

Analyse Electrothermique de Supercondensateurs

Caroline Pascot*, Yves Scudeller, Philippe Guillemet, Thierry Brousse

Université de Nantes, Ecole Polytechnique, Laboratoire Génie des Matériaux et Procédés Associés, BP 50609, 44306 Nantes Cedex 3, France

*(auteur correspondant : caroline.pascot@univ-nantes.fr)

Résumé – L'étude concerne l'analyse électrothermique de super condensateurs, dispositifs de stockage d'énergie électrique de grande capacité. Une technique calorimétrique permettant de déterminer la puissance dissipée dans ces dispositifs lors des cycles de charge et de décharge a été mise au point. Pour appuyer cette étude expérimentale, des modèles thermiques d'ordre réduit permettant de déterminer les distributions de température de supercondensateurs en régime stationnaire et variable ont été développés. Il a été montré un bon accord entre ces modèles et une modélisation par éléments finis.

1. Introduction

Les supercondensateurs sont des dispositifs de stockage d'énergie intermédiaires entre les batteries et les condensateurs diélectriques. Ces systèmes délivrent de fortes puissances instantanées et de hautes densités d'énergie, et présentent de grandes capacités. Ils sont utilisés dans des applications telles que la propulsion électrique et les communications mobiles [1, 2, 3].

Une cellule de supercondensateur est constituée de deux électrodes poreuses placées au contact de deux collecteurs de courant, de part et d'autre d'un séparateur. Le tout est imbibé d'électrolyte (Figure 1). Le stockage des charges électriques s'effectue à la surface de l'électrode au contact de l'électrolyte. Cependant, une fraction de l'énergie échangée dans la cellule est transformée en chaleur. Dans le cas d'un stockage d'énergie électrostatique, cette dissipation de puissance est essentiellement produite par effet Joule dans la matrice du conducteur électronique (carbone) et dans l'électrolyte contenu dans les pores de l'électrode et du séparateur (conducteur ionique). Ces échauffements internes limitent la durée de vie des composants et peuvent poser de sérieux problèmes de sécurité.

L'accroissement des performances des supercondensateurs nécessite d'une part une meilleure compréhension des mécanismes de transfert de masse, de charges et de chaleur présents dans ces éléments et d'autre part de disposer de modèles thermiques d'aide à la conception à différentes échelles (cellule élémentaire, association de cellules et d'éléments unitaires, ...).

Cette communication présente la technique de mesure calorimétrique et le dispositif expérimental développé. Les résultats obtenus sont présentés et discutés dans la deuxième partie. Cette étude expérimentale est complétée par le développement de modèles thermiques d'ordre réduit, basés sur l'utilisation de circuits thermiques équivalents, et permettant une évaluation simple du champ de température en tout point des dispositifs.

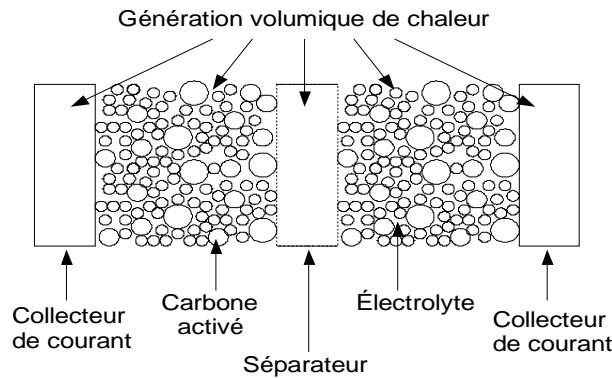


Figure 1 : Cellule élémentaire de supercondensateur

2. Analyse Calorimétrique

Le dispositif calorimétrique développé pour mesurer la puissance dissipée par des cellules de supercondensateur de 4 à 20cm² sous cycles de courant est présenté sur la Figure 2a. La mesure de puissance consiste à analyser l'échauffement de la cellule au cours du temps consécutif à des cycles de courant en charge et décharge [4, 5]. La cellule est placée entre deux fluxmètres thermiques positionnés symétriquement et chacun en contact avec une plaque à température constante. Un dispositif de mise en pression permet d'appliquer une pression connue et constante à l'ensemble (entre 1 et 200kg.cm⁻²). Chaque fluxmètre est composé de huit thermocouples en série implantés au sein d'une plaque de polymère (Figure 2b). Les jonctions chaudes des thermocouples sont en contact avec la cellule. Les plaques thermostatées assurent la jonction froide. La sensibilité de chaque fluxmètre est de 315μV.K⁻¹ entre 0 et 100°C, permettant ainsi de détecter des variations de température de l'ordre de 5.10⁻³ °C. Le minimum de puissance mesurable est de l'ordre de 50μW et la précision de la mesure d'environ 5 %.

