



HAL
open science

Modélisation de la distribution des ions et du potentiel électrique dans un condensateur électrolytique

Jami Torki, Ali Sari, Charles Joubert

► **To cite this version:**

Jami Torki, Ali Sari, Charles Joubert. Modélisation de la distribution des ions et du potentiel électrique dans un condensateur électrolytique. Jeunes Chercheurs en Génie Electrique 2022, Jun 2022, Le Croisic, France. hal-03704299

HAL Id: hal-03704299

<https://hal.science/hal-03704299>

Submitted on 24 Jun 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Modélisation de la distribution des ions et du potentiel électrique dans un condensateur électrolytique

Jami TORKI¹, Ali SARI¹, Charles JOUBERT¹

¹Université Claude Bernard Lyon 1, Ecole Centrale de Lyon, INSA Lyon, CNRS, Ampère, F-69100, Villeurbanne 69622, France
jami.torki@univ-lyon1.fr

RESUME – L'augmentation de la densité de l'énergie électrique stockée dans les systèmes de stockage d'énergie est un élément crucial pour réduire le volume des systèmes embarqués. Cette augmentation peut être réalisée par une augmentation de la surface des électrodes (gravée ou poreuse). La modélisation de la distribution des ions nous permettra d'optimiser l'utilisation de la surface. En effet, la capacité, la résistance série équivalente (ESR) ou la réponse temporelle du système peuvent être déduites de simulation. Un modèle à base d'électrodes planes face à face est présenté afin de comparer les résultats de simulations à des solutions analytiques pour vérifier la cohérence des résultats. Puis, nous considérerons une géométrie particulière permettant, comme les électrodes gravées, une augmentation de la surface de l'électrode. Ainsi, nous pourrions comparer les résultats et mettre en évidence les avantages / inconvénients de chaque structure.

ABSTRACT – The increase of the density of electrical energy stored in energy storage systems is a crucial element in reducing the volume of on-board systems. This increase can be visualized through an increase in the surface area of the electrodes (engraved or porous). Modeling the distribution of ions will allow us to optimize the use of the surface. Indeed, the capacitance, equivalent series resistance (ESR) or time response of the system that can be deduced from modeling. A model based on face-to-face planar electrodes is presented in order to compare my simulation results with analytical solutions to verify the consistency of the results. Then, we will consider a particular geometry allowing, like etching, an increase of the electrode surface. Thus, we will be able to compare the results and highlight the advantages / disadvantages of each structure.

MOTS-CLES – Modélisation, Condensateur, Electrolyte, Potentiel, Diélectrique, Gravure.

1 Introduction

Les condensateurs sont constitués de deux armatures conductrices, appelées électrodes, séparées par un diélectrique permettant de stocker des charges électriques opposées sur chaque électrode. Afin d'augmenter la capacité, les chercheurs ont optimisé l'utilisation de la surface des électrodes (gravée, poreuse [1] ou basée sur le principe des nanotubes interdigités [2]). Ce travail vise à développer une nouvelle génération de système de stockage d'énergie en utilisant des concepts basés sur le principe des condensateurs électrolytiques à l'aluminium (AEC) (Figure 1). La modélisation nous permettra d'optimiser certains paramètres en prenant en compte la physique impliquée dans un dispositif de stockage d'énergie : un condensateur électrolytique. Pour introduire la modélisation, l'AEC se compose de deux électrodes en aluminium (anode et cathode correspondante), d'une couche d'oxyde sur l'anode agissant comme un diélectrique et d'un électrolyte, généralement de l'acide borique, dissous dans de l'éthylène glycol. Ces mélanges chimiques permettent à l'électrolyte d'être un très bon conducteur, sur une large gamme de température, afin de rapprocher le potentiel négatif de la cathode (cathode réelle) du diélectrique via le transport ionique dans l'électrolyte [3]. Les feuilles de papier imprégnées d'électrolyte servent de séparateurs physiques empêchant le court-circuit entre les deux électrodes. La fine couche d' Al_2O_3 (alumine) sur la cathode est due à l'oxydation naturelle de l'aluminium.

