



ASPROM / UIMM, Paris, 2013

Séminaire « Stockage de l'énergie, quelles technologies ?
Pour quelles applications ? Pour quand ? »

Le stockage supercapacitif

ASPROM / UIMM, Paris, 2013

Pascal VENET

pascal.venet@univ-lyon1.fr

- Présentation des supercondensateurs
- Applications
- Rappel sur les supercondensateurs à double couche électrique
- Caractérisation et modélisation
- Vieillessement et durée de vie
- Équilibrage
- Evolutions à envisager
- Conclusion

Présentation des supercondensateurs

Supercondensateur =

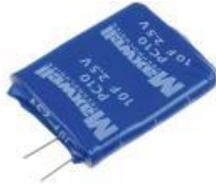
- Supercapacité,
- Condensateur à double couche électrique,
- Electrical Double Layer Capacitor (EDLC),
- Supercapacitor,
- Ultracapacitor,
- Gold capacitor,
- Electrochemical capacitor,
- ...

Supercondensateurs = composants à supercapacité :

de quelques F à quelques milliers de F

(à comparer avec quelques mF à quelques dizaines de mF pour les gros condensateurs électrolytiques)

Présentation des supercondensateurs



Maxwell 10 F, 2,5 V



Maxwell, 5 F à 150 F, 2,7 V



Kamcap
300F, 2,7 V



VinaTech de 1,5 F à 350 F, 2,5 V / 2,7 V / 3V

Présentation des supercondensateurs

Batscap

2600 F, 2,7 V



Maxwell

3000 F, 2,7 V



Skelcap 320F à 3500 F, 2,85 V



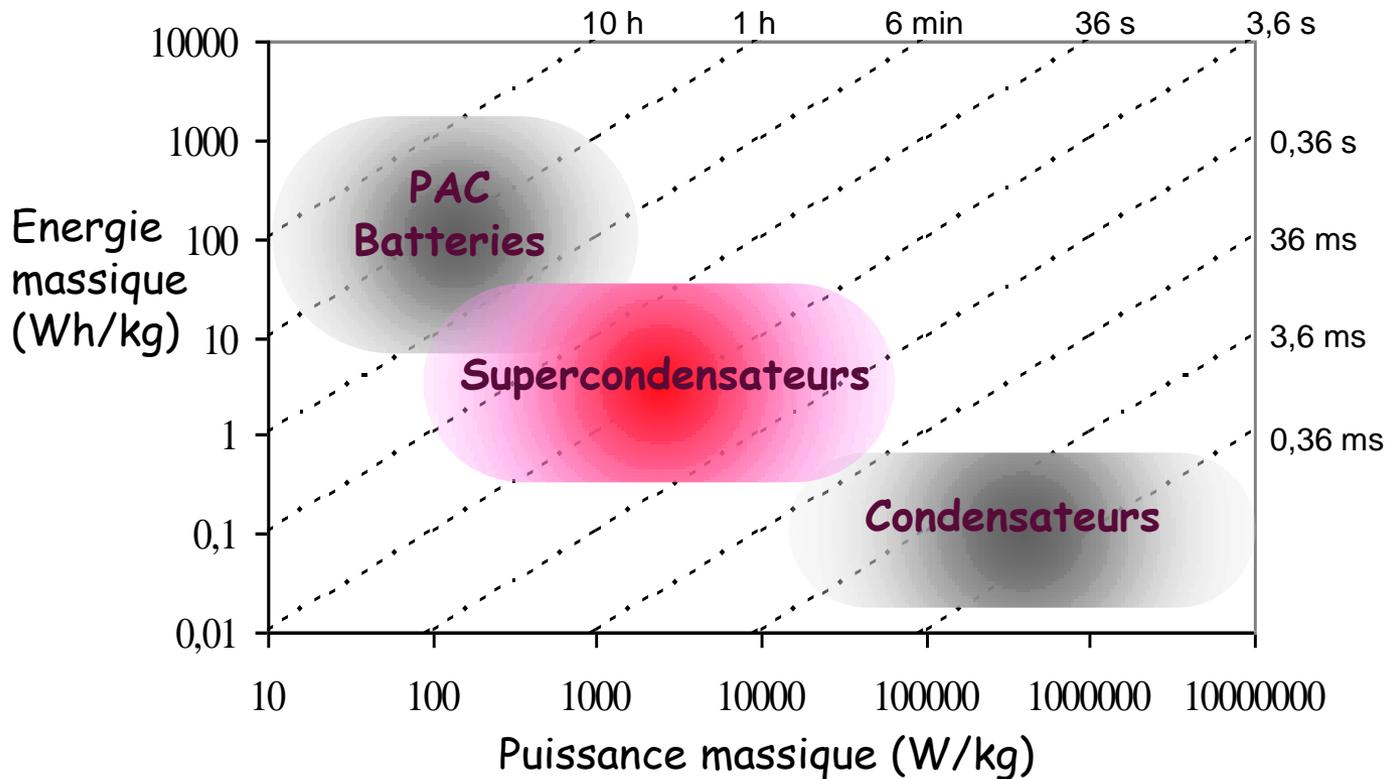
LS Mtron 3000 F, 2,8 V



Nesscap 5000 F, 2,7 V

Présentation des supercondensateurs

Diagramme de Ragone



Accumulateurs
 Sources d'énergie

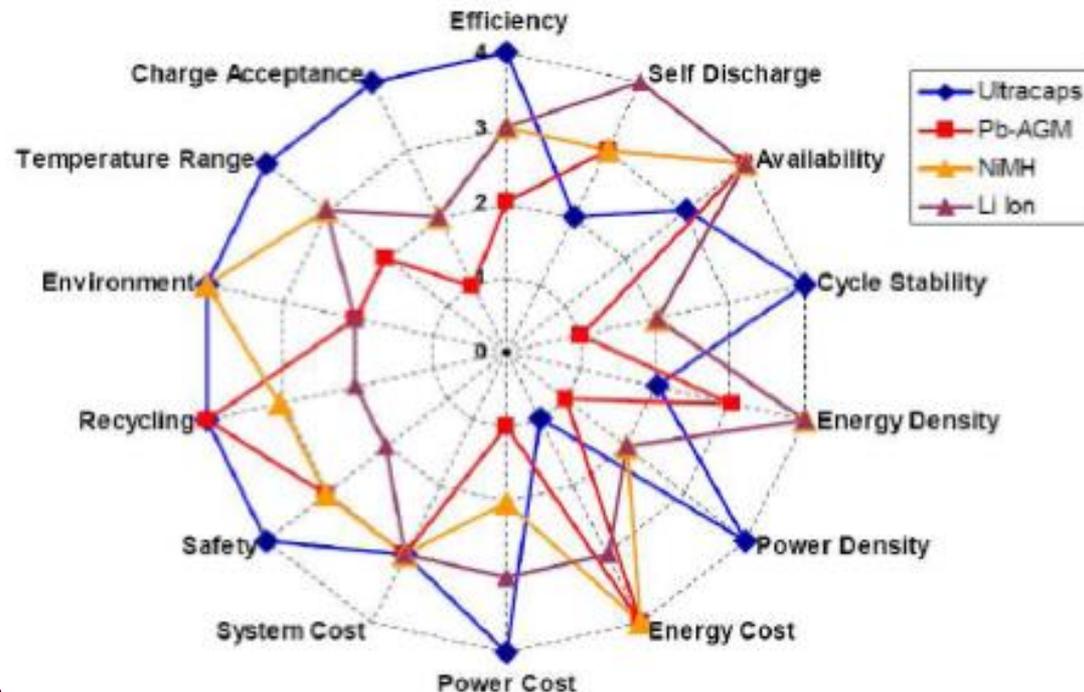
Supercondensateurs
 Sources de puissance

Principaux avantages

- ↪ Densité de puissance élevée (courants jusqu'à quelques 100 d'A possibles)
- ↪ Durée de vie et nombre de cycles élevé (\approx plusieurs 100 000 cycles) par rapport aux accumulateurs

Principaux inconvénients

- ↪ Tension par élément limitée (≤ 3 V)
- ↪ Comportement non linéaire
- ↪ Composants pouvant contenir de l'acétonitrile (toxique, inflammable et explosif)

