

# Micro-supercondensateurs à forte densité d'énergie et de puissance : l'apport des nanotechnologies

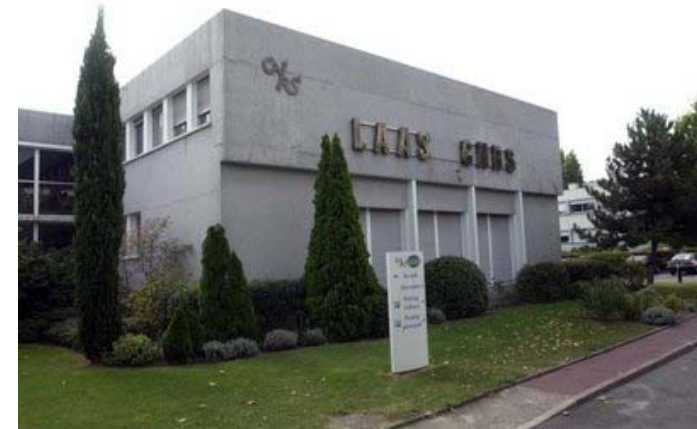
**David Pech**

LAAS-CNRS

7, avenue du Colonel Roche

31400 Toulouse

J3N, Bordeaux, Novembre 2012



# L'équipe

## Team working on CDC and OLC micro-SC :

Magali Brunet, Peihua Huang, **LAAS-CNRS, Toulouse.**

Patrice Simon, Pierre-Louis Taberna, **CIRIMAT, Toulouse.**

Yury Gogotsi, Vadym Mochalin, Min Héon,  
**Drexel Univ., Philadelphia.**



J. Hettinger, S. Lofland, **Rowan Univ., NJ.**



**LAAS and CIRIMAT**

## Funding

Funding at LAAS : *ANR MIDISTOCK*



Collaboration between Drexel and Toulouse:  
*Partnership University Fund (PUF)*



**Drexel University**

# Plan

## I – Contexte & Généralités

*Apport des nanotechnologies :*

**II – Micro-supercondensateurs à base de CDC**  
(pour forte densité d'énergie)

**III – Micro-supercondensateurs à base d'OLC**  
(pour forte densité de puissance)

**IV – Conclusions & Perspectives**

# Contexte

**Problématique d'autonomie énergétique des systèmes embarqués**  
(*électronique nomade, réseau de capteurs sans fils, RFID active....*)

Récupération  
de l'énergie ambiante



Gestion et stockage de  
l'énergie



Applications

*photovoltaïque, thermoélectrique,  
piézoélectrique, électromagnétique*



Micro-batteries

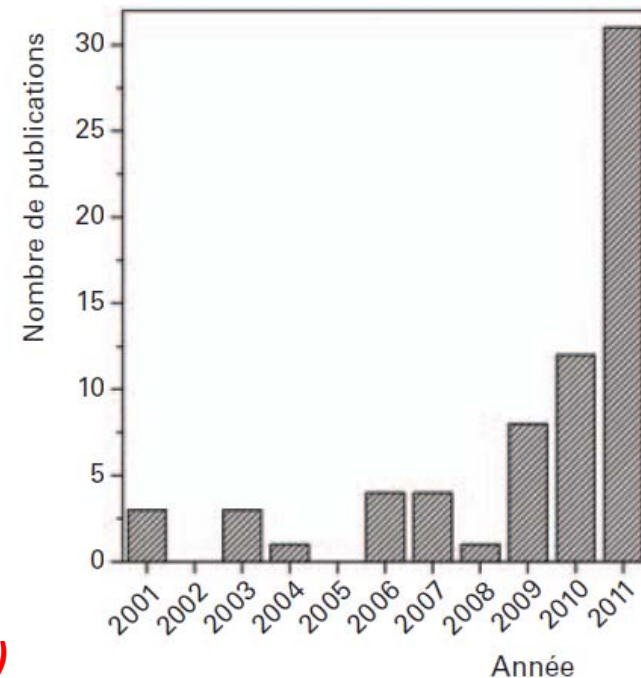
- *Durée de vie limitée*
- *Faible densité de puissance*
- *Gamme restreinte de T*

Micro-supercondensateurs

*Durée de vie  
"illimitée"*

*Forte densité  
de puissance*

*Large gamme de T  
(électrolyte organique)*

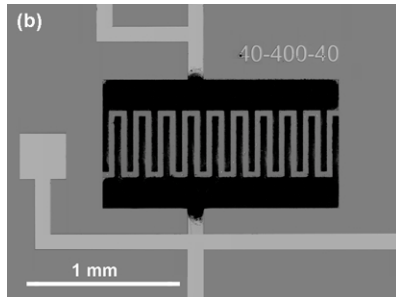
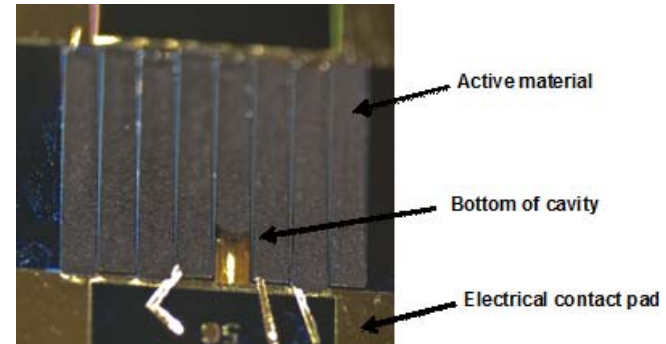