Un des points forts actuels de ces recherches est l'étude de la distribution de la densité des espèces ioniques dans l'électrolyte dans un champ électrique. Cette compréhension permettra de réaliser une optimisation des paramètres macroscopiques tels que la capacité, la résistance série équivalente (ESR) ou la réponse temporelle du système qui peuvent être déduites de l'analyse microscopique. Ces recherches actuelles consistent à étudier la distribution de la concentration en ions, du potentiel et du champ électrique dans l'électrolyte en régime permanent d'abord, puis en régime transitoire. En effet, les ions chargés positivement ou négativement vont être attirés par le potentiel électrique des électrodes. De plus, ils vont à leur tour influencer le champ électrique. C'est le couplage entre la densité de charge spatiale avec le potentiel électrique et les équations permettant de décrire ce couplage sont non linéaires [4].

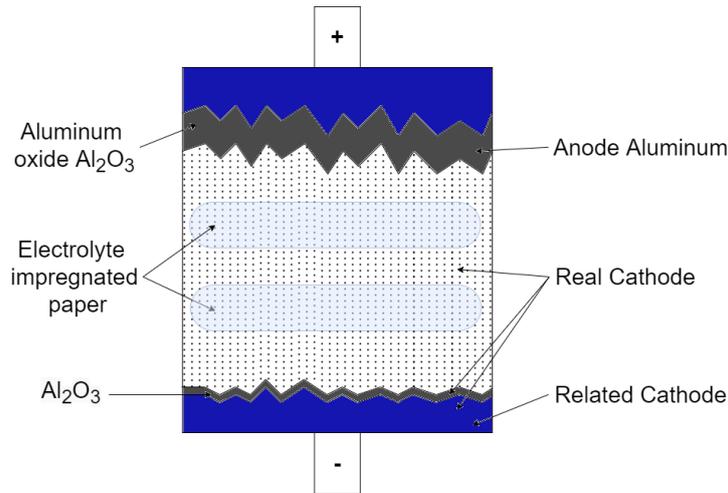


Figure 1 : Condensateurs électrolytiques à l'aluminium.

2 De la simulation au modèle analytique

Il s'agit d'un travail de modélisation afin de guider la conception du nouveau condensateur. La simulation des phénomènes physiques mis en jeu va permettre d'identifier les contraintes physiques et améliorer le concept. En effet, la compréhension de la répartition du champ électrique, des courants de conduction et de la densité d'espèces ioniques dans l'électrolyte sont des points clés pour la modélisation du système de stockage d'énergie.

Le modèle utilisé fait appel à l'équation de Planck-Nernst :

$$\vec{J}_i = -D_i \vec{\nabla} c_i + z u_i F c_i \vec{E} \quad (1)$$

Où : J_i est le flux molaire d'ions ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) ; D_i est le coefficient de diffusion ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) ; c_i est la concentration des ions i ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$) ; z est la charge de l'ion ; $u_i = D_i / RT$ est la « mobilité Beweglichkeit » de Nernst-Einstein ($\text{mol} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$) ; T est la température (K) ; $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ est la constante gaz parfait ; $F = 96\,458 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ est la constante de Faraday ; $E = -\nabla V$ est le champ électrique ($\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$).

Cette équation permet de décrire la variation de la concentration molaire d'une espèce d'ions i (positif ou négatif) au cours du temps. Il s'agit d'une loi décrivant la diffusion d'une espèce chimique chargée dans un milieu liquide dans lequel des forces électrostatiques sont appliquées. Le premier terme de cette équation traduit une force repoussant les ions entre eux afin de minimiser l'énergie d'interaction. Le second terme, en opposition à la diffusion, force les ions à converger sous l'effet du champ électrique appliqué. Une seconde équation importante dans le cadre de la modélisation du condensateur est l'équation de Poisson-Boltzmann :

$$\rho_v = \vec{\nabla} \cdot (\varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E}) = \vec{\nabla} \cdot [\varepsilon_0 \varepsilon_r (-\vec{\nabla} \phi)] = F(c_+ - c_-) \quad (2)$$

Où ρ_v est la densité de charge ; $\varepsilon_r, \varepsilon_0$ est la permittivité diélectrique du solvant du vide respectivement ; ϕ est le potentiel appliqué ; c_+, c_- est la concentration des ions positifs et négatifs respectivement.