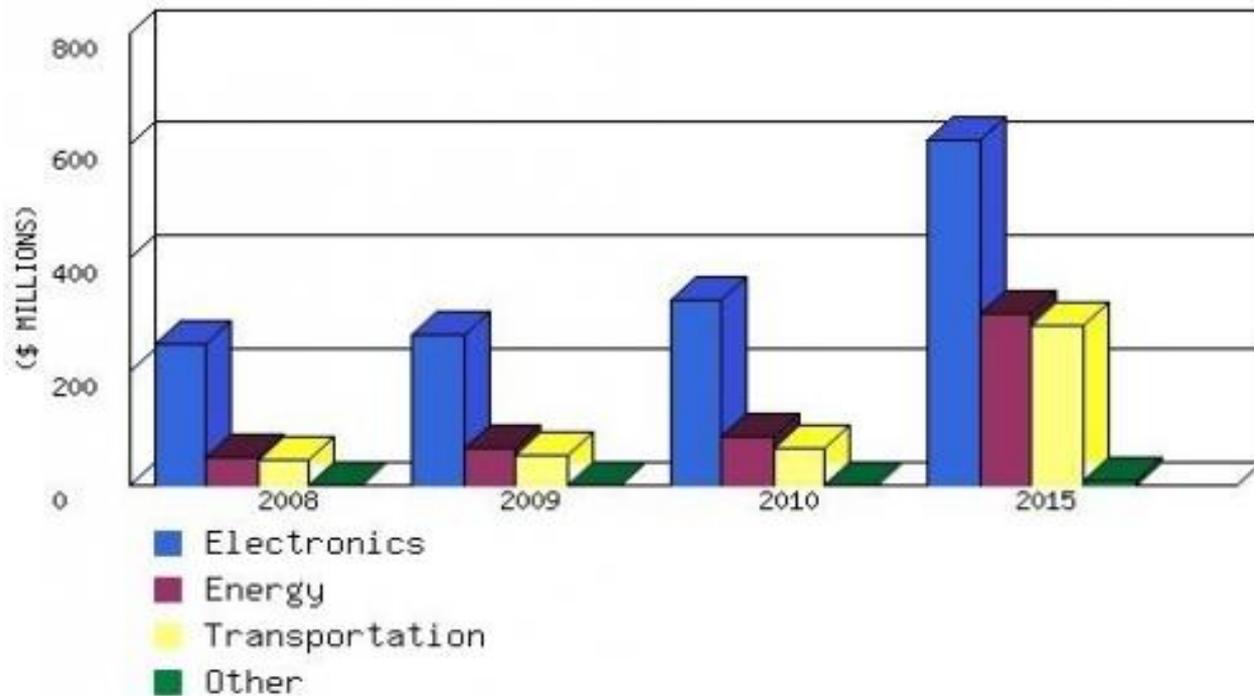


www.ineris.fr/centredoc/ve-technologies-batteries-couv-ineris.pdf

Présentation des supercondensateurs

Marché mondial

↪ Estimé à 470 M\$ en 2010, prévu à 1200 M\$ en 2015



BCC Research, January 2011

Électronique grand public :

- Sauvegarde de mémoire
- Applications nécessitant de fortes « impulsions » de courant
- Assiste les batteries dans les équipements portatifs
- ...



Tournevis avec superC : rechargeable en 90 secondes

SuperC pour alimentation flash à LED d'appareil photo, de smartpone, ...

Appareil photo numérique : superC en // avec des batteries pour les assister lors des demandes de puissance liées à l'activité du microprocesseur, écriture sur le disque, ...



Coupe tube : superC en // avec les batteries ⇒ Réduction de la durée de coupe de 50 %

www.maxwell.com

www.garmanage.com

Airbus A380

- ↳ Ouverture d'urgence des portes de l'avion (configuration redondante des cellules)



Orientation des pales d'éolienne

- ↳ Maintenance minimale
- ↳ Gamme de température de -40 à 65°C



Système de stockage stationnaire SITRAS ®

- ↳ Récupération de l'énergie de freinage de tramways (320 MWh/an).
- ↳ Stabilisation de la tension de réseau



Grues

- ↳ Récupération de l'énergie de freinage



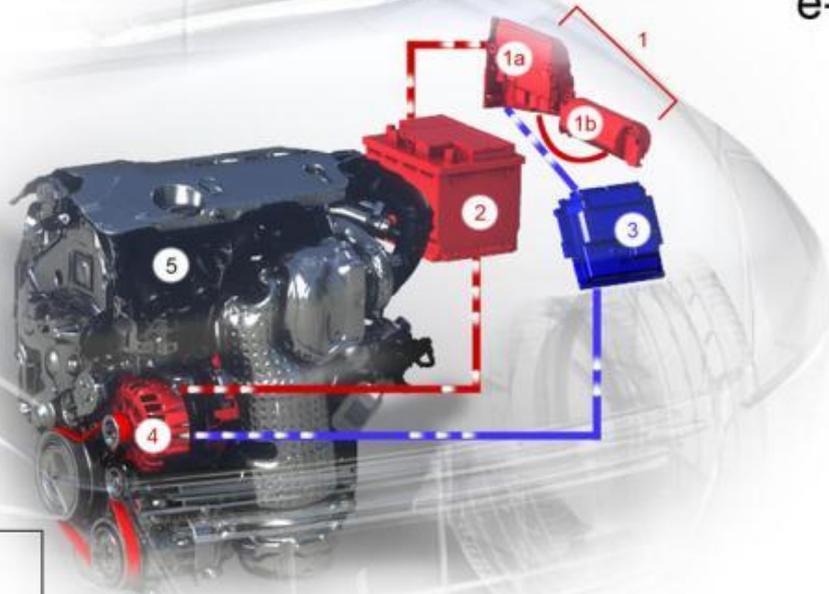
www.maxwell.com
www.garmanage.com

Systèmes embarqués dans les transports terrestres

↳ Micro hybrides (Stop & Start)

Système développé par PSA

PSA PEUGEOT CITROËN
e-HDi



- | | |
|----|------------------------------------------|
| 1 | e-Booster |
| 1a | Electronique de puissance |
| 1b | Supercapacités 5V |
| 2 | Batterie étanche 12 V 70Ah |
| 3 | Superviseur intégré Stop&Start et moteur |
| 4 | Alternateur réversible |
| 5 | Moteur HDi |
| — | Contrôle |
| — | Puissance |



Système e-HDi

- Citroën C2, C3, C4, C5
- Peugeot 208, 308, 508, 3008
- ...

Systèmes embarqués dans les transports terrestres

↳ Micro-hybride (Stop & Start) et alimentation d'auxiliaires

Mazda 6 système i-ELOOP

12-25V variable voltage alternator

DC/DC Converter



Electric Double Layer Capacitor

Systèmes embarqués dans les transports terrestres

↪ Mild-hybride : récupération de l'énergie de freinage et assistance du moteur thermique

Bus Lion's City de Man



Moteur diesel + superC

Toyota hybride TS030



Moteur diesel + superC

(WEC 2012 : 2ème aux 6 heures de Silverstone
1er aux 6 heures de Sao Paulo et de Fuji)

Applications des supercondensateurs

Systèmes embarqués dans les transports terrestres

↳ Véhicule électrique avec hybridation des sources

MITRAC Bombardier



Catenaires + superC

Tramway Stadler Rail (Transports Publics Genevois)



Catenaires + superC

Sans alimentation : autonomie de 400 et 1500 mètres

Systèmes embarqués dans les transports terrestres

↳ Véhicule électrique rechargeable en stations (biberonnage)



Bus Sinautec (Chine) (en recharge)

Bus 100% électrique

SuperC



Train Zhuzhou Electric Locomotive (Chine)

100% électrique

SuperC

Supercondensateurs à double couche électrique

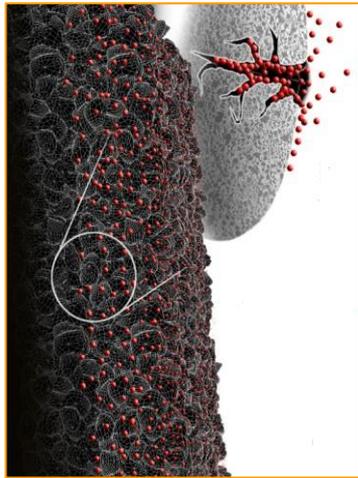
Supercondensateurs à électrodes en charbon actif les plus développés industriellement compte tenu :

- ↪ de leur grande surface spécifique (cf. ci-dessous)
- ↪ du faible coût, de la matière première et du procédé industriel de fabrication.

Particularités des supercondensateurs :

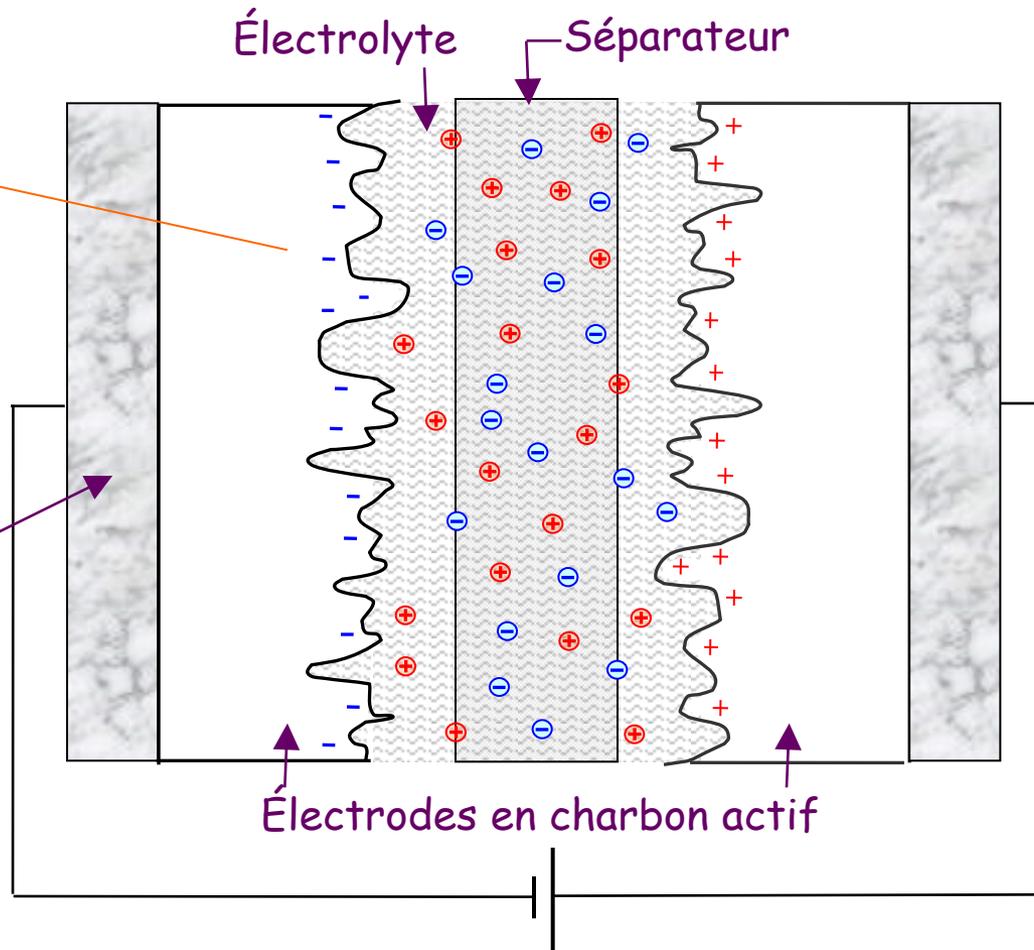
- ↪ Pas de diélectrique mais présence d'une double couche électrique jouant ce rôle
- ↪ Capacité non linéaire et modèles comportementaux spécifiques
- ↪ Capacité se dégradant rapidement en fonction de la fréquence (composant réservé au domaine exclusif du stockage d'énergie)