# Intégration sur Si

Technologies employées  
au LAAS-CNRS

## Sérigraphie

H. Durou et al., *Microsys. Technol.* 18(2012) 467.

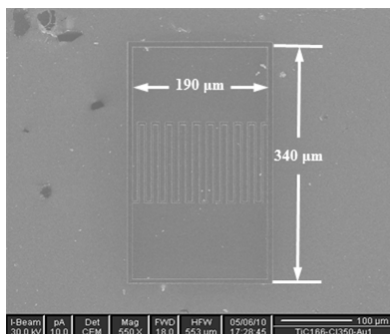


## Jet d'encre

D. Pech et al., *J. Power Sources* 195(2010) 1266.

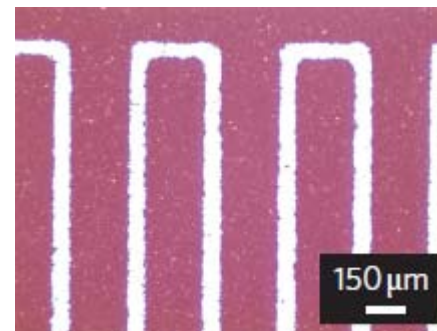
## Couches minces

P. Huang et al., *J. Power Sources* (2012) In press.



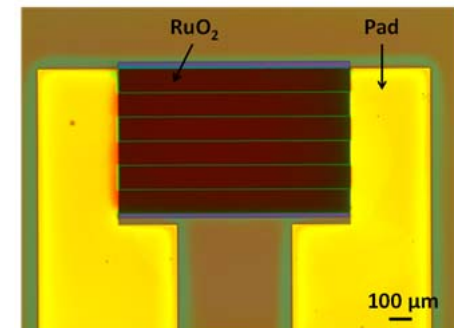
## Dépôt électrophorétique

D. Pech et al., *Nature Nano.* 5 (2010) 651.



## Dépôt électrolytique (RuO<sub>2</sub>)

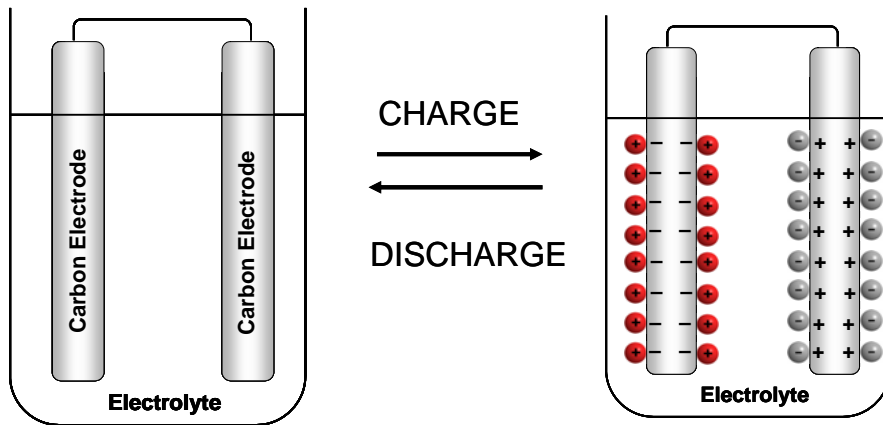
K. Armstrong et al., *MRS Fall Meeting* 2012.





# **Généralités sur les supercondensateurs**

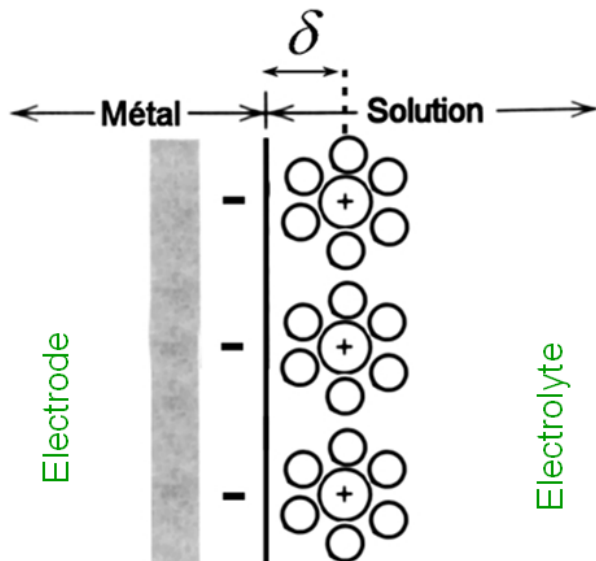
# Supercondensateurs - Généralités



Principe : **stockage capacitif de l'énergie**

*Stockage électrostatique des charges par l'adsorption réversible des ions de l'électrolyte à l'interface électrode / électrolyte*

