

Analyse électrothermique des supercondensateurs hybrides

Yann DANDEVILLE*, Philippe GUILLEMET, Olivier CROSNIER, Thierry BROUSSE, Yves SCUDELLER

¹Laboratoire de Génie des Matériaux et Procédés Associés, Rue Christian Pauc – 44306 Nantes
*(auteur correspondant : yann.dandeville@univ-nantes.fr)

Résumé – La thermique joue un rôle important sur le fonctionnement des supercondensateurs hybrides, systèmes dont les performances énergétiques sont intermédiaires entre celles des batteries et des condensateurs diélectriques. On présente ici une étude qui a permis d'identifier les sources de chaleur dans ces systèmes et les processus qui en sont à l'origine. Un dispositif calorimétrique original est présenté. Il a permis de déterminer l'évolution des chaleurs réversibles et irréversibles en cours de cyclage. Des simulations électrothermiques de supercondensateurs hybrides de grande capacité sont également présentées.

1. Introduction

Les supercondensateurs hybrides sont des dispositifs de stockage de l'énergie électrique dont les performances énergétiques sont intermédiaires entre celles des batteries et des condensateurs diélectriques [1]. Ces systèmes sont susceptibles d'effectuer un nombre de cycles de charge-décharge très élevé. Le champ d'application est large : réduction des pics de puissance pour accroître la durée de vie des batteries, stockage et restitution d'énergie lors de processus alternatifs répétitifs, mémoire de secours... Les densités de puissance et d'énergie des supercondensateurs sont indiquées dans la figure 1. Les supercondensateurs hybrides combinent un processus de stockage électrochimique mettant en jeu des réactions d'oxydo-réduction et un stockage purement électrostatique [2]. Les phénomènes de transport de charge sont à l'origine d'une génération de chaleur qui conduit à des variations de la température de température. Celles-ci posent des problèmes de sécurité et de fiabilité [3, 4]. Dans cette communication, on présente une analyse électrothermique des supercondensateurs hybrides qui s'appuie sur la détermination des sources de chaleur par calorimétrie. Les mesures de puissance thermique ont permis d'effectuer des simulations électrothermiques de condensateurs cylindriques de grande capacité.

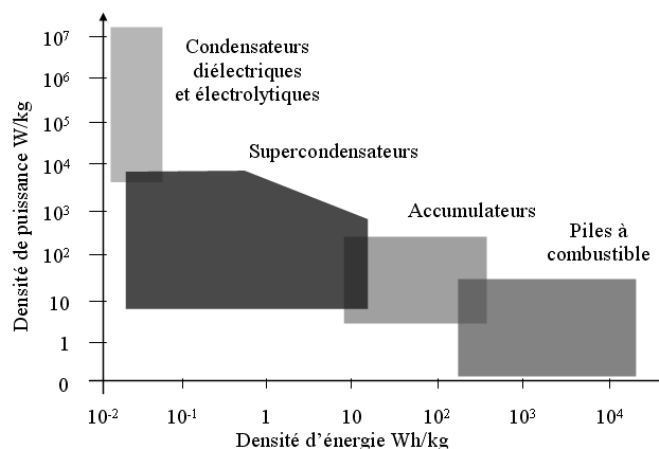


Figure 1 : Position des supercondensateurs parmi les systèmes de stockage de l'énergie électrique.

2. Étude des phénomènes thermoélectriques par calorimétrie

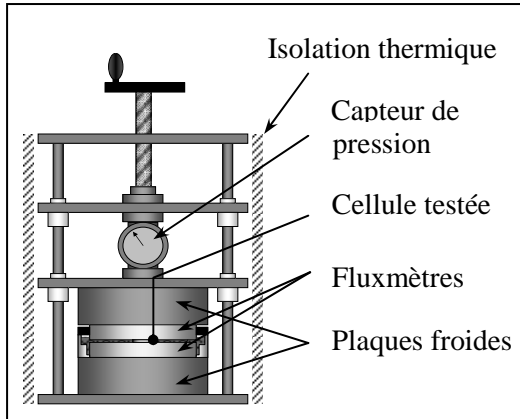


Figure 2 : Schéma du banc de mesure calorimétrique.