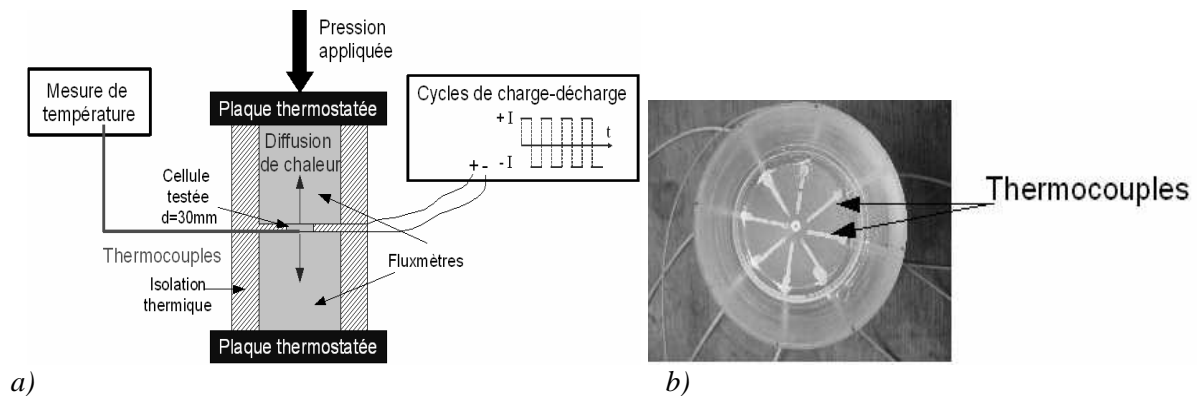


Figure 2 : a) Dispositif calorimétrique b) Fluxmètres thermiques avec 8 thermocouples en série

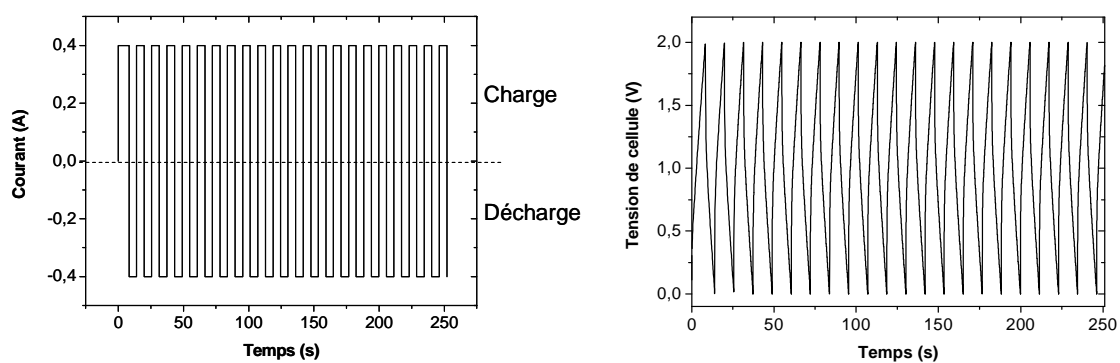
Des mesures ont été effectuées sur des cellules carbone-carbone (surface apparente : 7cm², épaisseur d'électrode : 100μm, surface spécifique : 650m².g⁻¹, porosité : 0,64, capacité moyenne 1,7F) imprégnées de propylène carbonate (sel : Net₄BF₄, 1M.L⁻¹).