*Electrolytes concentrés :  
description de Helmholtz suffisante*



$$E = \frac{1}{2} C U^2$$

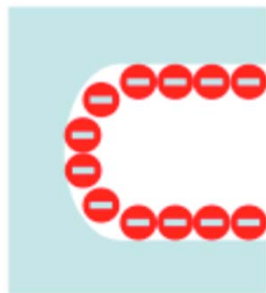
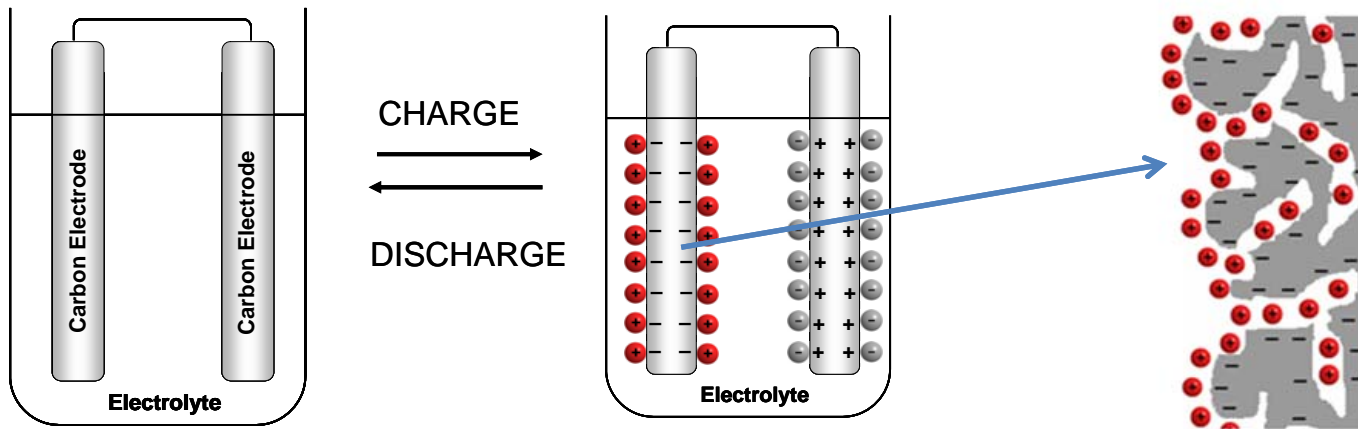
$$C = \frac{\epsilon S}{e}$$

Capacité

Distance d'approche  
(solvant)

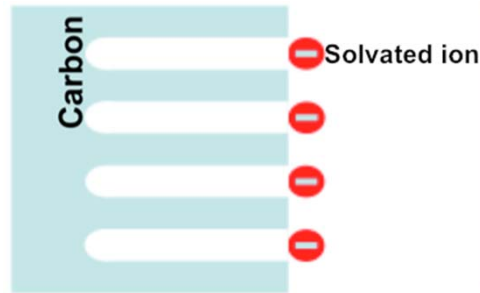
Surface d'interaction  
électrode / électrolyte

# Supercondensateurs - Généralités



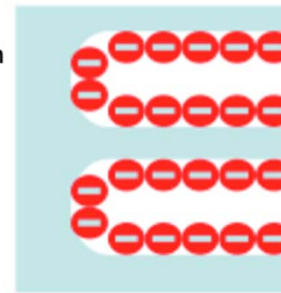
Macropores

*Trop large*



Micropores

*Trop étroit*



Mesopores

*Idéal*

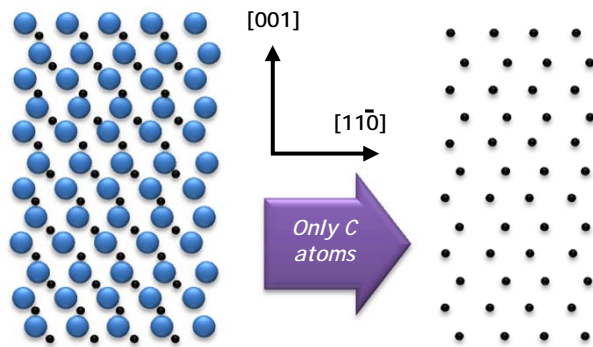
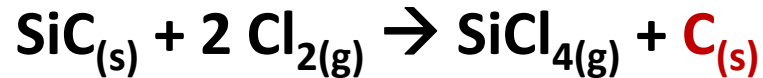
Charbon actif synthétisé sur le modèle mésoporeux mais taille des pores difficiles à contrôler