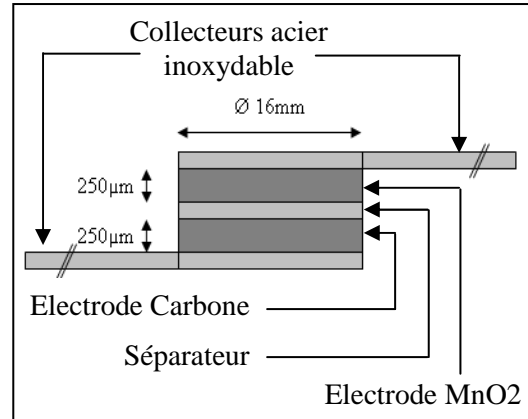


Figure 3 : Géométrie des cellules de supercondensateurs hybrides pour la mesure calorimétrique.

La figure 2 montre le calorimètre développé pour mesurer la puissance thermique de cellules de supercondensateurs en cours de cyclage [5]. La cellule testée est placée entre deux fluxmètres thermiques en contact avec deux plaques thermostatées dont les températures peuvent être fixées entre -40°C et 100°C . Un système de serrage permet d'appliquer une pression de contact comprise entre 0.5 kg/cm^2 et 150 kg/cm^2 . La mesure de la puissance s'appuie sur l'analyse de l'évolution de la température de la cellule lors du cyclage. L'intégration de 16 thermocouples type K en série permet de détecter des variations de température de l'ordre de $0,002^{\circ}\text{C}$. La précision sur la mesure des variations de puissances dynamiques est de l'ordre de 0.2 mW/cm^2 . La précision sur la mesure de puissance moyenne est de 0.02 mW/cm^2 [5]. Les supercondensateurs hybrides étudiés sont à base de carbone poreux et d'oxyde de manganèse et sont utilisés avec un électrolyte aqueux de sulfate de potassium. La géométrie des cellules de test est représentée dans la figure 3. La figure 4 montre l'évolution de la température d'une cellule carbone- MnO_2 , initialement à 20°C , lorsque est appliquée une succession de charges et de décharges à $15, 25$ et 50 mA/cm^2 . Les oscillations de température observées sur la figure 4 indiquent que la puissance varie au cours de la charge et de la décharge. La figure 5 montre un exemple d'évolution de courant et de tension de cellule au cours d'un cyclage à 25 mA/cm^2 . Un algorithme de déconvolution a été développé afin d'extraire la puissance instantanée en cours de cyclage. L'intégrale de convolution (1) lie l'échauffement ΔT et la puissance totale générée Q dans la cellule :

$$\Delta T(t) = \int_0^t \frac{dQ}{d\tau} \cdot U(t - \tau) \cdot d\tau \quad (1)$$

U est la réponse de la cellule à un échelon de puissance. U est déterminé par la mesure de la réponse d'une cellule purement résistive (conducteur ohmique) ayant les mêmes caractéristiques qu'une cellule de supercondensateur. La puissance dissipée par la cellule est obtenue à tout instant i à partir de l'expression (2) issue de la discrétisation de (1).

$$Q_i = \frac{1}{U_1} \times \left(\Delta T_i + \sum_{j=2}^i [(U_{j-1} - U_j) \cdot Q_{(i+1-j)}] \right) \quad (2)$$

La méthode a été validée en appliquant différentes formes de signaux de puissances sur al cellule résistive. La figure 6 mets en évidence un bon accord entre les puissances identifiés et puissances générées dans le cas de signaux carrés.

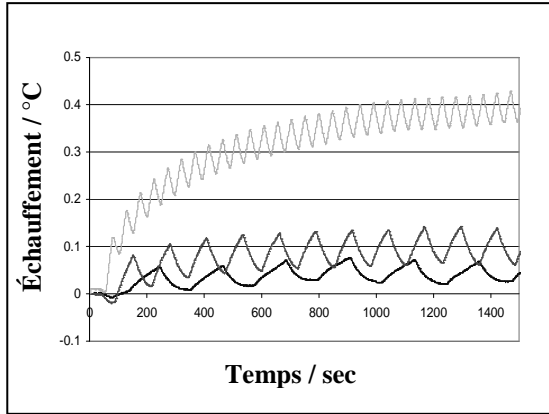


Figure 4 : Échauffement mesuré par le calorimètre pour une succession de charge-décharges à différentes densités de courant pour une cellule Carbone-MnO₂.