Les figures 3b et 4a montrent les évolutions de tension et de température d'une cellule carbone-carbone soumise à une succession de charges et de décharges avec un courant constant de 0,4A (Figure 3a) et une limitation de potentiel égale à 2V. La puissance moyenne dissipée est obtenue en ajustant la réponse en température donnée par un modèle de diffusion thermique tridimensionnel (simulation par éléments finis) (Figure 4a). A noter que les

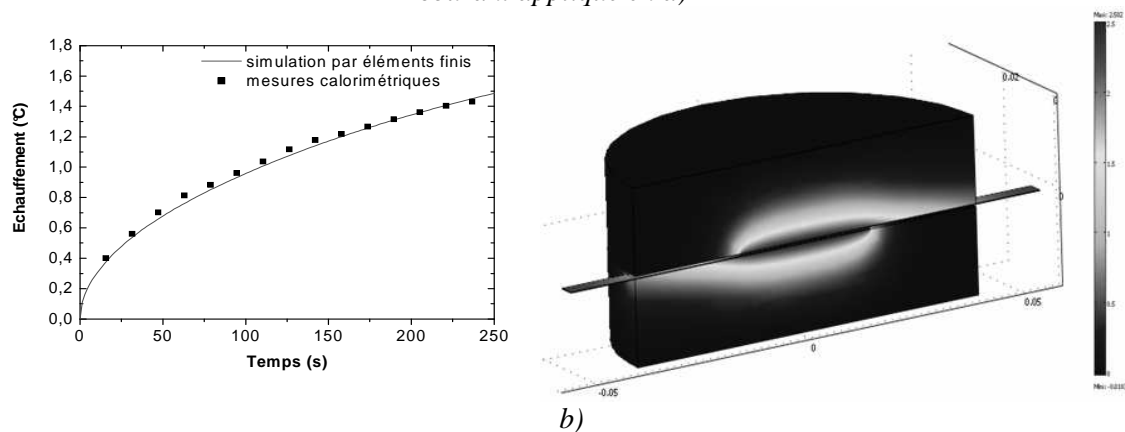
échauffements ne dépassent pas quelques degrés Celsius. La distribution de température du dispositif calorimétrique calculée 250 secondes après le début du cyclage est représentée sur la Figure 4b. La puissance identifiée dans ce cas vaut 0,16W.

La Figure 5 donne la puissance mesurée en fonction du courant entre 0,1A et 1A. Elle varie proportionnellement au carré du courant entre 0,01 W et 0.

Ce résultat a été confirmé au plan théorique à partir d'un modèle de diffusion de charges au sein de conducteurs poreux à deux phases avec capacité Double-Couche [6, 7, 8, 9, 10]. Ce modèle utilise les propriétés effectives de la cellule de supercondensateur étudiée (conductivités électronique et ionique effectives du carbone et de l'électrolyte, capacité spécifique). De plus, les transferts de masse sont négligés de sorte que la concentration de l'électrolyte est considérée comme uniforme.



a) b)
Figure 3 : a) Courant appliqué à la cellule de supercondensateur b) Tension de cellule résultante du courant appliqué en a)



a) b)
Figure 4 : a) Température de la cellule en fonction du temps après application des cycles de charge-décharge de la figure 3a b) Champ de température dans le calorimètre calculé par éléments finis

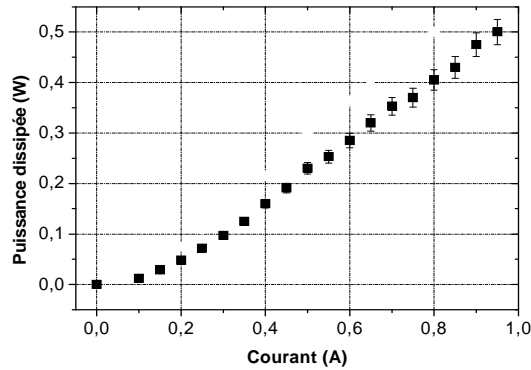


Figure 5 : Puissance moyenne dissipée par la cellule lors de cycles de charge-décharge, mesurée par calorimétrie, en fonction du courant appliqué

3. Modèles thermiques d'ordre réduit

Parallèlement à cette caractérisation expérimentale de la puissance dissipée dans les supercondensateurs sous cycles de charge et décharge, il est nécessaire de posséder des outils de modélisation du champ de température de ces dispositifs. La structure complexe d'un module de supercondensateurs ne peut cependant être prise en compte par les outils numériques conventionnels, certains modules envisagés comportant plusieurs supercondensateurs hétérogènes en interaction électrique et thermique.