# **Micro-supercondensateurs CDC**

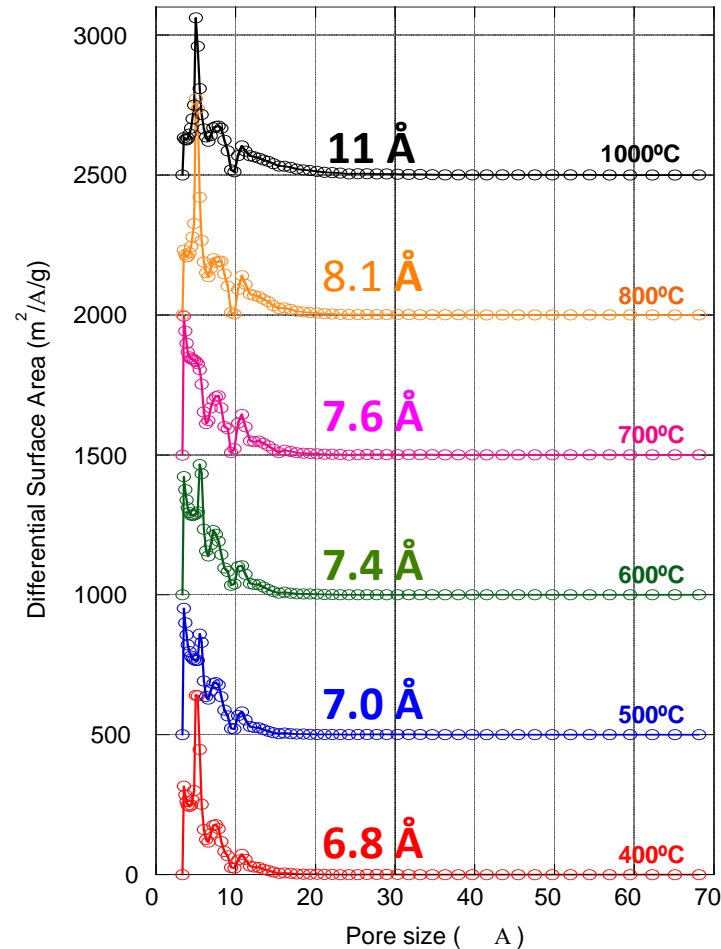
# Les carbones dérivés de carbure (CDC)

Dissolution sélective d'un métal à partir d'un carbure métallique (SiC, TiC, ZrC...) par chloration à haute T (500 à 1000°C) → obtention d'un **carbone nanoporeux**