Cette équation décrit le potentiel électrostatique induit par une charge électrique dans un électrolyte contenant des forces électrostatiques. Il est possible de trouver une équation différentielle du potentiel $\phi(x)$ traduisant le couplage de l'équation de Nernst-Planck à l'équation de Poisson-Boltzmann :

$$\frac{d^2 \phi(x)}{dx^2} = F^2 \frac{c_{0+} - c_{0-}}{RT \varepsilon_0 \varepsilon_r} \phi(x) \quad (3)$$

En effet une fois couplées, ces deux équations donnent une équation au comportement non linéaire variant selon différents paramètres [5]. Cependant, dans le cas à une dimension, il est possible de contourner ce verrou et d'obtenir le résultat souhaité comme décrit par la suite.

2.1 Interaction des ions avec un faible potentiel

La résolution mathématique de l'équation de Planck-Nernst couplée à l'équation de Poisson possède 4 domaines de résolution, selon la concentration ionique et la différence de potentiel considérée. Le cas à faible potentiel englobe les domaines connus de la littérature appelés « Diffusion limited » et « Double layer limited » [6] délimités par la valeur de la concentration en ions. Il est possible d'obtenir des résultats de simulations par méthode des éléments finis et même d'obtenir des solutions analytiques.

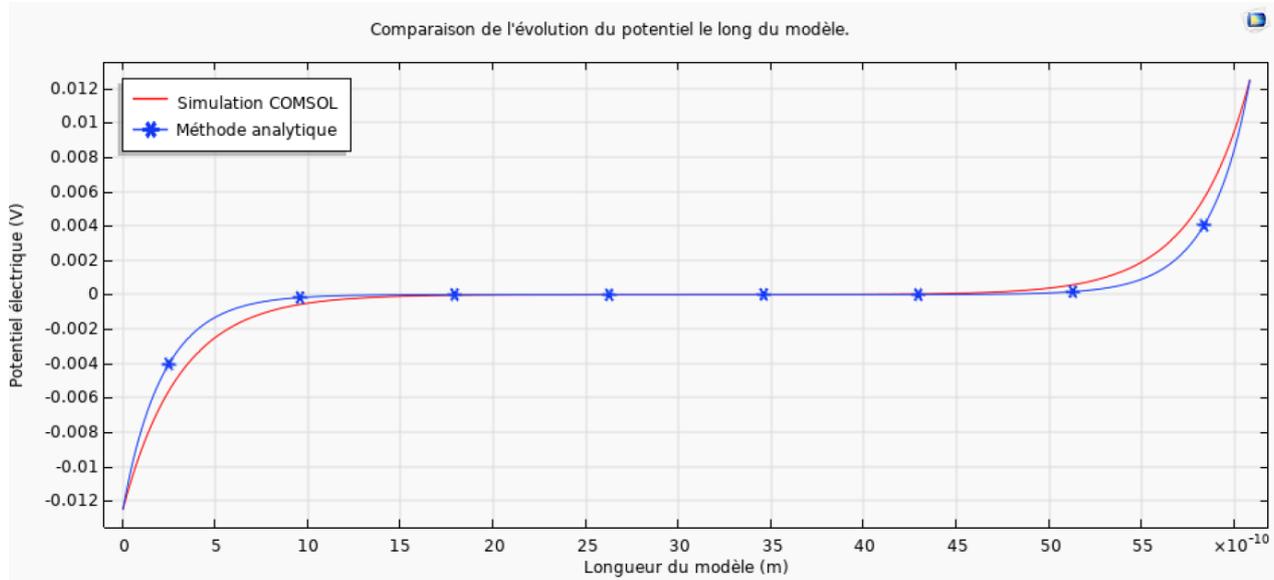


Figure 2 : Comparaison entre la simulation et la formule analytique de l'évolution du potentiel le long de l'échantillon pour un état stationnaire et une différence de potentiel de 25 mV.

On peut trouver alors que :

$$c(x) = c_0 e^{\frac{-q\phi(x)}{k_B T}} = c_0 e^{\frac{-F\phi(x)}{RT}} \quad (4)$$

Où q est la charge élémentaire ; k_B est la constante de Boltzmann et c_0 est la concentration initiale d'ions dans le volume d'électrolyte (mol.m^{-3}).

