - Liquides Ioniques (**Transversale**)

→ Synthèses, modélisation, études physico-chimiques et électrochimiques

→ Applications





Des partenaires industriels et académiques

Université de Kaunas



Equipements

- ▣ Mesures Electrochimiques :
Potentiostats-Galvanostats
Bancs de cyclage et tests pour accumulateurs
Spectroscopie d'impédance électrochimique
- ▣ Presse pour pile bouton, Spin coater et hand coater, 2 Boites à Gants
- ▣ Mesure des angles de contact et de la tension superficielle, Granulomètre laser, Rhéomètre rotatif, Module de microfiltration, spectroscopies UV-Visible-IR, Chromatographies phase liquide et gazeuse , DSC
Fours (1100°C) , Etuves
- ▣ RMN, IRTF/ATR, RX, MEB, MET

L'enjeu énergétique actuel :



Demande énergétique croissante

Appauvrissement
des énergies
fossiles

Aggravation des
problèmes
environnementaux

Protocole de Kyoto 1997 → diminution des gaz à effets de serre



Développement de nouvelles sources d'énergies

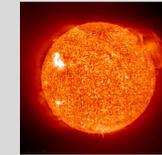
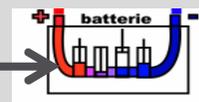
NOUVELLES TECHNOLOGIES DE L'ÉNERGIE POUR LE TRANSPORT DE DEMAIN

La chimie se met au vert : autour du véhicule du futur



Photovoltaïque : charge de la batterie

Amélioration de l'autonomie du véhicule

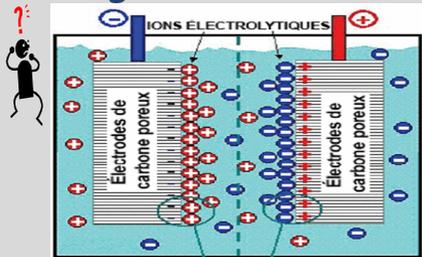


Énergie gratuite

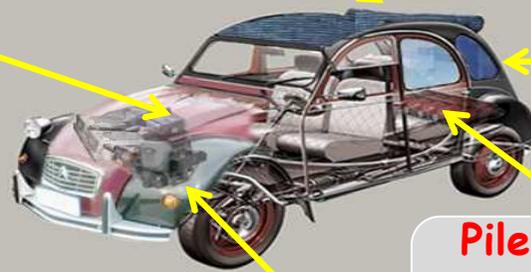
Rendement de conversion d'énergie faible

Aide au démarrage et à l'accélération

Supercapacité : puissance au démarrage & récupération de l'énergie à la décélération



- Puissance
- Longévité : nombre de cycles presque illimité
- Autonomie limitée

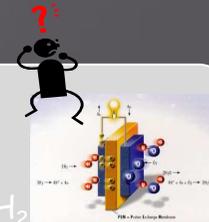


Verre électrochrome

- Sécurité
- Confort

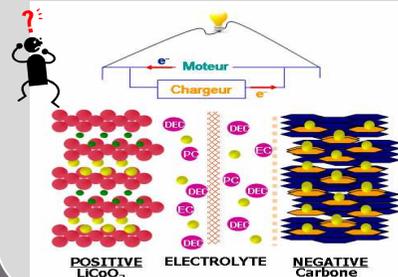
Pile à combustible : autonomie supplémentaire

- Seul rejet = l'eau
- Problème : approvisionnement en H₂



Autonomie du véhicule

Batterie Li-ion : trajet à l'électricité seule



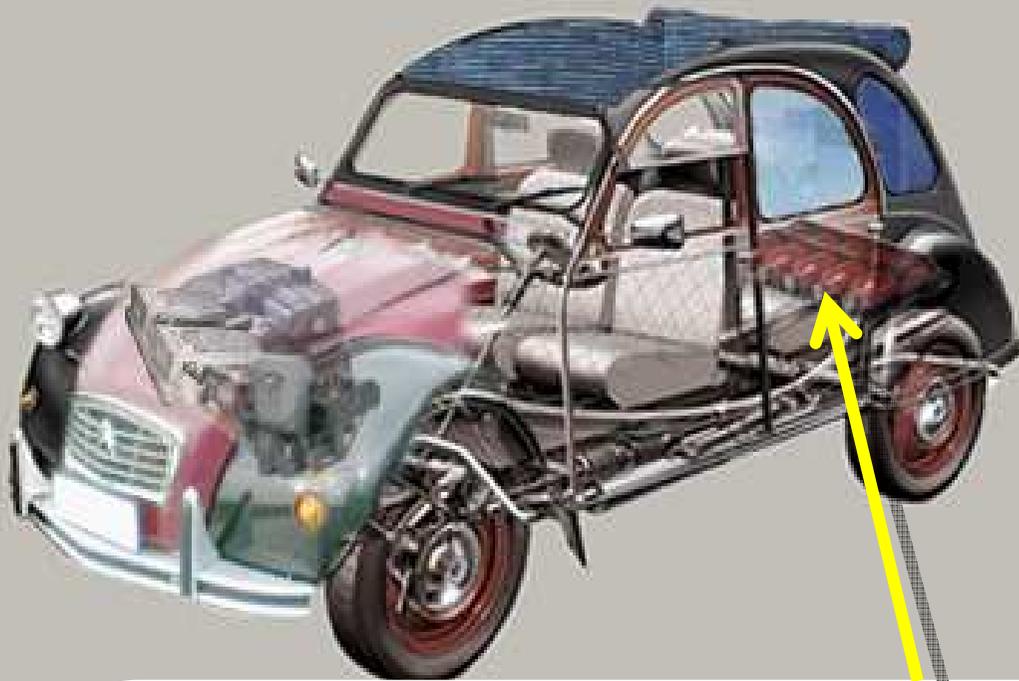
- Couche de passivation
- Oxygène
- Ion lithium
- Ion cobalt
- Carbone
- Séparateur

- Miniaturisation
 - Longévité
 - Poids réduit et haute densité énergétique
 - Puissance limitée
 - Problème d'autodécharge (néanmoins faible)
-

Sans oublier l'éolien → recharge les batteries en stationnement

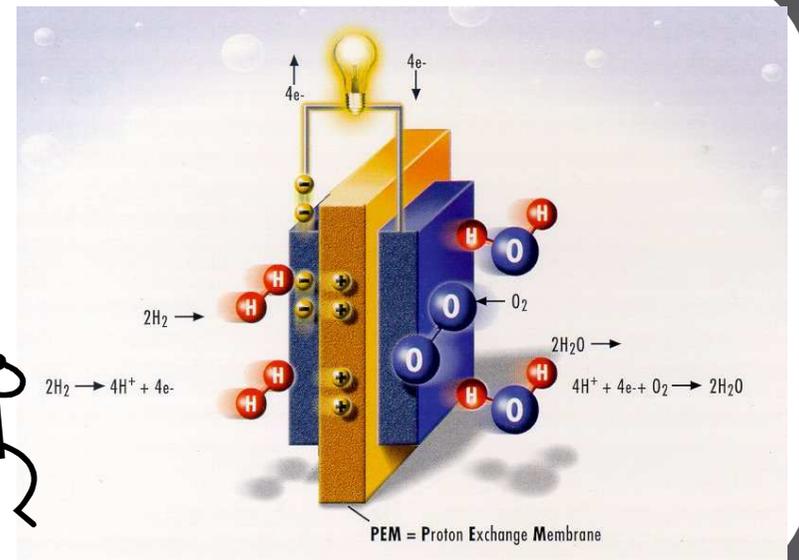


NTE : les PAC



Pile à combustible :
autonomie supplémentaire

- Seul rejet = l'eau
- Problème : approvisionnement en H_2



Différentes filières piles à combustible

| Sigle | Appellation | Electrolyte | Porteur de charge | Réaction anodique cathodique |
|-------|------------------------------------|--|-------------------------------|---|
| AFC | Alkaline Fuel Cell | Potasse KOH | HO ⁻ | $H_2 + 2HO^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$ $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4HO^-$ |
| DMFC | Direct Methanol Fuel Cell | Polymère conducteur protonique | H ⁺ | $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ |
| PEMFC | Proton Exchange Membrane Fuel Cell | Polymère conducteur protonique | H ⁺ | $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ |
| PAFC | Phosphoric Acid Fuel Cell | H ₃ PO ₄ | H ⁺ | $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ |
| MCFC | Molten carbonate Fuel Cell | Li ₂ CO ₃ | CO ₃ ²⁻ | $2H_2 + 2CO_3^{2-} \rightarrow 2H_2O + 2CO_2 + 4e^-$ $O_2 + 2CO_2 + 4e^- \rightarrow 2CO_3^{2-}$ |
| SOFC | Solid Oxyde Fuel Cell | ZrO ₂ / Y ₂ O ₃ | O ²⁻ | $2H_2 + 2O^{2-} \rightarrow 2H_2O + 4e^-$ $O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$ |

Domaines d'utilisation et gammes de fonctionnement

| | | | |
|-------|---------------------------------|------------|------------|
| AFC | espace transport | 80°C | 1-100kW |
| PEMFC | portable transport stationnaire | 80°C | 1W-1MW |
| PAFC | transport stationnaire | 200°C | 200kW-10MW |
| MCFC | stationnaire | 650°C | 500kW-10MW |
| SOFC | stationnaire | 700-1000°C | 100kW-10MW |

PEMFC sont actuellement les piles les plus versatiles

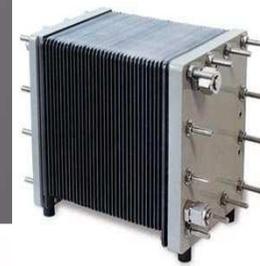
La pile à combustible (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)



150°C
120°C
100°C
95°C
80°C
60°C
20°C



Transport
> 5 000 h



Stationnaire
> 50 000 h

Portable
< 2 000 h

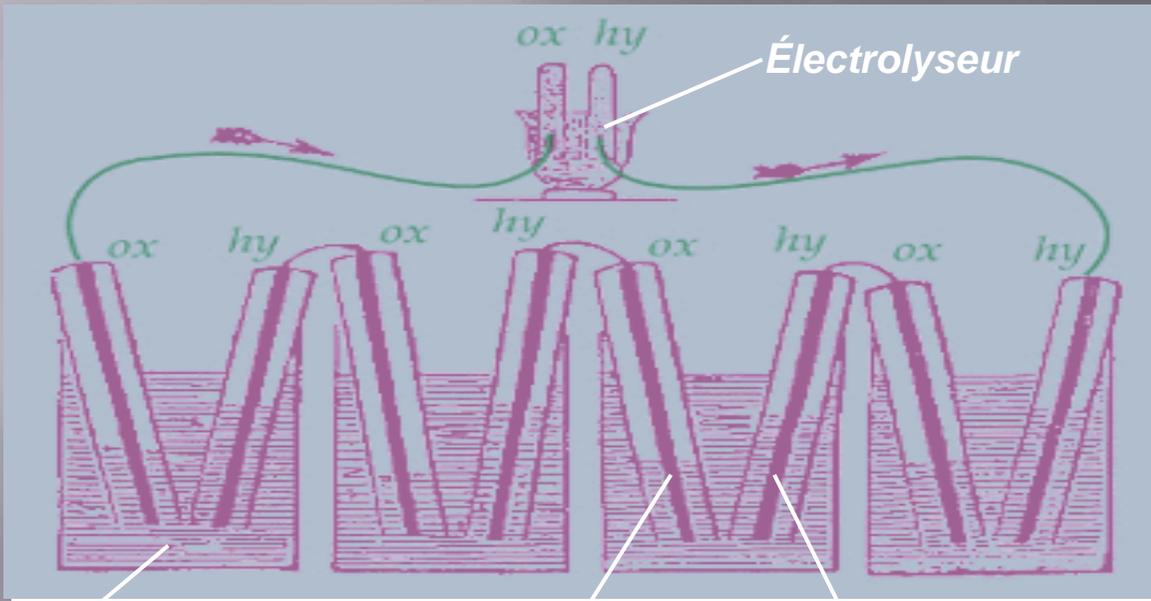


10 W 100 W 10 kW 100 kW 200 kW

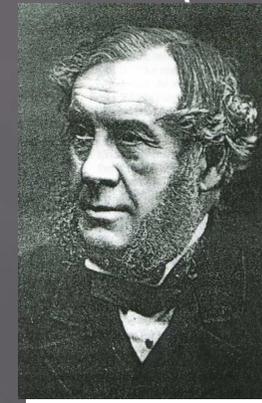
Historique...

- 1839 Sir William Grove "invente" la pile à combustible : conversion de l'énergie chimique en électricité

La Pile de Grove (4 cellules en série)



Sir William Grove
(1811-1896)



Acide sulfurique dilué

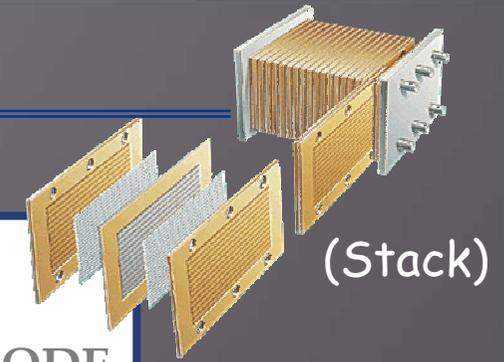
Feuillards de platine

- **Welch** : production d'électricité à partir de H_2 et O_2

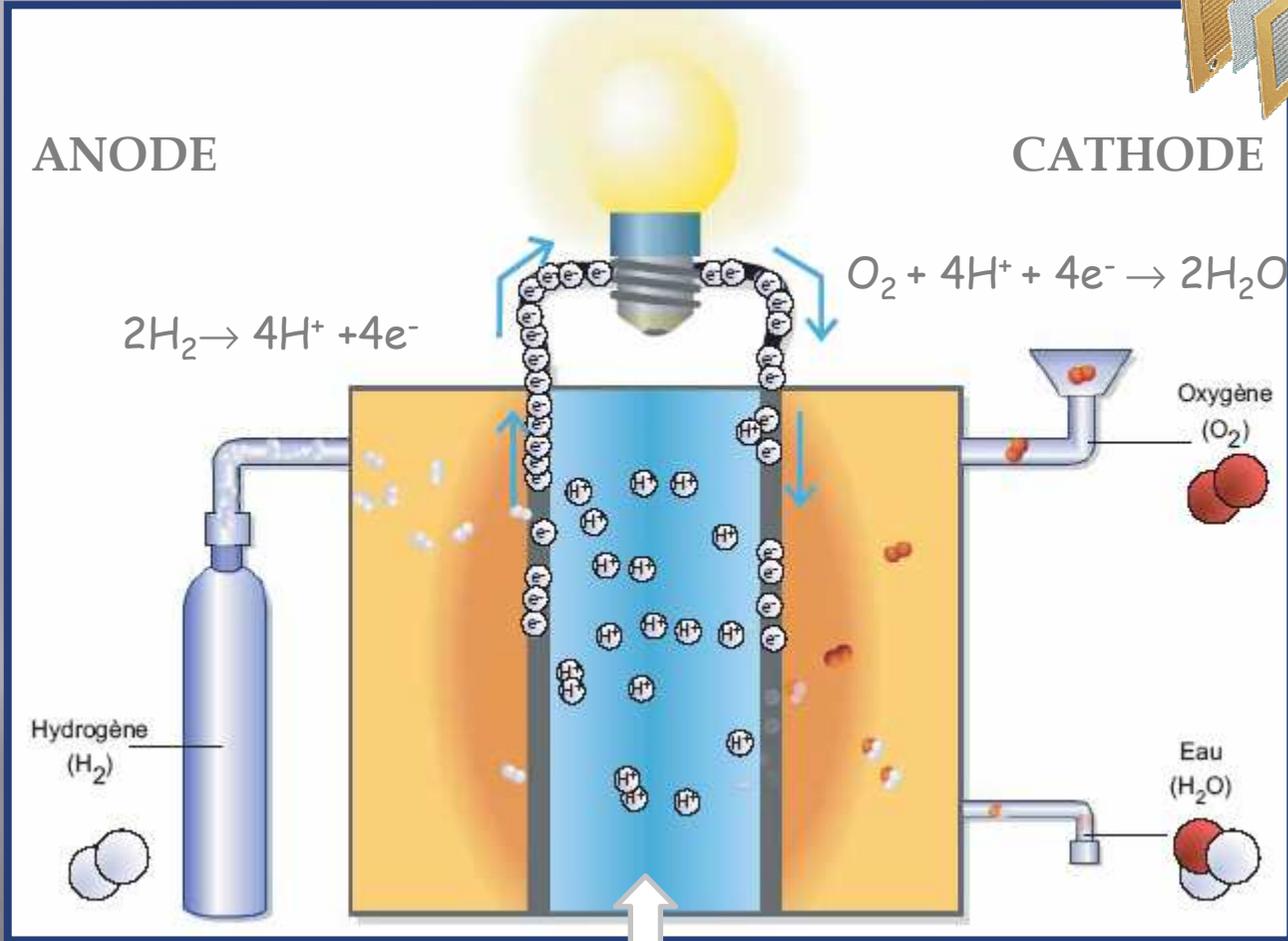


| | 1965 (Gemini) | 2003 |
|-----------------------|--|-----------------------------|
| Densité de courant | 15 mA/cm ² | 700 mA/cm ² |
| Combustible/comburant | H ₂ /O ₂ sup. 2 bars | H ₂ /air p. atm |
| Catalyseur | 28 mg Pt/cm ² | < 0,5 mg Pt/cm ² |
| Durée de vie | < 100 heures | > 7 000 heures |

PEMCF : principe de fonctionnement..