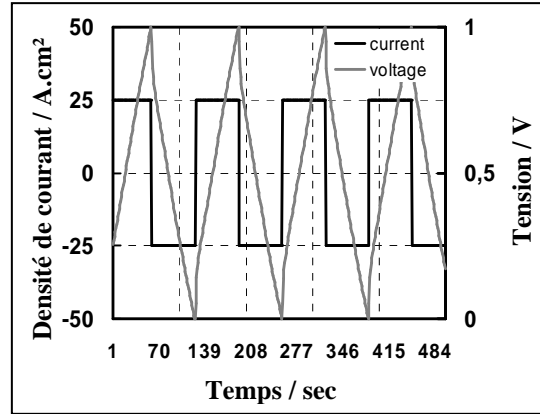


Figure 5 : Profil de courant et de tension de la cellule Carbone-MnO₂ au cours des cycles de charge-décharge à 25mA/cm².

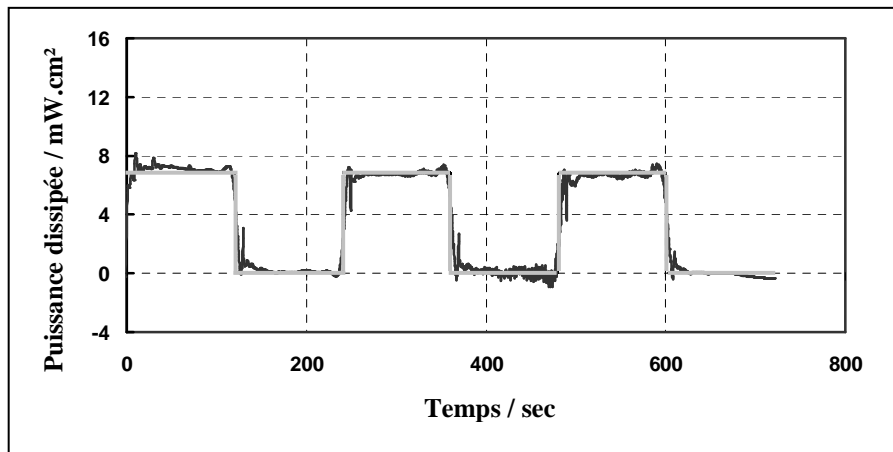


Figure 6 : Puissance thermique obtenue par déconvolution de la réponse en température d'une cellule résistive (trait foncé) soumise à 3 impulsions de puissance (trait clair).

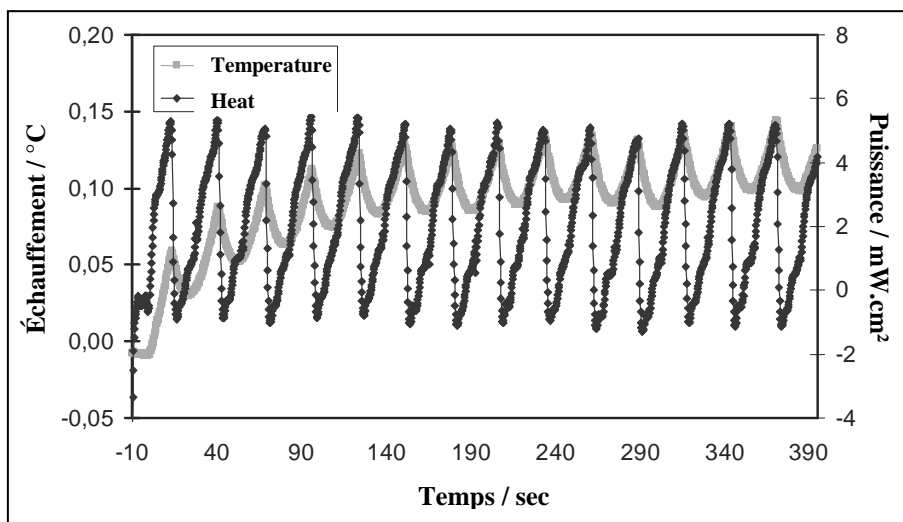


Figure 7 : Échauffement et puissance thermique mesurée sur une cellule de supercondensateur hybride.