Supercondensateurs à double couche électrique



(Credit: EnerG2)

Collecteur de courant
(feuilles d'aluminium)



⊕ Cation de l'électrolyte

⊖ Anion de l'électrolyte

+ } Charges électroniques dans l'électrode
- }

Le séparateur :

- Pour éviter le contact entre les deux électrodes et donc le court-circuit
- Conducteur ionique et isolant électronique poreux afin de faciliter le transfert ionique de l'électrolyte vers les électrodes.
- A base de polymère ou de papier.

Supercondensateurs à double couche électrique

Formation aux interfaces électrode solide / électrolyte liquide d'une zone de charge d'espace appelée double couche électrique



Stockage d'énergie électrostatique (pas de réaction chimique)

L'électrolyte :

Par principe même, la tenue en tension de ce composant est limitée à quelques volts (décomposition de l'électrolyte par oxydoréduction)



Électrolyte aqueux :

- Conductivité élevée
- Tension faible ≈ 1 V



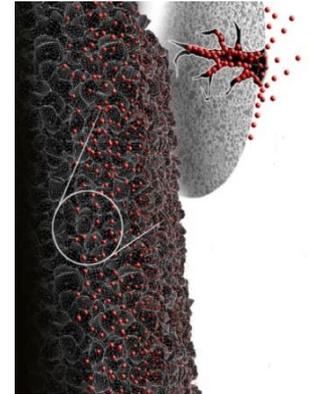
Électrolyte organique (Acétonitrile) :

- Conductivité plus faible
- Tension plus élevée ≈ 3 V
- Inflammable et explosif
(lorsque la concentration atteint entre 3 et 16 % du volume de l'air)

Capacité du supercondensateur de nature volumique

- Epaisseur de la double couche de quelques nanomètres
- Surface des électrodes de qq centaines m^2/g à $3000 \text{m}^2/\text{g}$

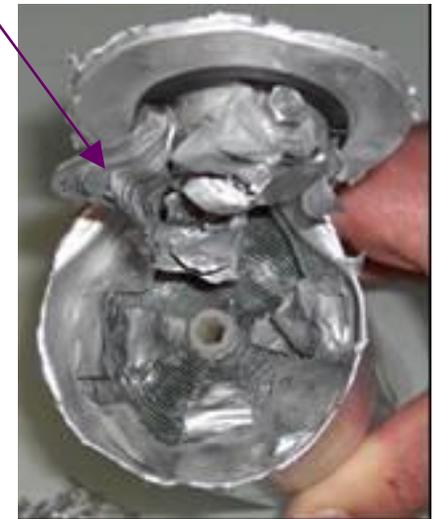
Assemblage et connexion



Séparateur Collecteur de courant Bobinage Languettes



Charbon actif



↳ Caractérisation temporelle

Mesures temporelles en courant et tension lors de charge ou/et décharge

Avantages :

- Simplicité de mise en oeuvre
- Fonctionnement du composant à des niveaux de courant proches des applications

Inconvénients

- Précision (méconnaissance des différentes constantes de temps)

Modèles simples

↳ Caractérisation fréquentielle

Application d'une faible tension sinusoïdale superposée à une tension continue et analyse de l'amplitude et du déphasage du courant

Avantages :

- Précision
- Connaissance du comportement dynamique du composant

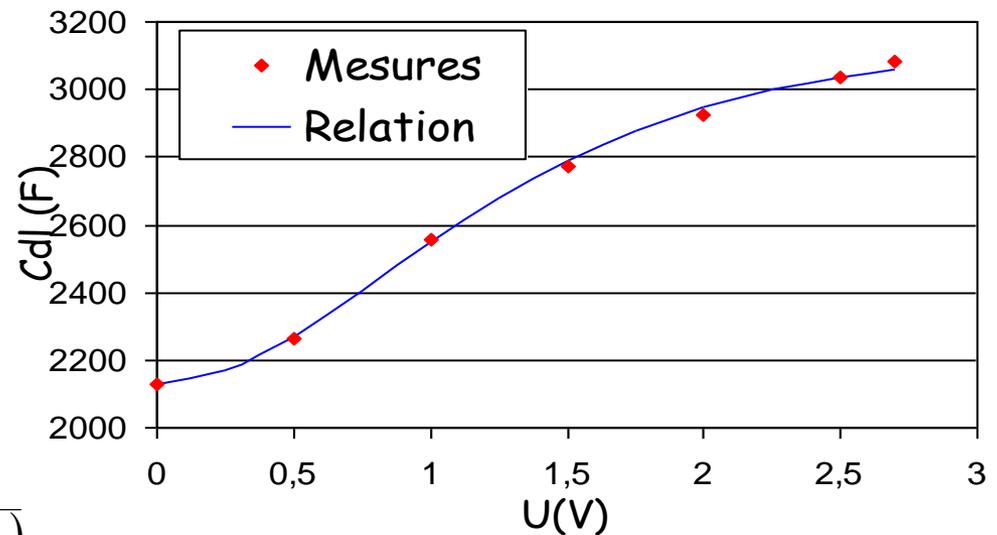
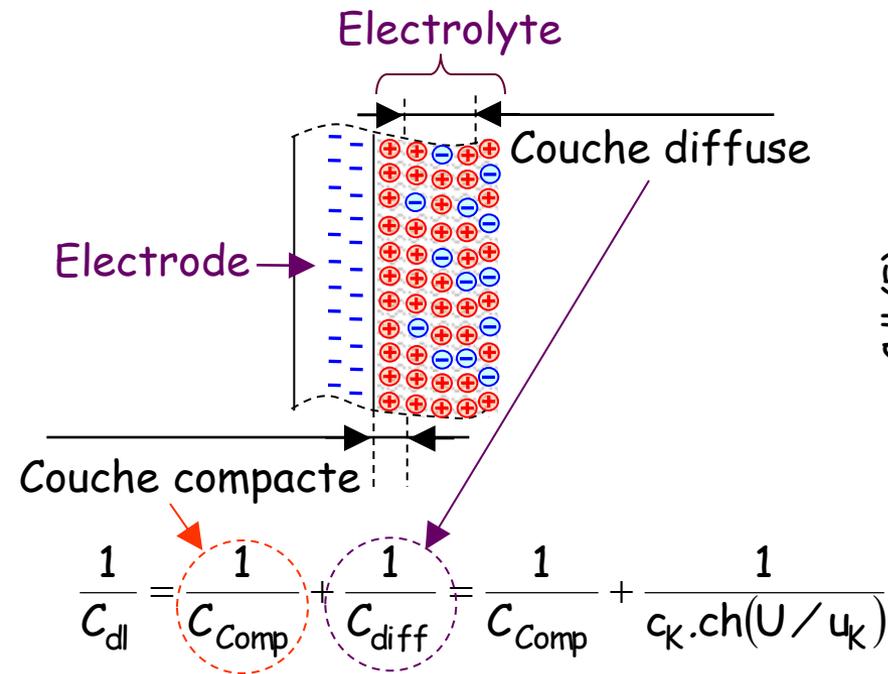
Inconvénients

- Nécessite un spectromètre d'impédance
- Niveaux de courants injectés

Modèles riches

Complémentarité

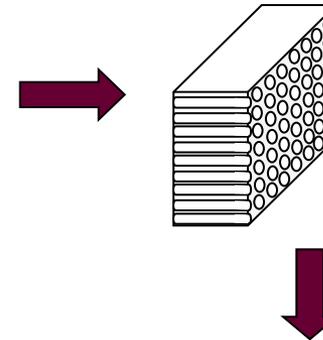
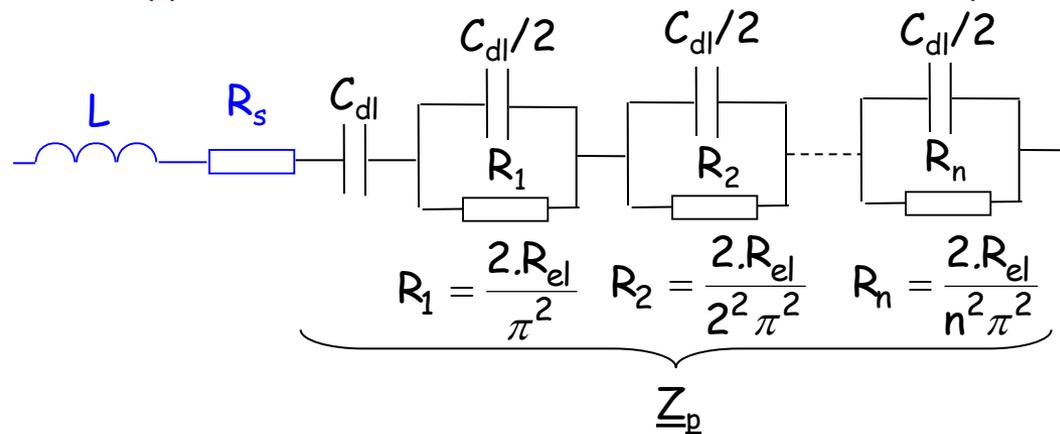
Modélisation de la capacité de la double couche C_{dl}