Assemblage
Electrode/Membrane/Electrod
e (EME)



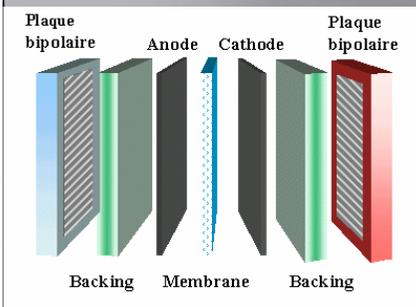
MEMBRANE ECHANGEUSE
DE PROTONS

Réaction Globale : $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{E}_{elec}$

Éléments cœur de pile...



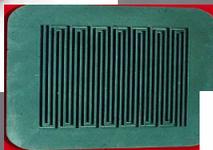
- ➔ **Membranes commerciales :**
DuPont (Nafion), Dow Chemical (Dow), Asahi (Flemion, Aciplex-S)
Matériau perfluoré sulfoné
Membrane mince (175 μm \rightarrow 50 μm \rightarrow 25 μm)
Bonne résistance mécanique (durabilité améliorée, et pour AME mise en œuvre par procédé continu, ...)



- ➔ **AME (DuPont, Gore, 3M, ...)**
3, 5 et 7 couches (membrane – catalyseur – couche de diffusion – plaque bipolaire).
L'électrode est un matériau composite composé de graphite associé à un catalyseur (Pt) déposé en surface et d'un liant polymère conducteur ionique (Nafion le plus souvent)



- ➔ **Plaques bipolaires (DuPont, Entegris, Schunk, SGL Carbon, ...)**
Matériaux composites : plaques minces (0,2 à 1 mm épais.), canaux moulés, joints intégrés (silicone)
Graphite : plaques épaisses et fragiles, de moins en moins utilisées



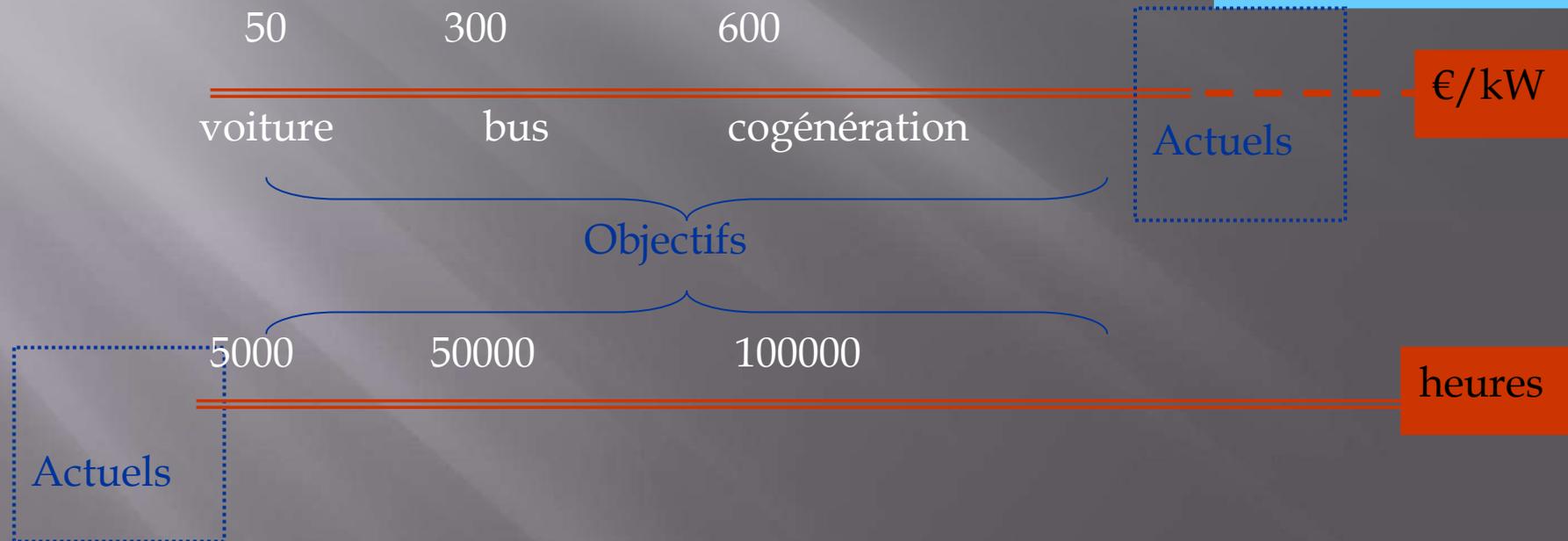
Les verrous technologiques..

La production en série de piles à combustible est subordonnée à la levée de différents verrous technologiques :

- le coût (actuellement 100 fois trop élevé)
- la durabilité



$P_{\text{nécessaire}} : 20 \text{ à } 50 \text{ kW}$



Coût du stack \Rightarrow plaque bipolaire, membrane, platine

Membranes polymères pour piles à combustible ..

Les membranes Nafion® :

Avantages

- + conductivité ionique élevée (10^{-1} S/cm, $R_H = 100\%$)
- + stabilité chimique en milieu oxydant et réducteur (forte liaison C-F : 485 kJ/mol)
- + acide fort ($\text{CF}_2\text{-SO}_3\text{H}$ pKa très faible)
- + bonnes propriétés mécaniques
- + bonne perméabilité aux gaz
- + excellente durée de vie avec un maintien de la conductivité initiale à 80°C en test

Inconvénients

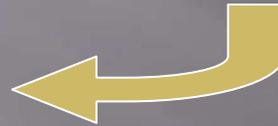
- + réduction de la conductivité protonique $> 80^\circ\text{C}$ (membrane déshydratée)
- + coût de fabrication élevé (> 700 € /m²)

Matériau hybride pour membrane échangeuse de protons



énergie atomique • énergies alternatives

SOL-GEL



NANOCOMPOSITE

Nanoparticules dispersées dans une matrice

Croissance d'un réseau de silice dans une matrice polymère : réseaux interpénétrés

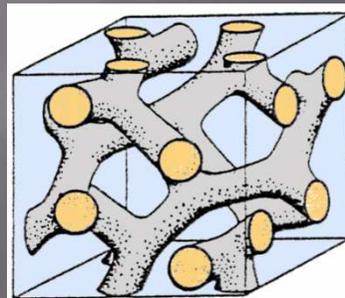
- réseau inorganique continu
- phase inorganique à porosité ouverte
- conduction protonique dans les pores

Croissance d'un réseau continu hybride organique / inorganique

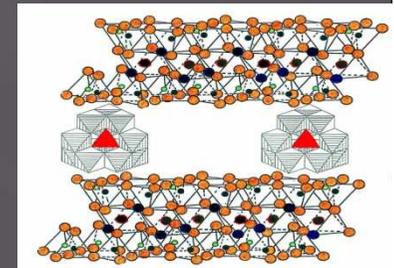
- bonnes propriétés mécaniques
- réseau hybride conducteur protonique
- mésoporosité ouverte accessible

- Phase inorganique
 - propriétés hydrophiles
 - modification chimique des surfaces
 - conductivité protonique (ou non)
- Phase organique
 - phase majoritaire
 - stabilité chimique
 - conductivité protonique (ou non)

2 brevets déposés en 2003
WO 04/067640
WO 04/067611

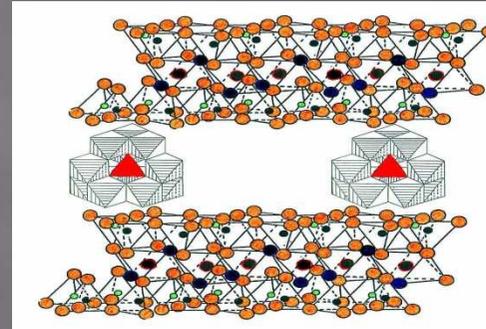


1 brevet déposé en 2004
FR 04/03939



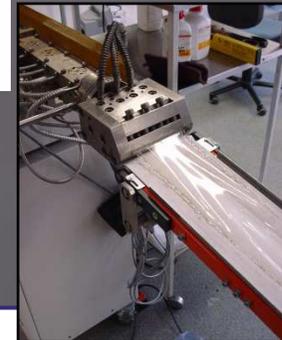
Membranes hybrides organique / inorganique de type nanocomposite

- ❖ Phase inorganique : argile
 - rétention d'eau
 - modification chimique
 - conduction protonique



- ❖ Phase organique
 - propriétés mécaniques
 - conduction protonique (Nafion®)

Contrôle : formulation et préparation du film

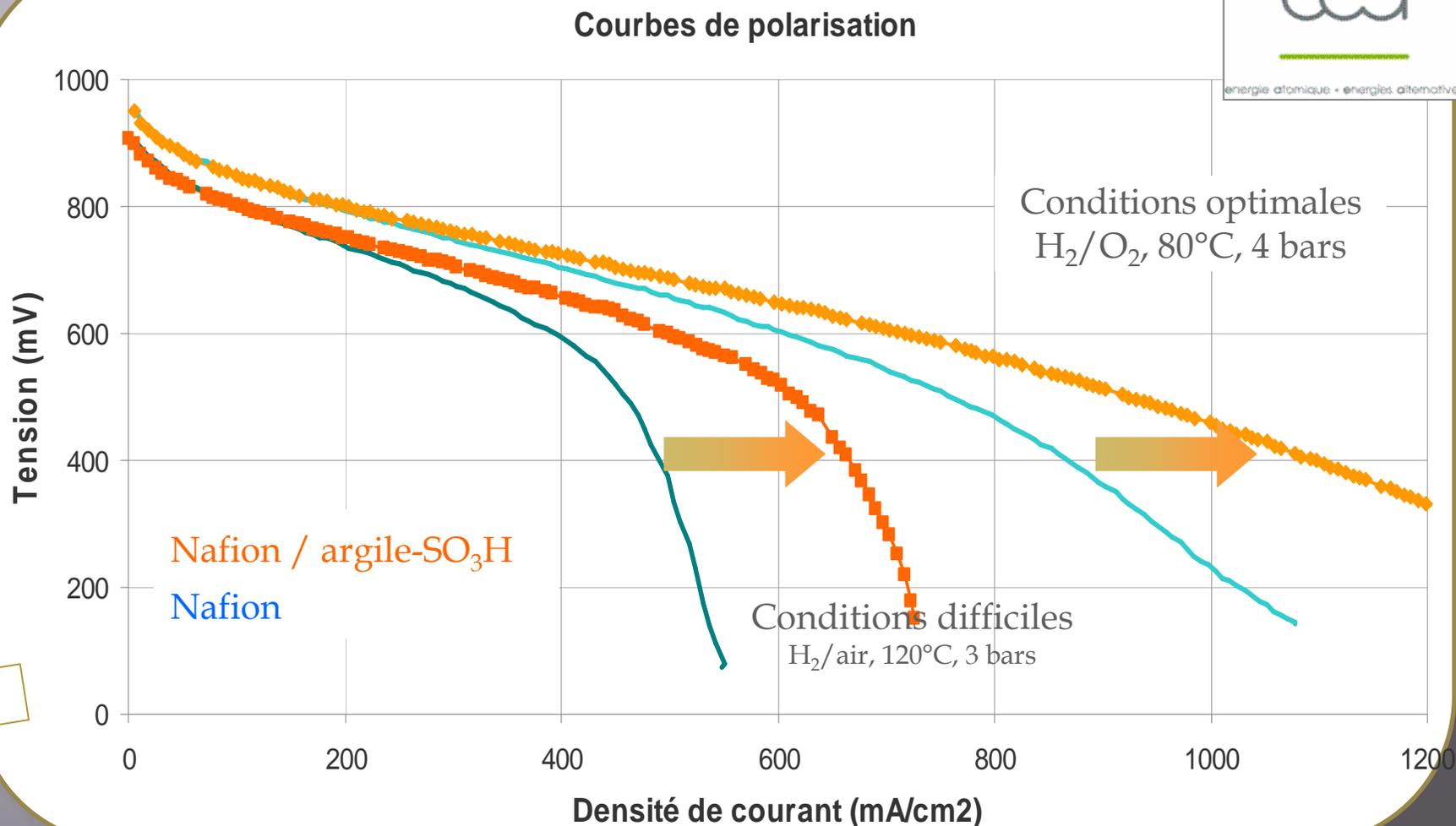


Dispersion de phase inorganique dans une matrice organique (qualité)
Accessibilité de la phase inorganique (efficacité)

Comportement en pile du Nafion® / argile-SO₃H



energie atomique • énergies alternatives



Gain en densité de puissance : + 15-20% en conditions optimales d'hydratation
+ 25-30% en conditions difficiles

Les membranes polymères pour piles à combustible PEMFC



énergie atomique • énergies alternatives

Membrane hybride nanocomposite :



Technologie industrielle



Membrane hybride

Procédé de mise en oeuvre :

Voie solution

Avantages

Large gamme de polymères

Inconvénient

solvant organique = pollution



BANC D'ENDUCTION

Membrane hybride nanocomposite :

Procédé de mise en oeuvre :

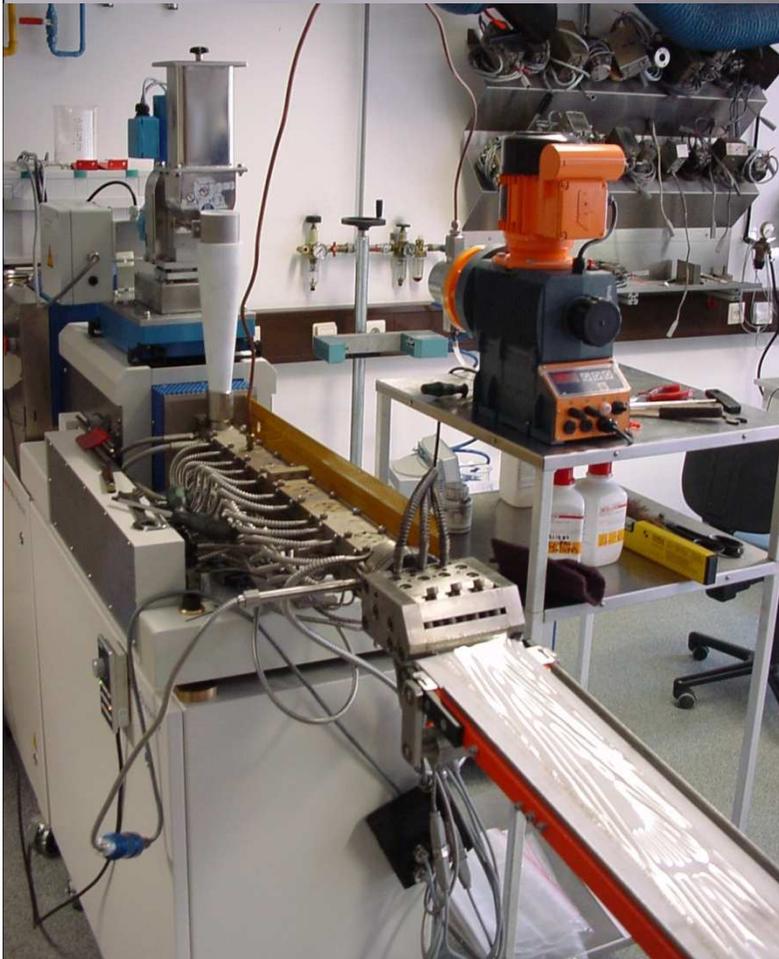
Voie fondue

Avantages

- ✚ non polluante
- ✚ facilement transférable à l'échelle industrielle

Inconvénient

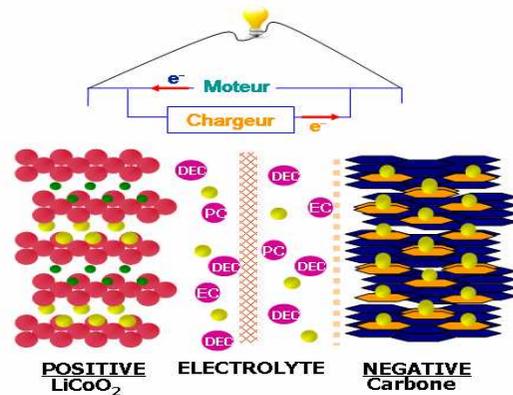
- ✚ seuls polymères thermoplastiques



NTE : les batteries Li-ion



Batterie Li-ion : trajet à l'électricité seule



●●●●● Couche de passivation
● Oxygène
● Ion lithium
● Ion cobalt
■ Carbone
■ Séparateur