La figure 7 montre un exemple de résultat de déconvolution pour un cyclage sur une cellule de supercondensateur à 25mA/cm². L'analyse de ce résultat met en évidence des effets endothermiques et exothermiques dans chacune des électrodes liés à l'adsorption et la désorption des ions à la surface du carbone d'une part, et aux réactions d'oxydo-réduction à la surface du MnO₂ d'autre part (effet Peltier électrochimique). Les figures 8 et 9 montrent l'évolution des puissances réversibles identifiées sur chacune des électrodes. Ainsi on a pu déterminer les coefficients Peltier des systèmes carbone-électrolyte et MnO₂-électrolyte (60mV et 160mV respectivement). La figure 10 montre le rapport puissance moyenne sur le carré de l'intensité du courant pour mesurée pour différentes densités de courant, entre 7.5 et 75 mA/cm², et plusieurs fenêtres de potentiel, entre 0.9 et 2V. La cellule ne se comporte pas comme un conducteur ohmique (P/I^2 n'est pas constant) en raison des phénomènes de diffusion de charge dans les électrodes poreuses. Cette puissance est fortement dépendante de la température du fait de la forte thermo-dépendance des propriétés de l'électrolyte (conductivité ionique, viscosité, capacité de double-couche).

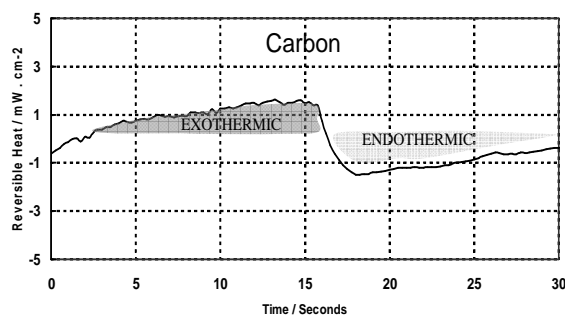


Figure 8 : Évolution de la puissance thermique générée pour une électrode de carbone à 25mA/cm².

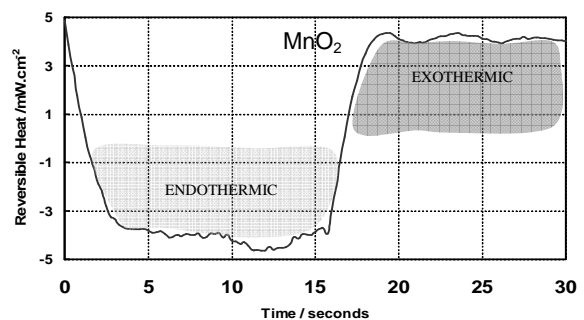


Figure 9 : Évolution de la puissance thermique générée pour une électrode de MnO₂ à 25mA/cm².