Modèles prenant en compte la distribution volumique de la capacité

– Modèle à simple pore

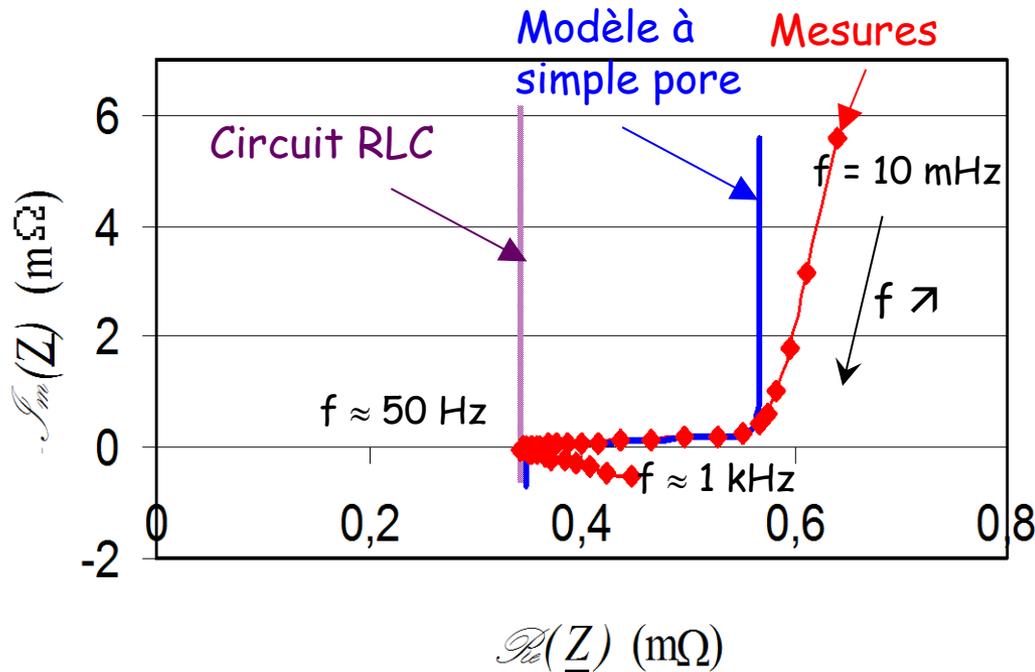
Hypothèse sur la structure de l'électrode poreuse



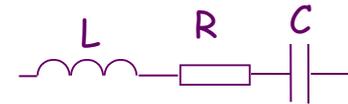
$$Z_p = \sqrt{\frac{R_{el}}{j\omega.C_{dl}}} \cdot \coth \sqrt{j\omega.C_{dl}R_{el}}$$

- C_{dl} : capacité de la double couche
- R_{el} : résistance liée à l'accessibilité des pores par l'électrolyte
- R_s : résistances séparateur + électrolyte + électrodes + collecteurs + connexions + contact
- L : inductance connexions et enroulements

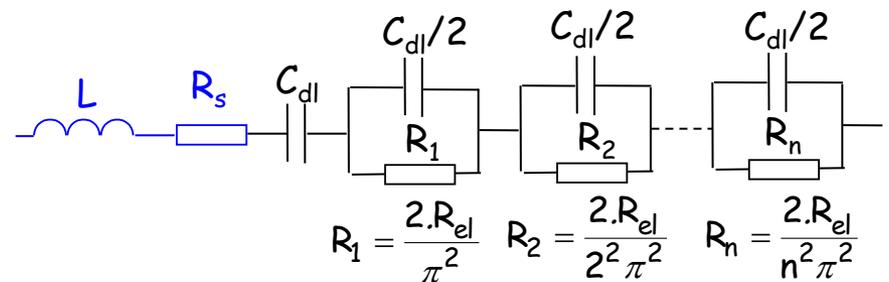
Modèles prenant en compte la distribution volumique de la capacité



Circuit RLC

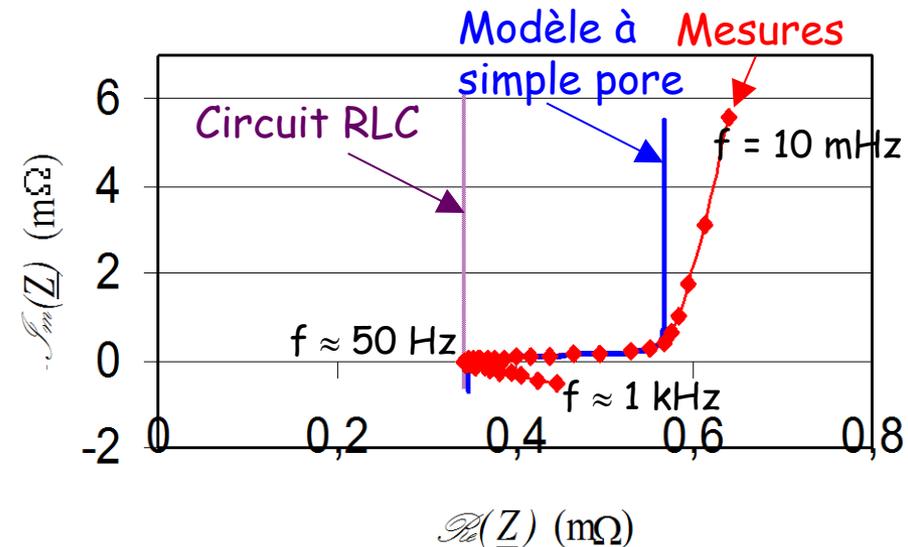
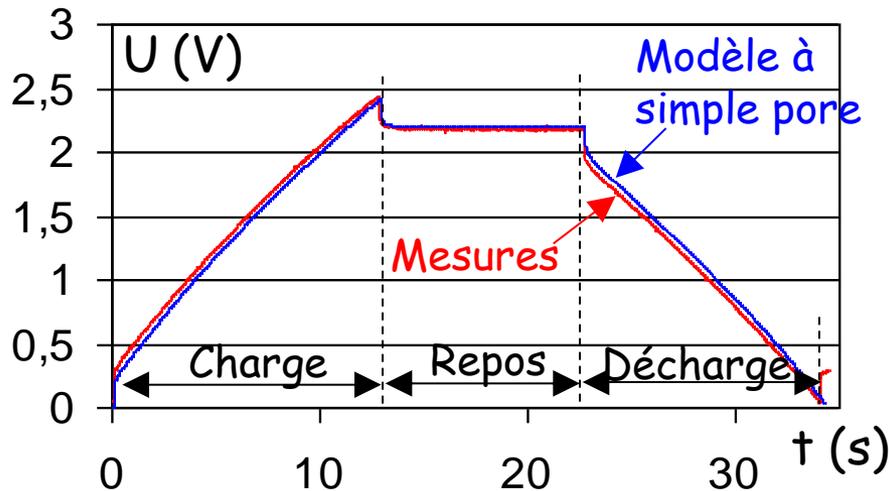
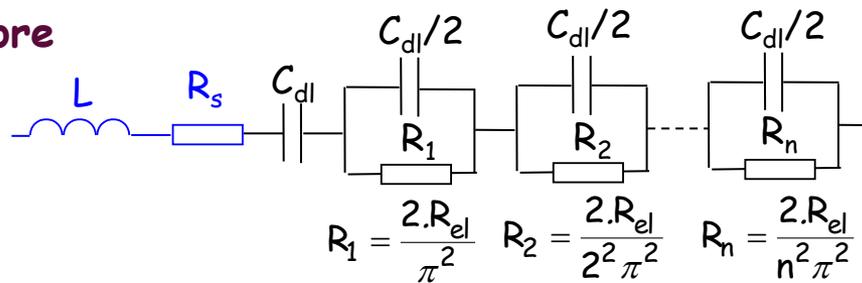