- Miniaturisation
- Longévité
- Poids réduit et haute densité énergétique



- Puissance limitée
- Problème d'autodécharge (néanmoins faible)

Applications grand public



Stockage de l'énergie

PILE

Inventée par le
Cte Alessandro Volta en
1799

Système stockant l'énergie sous forme électrochimique qui ne se décharge qu'une seule fois



1.5 V

ACCUMULATEUR

Inventé en 1859 par
G. Planté (Pb/PbO₂)

Dispositif de stockage électrochimique réversible (charges / décharges multiples sont possibles)



BATTERIE

Assemblage série et/ou parallèle d'accumulateurs ou de piles



9 V =



Historique ...

| | | |
|------------------|-------------------------|---|
| 1600 | Gilbert (Angleterre) | Établissement des premières études sur l'électrochimie |
| 1791 | Galvani (Italie) | Découverte de « l'électricité animale » |
| 1799 | Volta (Italie) | Invention de la pile voltaïque (Ag/Zn) |
| 1802 | Cruikshank (Angleterre) | Première production en série d'une batterie électrique |
| 1820 | Ampère (France) | Électricité produite par magnétisme |
| 1829 | Sir WR Grove | Première pile à Hydrogène |
| 1833 | Faraday (Angleterre) | Annonce de la Loi de Faraday |
| 1836 | Daniell (Angleterre) | Invention de la pile Daniell (Cu/Zn) |
| 1859 | Planté (France) | Invention de la batterie acide-plomb |
| 1866 | Leclanché (France) | Invention de la pile Leclanché |
| 1888 | Gassner (É-U) | Élaboration de l'élément Zinc/carbone de pile sèche |
| 1899 | Junger (Suède) | Invention de la batterie au nickel-cadmium |
| 1901 | Edison (É-U) | Invention de la batterie au nickel-fer |
| 1932 | Shlecht & Ackermann (D) | Invention de l'électrode frittée (<i>sintered</i>) |
| 1947 | Neumann (France) | Étanchéification réussie de la batterie NiCd |
| Milieu années 60 | Union Carbide (É-U) | Développement de la batterie alcaline primaire |
| Milieu années 70 | | Développement de la batterie acide-plomb à valve régulée |
| | | Lithium primaire |
| 1990 | Kordesch (Canada) | Commercialisation de la batterie NiMH |
| 1991 | Sony (Jp) | Commercialisation de la batterie Li-ion |
| 1992 | | Commercialisation de la batterie alcaline réutilisable |
| 1999 | | Commercialisation de la batterie Li-ion polymère |
| 2002 | | Production limitée d'une pile à combustible avec membrane à échange de protons (<i>PEM</i>) |



Piles Volta

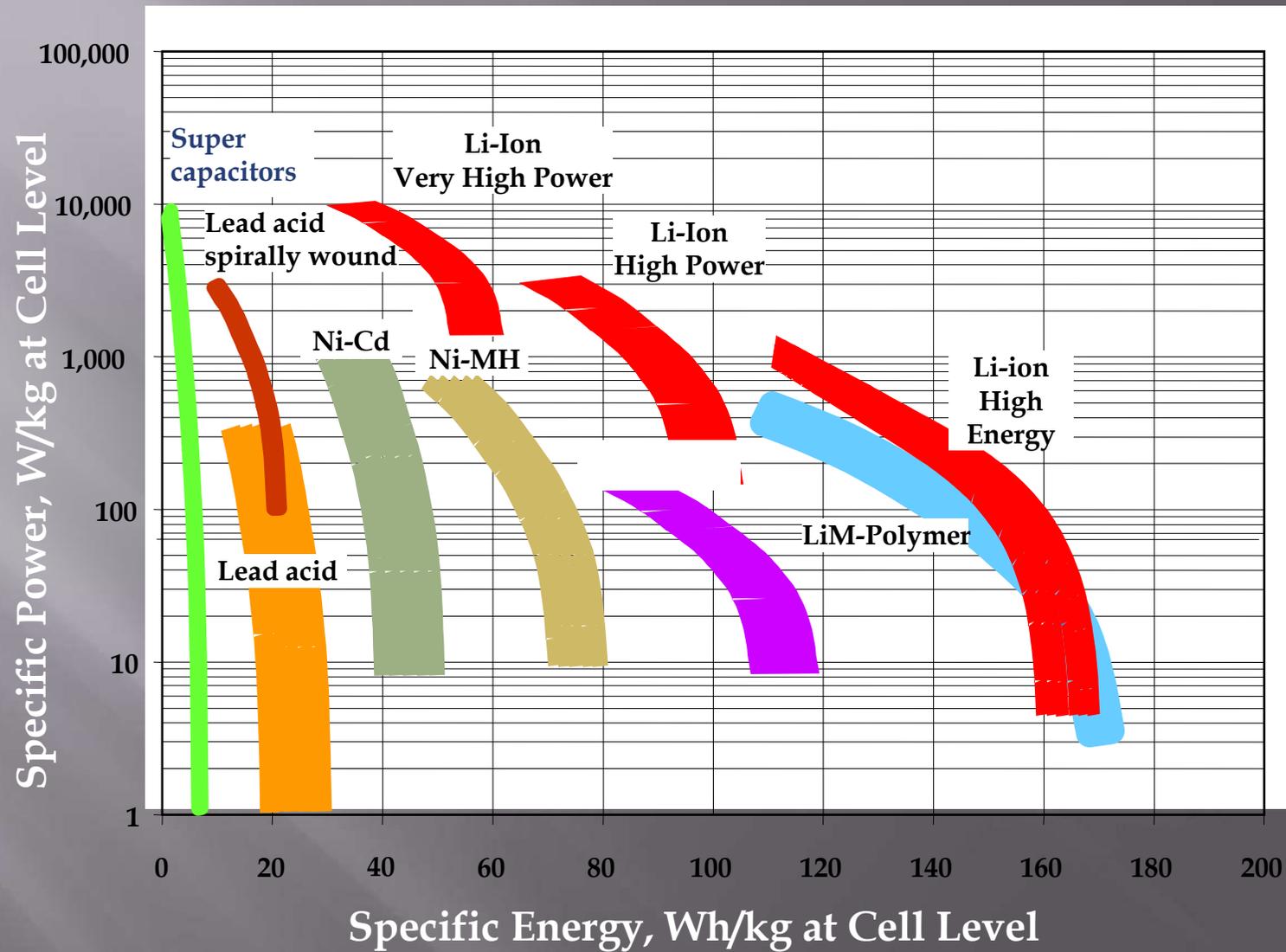
Historique du développement des batteries.

Il est possible que la batterie date d'encore plus longtemps:

- On pense que les Parthes qui régnaient sur Bagdad (vers les années 250 avant J-C) utilisaient les batteries pour plaquer l'argent.

- Les Égyptiens auraient réussi à effectuer un dépôt électrolytique d'antimoine sur du cuivre il y a plus de 4300 ans.

Diagramme de Ragone



Les grands types de batteries



Ni/Cd

Ni/MH



Li-ion



Les grands types de batteries

□ Avantages du lithium...

- couple Li^+/Li : système très réducteur, avec un potentiel de $-3,045 \text{ V}$ vs. ENH.
- systèmes électrochimiques dont la tension au repos est de 3V voir 4V ou 5V .
- rendement élevé $> 90 \%$
- lithium = élément léger ($M(\text{Li}) = 6.939 \text{ g.mol}^{-1}$)
⇒ capacité massique très élevée (3860 Ah/kg).
- température d'utilisation de -20°C à 60°C
- formation d'une couche de passivation à la surface de l'électrode négative lors de la réduction de l'électrolyte et grande stabilité de cette couche dans le temps.

Développement des recherches
fondamentales et appliquées sur la technologie
Li-ion

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

Numéro atomique → Z M ← Masse molaire atomique (g.mol⁻¹)
Symbole atomique → X ← Famille
Nom

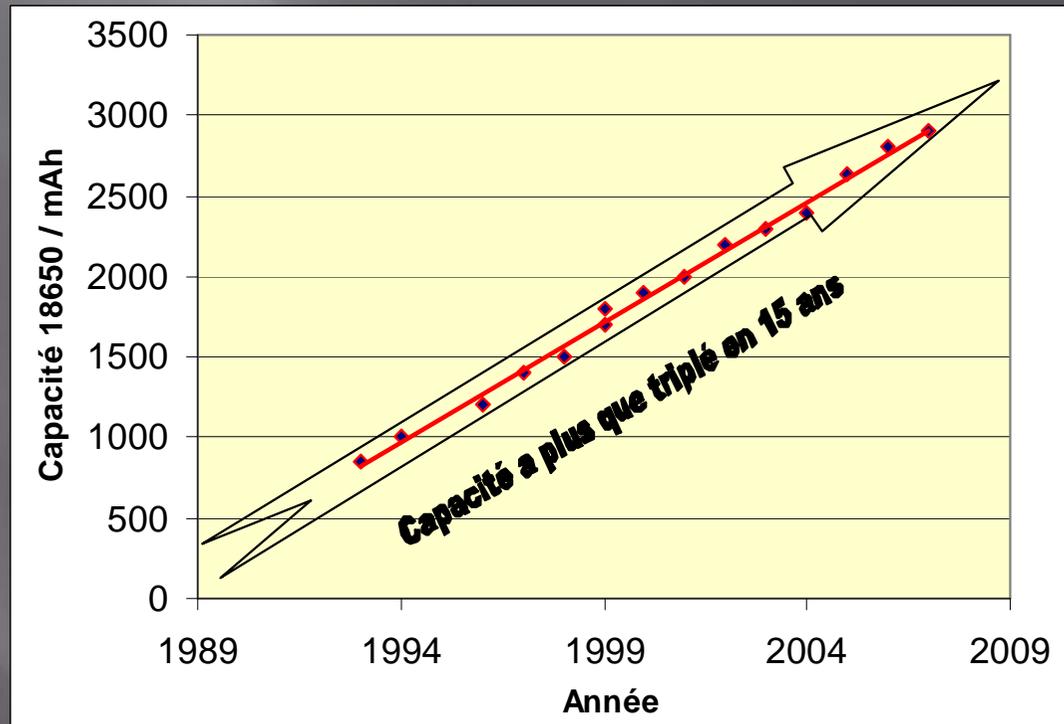
Science.gouv.fr
<http://www.science.gouv.fr>

□ Inconvénients

- Électrolyte inflammable
- coût
- Puissance limitée ($< 300 \text{ W.kg}^{-1}$)

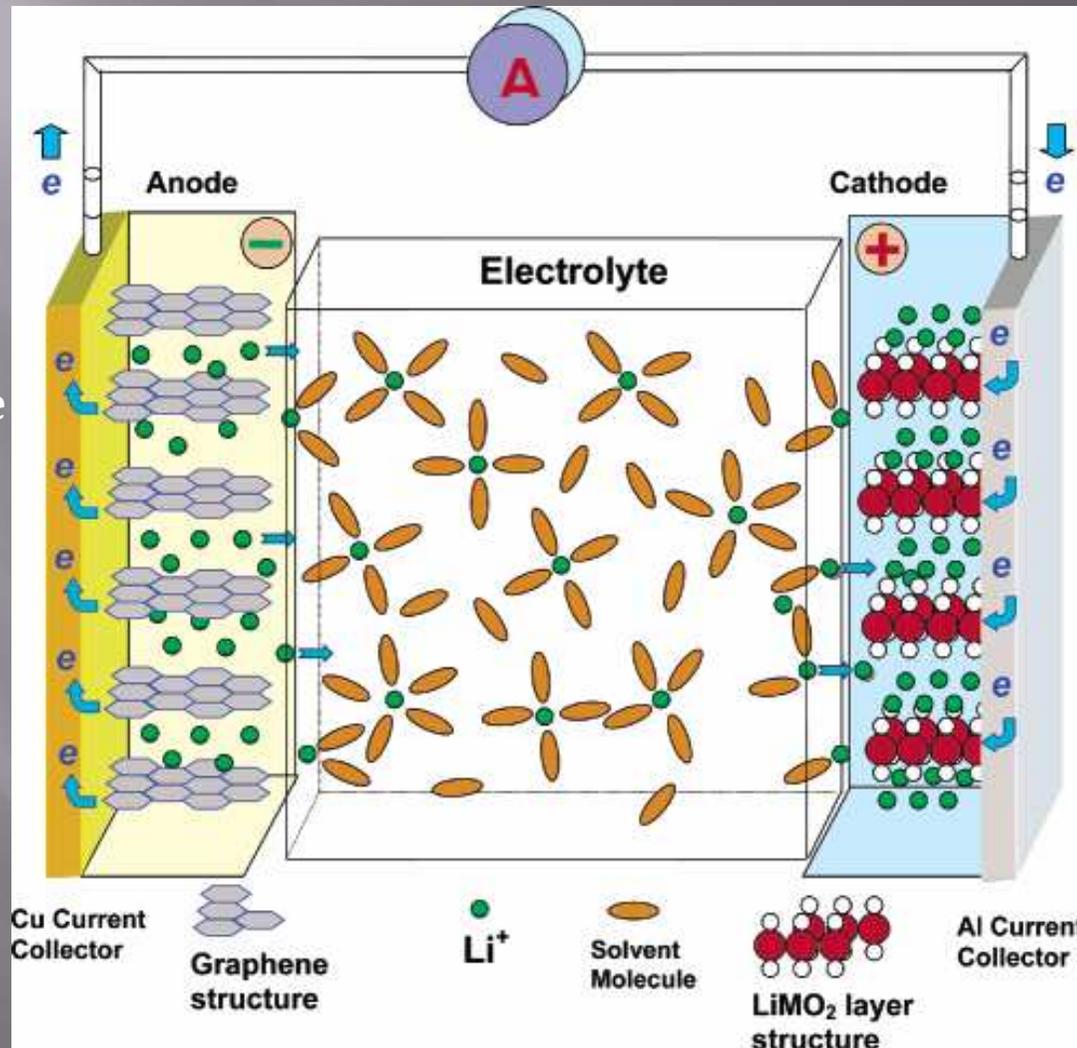
Evolution de la batterie Li-ion

- | 1979-1987 recherche fondamentale
- | 1987-1992 développement de la technologie
- | 1990 premiers éléments Li-ion par SONY (LiCoO_2 /Coke)
- | 1992 premiers éléments 18650 par SONY (coke, puis carbone dur)
- | 1993-2001 développement par application – concurrence
- | 2004 éléments de puissance
pour outillage
- | 2005 LiFePO_4



