

# L'impédance électrique d'électrodes hiérarchiques de xérogels de carbone

Cédric J. Gommaes, François Chaltin

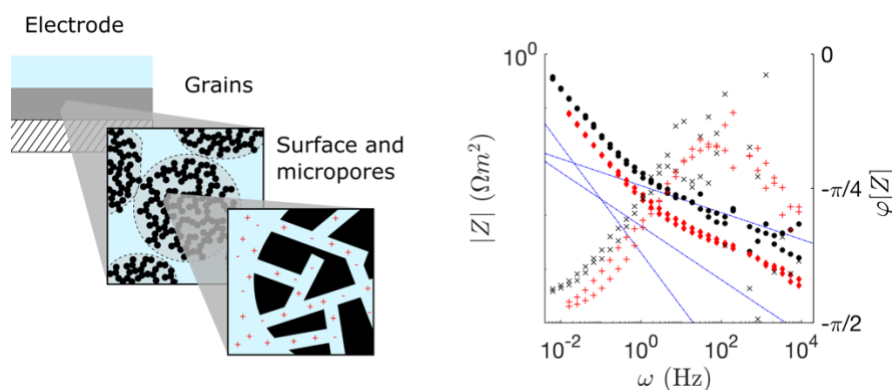
Département de Chemical Engineering, Université de Liège B6A, Allée du Six Août 3, B-4000 Liège, Belgique

e-mail: [cedric.gommaes@uliege.be](mailto:cedric.gommaes@uliege.be)

Les électrodes utilisées en pratique pour le stockage électrochimique de l'énergie ont souvent une structure hiérarchique. C'est notamment le cas des supercondensateurs à base de xérogels de carbone. A grande échelle la structure de leurs électrodes est celle d'une couche macroscopique homogène. A une échelle intermédiaire, leur structure est celle de grains micrométriques. L'échelle la plus petite est celle du squelette nanostructuré qui constitue les grains. C'est à cette échelle la plus petite, sur la surface mésoporeuse et dans les micropores, que les charges électriques sont stockées, mais leur transport s'opère à toutes les échelles simultanément.

Dans cette communication, nous utilisons des mesures d'impédance électrique en solutions aqueuses de KCl pour étudier expérimentalement et par voie de modélisation le stockage et le transport des charges électriques (ions et électrons) dans ce type de structure<sup>1</sup>. Nous étudions différents xérogels de carbone, synthétisés à différents pH, activés ou non. Nous utilisons par ailleurs l'adsorption de nonane pour boucher sélectivement les micropores pendant la préparation des électrodes, et ainsi distinguer leur contribution de celle des mésopores. Le modèle mathématique utilisé pour analyser les données est basé sur une capacité de double couche pour les surfaces mésoporeuses, et un modèle de Donnan pour les micropores. Le transport des ions est quant à lui modélisé par une équation de Nernst-Planck.

Les mesures d'impédance à basse fréquence présentent un comportement capacitif en  $Z \sim (i\omega)^{-1}$  et montrent que c'est principalement la surface mésoporeuse qui contribue à la capacité des électrodes. Les ions pénètrent peu dans les micropores, et la modélisation permet d'évaluer à  $\sim 70$  meV leur énergie de désolvatation. Les mesures d'impédance à haute fréquence éclairent quant à elles les mécanismes de transport des charges. Un régime asymptotique de type  $Z \sim (i\omega)^{-1/4}$  est observé, qui diffère du régime de Warburg en  $(i\omega)^{-1/2}$  généralement décrit dans la littérature. Cet exposant inhabituel  $1/4$  est dû à la structure hiérarchique des électrodes. Il correspond à un régime dans lequel le transport des ions est limitant simultanément à deux échelles, celle de la couche macroscopique et celle des grains.



**Figure :** Structure hiérarchique des électrodes à base de xérogels de carbone (gauche), et exemple d'impédance électrique mesurée sur une telle électrode imprégnée de deux solutions aqueuses de KCl à 10 mM et 100 mM (droite, noir et rouge). Les symboles pleins sont le module et les croix sont la phase.

Les trois droites sont des lois de puissance  $\omega^{-1}$ ,  $\omega^{-1/2}$  et  $\omega^{-1/4}$ .

## References

1. C. Gommaes, F. Chaltin, *Electrochimica Acta*, **2022**, 433, 141203.