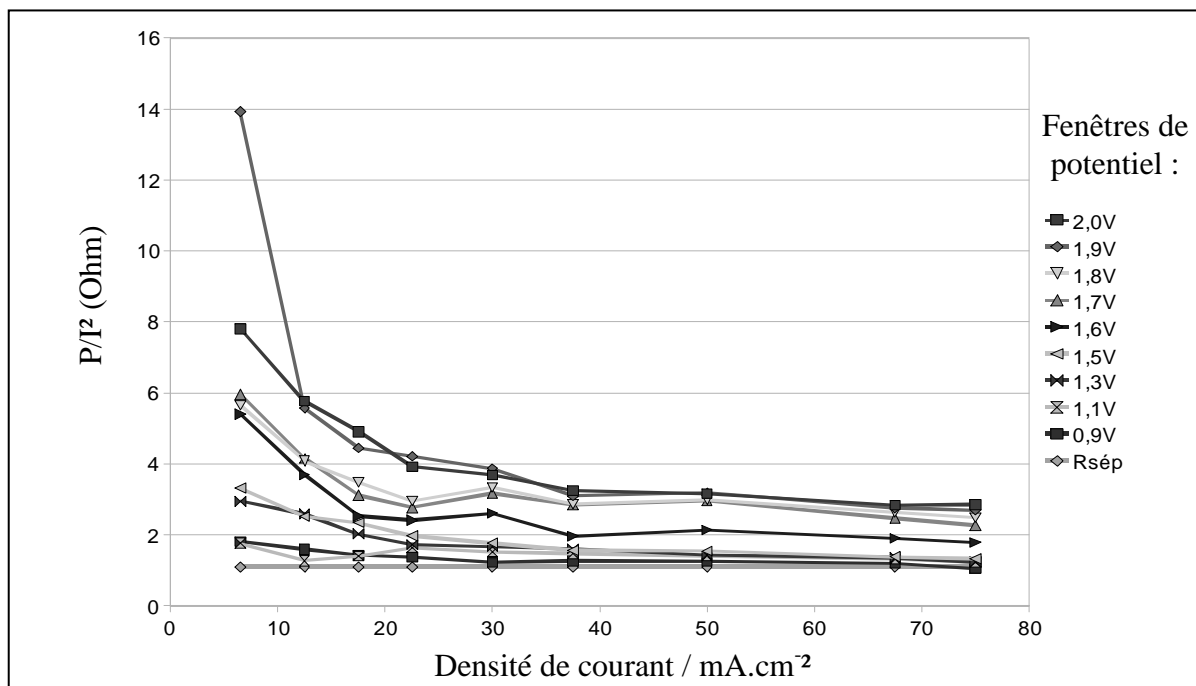


Figure 10 : Rapport puissance dissipée sur carré du courant mesuré pour différentes densités de courant et fenêtres de potentiel.

3. Simulation électrothermique de supercondensateurs hybrides de grande capacité

La figure 11 montre un exemple de supercondensateur hybride bobiné. La cellule électrochimique C-MnO₂ est bobinée autour d'un noyau. La surface d'électrode est de l'ordre 0,5m² et la capacité électrique de 3000F. Les collecteurs en Acier Inoxydable métalliques sont raccordés sur les couvercles du boîtier contenant le bobinage. Les simulations électrothermiques des supercondensateurs hybrides permettent de déterminer l'évolution des températures de ces systèmes en fonctionnement et notamment localiser les points chauds de différentes architectures. Dans les simulations le bobinage est considéré comme un milieu homogène et anisotrope. Les conductivités thermiques selon l'axe et les directions tangentielle et radiale du bobinage sont déterminées à partir d'expressions de résistances thermiques en considérant des assemblages série et parallèle des électrodes et des collecteurs (figure 12). La conductivité radiale λ_r est de l'ordre de 0.8 W/m.K alors que les conductivités tangentielle et axiale sont de l'ordre de 60 W/m.K.

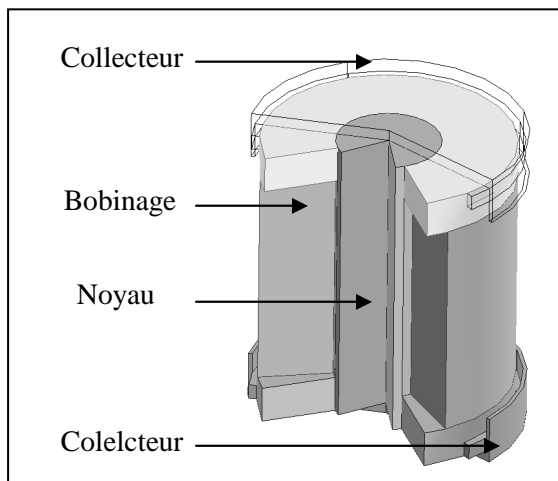


Figure 11 : Vue partielle d'un supercondensateur hybride bobiné

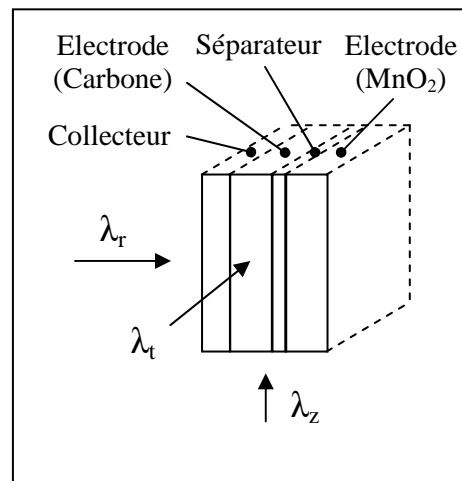


Figure 12 : Conductivités thermiques équivalentes dans une cellule élémentaire du bobinage d'un super-condensateur hybride.