Modèle à simple pore



Modèles prenant en compte la distribution volumique de la capacité

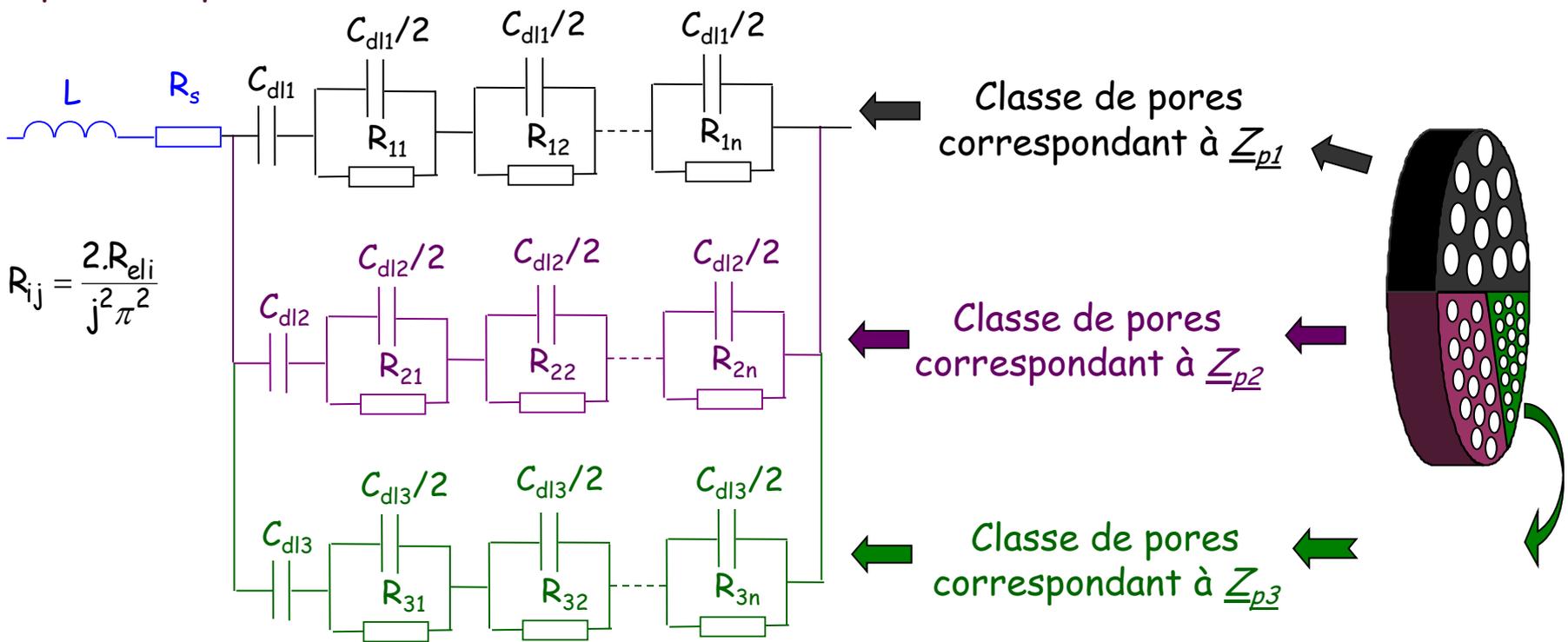
– Modèle à simple pore



Modèles prenant en compte la distribution volumique de la capacité

– Modèle multi-pores

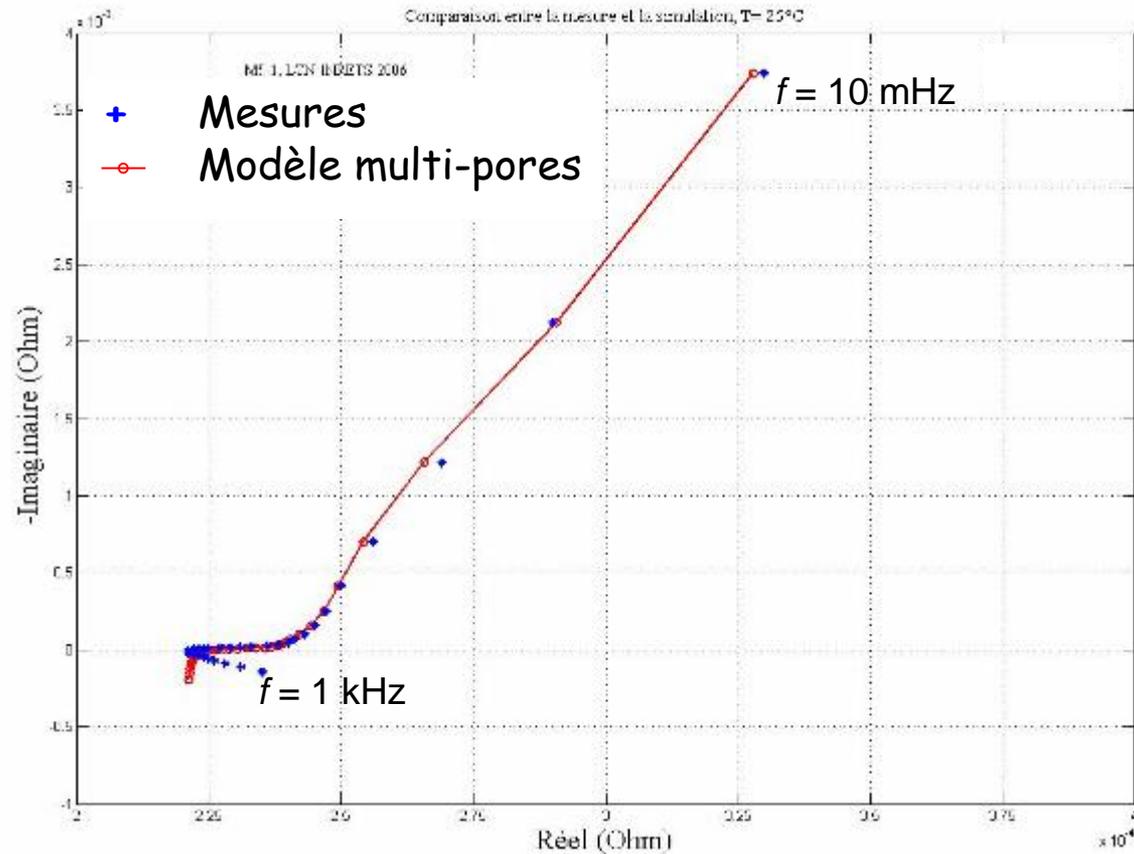
Prise en compte du phénomène de redistribution en considérant différentes classes de pores de pénétrabilités différentes



Modèles prenant en compte la distribution volumique de la capacité

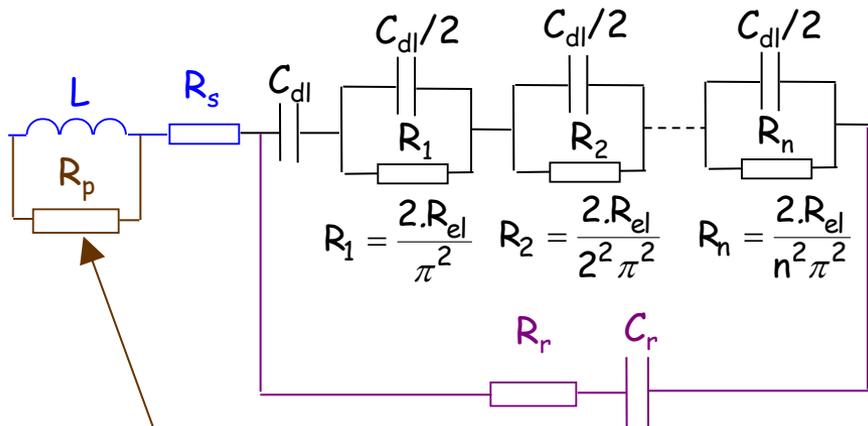
– Modèle multi-pores

*Caractérisation
fréquentielle*



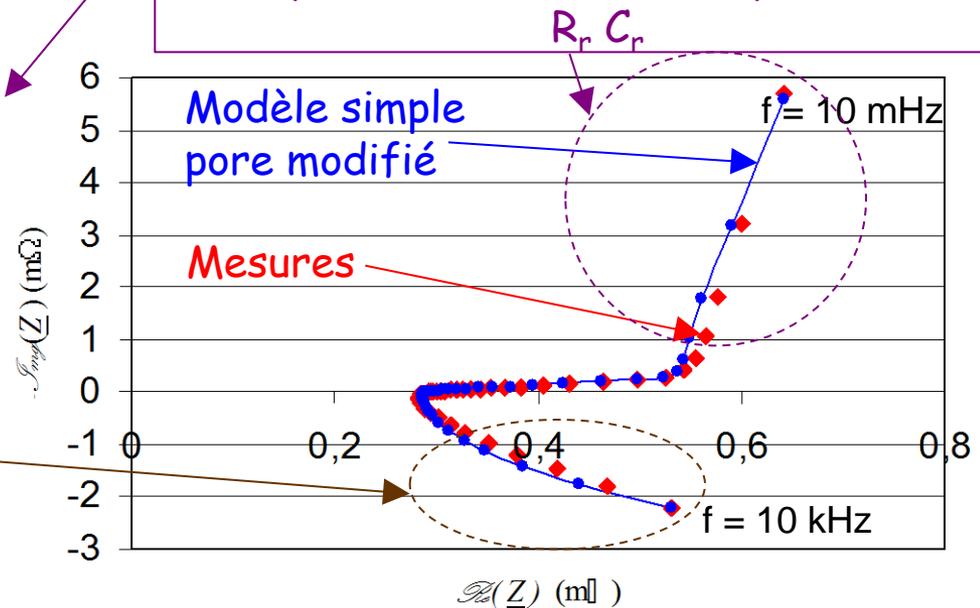
Modèles prenant en compte la distribution volumique de la capacité

– Modèle simple pore modifié



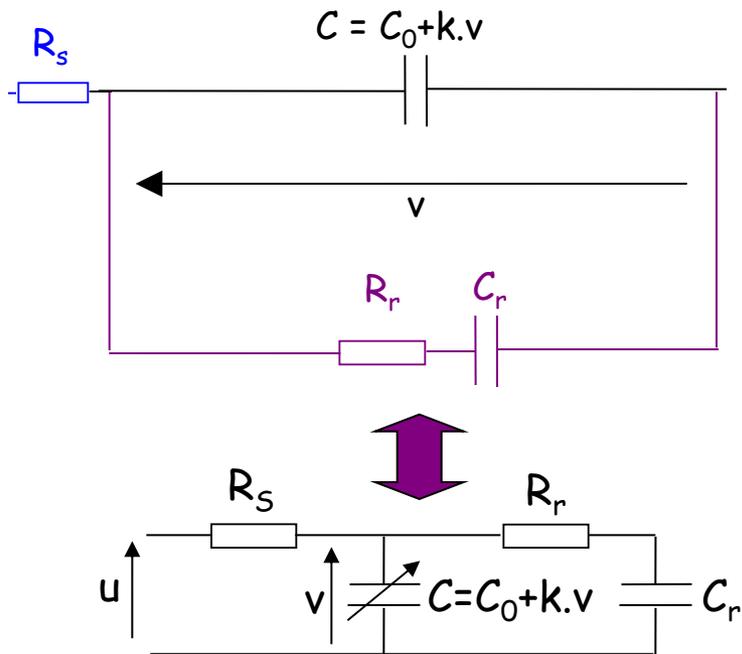
En HF = Prise en compte de l'effet de peau