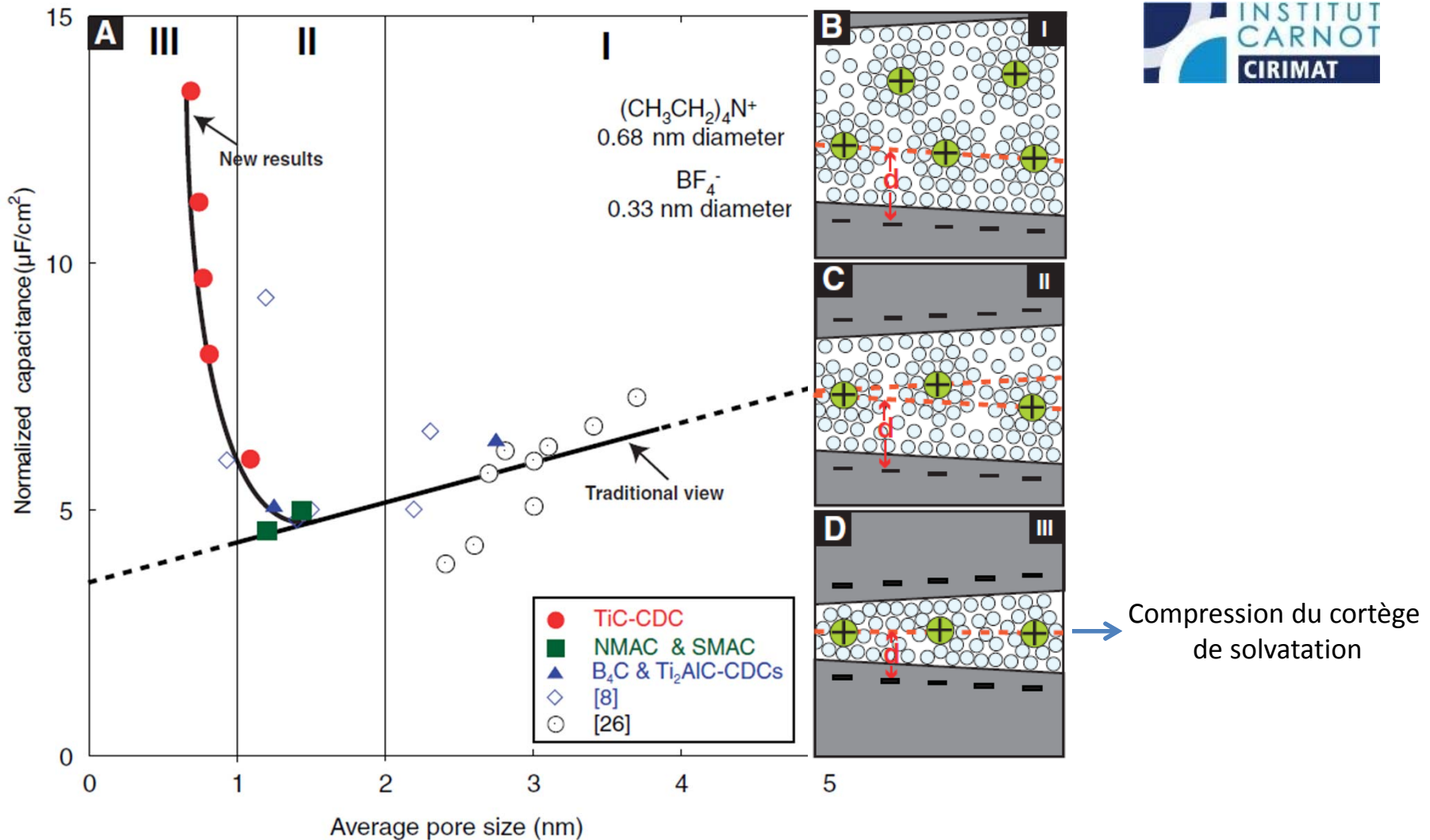
[110] projection of 3C-SiC

Taille des pores : 0.6 à 1 nm  
SSA: 1100 à 1600 m<sup>2</sup>/g



**Contrôle très précis de la porosité !**

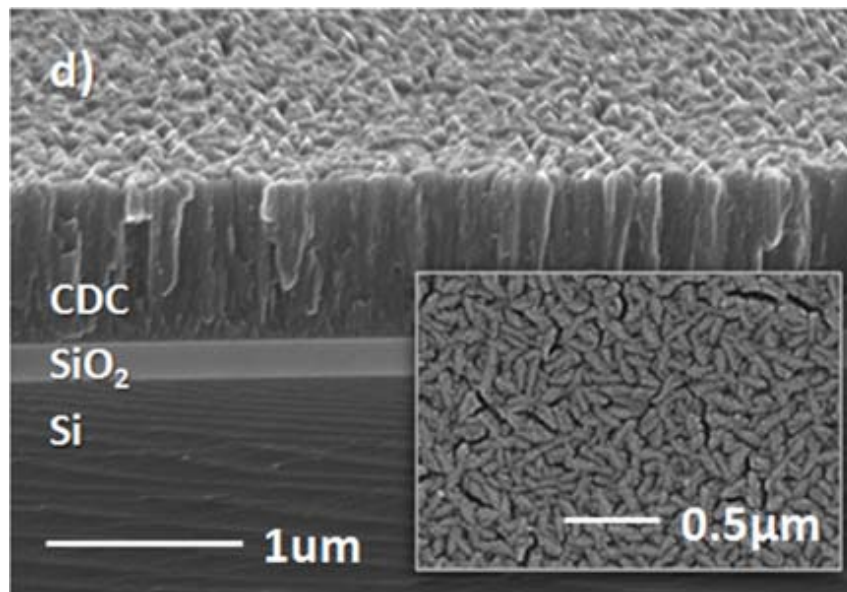
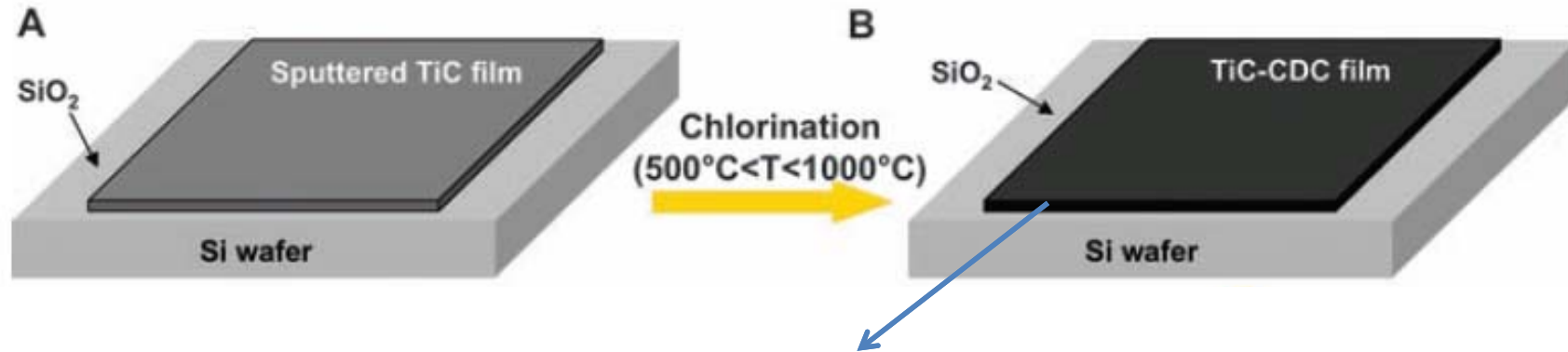
# Les carbones dérivés de carbure (CDC)