Cette description de la variation de la concentration des ions en fonction de la différence de potentiel appliquée est relative aux travaux de Boltzmann. Cette solution analytique correspond dans le cas où il y a peu d'ions dans la solution permettant alors de négliger leur contribution électrique au potentiel. De plus, il est possible d'utiliser une hypothèse sur le potentiel appliqué. Si ce dernier est inférieur au potentiel thermique, ayant pour valeur $\phi_0 = \frac{k_B T}{e} = 25 \text{ mV}$, alors le problème se simplifie [7]. Il est possible de trouver une solution analytique de telle sorte que l'on puisse obtenir la solution suivante :

$$\phi(x) = \frac{\phi_0 e^{kx}}{e^{kx_0} - 1} - \frac{\phi_0 e^{k(x_0-x)}}{e^{kx_0} - 1} \quad (5)$$

Pour $\phi(x=0) = -\phi(x=6\text{nm}) = -\frac{\phi_0}{2}$, cette expression (5) du potentiel $\phi(x)$ a été tracée sur le logiciel de simulation aux éléments finis afin de la comparer au résultat du modèle analytique (Figure 2) à l'état stationnaire. Par souci de gain de temps de calcul de la simulation, la taille du domaine de simulation a été réduite à 6 nm. Les 2 méthodes de résolution sont similaires et l'écart est dû, d'une part, à un maillage qui n'est pas suffisamment fin, et d'autre part, à une différence de potentiel de 25 mV qui est la limite à partir de laquelle l'expression n'est plus correcte. Cette approximation a pour origine qu'en présence de faible différence de potentiel, il existe des simplifications mathématiques (comme le développement limité de la fonction exponentielle au voisinage de 0) permettant d'obtenir l'équation (5).

Il est donc possible de décrire de manière analytique et de réaliser des simulations dans le cas où un condensateur présente un faible potentiel pour toutes concentrations ioniques dans l'électrolyte. Il faut cependant considérer un système de stockage d'énergie électrique pour des valeurs de différence de potentiel supérieur à 25 mV.

2.2 Interaction des ions avec un fort potentiel

Selon que le domaine présente une concentration ionique assez élevée ou assez faible, la contribution de la densité de charge ionique aura plus au moins d'influence sur le potentiel électrique appliqué via l'équation de Poisson (2). De plus selon que le potentiel électrique soit plus ou moins important, celui-ci aura tendance à être plus ou moins sensible à l'influence de la concentration en ions dans l'électrolyte. Ici, il s'agit des domaines de résolution « Geometry limited » et « Space charge limited » [6]. Afin de pouvoir respecter les conditions de fort potentiel et forte concentration ionique, il n'est plus possible de linéariser l'équation (3). Cependant, il est toutefois possible de trouver, la solution suivante :

$$\phi(x) = 2 \ln \left(\frac{1+e^{-Kx+C_2}}{1-e^{-Kx+C_2}} \right) + 2 \ln \left(\frac{1+e^{-K(L-x)+C_2}}{1-e^{-K(L-x)+C_2}} \right) \text{ avec } C_2 = \ln \left(\frac{\frac{\phi_0}{2} - 1}{\frac{\phi_0}{2} + 1} \right) \quad (6)$$