Principe de fonctionnement

L'accumulateur lithium-ion en décharge



Electrode négative

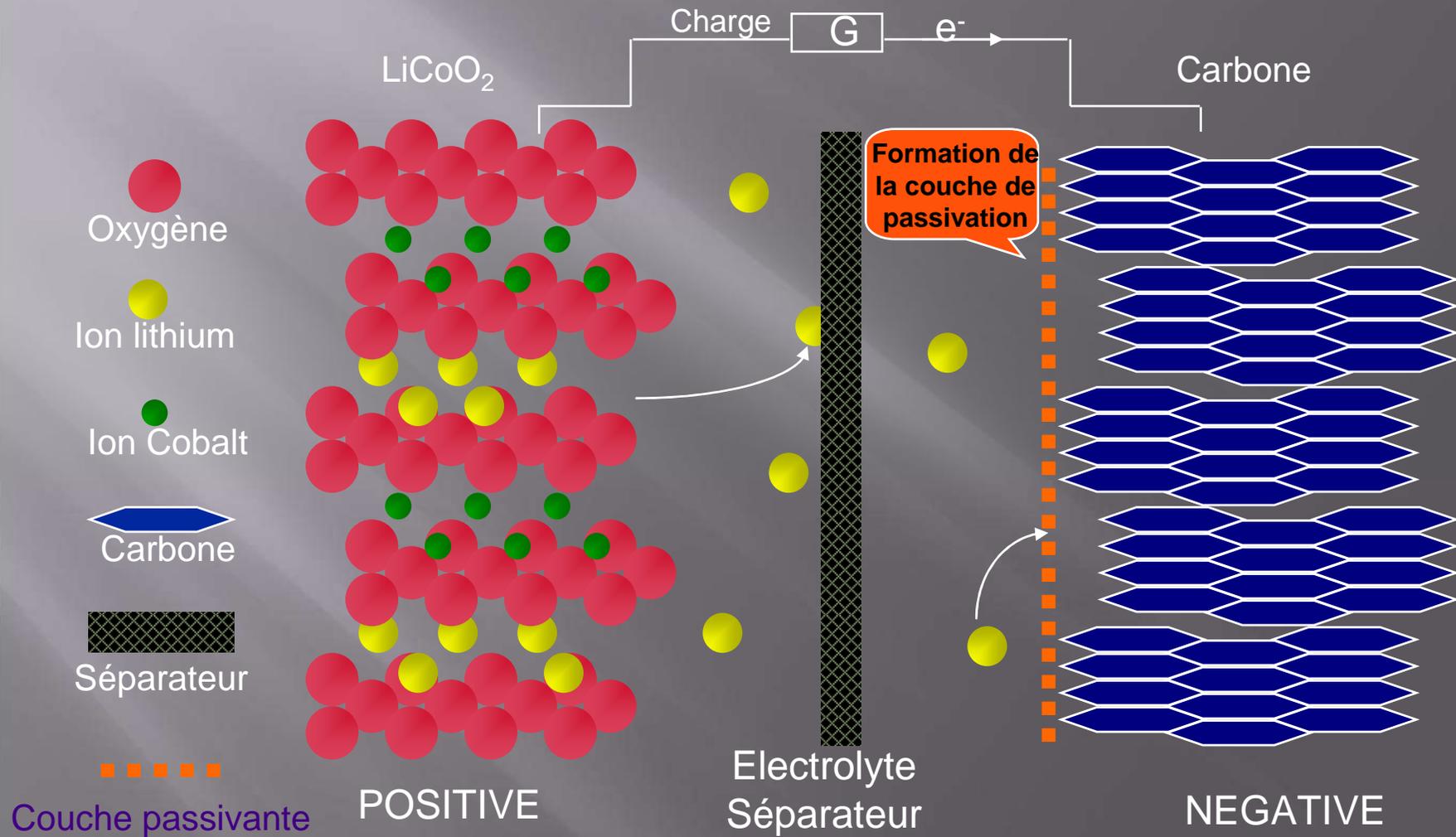
Carbone graphite

Electrode positive

LiCoO₂

² K. Xu, *Chem. Rev.*, **104**, 4303 (2004).

Lithium-ion : Première charge = Formation de la couche de passivation



Exemple d'étude : vieillissement de la couche de passivation (thèse de Jennifer Jones, Univ de Tours 25 novembre 2010)



Problématique de l'étude

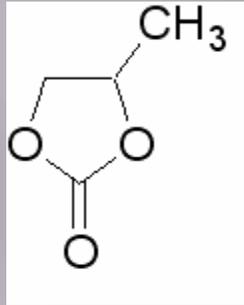
- ▣ Problème de la durée de vie des batteries : satellite en orbite pendant plus de 10 ans → détérioration des performances de l'accumulateur au cours du temps



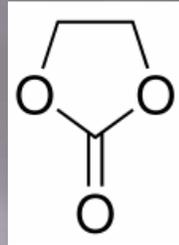
Etude des phénomènes de vieillissement, en particulier des couches de passivation à la surface des électrodes

- ▣ SEI : Solid Electrolyte Interphase, couche de passivation qui détermine la qualité des performances en cyclage (contrôle le processus de dégradation de l'électrolyte à l'électrode)

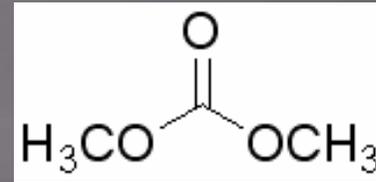
Résistivité des solutions de LiF dans les alkylcarbonates



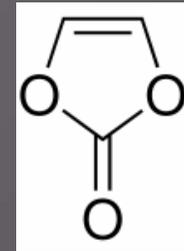
Propylène carbonate
(PC)



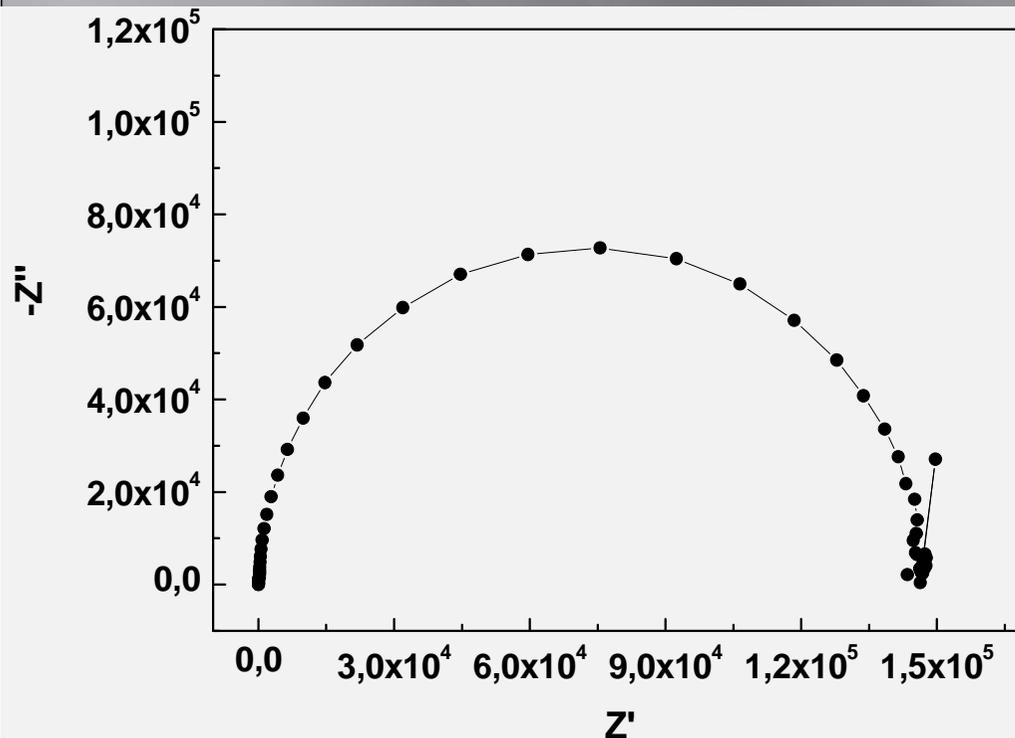
Ethylène carbonate
(EC)



Diméthyl carbonate
(DMC)



Vinylène carbonate
(VC)

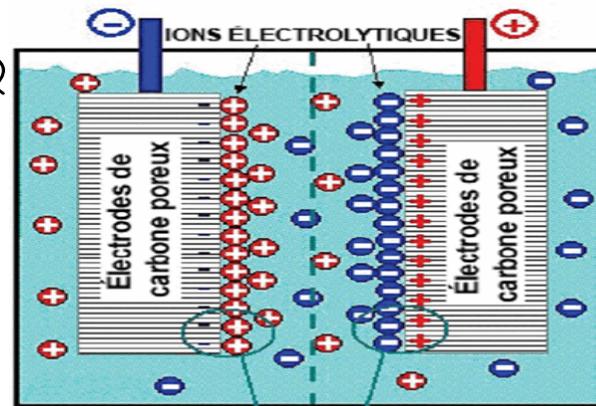


Allure en demi-cercle des diagrammes de Nyquist : solutions très résistantes,

NTE : les supercondensateurs



Supercondensateur : puissance au démarrage & récupération de l'énergie à la décélération



Condensateurs à double couche

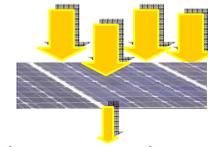
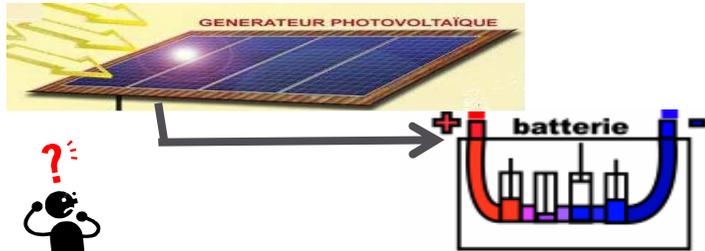
😊 - Puissance
Longévité : nombre de cycles presque illimité

😞 Autonomie limitée



NTE : le photovoltaïque

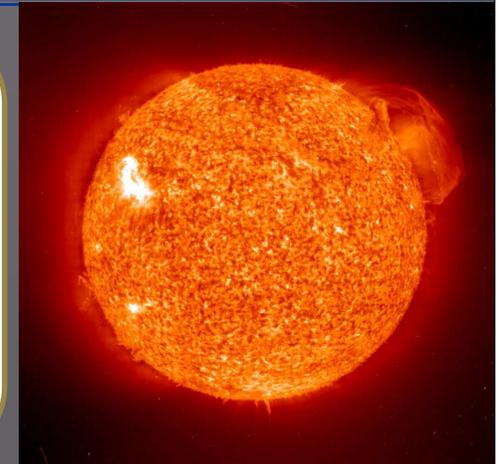
Photovoltaïque : charge de la batterie



Rendement de
d'énergie faible



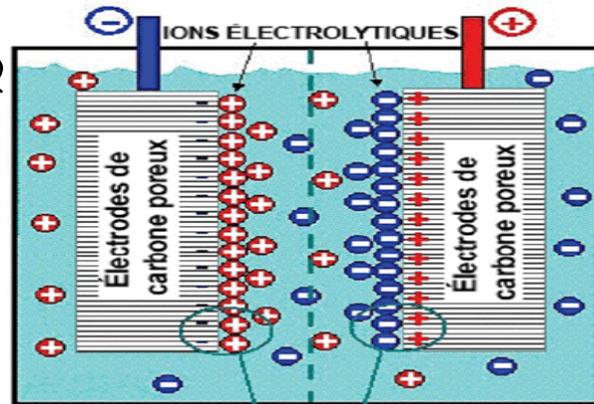
Énergie gratuite



NTE : les supercondensateurs



Supercondensateur : puissance au démarrage & récupération de l'énergie à la décélération



