SUPERCONDENSATEURS A COUCHE DOUBLE ELECTRIQUE

S. RAËL, B. DAVAT, F. BELHACHEMI GREEN-INPL-CNRS (UMR 7037)
Stephane.Rael@ensem.inpl-nancy.fr

Résumé : Les supercondensateurs à couche double électrique sont des dispositifs de stockage d'énergie dont les performances, en termes d'énergie spécifique et de puissance spécifique, se situent entre celles des accumulateurs électrochimiques et celles des condensateurs classiques. Ils offrent à ce titre des perspectives intéressantes, tant dans le domaine de l'énergie embarquée que dans celui de l'énergie portable.

ci-contre : Composants 10 F (Matsushita) et 3500 F (Saft)

2.1- Modèle de Helmholtz

Helmholtz fut le premier à étudier la nature capacitive de l'interface entre un conducteur

électronique solide et un conducteur ionique liquide, interface qu'il modélisa par deux répartitions superficielles de charges, l'une de nature électronique côté électrode, l'autre de nature ionique et de signe opposé côté électrolyte.

La capacité surfacique C^* de la couche double électrique ainsi modélisée s'écrit, en notant ϵ la permittivité diélectrique du solvant, et d l'épaisseur de la couche double électrique, assimilable dans le cas présent au diamètre moléculaire du solvant : $C^* = \epsilon/d$

Ainsi obtient-on théoriquement, pour un électrolyte aqueux ($\epsilon_r = 78$, $d = 0,2 \text{ nm}$), une capacité surfacique de 340 F.cm^{-2} .

Fig. 3 – Modèle de la couche double électrique d'après Helmholtz

2.2- Modèle de Gouy et Chapman

Gouy introduisit en 1910, dans

l'interprétation du comportement capacitive de la couche double électrique, la statistique de Boltzmann, à savoir ici la probabilité de présence d'un ion de valence z en un point de l'espace, compte tenu de l'agitation thermique. Il envisagea ainsi une distribution volumique de charges dans l'électrolyte, distribution connue aujourd'hui sous le nom de couche diffusée. L'expérience montre que le modèle de Gouy et Chapman surestime la capacité associée à la couche double électrique, sauf pour les faibles valeurs de potentiel, dans le cas d'électrolytes dilués.

Fig. 4 – Modèle de la couche double électrique d'après Gouy

2.3- Modèle de Stern

Stern améliora en 1924 la théorie de Gouy et Chapman, d'une part en introduisant les dimensions des ions et des molécules du solvant, d'autre part en divisant la charge d'espace en deux zones distinctes : une couche dite compacte, constituée d'ions adsorbés à la surface de l'électrode, et la couche diffusée telle que l'ont définie Gouy et Chapman.

La capacité surfacique C^* de la couche double électrique est alors donnée par la mise en série de deux capacités, C étant la capacité associée à la couche compacte, de même nature que celle préconisée par Helmholtz, et C_d la capacité de la couche diffusée de Gouy et Chapman.

Fig. 6 – Modèle de la couche double électrique d'après Stern

il convient d'accroître la surface de contact entre électrode et électrolyte, sans augmenter outre mesure le volume total de l'ensemble. On a recours pour ce faire à des matériaux d'électrodes poreux de très grande surface spécifique. La technologie actuellement la plus répandue est celle du charbon actif, qui présente des surfaces spécifiques supérieures à $1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, et pouvant atteindre $3000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Une autre technologie, employée en particulier par Maxwell, est basée sur l'utilisation de tissus de carbone. Les surfaces spécifiques obtenues sont également importantes, typiquement de $2000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

Fig. 11 – Structure microscopique d'une électrode en charbon actif