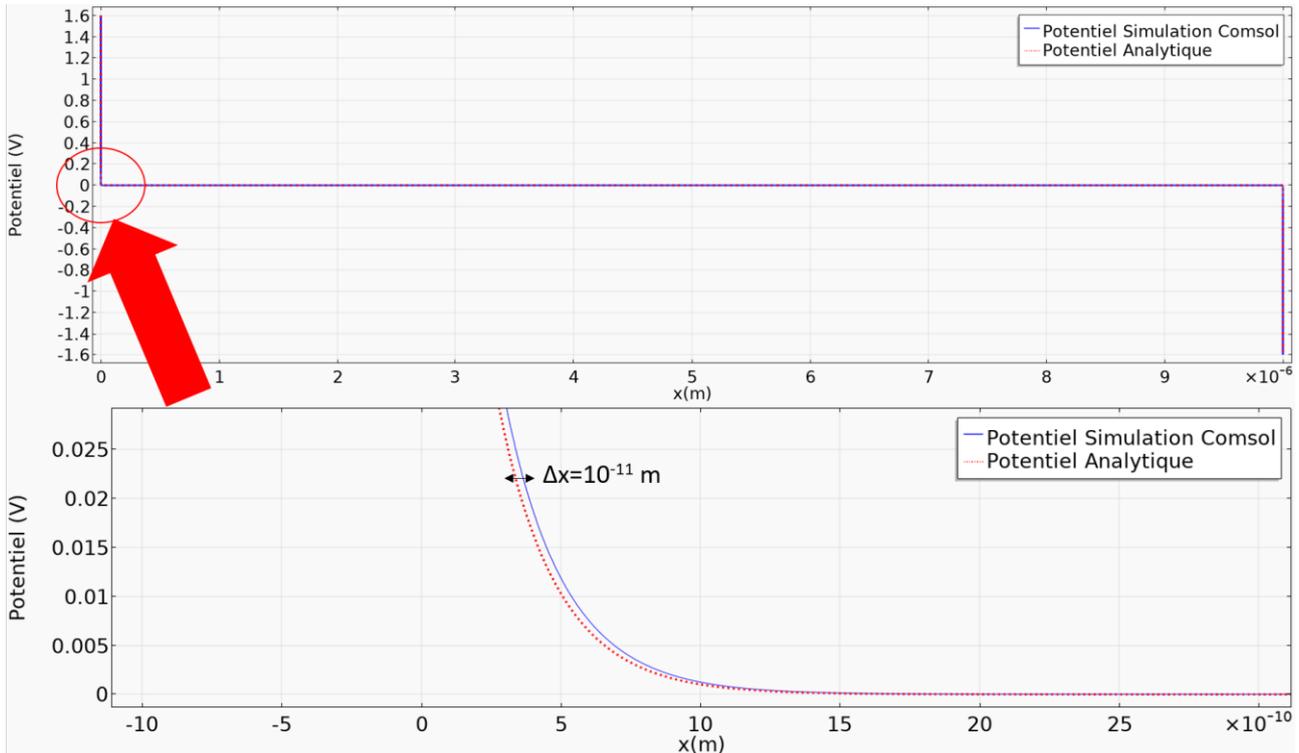


Figure 3 : Comparaison entre la simulation et la formule analytique de l'évolution du potentiel le long de l'échantillon pour un état stationnaire et une différence de potentiel de 3,2 V avec zoom sur zone d'intérêt.

Cette expression du potentiel $\phi(x)$ a été tracée afin de la comparer de nouveau au résultat du modèle. Sur la **Figure 3**, le potentiel analytique correspond bien au potentiel issu de la simulation. Cependant, il est possible de zoomer suffisamment pour s'apercevoir que ces deux potentiels n'ont pas exactement la même allure. En effet, la marge d'erreur entre le tracé du potentiel simulé et du potentiel analytique est issue de la précision du maillage pouvant être déterminé au préalable comme nous allons le voir.

3 Etude d'une électrode gravée

Nous considérerons une géométrie particulière permettant une augmentation de la surface de l'électrode. Ainsi, nous pourrions comparer les résultats et mettre en évidence les avantages / inconvénients de chaque structure. Par exemple, il est possible d'étudier une surface d'électrode dite gravée chimiquement. Cette gravure va transformer la surface de l'électrode en une surface rugueuse avec du relief traduisant une augmentation de la surface spécifique. Ainsi, la distribution des ions et du champ électrique peut être étudiées à l'aide des simulations afin de vérifier que l'intégralité de la surface gravée est exploitée par les ions. Dans le cas d'une surface d'électrode pas suffisamment exploitée par les ions, le champ électrique résultant sera moindre et par conséquent la capacité du condensateur plus faible.

Afin de calculer numériquement le comportement complexe de notre système physique, il est important de paramétrer correctement le maillage. En effet, la méthode des éléments finis utilisée par le logiciel de simulation aux éléments finis repose sur un découpage de l'espace selon un maillage. Dans la simulation actuelle à deux dimensions, le maillage possède une forme triangulaire. Etant donné que les ions positifs (ou négatifs) vont s'accumuler au bord de l'électrode négative (ou positive), il est nécessaire de resserrer le maillage à ces endroits d'intérêt ; cependant plus le maillage est resserré, plus la solution que l'on obtient sera précise mais nécessitera un temps de calcul d'autant plus long. C'est pourquoi il peut être judicieux d'estimer la taille des éléments du maillage à 10^{-9} m aux abords des électrodes et d'une taille maximale de $5 \cdot 10^{-8}$ m pour le reste du modèle. Une taille décroissante des mailles près des électrodes est représentée sur la Figure 4. Ces dimensions de découpage peuvent être distingué sur la Figure 4 **b) et c)**, où un zoom a été réalisé sur la zone d'intérêt dû au grand rapport de forme du modèle.