En BF = Prise en compte du phénomène de redistribution des charges et de la dispersion de la taille des pores avec

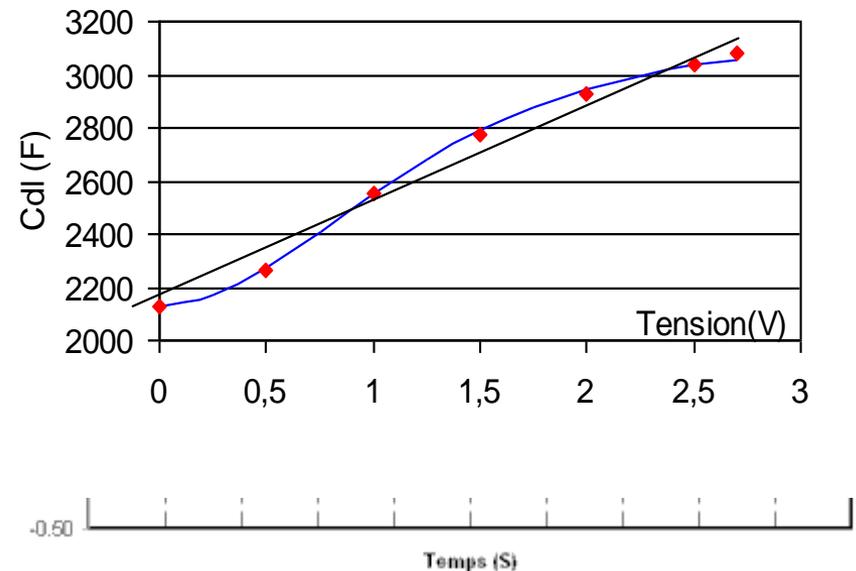


Modélisation temporelle

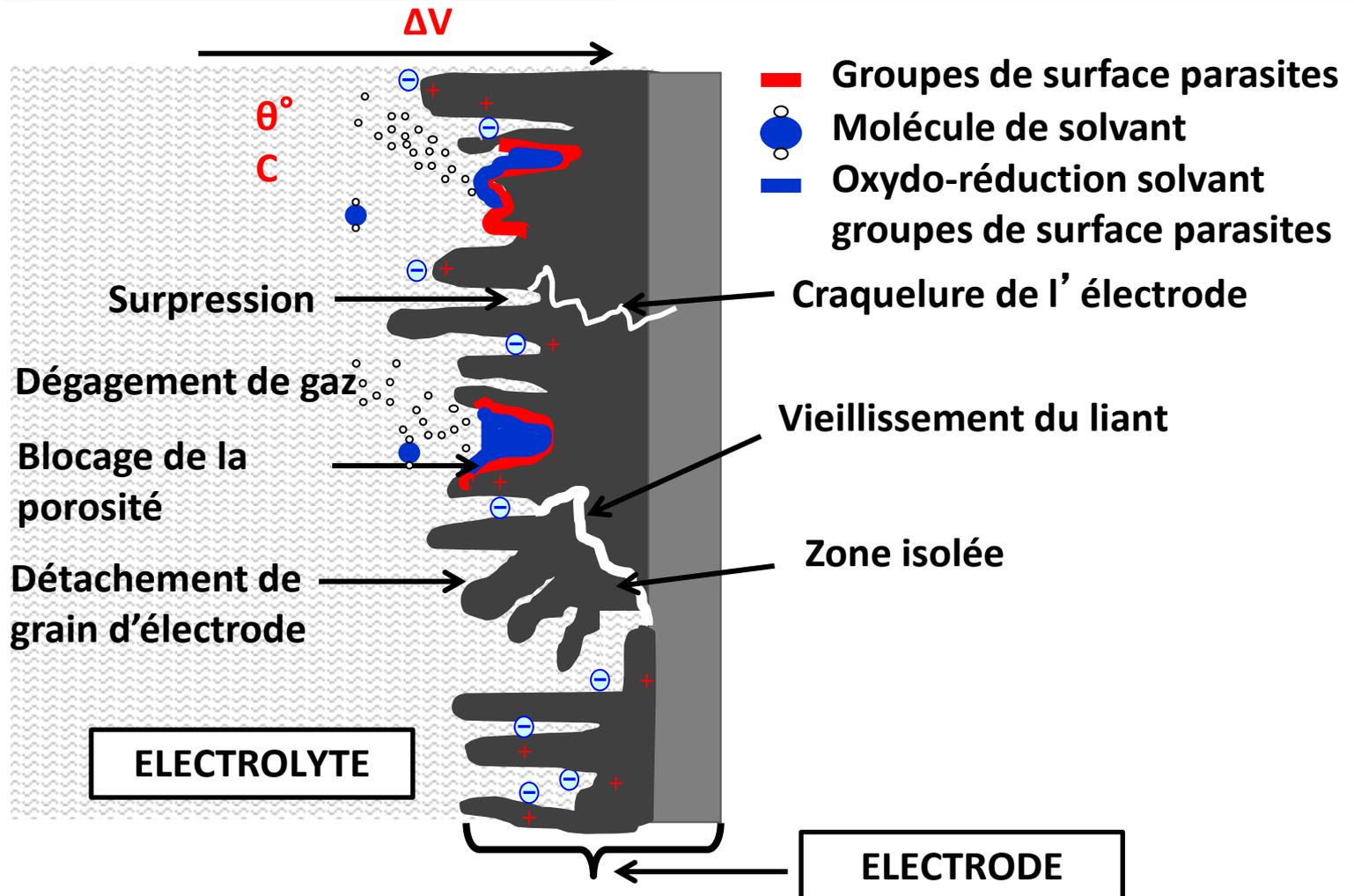
- Modèle à 2 branches



Caractérisation temporelle

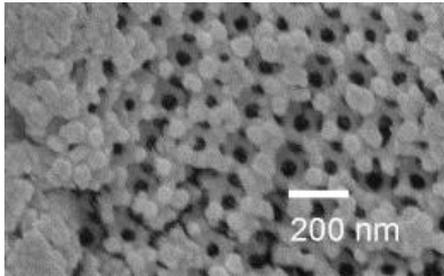


Vieillessement des supercondensateurs



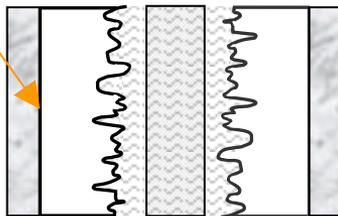
Mécanismes de vieillissement

↪ Défaillances liées au blocage de la porosité



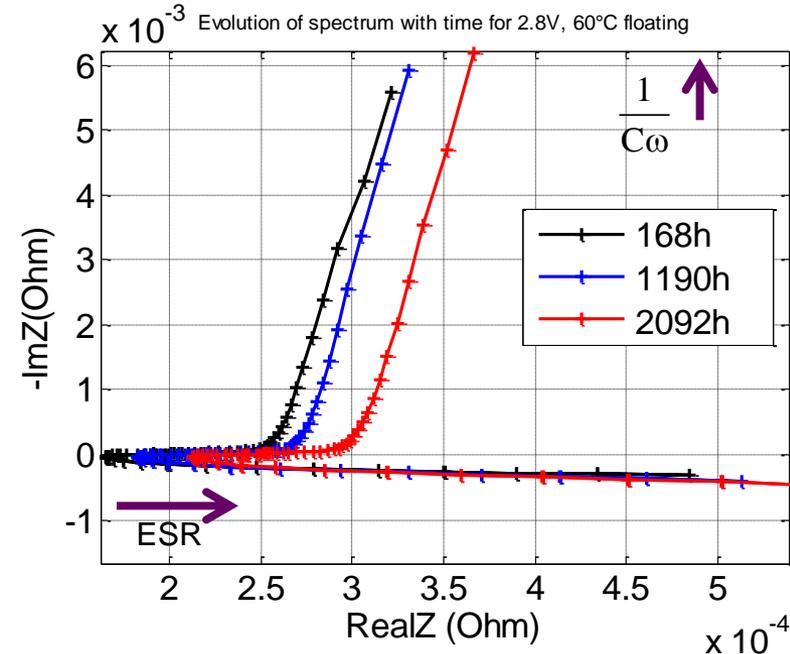
ESR ↗↗
C ↘

↪ Défaillances liées à l'intégrité du charbon actif et à l'assemblage collecteur - charbon actif (dégradation du liant)