**Augmentation de la capacité différentielle pour des pores < 1 nm**

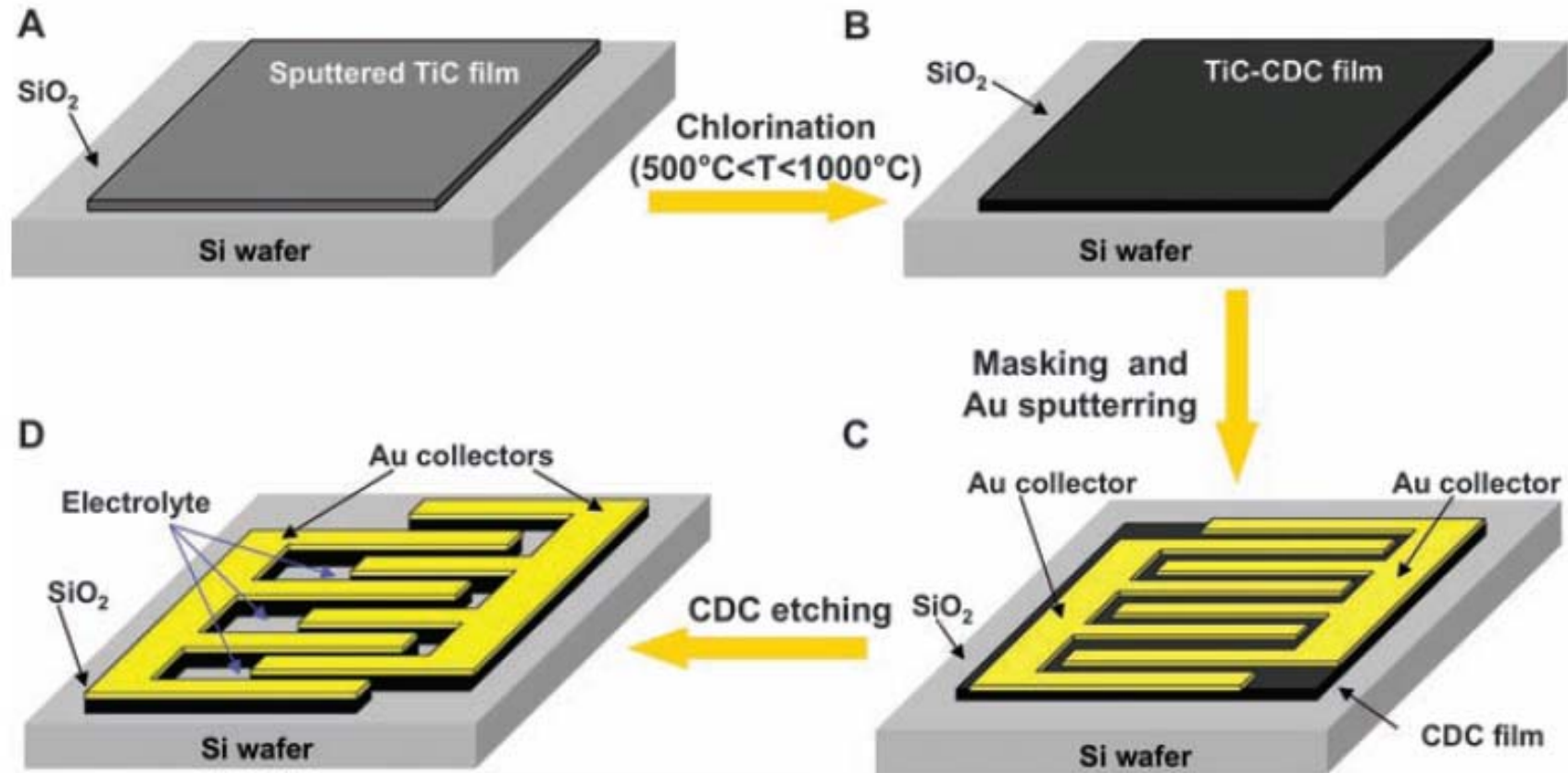
# Micro-supercondensateurs à base de CDC

Thèse en cours de P. Huang + M. Héon.



# Micro-supercondensateurs à base de CDC

Thèse en cours de P. Huang + M. Héon.