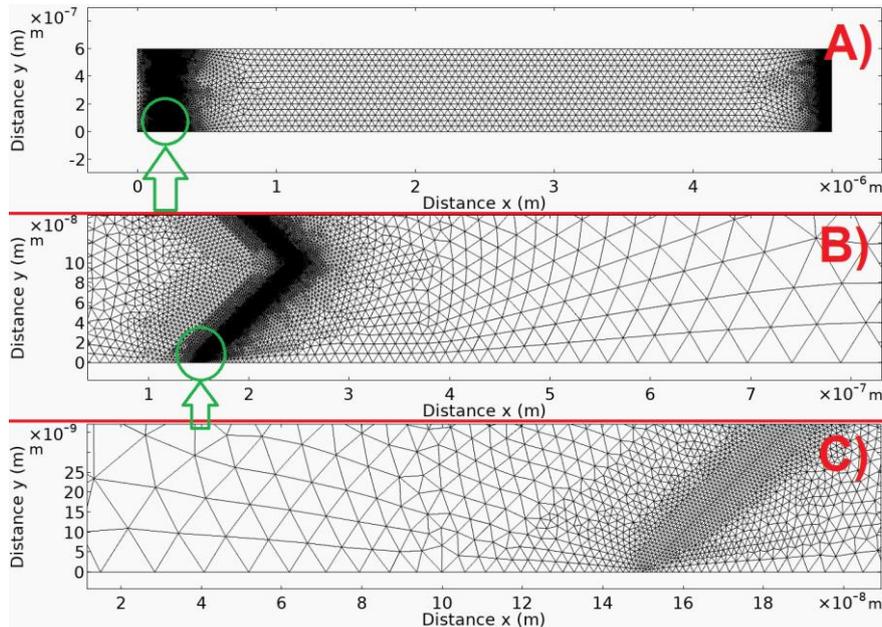


Figure 4 : Représentation du maillage du modèle : a) à l'échelle et b) c) zoom à l'interface diélectrique / électrolyte.

Dans la Figure 5, la distribution de la densité de charges ioniques ainsi que son influence sur le potentiel électrique dans le modèle à l'état stationnaire est représentée. A l'état stationnaire cela signifie que le système a eu le temps de se stabiliser. Cependant il peut être observé que la majorité des ions contenu dans le volume se concentre aux abords de la surface du diélectrique. En effet comme nous pouvons l'observer Figure 5 a), c'est au sein du diélectrique que la norme du champ électrique est la plus importante, ceci traduit un fort gradient du potentiel. De là, nous pouvons alors d'ores et déjà déterminer des informations importantes pour la conception d'un condensateur électrolytique. Nous pouvons estimer un champ électrique estimé à 4.2 MV.cm^{-1} sachant qu'il existe un grand nombre de diélectrique possédant une rigidité diélectrique valant 10 MV.cm^{-1} . Cependant dans le cas d'un diélectrique possédant une rigidité inférieure à celle du champ électrique, il est possible de générer un claquage diélectrique dans ces conditions.

Ce potentiel électrique est issu de l'interaction du champ électrique avec les ions de l'électrolyte. La distribution des ions négatifs est représentée dans sur la Figure 5 b), celle-ci traduit bien une décroissance de la concentration des ions en s'éloignant de la surface. Et de plus, il est possible de remarquer une augmentation de cette concentration dans le creux d'une des gravures de la surface. Bien que cet effet soit amplifié par des effets de pointe dans la simulation, cet effet n'en n'est pas moins réel puisqu'en ce point le champ électrique perçu par les ions est le plus important.

L'analyse du régime transitoire dans ce modèle permet d'étudier le comportement des ions soumis au fort champ électrique lors de la charge du condensateur électrolytique. L'évolution temporelle de la relaxation résultant de la diffusion des ions lors de la décharge du condensateur électrolytique peut également être simulée afin de caractériser le fonctionnement des condensateurs électrolytiques temporellement. L'étude de la réponse de la polarisation du diélectrique permet de déterminer les fréquences d'utilisation optimales.