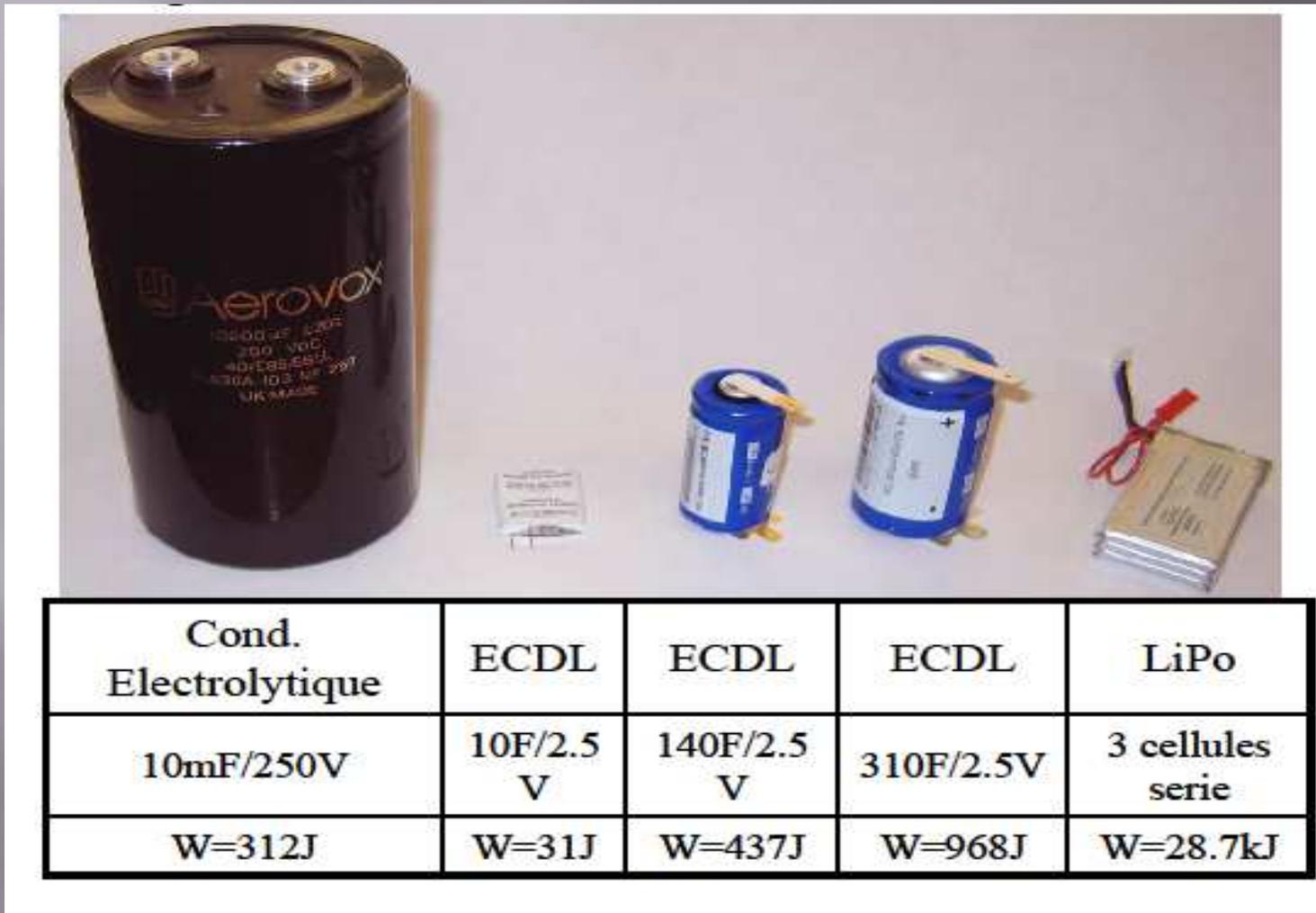
Condensateurs à double couche

😊 - Puissance
Longévité : nombre de cycles presque illimité

☹️ Autonomie limitée



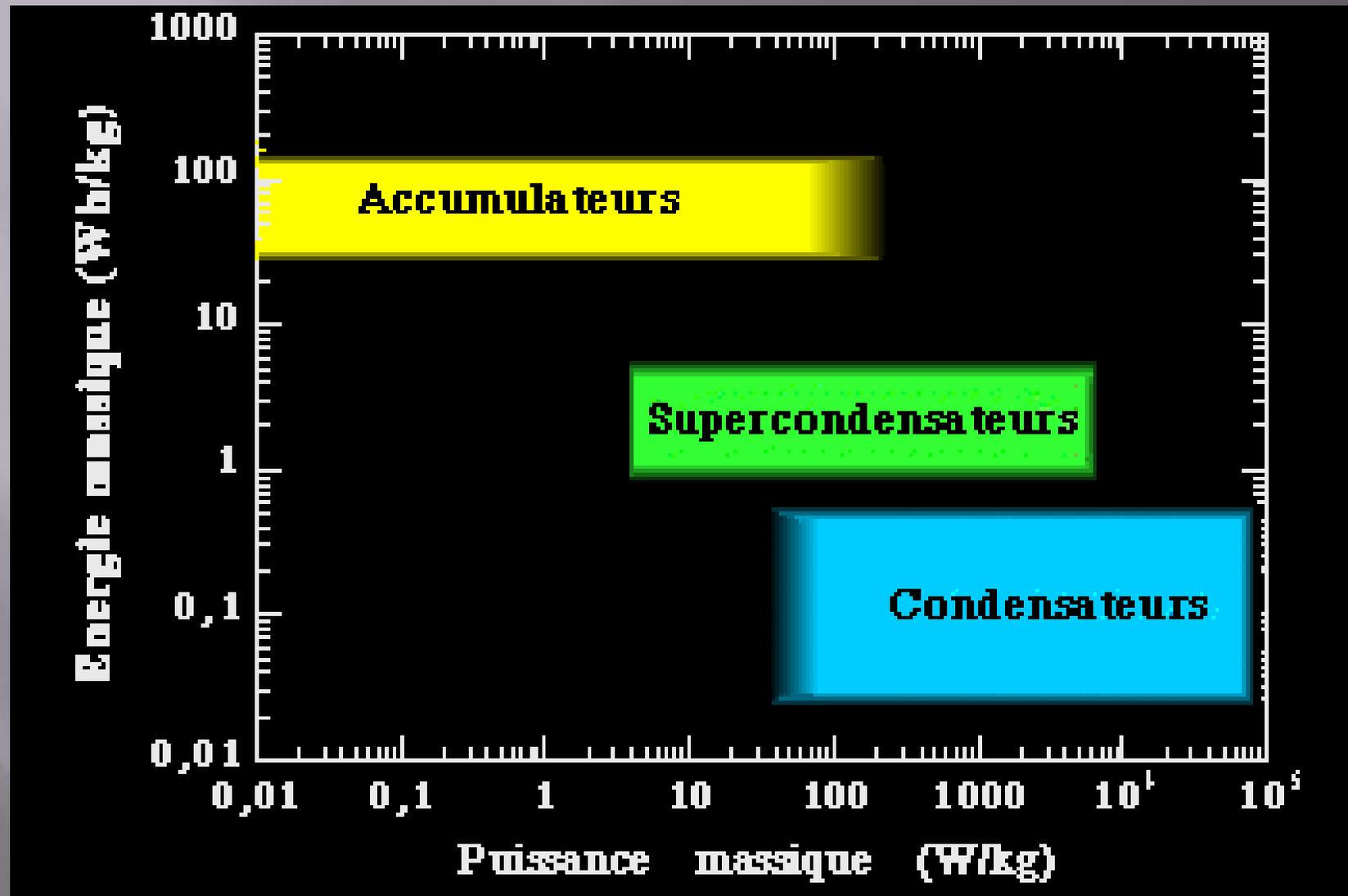
Comparaison des différents systèmes :



batteries : forte densité et faible puissance \neq condensateurs

→ supercondensateurs = intermédiaires

Comparaison des différents systèmes :

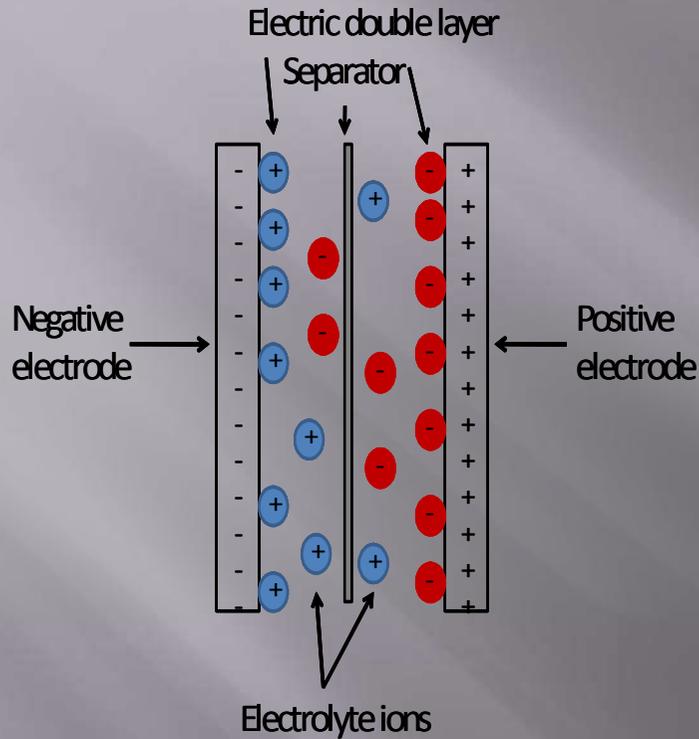


Les supercondensateurs :

- technologie complètement différente des batteries.
- stockage de l'énergie est capacitif (au lieu d'un stockage de type faradique) → le nombre de cycles obtenus est très élevés
- technologie mise en œuvre moins lourde que pour les batteries, le plus souvent avec des procédés similaires sur le principe (collecteurs, deux électrodes, ...)
- les supercondensateurs n'ont pas connu l'essor marketing escompté actuellement → marchés de niche
- sur le plan conceptuel, l'étude de ces systèmes électrochimiques → interface électrochimique, assez méconnue → développement d'idées extrêmement intéressantes, et fructueuses.

Les supercondensateurs :

principe - modèle de double couche



Supercondensateur: dispositif de stockage d'énergie qui permet d'obtenir **une grande densité de puissance** et **une densité d'énergie intermédiaire** entre les batteries et les condensateurs classiques.



Structure d'un supercondensateur symétrique

- Avantages :**
- densité de puissance
 - capacité de stockage
 - Taux de charge et de décharge
 - durée de vie ($> 10^6$)

Densité d'énergie (Wh/Kg)

$$E_n = \frac{C \times \Delta E^2}{2 \times 3600 \times m}$$

C : Capacité

ΔE : Potentiel

m : masse de matière active

Les supercondensateurs : sécurité des électrolytes organiques

Electrolyte : cahier de charges

- ✓ Large fenêtre de potentiel électrochimique > 4 V
- ✓ Etat liquide dans une large gamme de température
- ✓ conductivité ionique > 10 mS.cm⁻¹ à 25°C

✓ **Ininflammable**

CH₃CN (ACN)

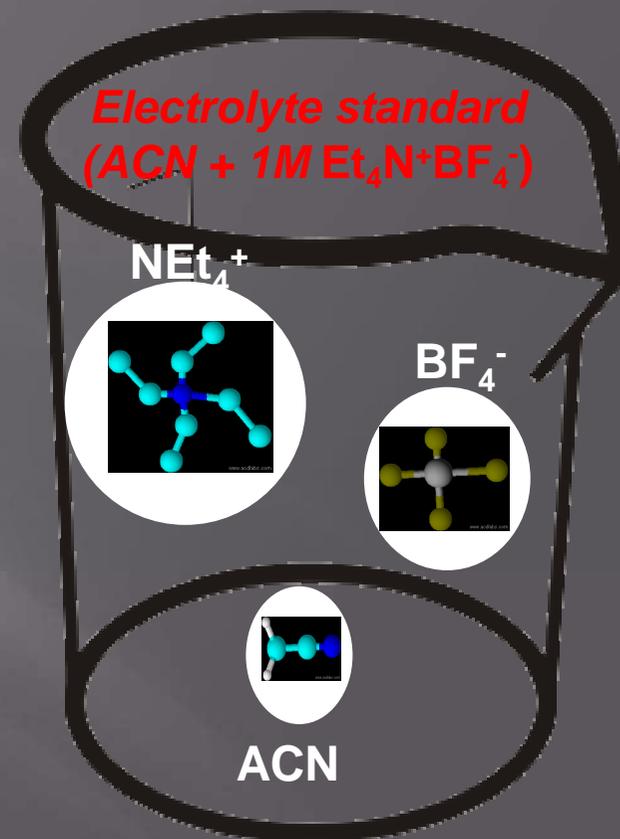
- ✓ Viscosité faible
- ✓ Permittivité importante
- ✓ Bonne conductivité en présence de sel.



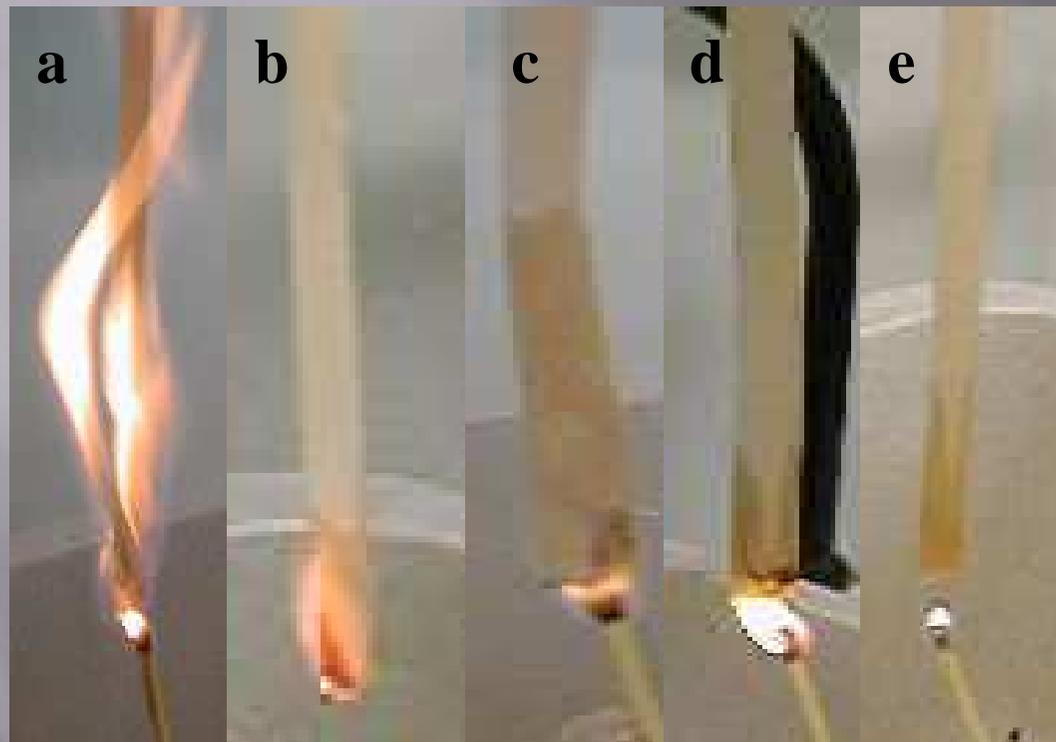
ACN : Inflammable et toxique (HCN)



Réduction de la pression de vapeur et de l'inflammabilité par ajout **d'un liquide ionique (LI)**



Les supercondensateurs : sécurité des électrolytes organiques



Mélanges TMPA-TFSI/ACN
(a) 100% ACN
(b) 12% TMPA-TFSI/88% ACN
(c) 13% TMPA-TFSI/87% ACN
(d) 45% TMPA-TFSI/55% ACN
(e) 100% TMPA-TFSI

T. Abdallah, D. Lemordant, B. Claude-Montigny **Are room temperature ionic liquids able to improve the safety of supercapacitors organic electrolytes without degrading the performances?** *Journal of Power Sources* 201 (2012) 353-359

T. Abdallah, D. Lemordant, H. Galiano, B. Montigny **Composition électrolytique spécifique pour dispositif à stockage d'énergie,** brevet français déposé le 20 juin 2011, N° de soumission 1000115572, N° de demande 1155399 (2011)

Les supercondensateurs :

sécurité des électrolytes organiques

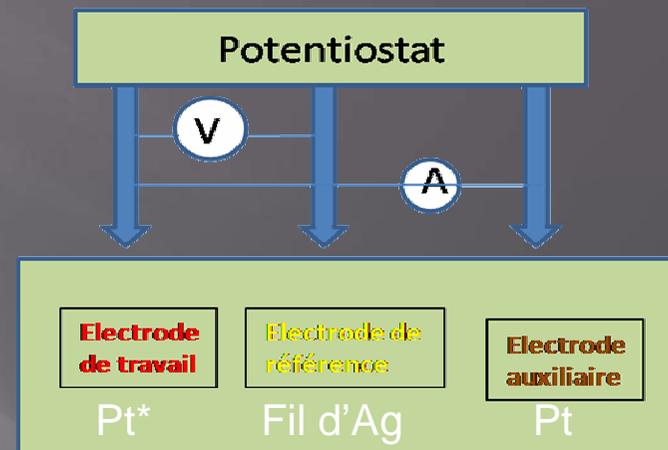
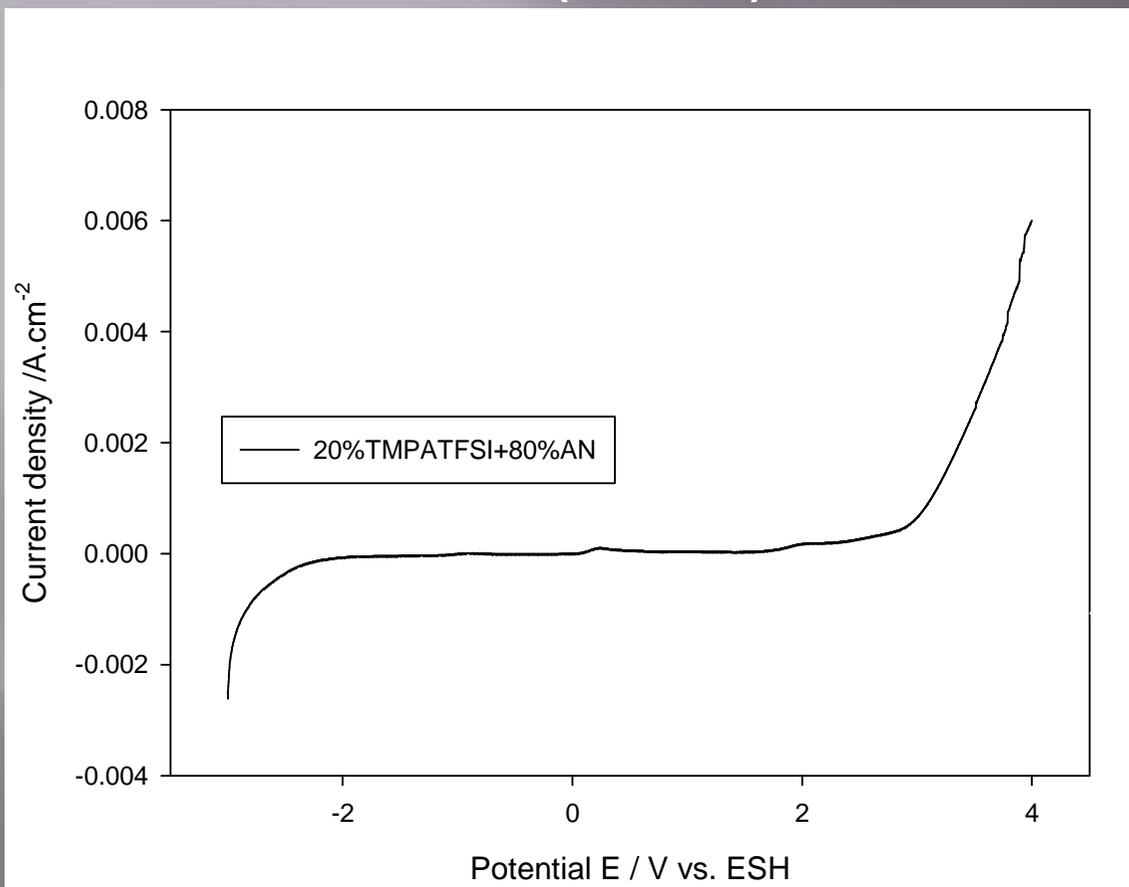
Propriétés physico-chimiques de N₁₁₁₃Ntf₂ et de ACN à 298 K

| | Densité /g.cm ⁻³ | Viscosité /cP | Conductivité /ms.cm ⁻¹ | Fenêtre de potentiel /V | Pression de vapeur /kPa |
|------------------------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| N ₁₁₁₃ Ntf ₂ | 1,426 | 72 | 3,243 | 5,5 | ≈ 0 |
| ACN | 0,785 | 0,333 | 56,6* | > 4* | 9,27 |