L'équation de la chaleur est résolue en coordonnées cartésiennes (x,y,z) dans chaque élément homogène du supercondensateur. La résolution nécessite l'utilisation d'un tenseur de conductivité cylindrique pour le bobinage permettant d'exprimer les conductivités dans le système de coordonnées cartésiennes ($\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$) en fonction de celles données en coordonnées cylindriques. La génération de chaleur dans le bobinage est prise en compte par un terme source dans l'équation de la chaleur déterminé expérimentalement dépendant de la température et des conditions de cyclage. La figure 13 donne un exemple de distribution de température calculée en régime permanent pour une densité de courant de 50mA/cm² et dans le cas d'un refroidissement par convection prenant en compte la conduction dans les amenées de courant. Cette distribution est relativement homogène, les points chauds se trouvant au centre du bobinage. Le couplage entre puissance et température du bobinage est ici faible. Cependant, selon les conditions de refroidissement et les courants de charge-décharge, les simulations montre des distributions de température sont très différentes. Elles ont un effet significatif sur la capacité et la résistance électrique du supercondensateur.

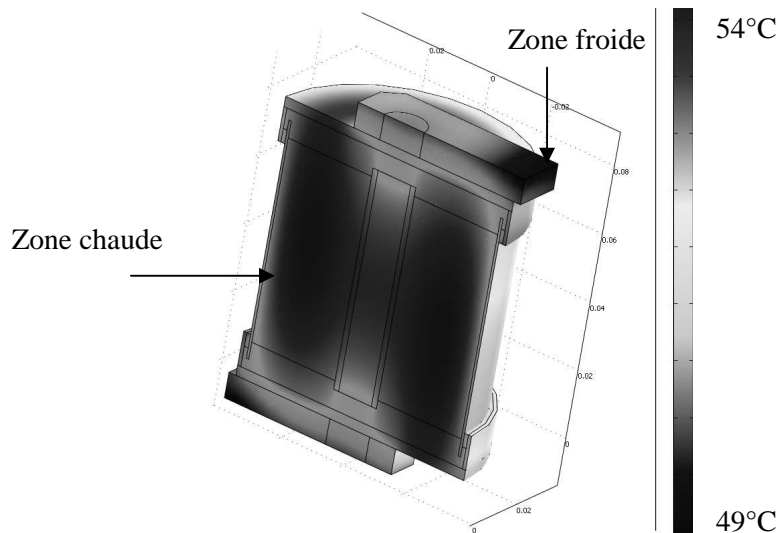


Figure 13 : Distribution de température calculée en régime permanent pour une densité de courant de 50mA/cm^2 dans un bobinage de 3000F et dans le cas d'un refroidissement par convection prenant en compte la conduction dans les amenées de courant

4. Conclusion

La thermique joue un rôle important sur le fonctionnement des supercondensateurs hybrides, systèmes dont les performances énergétiques sont intermédiaires entre celles des batteries et des condensateurs diélectriques. L'étude présentée a permis d'identifier les sources de chaleur dans ces systèmes et les différents mécanismes qui en sont à l'origine. Un dispositif calorimétrique original a permis de déterminer l'évolution des chaleurs réversibles et irréversibles en cours de cyclage, liées à l'adsorption des ions et aux réactions d'oxydo-réduction sur la surface des matériaux actifs (carbone et MnO_2). Des simulations électrothermiques de supercondensateurs hybrides de grande capacité ont par ailleurs été menées, elles ont permis de mettre en évidence l'influence des courants de charge-décharge et des conditions de refroidissement sur les distributions de température.

Références

- [1] A. Burke, Ultracapacitors: why, how, and where is the technology, J. Power Sources, 91, (2000), 37–50.
- [2] B. E. Conway, Electrochemical Supercapacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications, Kluwer Academic Plenum Press, New York (1999).
- [3] T Brousse, P. L. Taberna, O. Crosnier, R. Dugas, P. Guillemet, Y. Scudeller, Y. Zhou, F. Favier, D. Bélanger and P. Simon, Long-term cycling behavior of asymmetric activated carbon/ MnO_2 aqueous electrochemical supercapacitor, J. Power Sources, 173, Issues 1 (2007), 633-641.
- [4] H.A Mosqueda, O.Crosnier, L.Athouel, Y.Dandeville, Y.Scudeller, P.Guillemet, D.M. Schleich, T.Brousse, Electrolytes for hybrid Carbon- MnO_2 electrochemical capacitors, Electrochem. Acta, volume 55, issue 25, October 2010, pages 7479-7483
- [5] C.Pascot, Y.Dandeville, Y.Scudeller, P.Guillemet, T.Brousse, Calorimetric measurement of the heat generated by a Double-Layer-Capacitor under cycling, Thermochemica Acta, volume 510, issues 1-2, October 2010, pages 53-60.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier l'ANR pour son soutien dans le cadre du projet ABHyS.