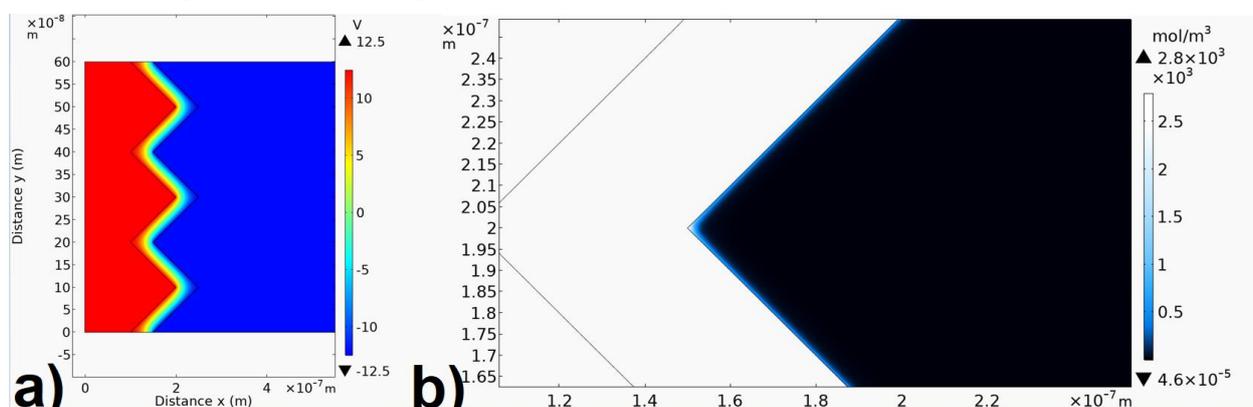


Figure 5 : Simulation par éléments finis de l'évolution du potentiel électrique en a) et de la concentration des ions négatifs en b) pour un temps infini et une concentration ionique initiale de 100 mol.m^{-3} .

4 Conclusion

Dans cet article, l'équation de Planck-Nernst utilisé par le modèle a été détaillée permettant une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu. Il est possible de distinguer deux cas possibles : faible et fort potentiel. Les résultats de la simulation par méthodes des éléments finis à 1D ont été présentés et sont conformes aux attentes. Ces résultats concernent la distribution de la densité de charges ioniques ainsi que son influence sur le potentiel électrique dans le modèle à l'état stationnaire. Il a pu être vérifié que les ions chargés négativement réalisent leur rôle de conducteur en s'accumulant au plus près du diélectrique. Il s'agit d'un point important du principe du condensateur électrolytique. Cela va permettre par la suite d'étudier la distribution des ions négatifs, et ainsi déterminer le profil du potentiel électrique, dans un modèle à deux dimensions incluant une électrode gravée.

Références

- [1] P. Simon and Y. Gogotsi, "Materials for electrochemical capacitors", *Nature Mater* 7, p. 845-854, (2008).
- [2] Y. Chiou, D-S. Tsai and al. "Cycle stability of the electrochemical capacitors patterned with vertically aligned carbon nanotubes in an LiPF₆-based electrolyte", *Nanoscale*, (2013).
- [3] A. El Hayek, "Analyse de vieillissement, estimation de la durée de vie et méthode de surveillance de l'état de santé des condensateurs électrolytiques", Thesis (2020).
- [4] Ming-Chun Chien, F.-C. Yang, G.-J. Wang. "Modeling of Ion Diffusion Induced Current through a Nanochannel" ENS, (2006).
- [5] M. Z. Bazant, K. Thornton, and A. Ajdari « Diffuse-charge dynamics in electrochemical systems ». *Phys. Rev. E* 70, (2004).
- [6] F. Beunis, F. Strubbe, M. Marescaux, J. Beeckman, K. Neyts, and A. R. M. Verschueren, "Dynamics of charge transport in planar devices," *Phys. Rev. E* 78, (2008).
- [7] S. M. H. Hashemi Amrei, "A Perturbation Solution to the Full Poisson-Nernst-Planck Equations Yields an Asymmetric Rectified Electric Field," *Soft Matter*, (2020).