ESR ↗↗

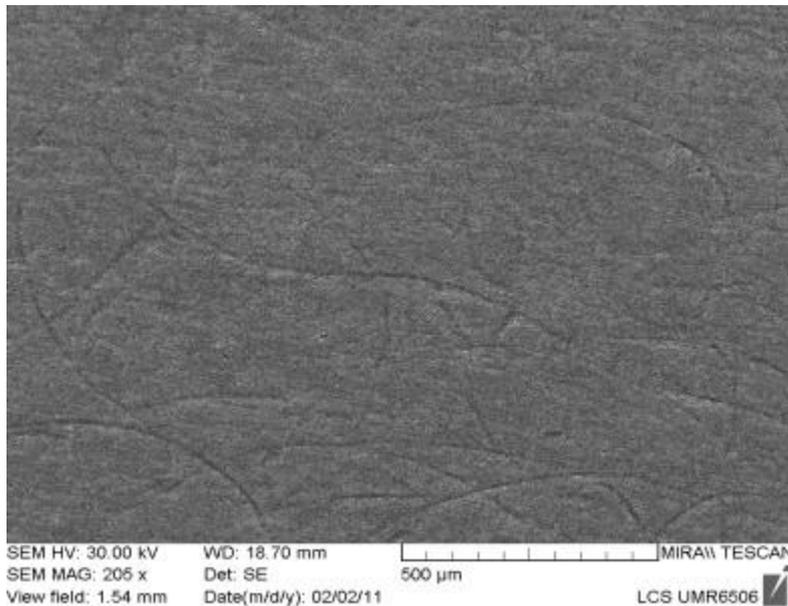
Vieillessement calendaire d'un superC de 3000 F : $V = 2,8V$ et $T = 60^\circ C$



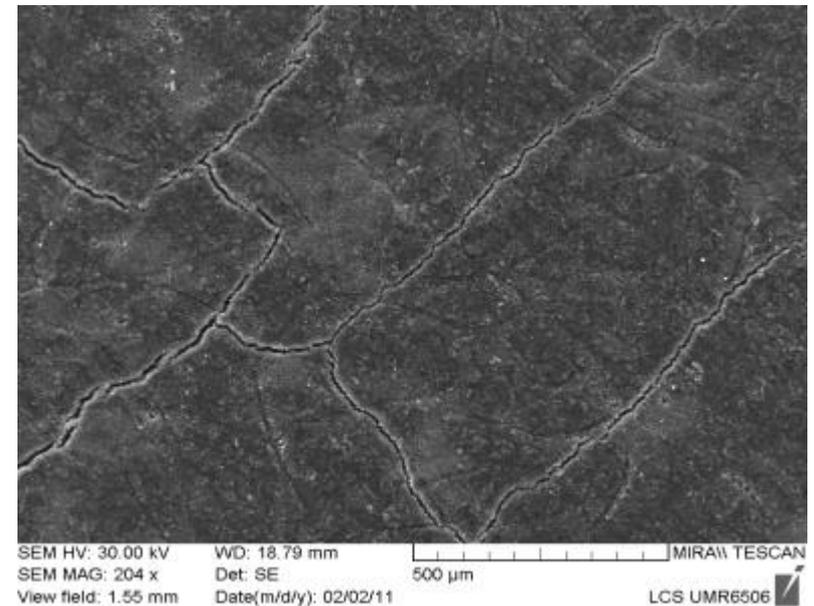
* Photo article Sang-Wook Woo, Kaoru Dokko, Hiroyuki Nakano, Kiyoshi Kanamura, « Incorporation of polyaniline into macropores of three-dimensionally ordered macroporous carbon electrode for electrochemical capacitors » Journal of Power Sources, Volume 190, Issue 2, 15 May 2009

Analyses post mortem par MEB (effectuées au LUSAC EA 4253)

Vieillessement calendaire d'un superC de 350 F : $V = 2,9V$ et $T = 65^{\circ}C$
après durée de 1200 h



↳ Surface de l'électrode avant vieillissement : $858 \text{ m}^2/\text{g}$



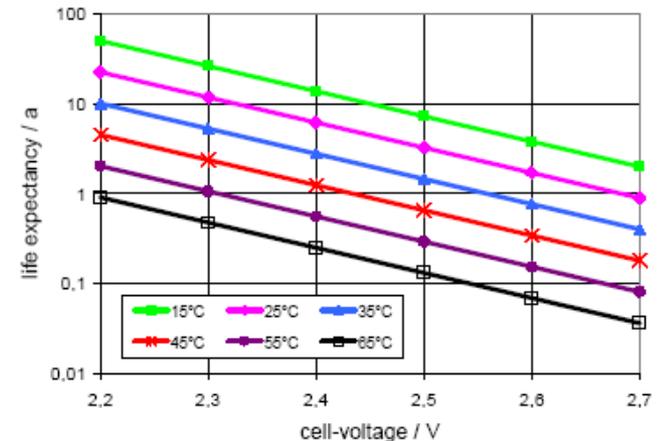
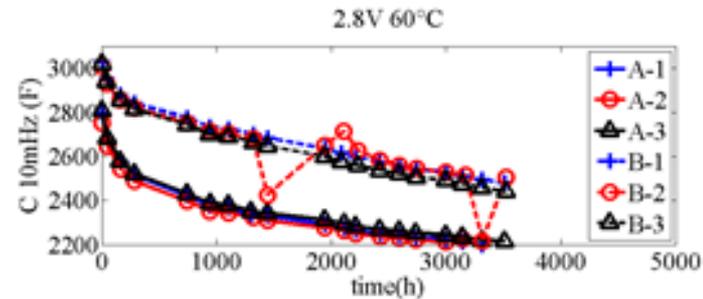
↳ Surface de l'électrode après vieillissement : $460 \text{ m}^2/\text{g}$

Estimation de la durée de vie

↳ Diminution de la capacité de X% ($X\% \approx 20\%$)
et augmentation de ESR de Y% ($Y\% \approx 100\%$)

↳ Durée de vie t_d en fonction de la tension U et de la température θ suivant loi d'Eyring :

- $t_d = \tau_0 \cdot \exp(-U/U_0 - \theta/\theta_0)$
- Si $\theta \nearrow 10\text{ }^\circ\text{C} \Rightarrow \sim t_d/2$
- Si $U \nearrow 0,2\text{ V} \Rightarrow \sim t_d/N$ ($2 < N < 5$)
- En cyclage, influence du courant I_{eff} à considérer



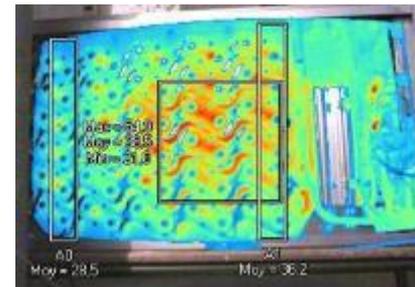
↳ Tension maximale d'utilisation d'un supercondensateur à électrolyte organique limitée autour de 3 V (au-delà l'électrolyte se décompose par oxydo-réduction)

⇒ Mise en série de plusieurs composants = module

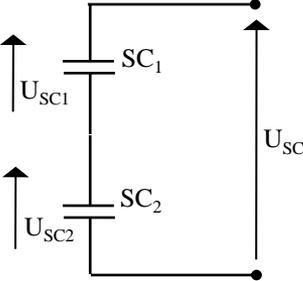
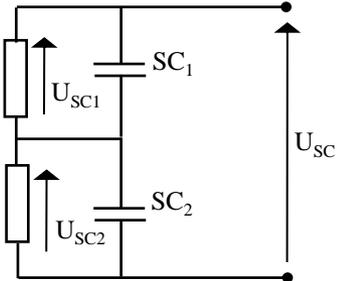
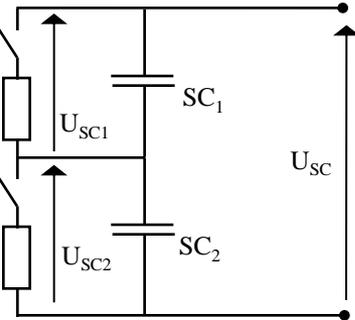
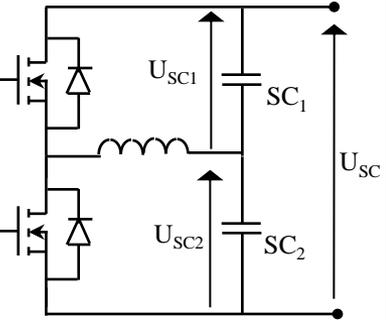
↳ Nécessité d'un système d'équilibrage

– Dispersion des caractéristiques entre chaque composant dues :

- aux tolérances sur les paramètres compte tenu du procédé de fabrication
- à la différence de température à laquelle peuvent être soumis des composants d'un même module
- à la non similitude du vieillissement entre les composants d'un même module



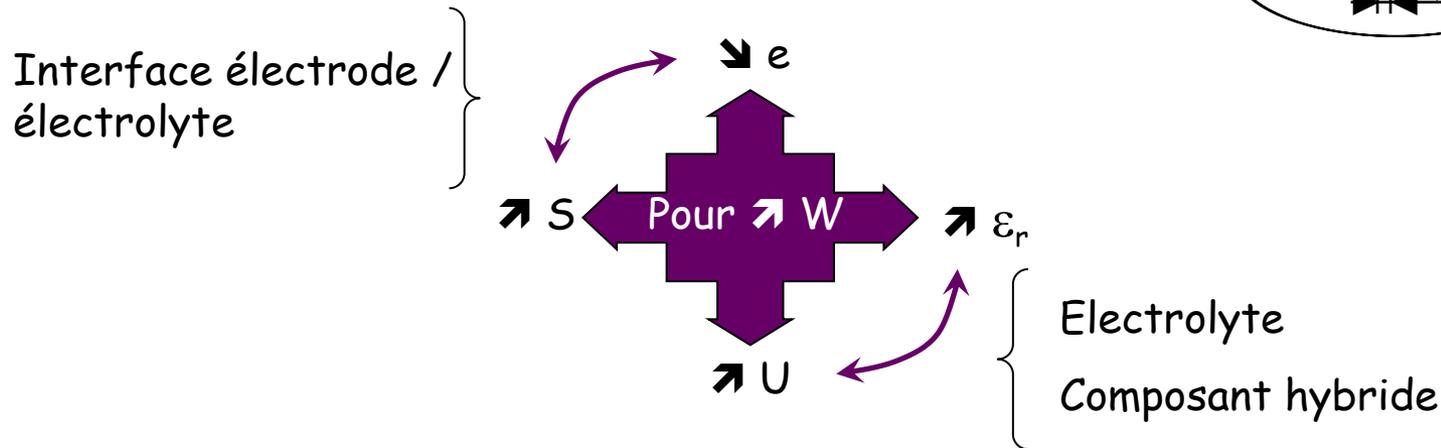
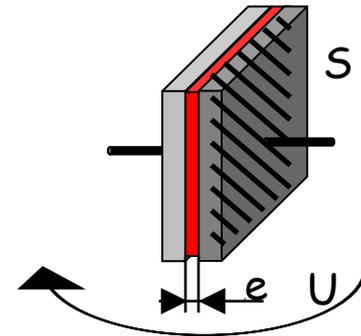
Equilibrage des supercondensateurs