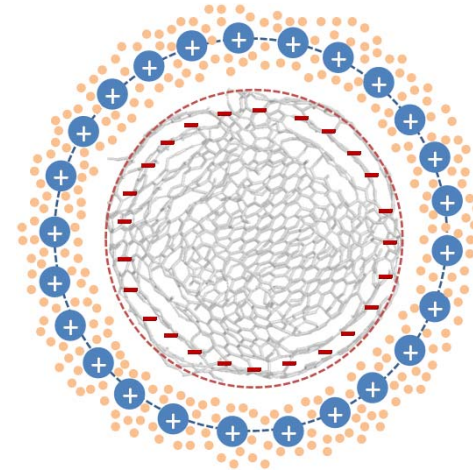
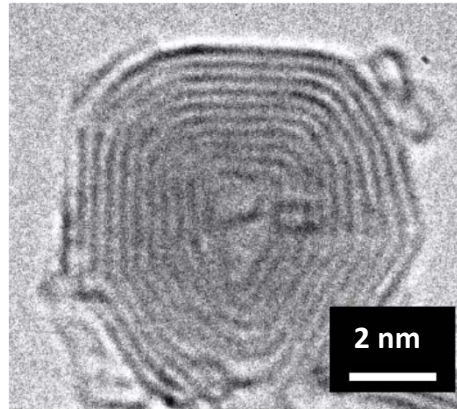
- Technologie très prometteuse adaptée à la micro-fabrication
- Densité élevée de matériau + absence de liant organique
- Possibilité d'obtenir des densités d'énergie excédant l'état de l'art



# **Micro-supercondensateurs OLC**

# Les oignons de carbone

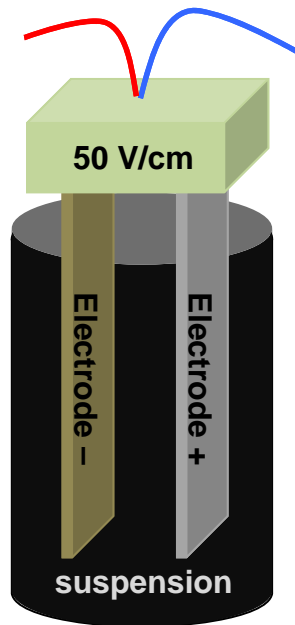
## Onion-Like Carbon (OLC)



- Obtenus à partir de nanodiamants (1800°C sous vide) – *Drexel University*
- Surface externe complètement accessible à l'adsorption/désorption des ions
- Surface spécifique élevée ( $\sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ ) – Bonne conductivité électronique ( $\sigma_e \sim 4 \text{ S/cm}$ )

# Micro-supercondensateurs à base d'OLC

## Dépôt électrophorétique sur des électrodes interdigitées



### Conditions Expérimentales

95 vol.% éthanol – 5 vol.% eau  
0,3 wt. % de C  
0,03 wt. %  $\text{MgCl}_2$  (charge + liant)

*Dépôt des particules chargées  
positivement sur l'électrode négative*

### Avantages :

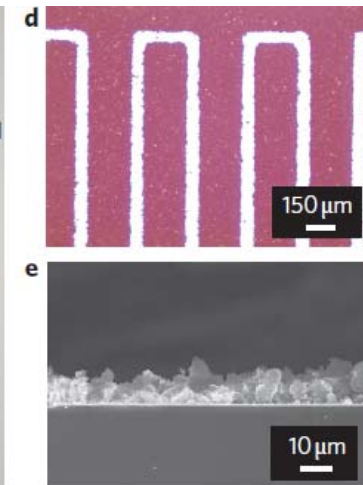
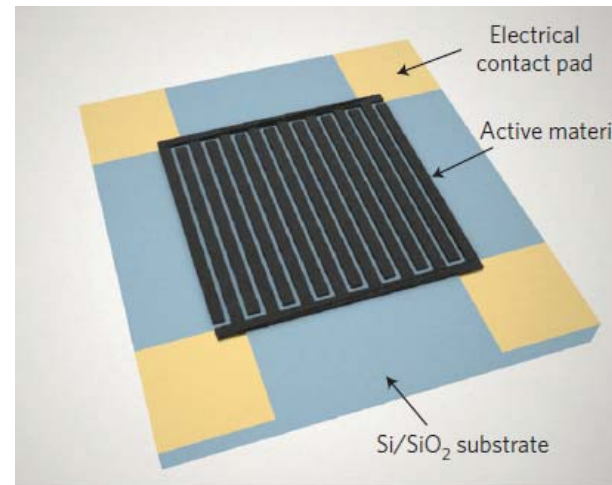
- films adhérents et denses
- dépôt collectif