Les modèles développés et présentés ici sont fondés sur l'utilisation de circuits thermiques équivalents décrivant les transferts de chaleur au sein de milieux anisotropes sièges de dissipation volumique de puissance [11, 12]. Ces volumes hétérogènes de matière active sont représentés comme homogènes avec des propriétés équivalentes et une puissance dissipée uniforme.

La Figure 6 montre le circuit thermique équivalent en régime stationnaire d'un rectangle de matière active. Le milieu actif est représenté par un circuit à deux branches se référant aux deux directions du transfert de chaleur, et connectées entre elles en un point physique quelconque M du supercondensateur. Les résistances associées à ces branches sont définies par rapport aux propriétés du milieu actif et à la position du point M dans l'élément. La source de chaleur est générée au point M. L'environnement extérieur peut être représenté par des résistances connectées aux points T_1 , T_2 , T_3 et T_4 du circuit associé au milieu actif.

Les distributions de température en régimes stationnaire et variable peuvent ainsi être déterminées en tenant compte des caractéristiques des supercondensateurs et de l'environnement dans lequel ceux-ci sont placés.

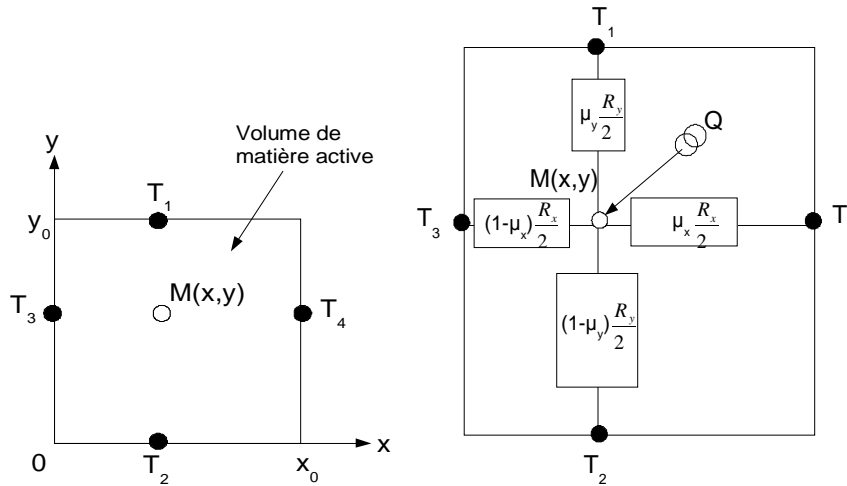
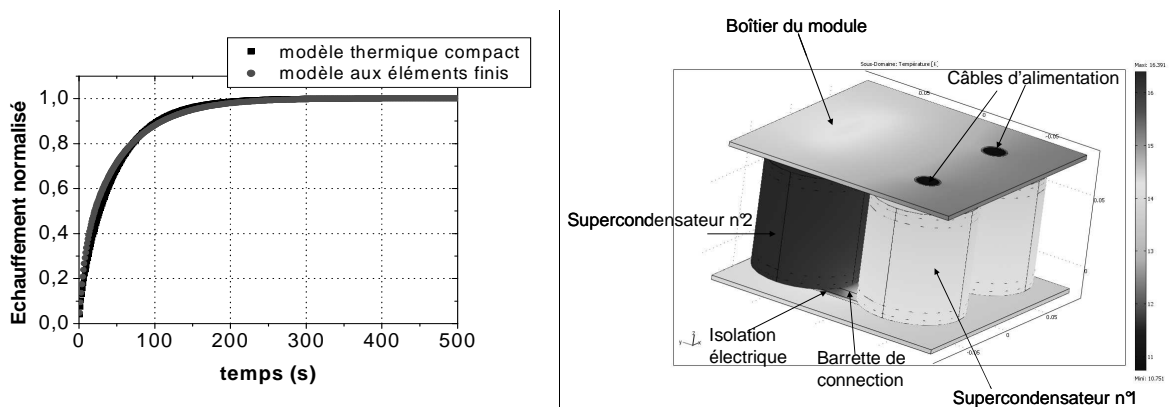


Figure 6 : Circuit thermique équivalent d'un rectangle de matériaux actifs; $\mu_x = 1 - x/x_0$ et $\mu_y = 1 - y/y_0$: fractions volumiques, ● nœud virtuel et ○ nœud physique

Le modèle a été validé par comparaison avec des simulations par éléments finis (Comsol-Multiphysics). La différence entre les deux méthodes n'excède pas 8% pour tous types de supercondensateurs placés dans différents environnements.