* En présence of 1M Et₄N⁺BF₄⁻

Les supercondensateurs : sécurité des électrolytes organiques

➤ Voltamétrie linéaire (10 mV/s) : détermination de ΔE



Description de la cellule à 3 électrodes

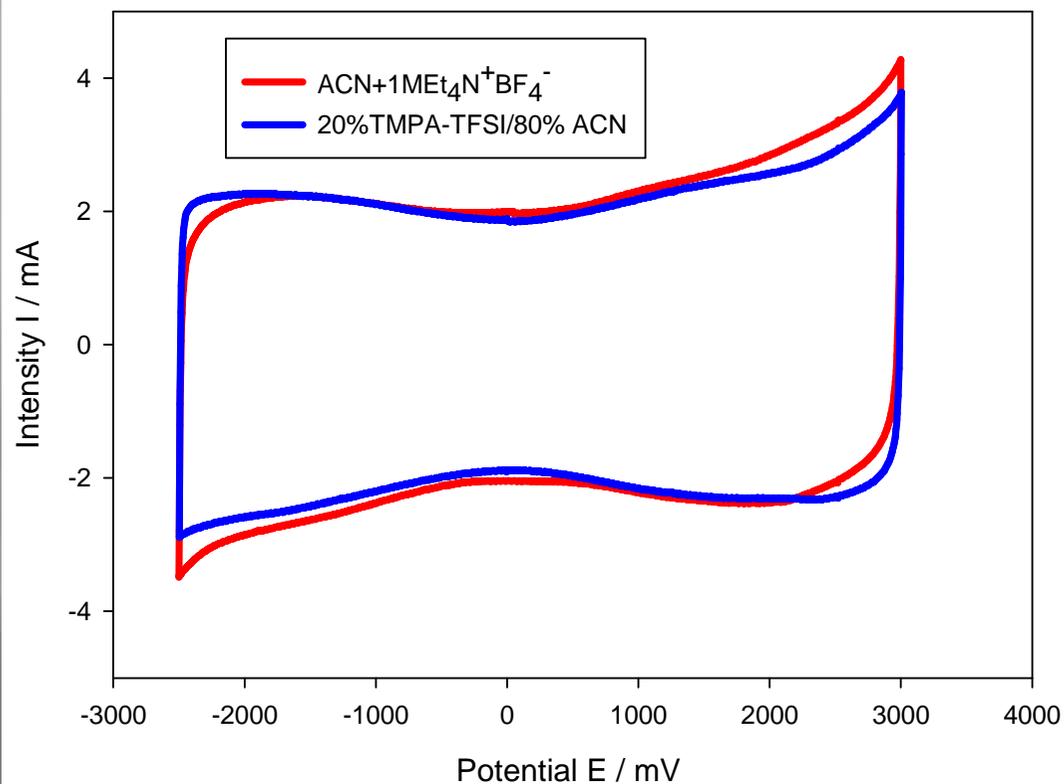
Pt à 1000 tours/min

$R_q : \Delta V (\text{ACN} + 1\text{MEt}_4\text{NBF}_4) = 5,9 \text{ V}^{[2]}$

$\Delta E = 5,5 \text{ V}$

Les supercondensateurs : sécurité des électrolytes organiques

➤ Voltamétrie cyclique



| | | | | |
|------------|------|------|------|------|
| v (mV/s) | 1 | 10 | 20 | 50 |
| I (mA) | 0,19 | 1,89 | 3,86 | 9,84 |
| C (F/g)* | 86,4 | 85,9 | 87,7 | 89,5 |

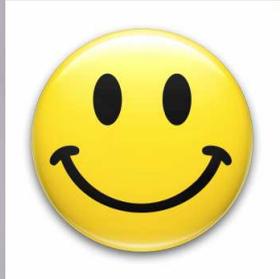
$$C = \frac{2 \times i}{v \times m}$$

$$C_{\text{moyenne}} = 87,4 (\pm 1,2) \text{ F/g}$$

- 20% PTMA-TFSI-80% ACN: $C = 85,9 \text{ F/g}$
- ACN + 1MEt₄N⁺BF₄⁻: $C = 90,9 \text{ F/g}$

Les supercondensateurs :

autres solutions : MnO_2



- coût attractif
- pseudo-capacité \rightarrow de 300 F/g (600 F/g en couche mince)
- électrolytes dits neutres (NaCl , K_2SO_4 , ...)
- de nombreux polymorphes de MnO_2



- ΔE réduit (1V)
 \rightarrow densité d'énergie faible

Les supercondensateurs hybrides : carbone / MnO_2 en milieu aqueux



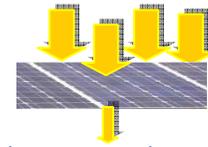
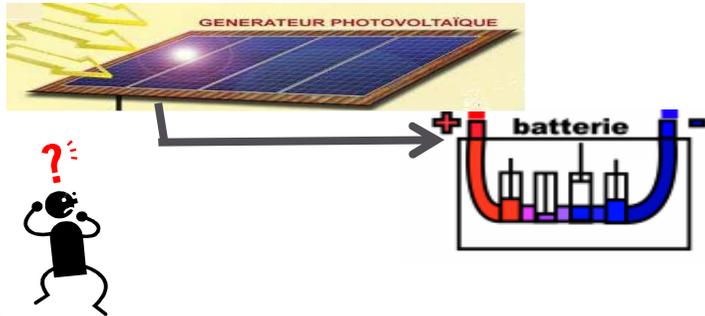
- 1V par électrode \rightarrow 2V
- bonne cyclabilité



- plage de T limitée \rightarrow pas de basses températures
- corrosion du collecteur de courant non résolue

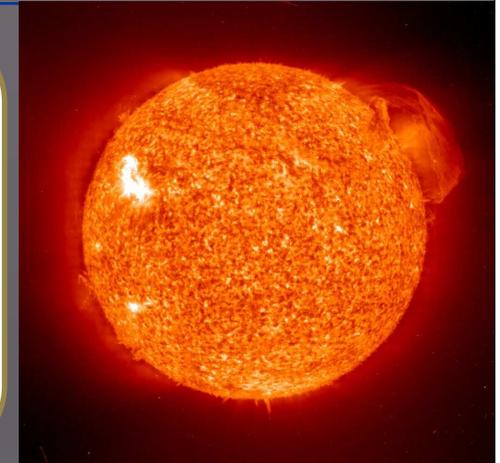
NTE : le photovoltaïque

Photovoltaïque : charge de la batterie



☹ Rendement de
d'énergie faible

😊 Énergie gratuite

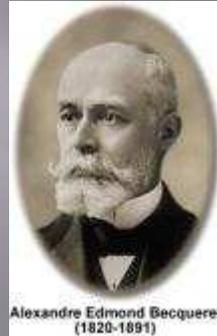


Historique ...

Découverte de l'effet photovoltaïque par Alexandre Edmond Becquerel.

1839

si exposés à la lumière, certains matériaux faisaient des étincelles → démonstration d'une conversion directe de la lumière en électricité.



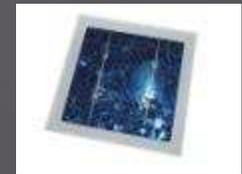
Alexandre Edmond Becquerel (1820-1891)



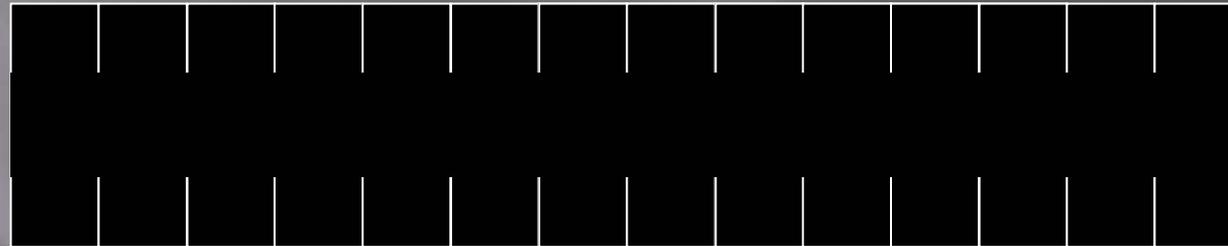
Découverte de la photoconductivité du sélénium par Willoughby Smith

1873

1954



1820 1840 1860 1880 1900 1920 1940 1960



1905 Théorie de la relativité restreinte

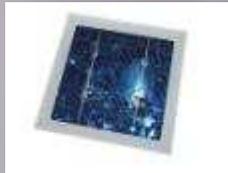


1942 Construction aux Etats-Unis du premier réacteur nucléaire.

Historique ...

1ère cellule PV à haut rendement par Gerald Pearson, Daryl Chapin et Calvin Fuller (Bell lab)

1954



1950



mise au point d'une cellule avec un rendement de 9 %.

1958



1960



1ère maison alimentée par des cellules PV construite à l'Université de Delaware.

1973



1970

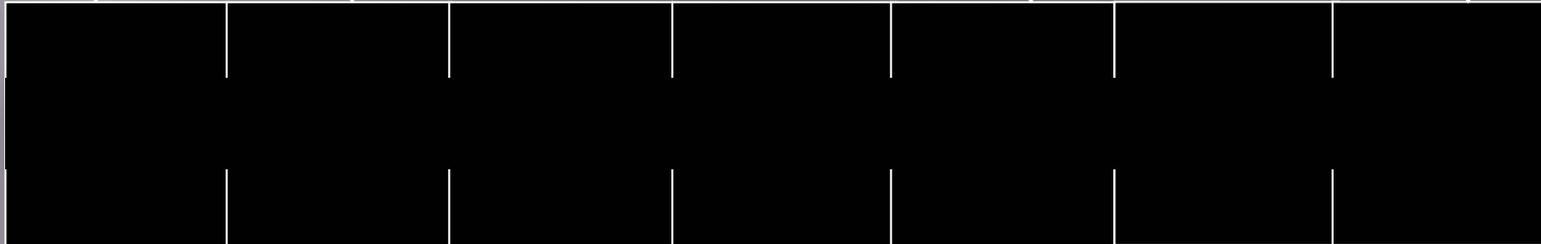


1ère voiture alimentée par énergie photovoltaïque parcourt une distance de 4 000 km en Australie.

1983



1980



début des années 60
premiers satellites alimentés par des cellules solaires envoyés dans l'espace.



1973 1er choc pétrolier



1979 2ème choc pétrolier

Historique ...



1990



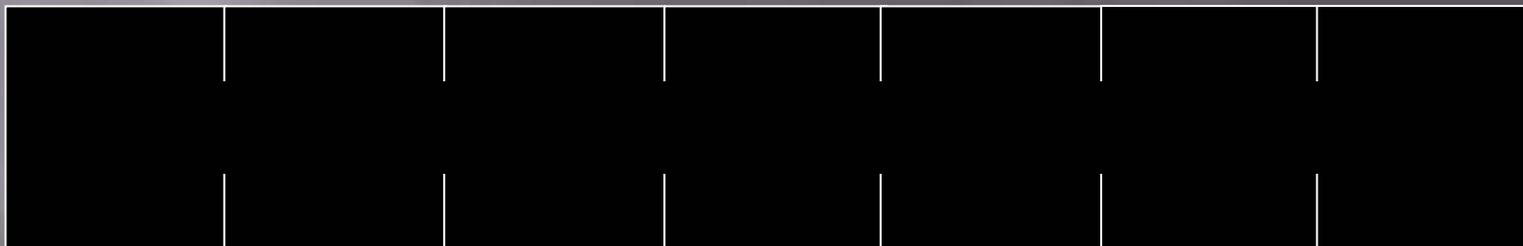
2000



2010



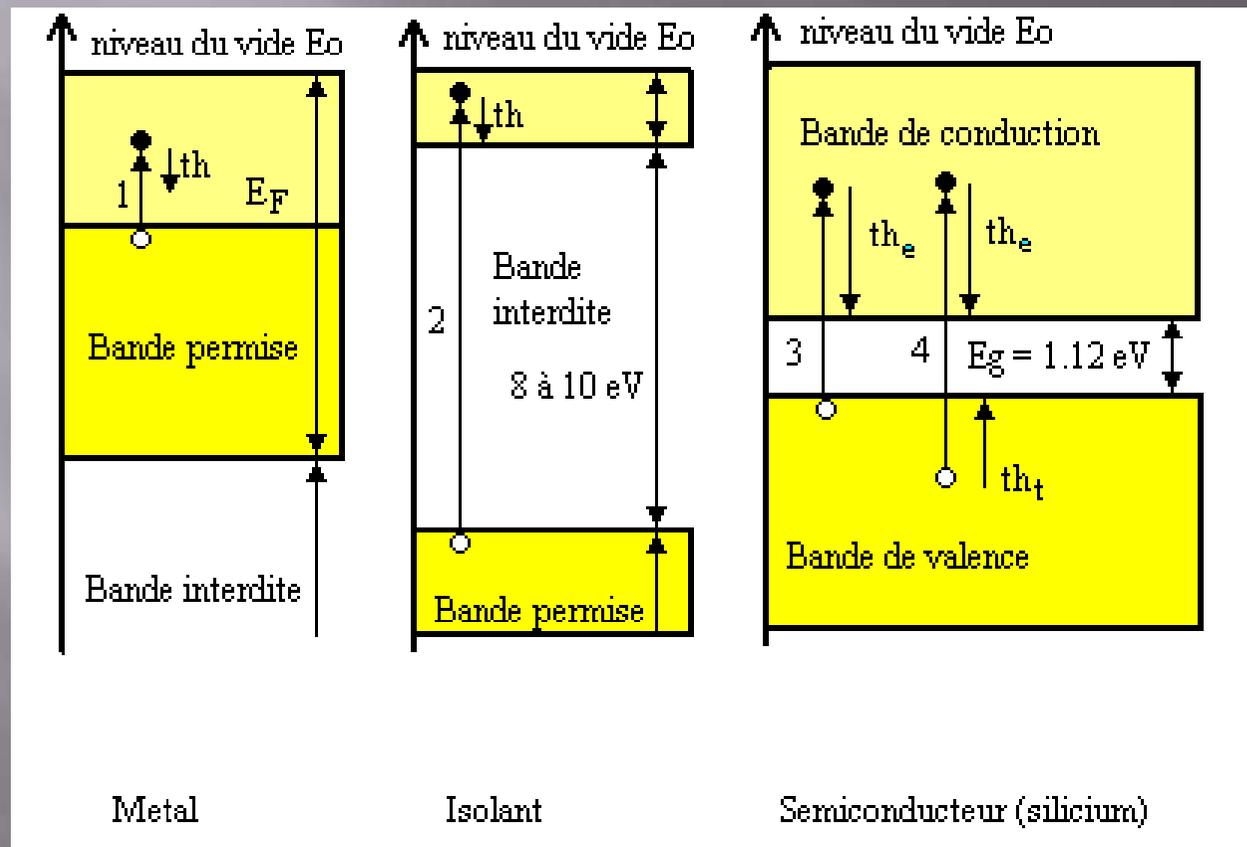
2020



Principe de fonctionnement

Conversion photon – électron :