Type de Système d'équilibrage	Sans système d'équilibrage	Circuit passif avec $R=50 \Omega$	Circuit dissipatif commandées $R \approx 1 \Omega$	Convertisseur Buck-Boost
<p>Capacité de $SC_1=C$</p> <p>Capacité de $SC_2=0,8.C$</p>				
Durée de vie du module	1,4 années	3,5 années	6,0 années	6,0 années
η énergétique %	100	77	91	93
Coût	Faible	Faible	Moyen	Elevé

Evolutions à envisager

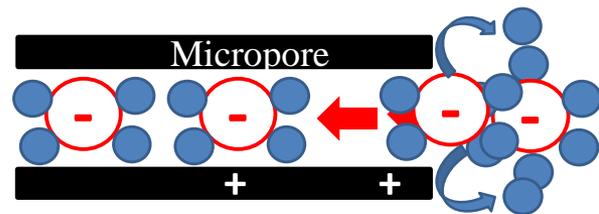
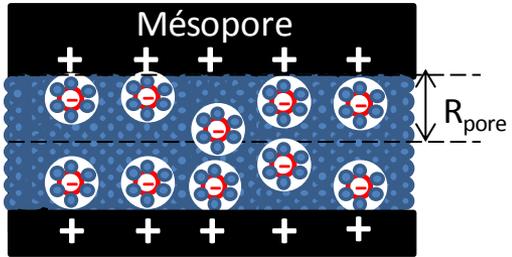
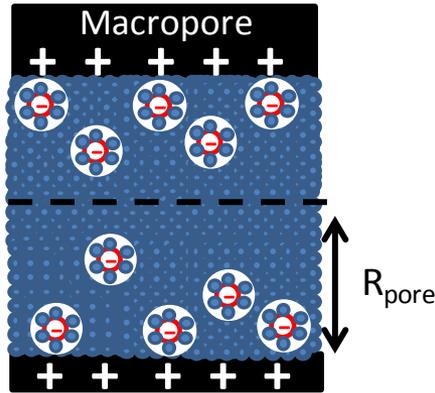
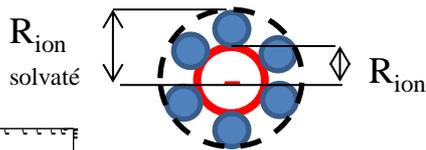
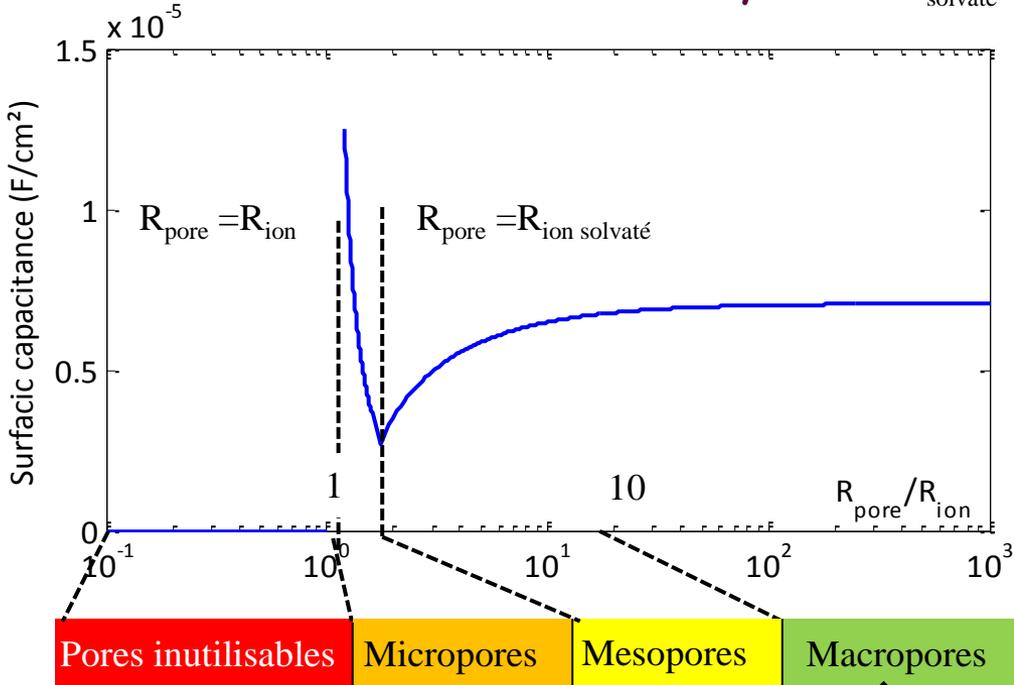
- ↪ Densité de puissance aujourd'hui suffisante (>10 kW/kg)
- ↪ Densité d'énergie à améliorer (>> 10 Wh/kg)

L'énergie stockée $W = \frac{1}{2} C_{AK} \cdot U^2$ avec $C_{AK} = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{e}$



Evolutions à envisager

Interface électrode / électrolyte



Pores inutilisables | Micropores | Mesopores | Macropores

Ex cations,
 charbon actif usuel : $R_{ion} = 0.34 \text{ \AA}$ $R_{ion \text{ solvate}} = 0.65 \text{ \AA}$ 6.5 \AA $R_{pore \text{ median}} = 10 \text{ \AA}$

Electrodes microporeuses (technique CDC)

⇒ ↗ capacité surfacique

R. German, "Etude du vieillissement calendaire des supercondensateurs et impact des ondulations de courant haute fréquence", thèse Université Lyon 1, 2013

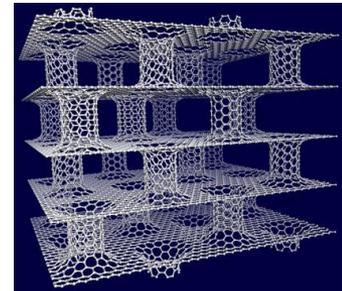
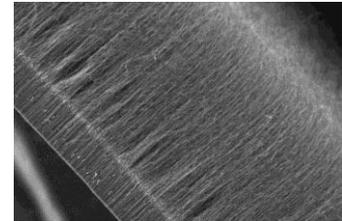
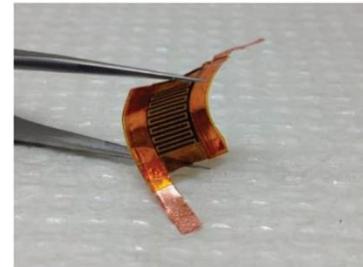
Evolutions à envisager

↳ Interface électrode / électrolyte

Supercondensateurs avec matériaux actifs à base de

- Nanotubes de carbone
- Graphène (supercondensateur souple)

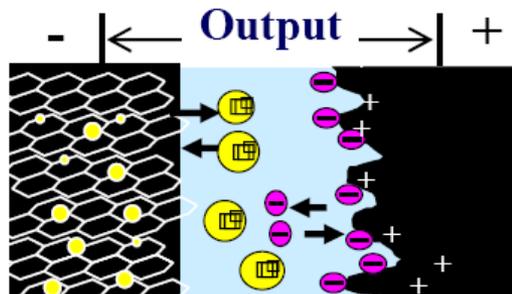
⇒ ↗ Densités d'énergie et de puissance



Evolution à envisager

- Nouveaux électrolytes : recherche d'électrolytes stables à haut potentiel
- Composant hybride (Lithium Ion Capacitor)

Lithium-ion Capacitor



Li-doped Carbon Electrolyte Activated Carbon



*Capacité : 2000 F
Volume 124 ml ; poids 208 g
Tension entre 2,2 V et 3,8 V*

P. Simon, "Supercondensateurs : principes et évolutions" Présentation Collège de France, Chaire annuelle 2010-2011

P. Venet, H. Gualous « Stockage de l'énergie par supercondensateurs » Journées de la section Electrotechnique du club EEA, Nancy, 2013

Conclusion

- ↪ Densité de puissance élevée
- ↪ Capacité d'emmagasiner et de restituer de l'énergie à cadence élevée
- ↪ Durée de vie très élevée par rapport aux accumulateurs
- ↪ Aujourd'hui, le marché mondial est constitué principalement par les supercondensateurs à électrolyte organique (acétonitrile toxique, inflammable...) ⇒ jusqu'à 5000 F ; 2,8 V
- ↪ Amélioration de la densité d'énergie envisageable à plus ou moins long terme (dispersion de taille des pores réduite, graphène, nanotubes de carbone, composant hybride, ...)

MERCI pour votre attention