La Figure 7a montre l'évolution de température en fonction du temps, calculée par le modèle compact et par éléments finis pour un supercondensateur rectangulaire. Le Tableau 1 répertorie les températures calculées en régime stationnaire par le modèle compact et la modélisation par éléments finis pour un module construit avec 4 éléments 2V avec une puissance dissipée de 5W dans chaque élément. Comme indiqué dans le Tableau 1, on constate un bon accord entre les deux modèles (Figure 7b).

L'intérêt majeur de ces modèles est qu'ils permettent d'évaluer simplement le champ de température en tout point d'accumulateurs électriques et électrochimiques de formes variées (2D, 3D, cylindriques ou prismatiques) placés dans un environnement quelconque. Ces modèles peuvent être utilisés pour étudier des couplages électro-thermiques.



a) Température en fonction du temps calculée par le modèle compact et le modèle aux éléments finis b) Distribution de la température dans un module de supercondensateurs calculée par éléments finis

Température maximum (K)	Modèle compact	Méthode des éléments finis
Supercondensateur n°1	14	14
Supercondensateur n°2	15.8	16.6

Tableau 1 : Températures calculées par le modèle compact et par la simulation aux éléments finis en régime stationnaire pour un module de 4 supercondensateurs (voir Figure 7b).

4. Conclusion

Un dispositif calorimétrique a été mis au point afin de caractériser la puissance dissipée par une cellule de supercondensateur suite à l'application de cycles de charge-décharge. On a ainsi pu déterminer la puissance dissipée en fonction des vitesses de charges pour des cellules unitaires de carbone. Enfin, pour appuyer cette étude expérimentale, des modèles thermiques compacts ont été développés, permettant de déterminer de manière simple et précise la distribution de température en tout point d'un supercondensateur et ce en régime stationnaire et transitoire. Ils sont utilisables pour tous types de géométries et d'environnements. Ces modèles ont été validés à l'aide d'un modèle aux éléments finis. Ces modèles sont valables pour d'autres dispositifs de stockage d'énergie tels que les condensateurs ou les batteries rechargeables.

Références

- [1] Burke A., Journal of Power Sources, vol. 91, 2000, p. 37-50.
- [2] Burke A., Electrochimica Acta, vol. 53, p. 1083-1091, 2007.
- [3] Conway B.E., Scientific Fundamentals and Technological Applications, Kluwer Academic Plenum Press, New York, 1999.
- [4] Pascot C., Scudeller Y., Guillemet Ph., Brousse T., « Calorimetric determination oh heat generated by a double-layer capacitor cell under cycling. Part I », Journal of power sources, soumis.
- [5] Scudeller Y., Pascot C., Guillemet Ph., Brousse T., 3rd European Symposium on Supercapacitors and Applications, Rome, Octobre 2008.
- [6] Pascot C., Scudeller Y., Guillemet Ph., Brousse T., « Calorimetric determination oh heat generated by a double-layer capacitor cell under cycling. Part II », Journal of power sources, soumis.
- [7] Dunn D, Newman J, Journal of The Electrochemical Society, 147, p. 820-830, 2000.
- [8] Fahrahmandi C. J., Journal Proceedings on the Symposium on Electrochemical Capacitors, Editors F. M. Delnick and M. Tomkiewicz, Electrochemical Society, 1997.
- [9] Johnson A M, Newman J, Journal of The Electrochemical Society, 118, 405, 1971.
- [10] Verbrugge M.W., Liu P., Journal of The Electrochemical Society, 152, p. 79-87, 2005.
- [11] Guillemet Ph., Scudeller Y., Brousse T. Journal of Power Sources, 157, p. 630-640, 2006.
- [12] Guillemet Ph., Scudeller Y., Pascot C., Brousse T., 3rd European Symposium on Supercapacitors and Applications, Rome, Octobre 2008.

Remerciements

Nous souhaitons remercier l'agence nationale de la recherche française (ANR) et l'agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME) pour le soutien apporté à ce travail.