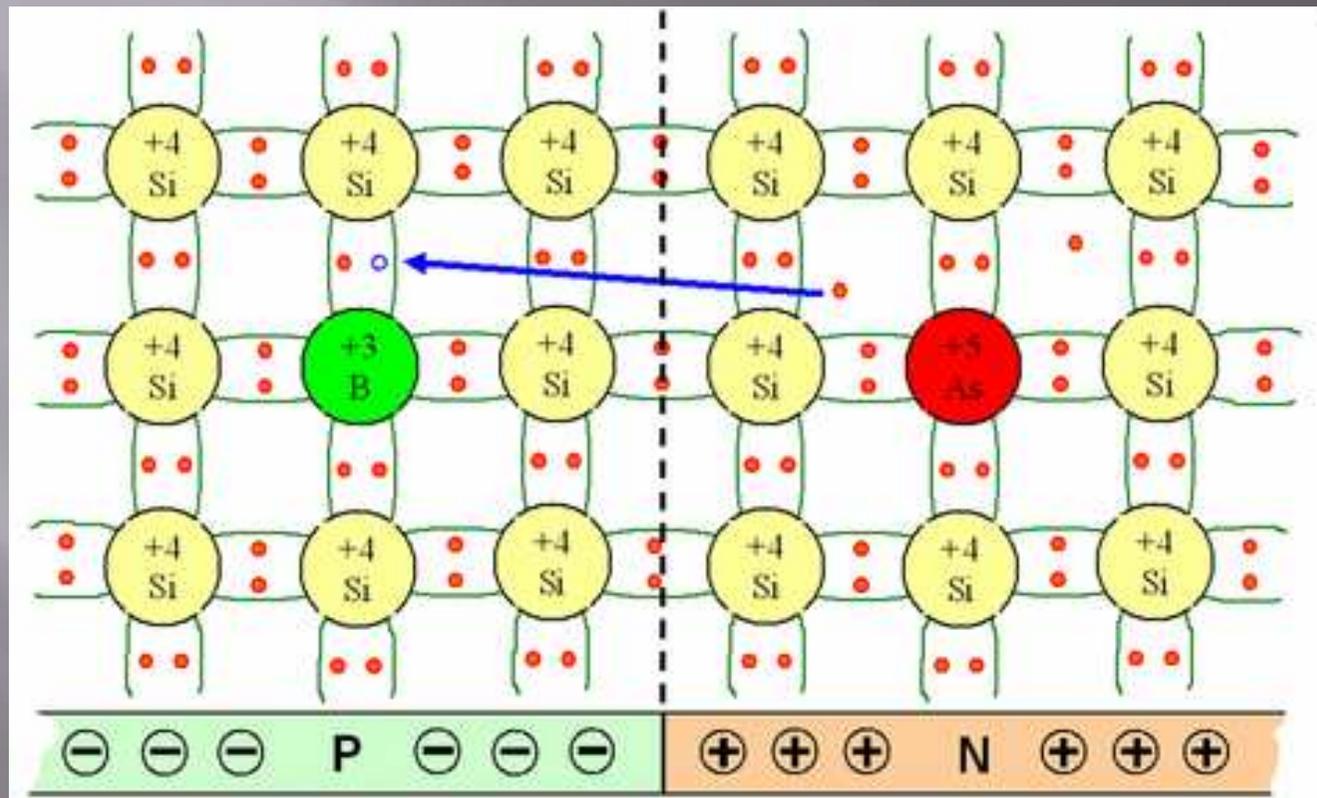
interaction rayonnement - matière



Structures électroniques des 3 grandes familles des solides

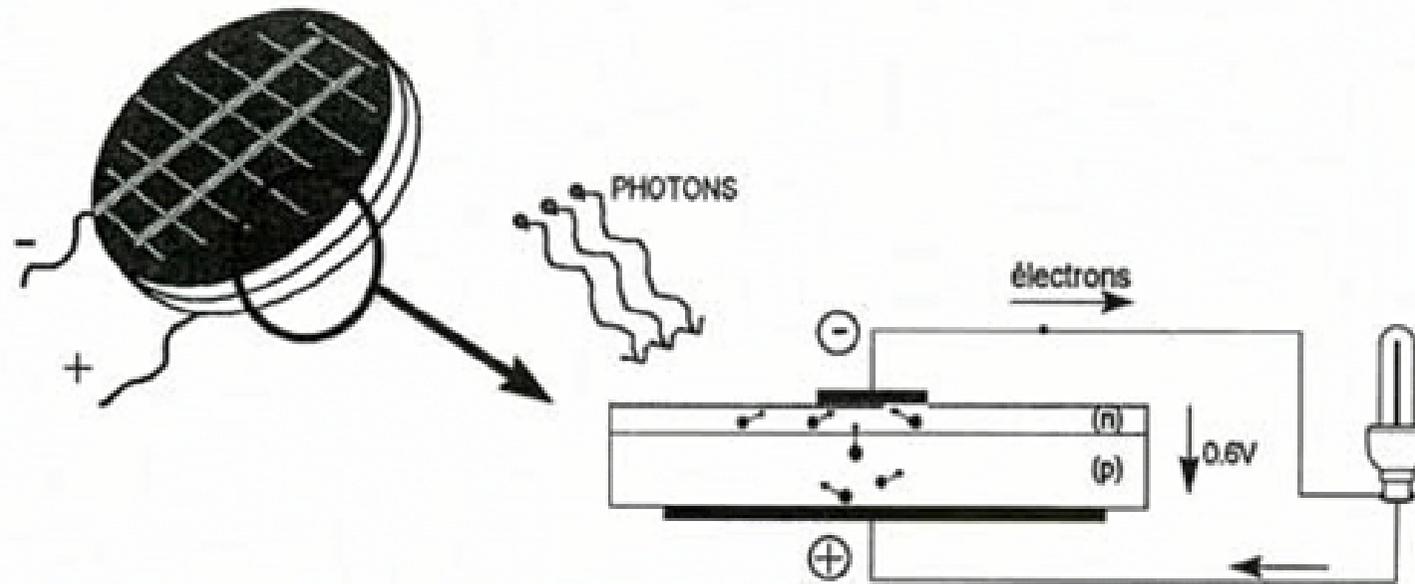
Principe de fonctionnement

Dopages :



Principe de fonctionnement

Principe d'une cellule photovoltaïque :

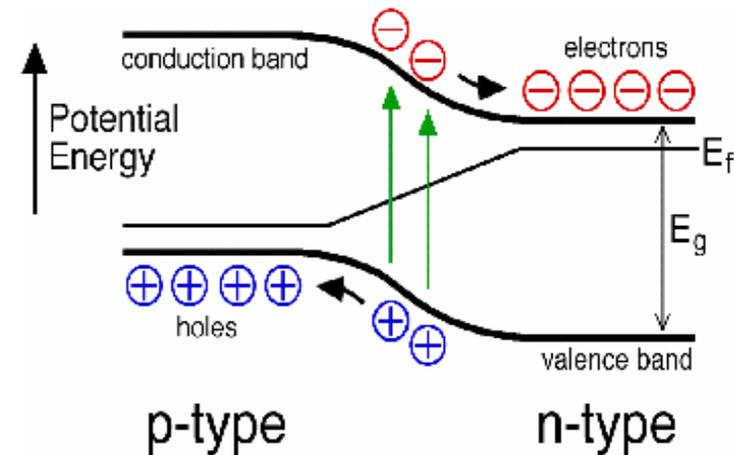
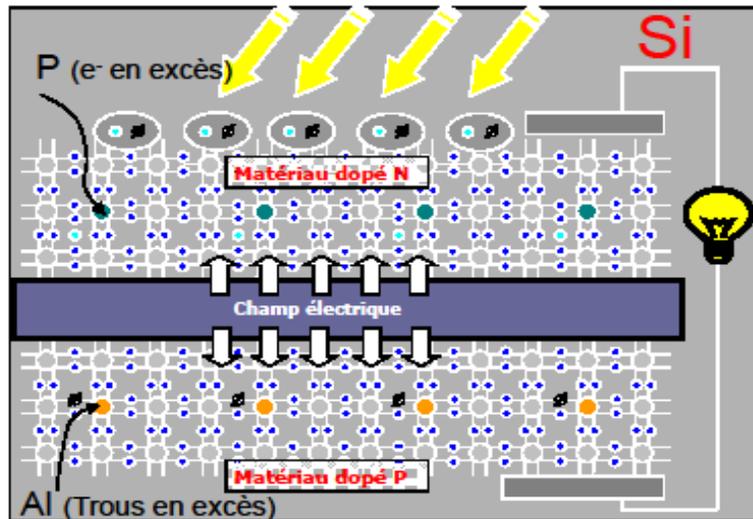


cellule photovoltaïque = composant électronique qui, exposé à la lumière (photons), génère une tension électrique (Volt)

→ cet effet = effet photovoltaïque

Principe de fonctionnement

jonction PN à l'origine de l'effet photovoltaïque : génération d'un courant

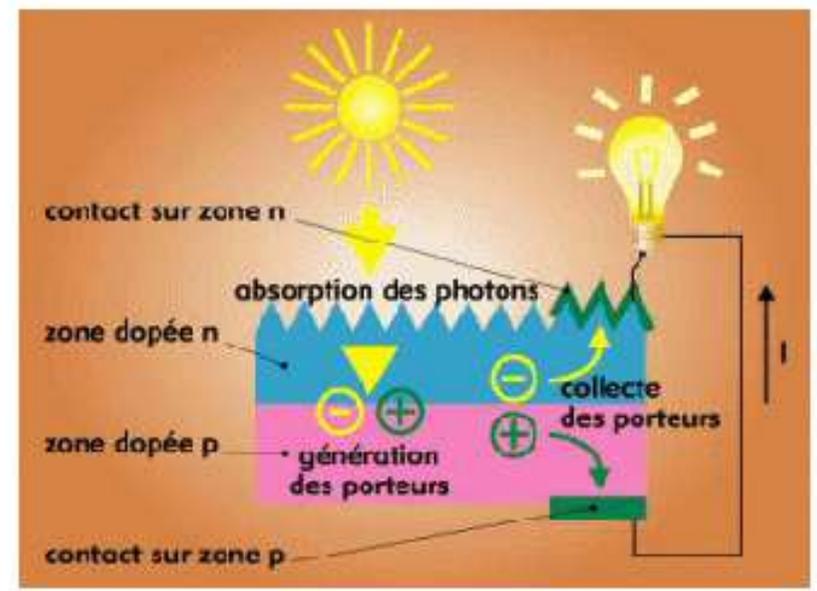
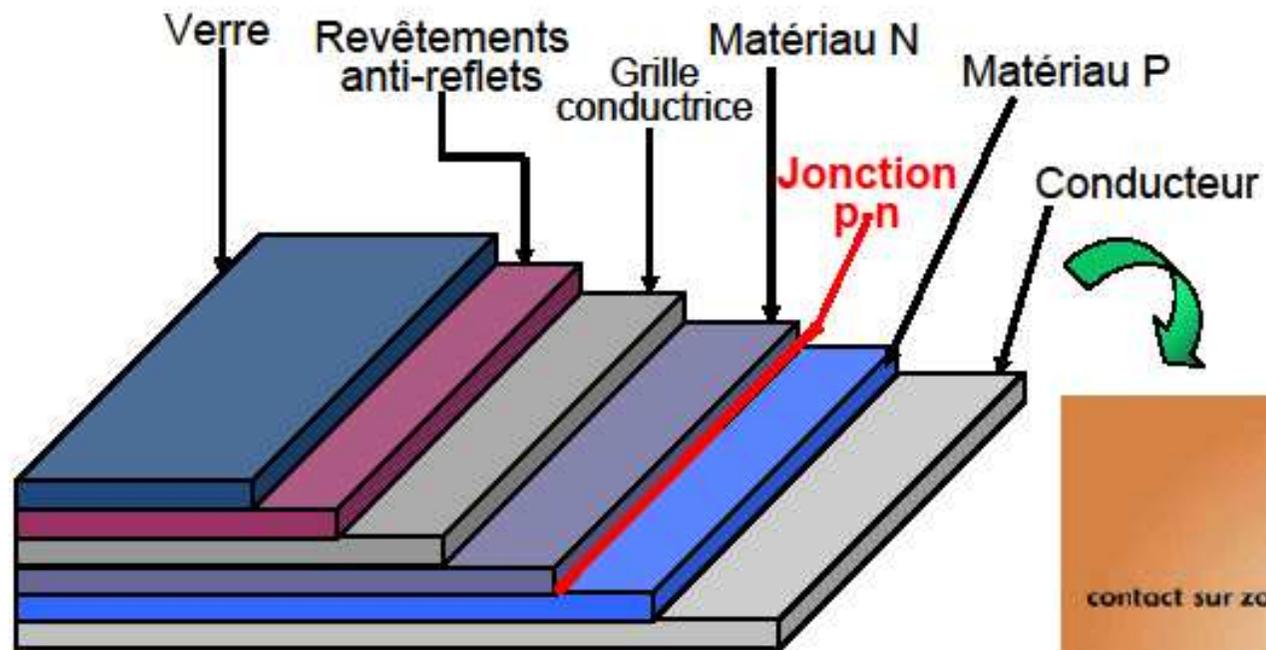


Photons $E > E_g$ permettent la génération de paires électrons-trous

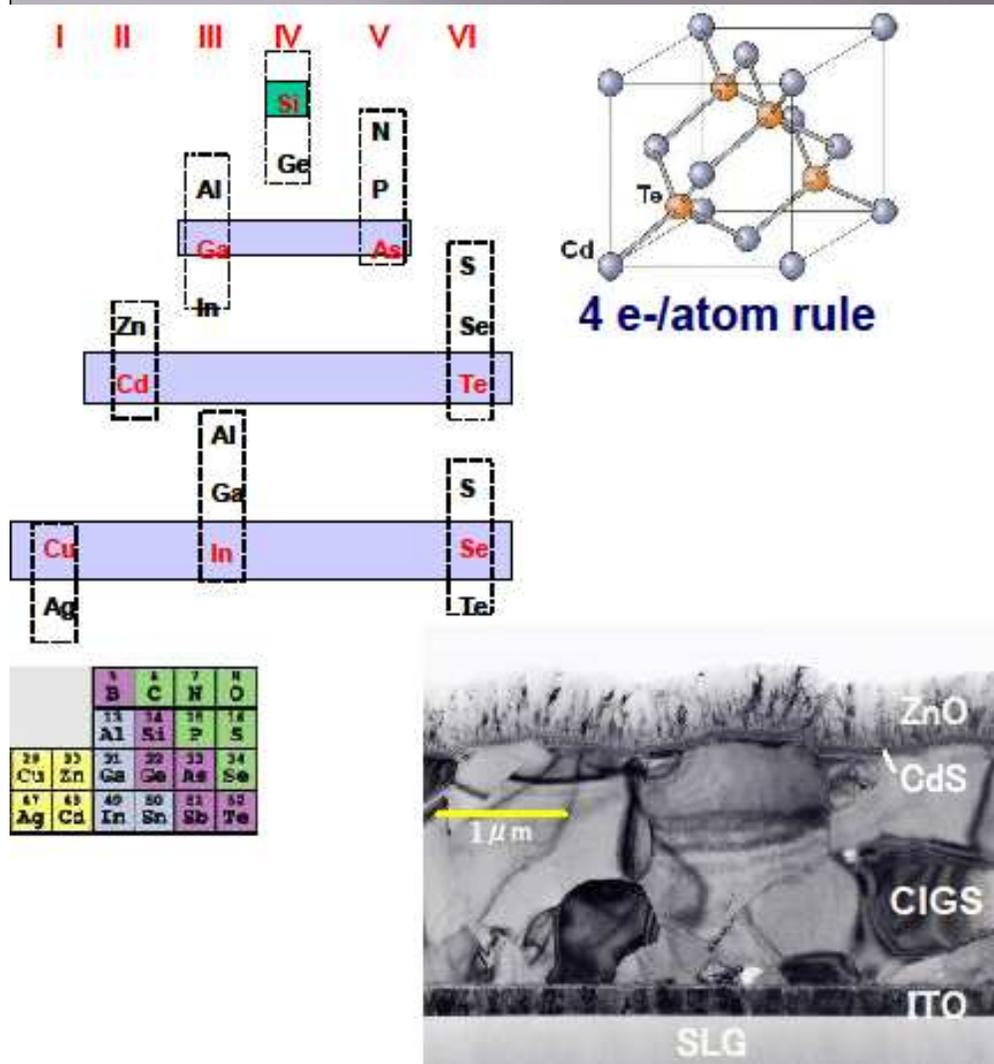
1. Absorption des matériaux – formation d'excitons (paire électron-trou liée)
2. Diffusion des excitons photogénérés
3. Transfert de charge à l'interface entre le donneur et l'accepteur
4. Transport de charges
5. Collection des charges aux électrodes

Principe de fonctionnement

Schéma d'assemblage d'une cellule PV (au Si) :