### Inconvénient :

- Résolution limitée à  $50 \mu\text{m}$

→ **Charbon actif ( $1700 \text{ m}^2/\text{g}$ )**

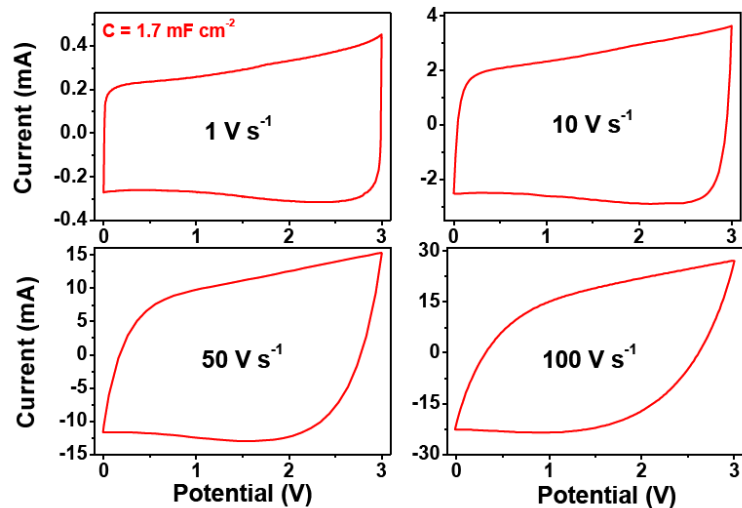
→ **OLC ( $500 \text{ m}^2/\text{g}$ )**



# Micro-supercondensateurs à base d'OLC

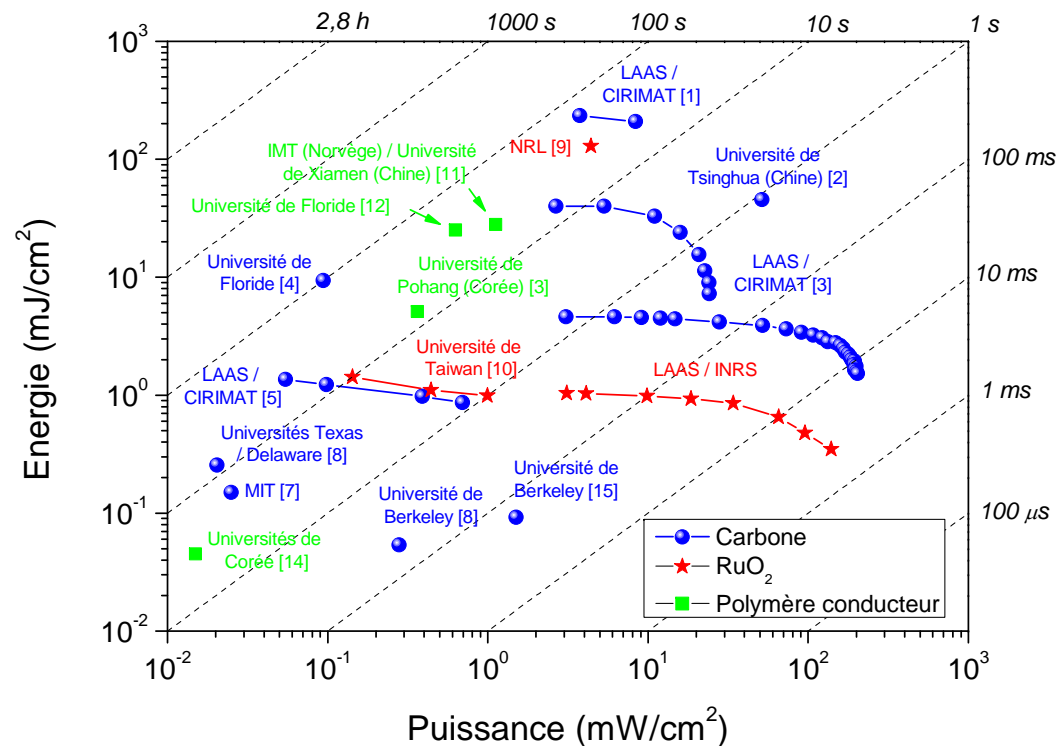
## Caractérisation électrochimique

en milieu 1M Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> / PC



Épaisseur = 7  $\mu\text{m}$        $C = 1,7 \text{ mF/cm}^2$  à 1 V/s  
(0,27 mF)

$E = 7,7 \text{ mJ/cm}^2$        $P = 700 \text{ mW/cm}^2$



Matériau innovant (OLC) + Microstructure + Absence de liant organique  
= **Forte Puissance**

# Conclusions

- **Composants prometteurs pour l'autonomie énergétique des systèmes embarqués**
- **Obtention d'un micro-stockage de l'énergie électrique intégré sur silicium *via* différentes technologies**
- **Effet synergique matériau innovant / micro-structure :**
  - CDC + Micro-dispositifs = forte densité d'énergie*
  - OLC + Micro-dispositifs = forte densité de puissance*



**Merci pour votre  
attention**

**Questions ?**

Contact : [dpech@laas.fr](mailto:dpech@laas.fr)