Les nouveaux matériaux

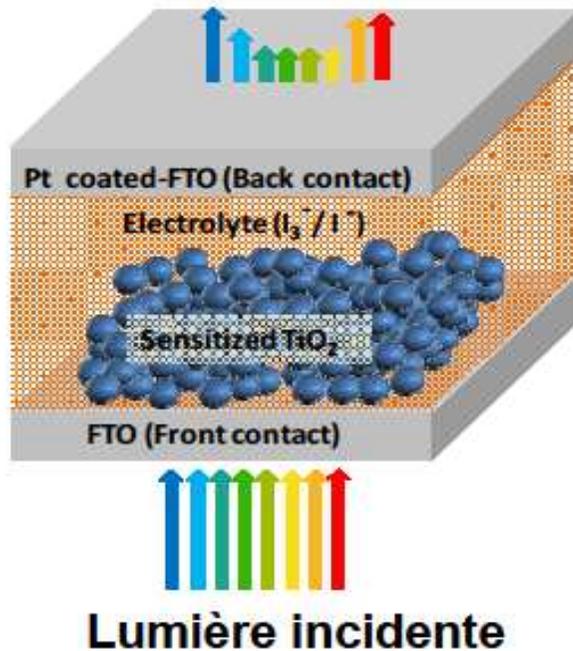


même structure pour tout
semi-conducteur en
optoélectronique

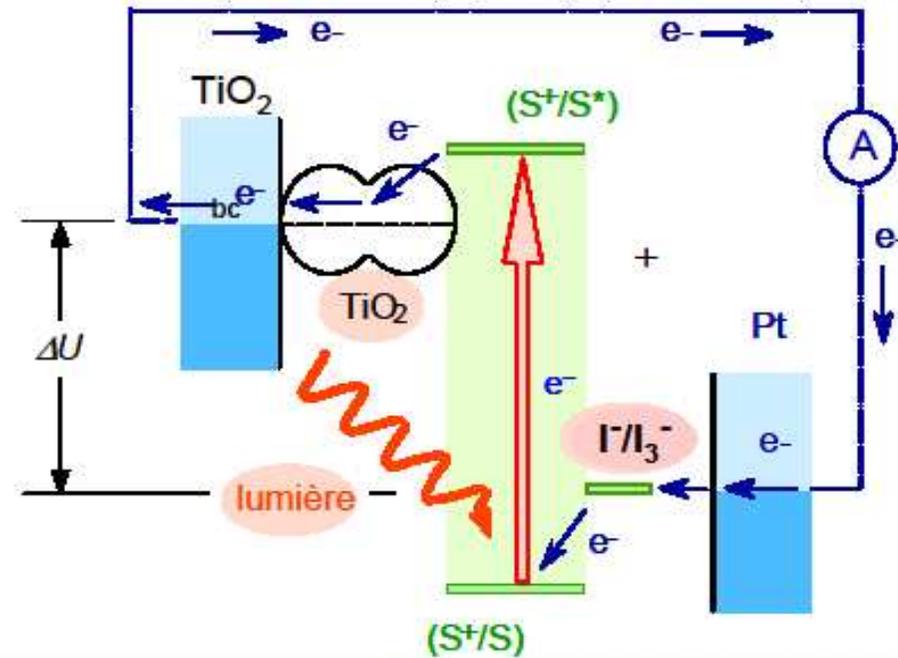
défauts et désordres dans
matériaux ioniques =
meilleure adaptabilité

Cellules à colorant (Grätzel) ou DSSC

Lumière transmise



➔ Principe de fonctionnement d'une cellule de Graetzel



1- Photoexcitation :
 $colorant + h\nu \rightarrow colorant^*$

2- Transfer de charge :
 $colorant^* + TiO_2$

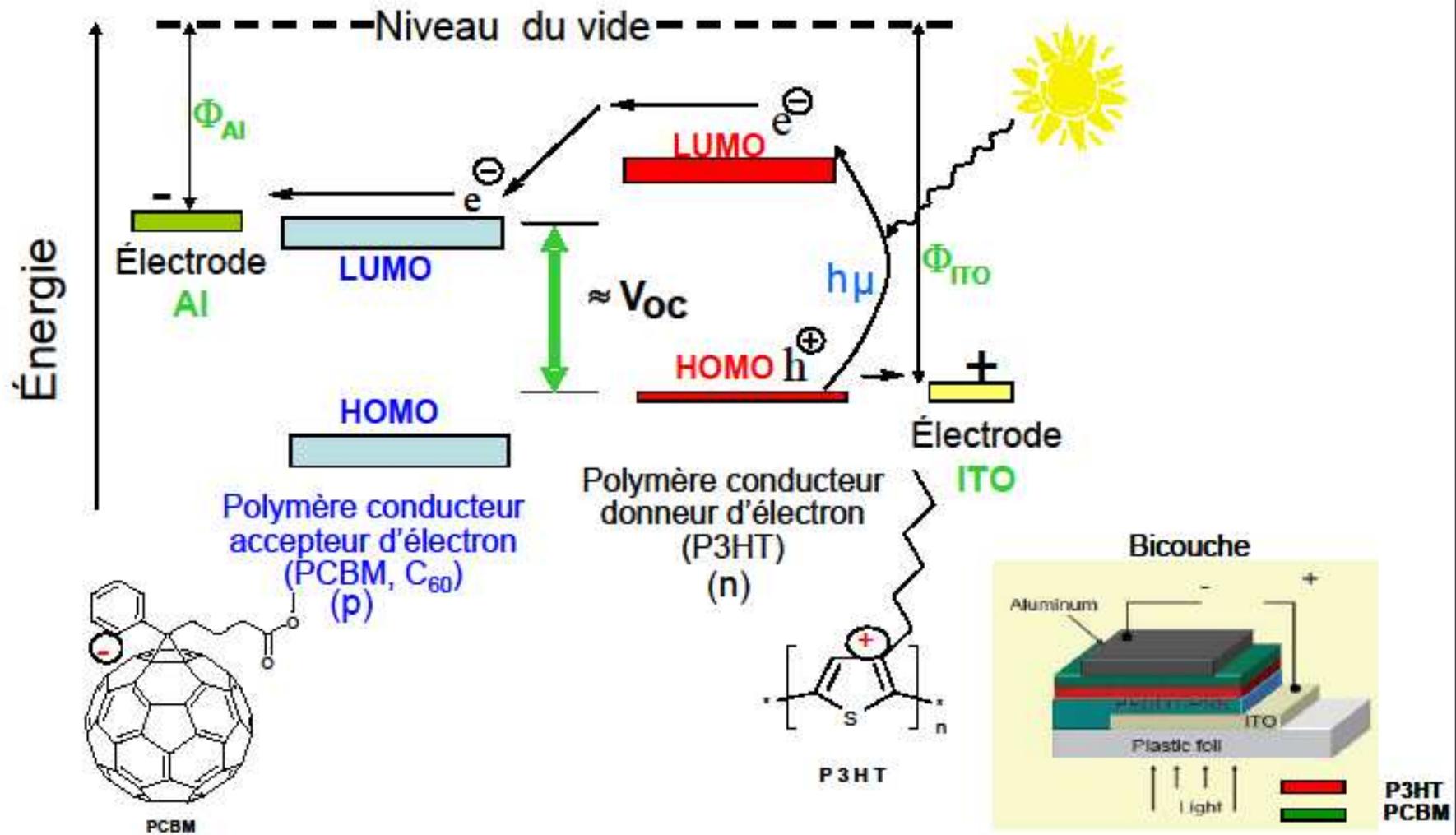
3- Réduction du colorant oxydé; colorant⁺ S^+/S)

Cellules à colorant (Grätzel)

- de principe analogue à la photosynthèse
- rendements actuels : 12% au laboratoire (maximum 10% modules commerciaux)
- coût faible : 1 €/W
- procédé de fabrication simple
- rigide ou flexible
- peu sensibles à T et à l'angle d'incidence
- couleur variable selon colorant
→ design + efficacité énergétique



Cellules photovoltaïques organiques



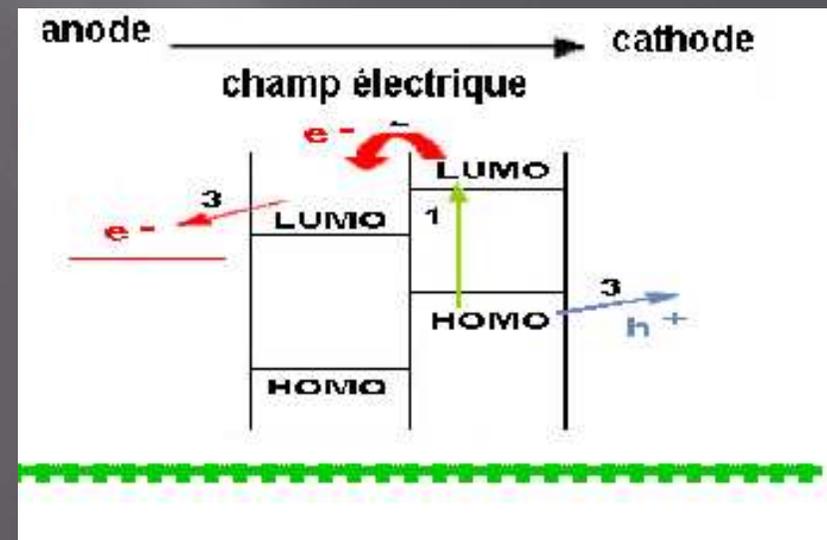
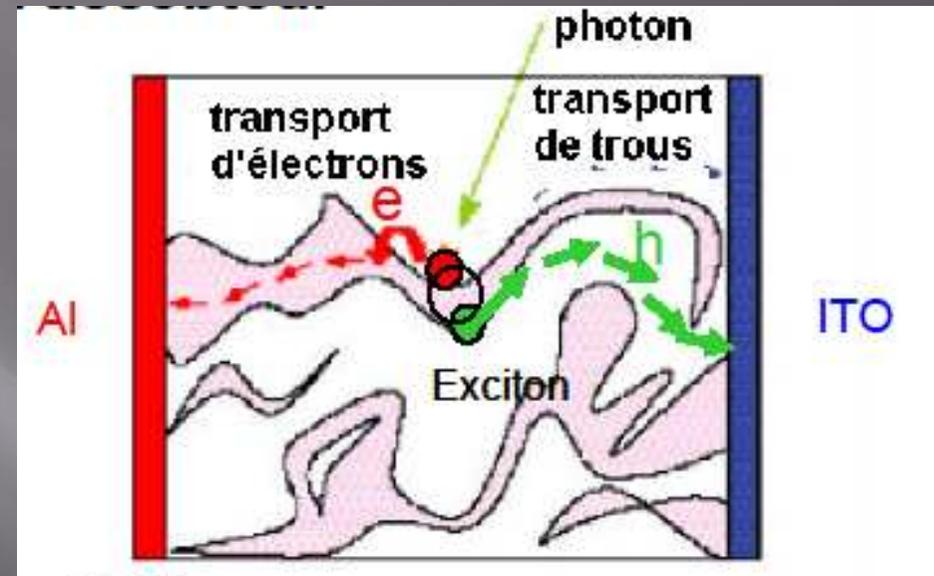
Cellules photovoltaïques organiques : réseaux interpénétrés

- mélange donneur et accepteur à l'échelle nanométrique

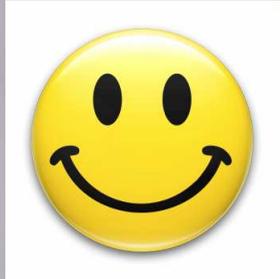
→ maximise interfaces entre matériaux, réduit distance entre 2 phases (2 fois la longueur de diffusion de l'exciton : 10 à 20 nm)

- choix de collecteurs de courants appropriés

→ assure le voyage des électrons et des trous vers anode et cathode



Cellules photovoltaïques organiques



- moins chères que cellules au Si
- technologie flexible → grandes surfaces

- rendements :

10% en théorie

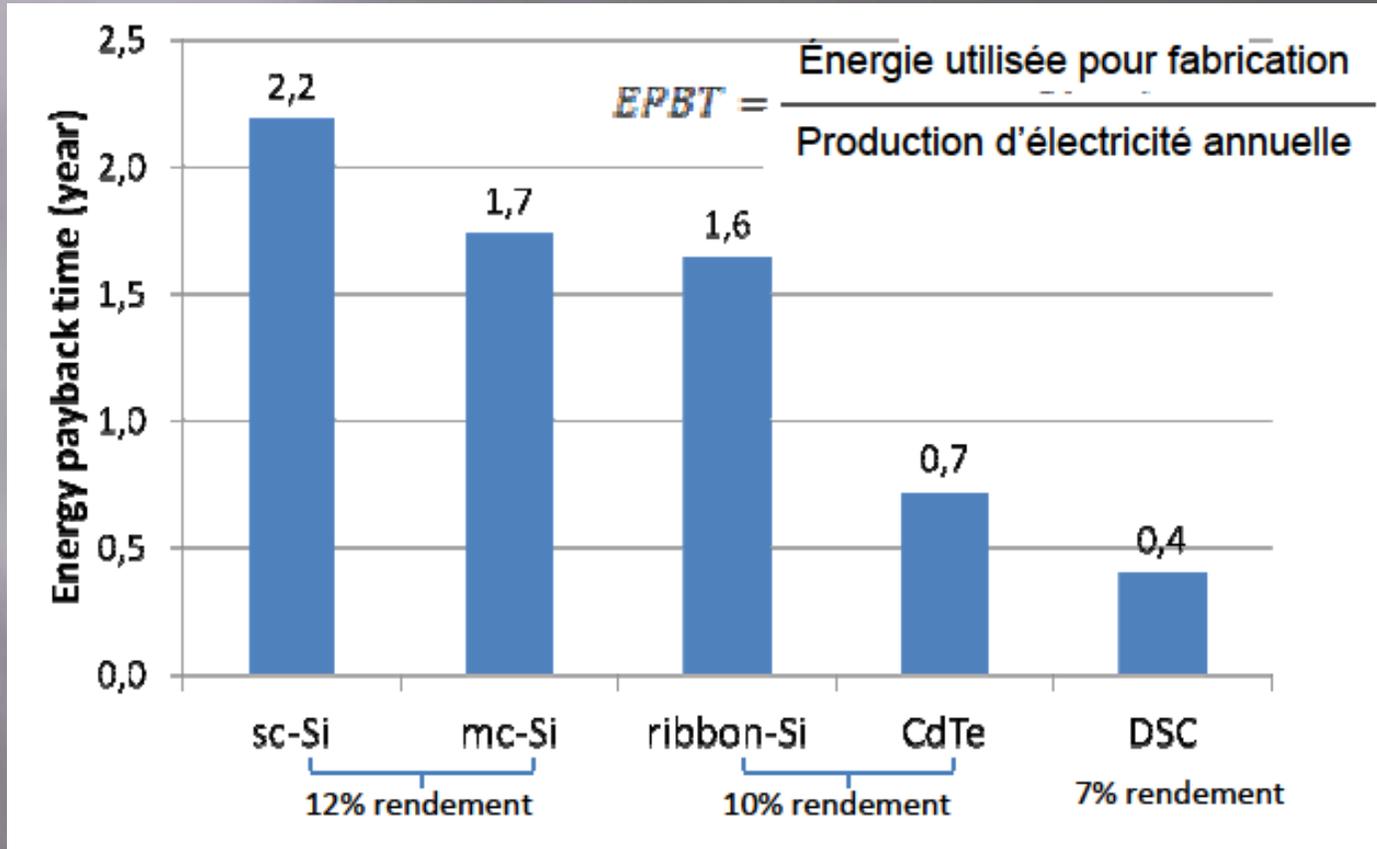
6,2% en laboratoire

2,9% en développement



- peu stables en T
- problème de durée de vie
- difficile maîtrise de l'élaboration

Systemes économiquement viables



→ avantage pour DSSC (Grätzel)

MERCI POUR VOTRE ATTENTION



Bibliographie

- ▣ https://docs.google.com/viewer?a=v&q=cache:j9Wih46AN_oJ:lycees.ac-rouen.fr/fecamp/site2/IMG/ppt
- ▣ <http://www.energies-renouvelables.org>
- ▣ International Energy Agency : <http://www.iea.org/>
- ▣ <http://ebookbrowse.com/convertisseurs-photovoltaiques-alain-ricaud-nov-07-pdf-d57273363>
- ▣ jeea2009.polytech-lille.net/images/docfinalEEA.pdf
- ▣ http://www.cythelia.fr/images/file/Syst%C3%A8mes%20PV_Polytech_Alain%20Ricaud_Oct-11.pdf
- ▣ http://www.college-de-france.fr/media/jean-marie-tarascon/UPL56335_PHOTOFINAL2mars.pdf
- ▣ T. Abdallah, D. Lemordant, B. Claude-Montigny Are room temperature ionic liquids able to improve the safety of supercapacitors organic electrolytes without degrading the performances? *Journal of Power Sources* 201 (2012) 353-359
- ▣ T. Abdallah, D. Lemordant, H. Galiano, B. Montigny Composition électrolytique spécifique pour dispositif à stockage d'énergie, brevet français déposé le 20 juin 2011, N° de soumission 1000115572, N° de demande 1155399 (2011)