

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Thierry Brousse, Professeur à l'IMN de Nantes, de m'avoir accueilli au Laboratoire GMPA, alors qu'il en était le directeur, d'avoir suivi mon travail et d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse en qualité de président.

Je remercie Monsieur Yves Scudeller, Professeur à l'IMN, et Monsieur Philippe Guillemet, Maître de conférences à l'IMN, pour m'avoir proposé ce sujet et pour leur encadrement au cours de cette thèse.

Je tiens également à remercier Monsieur François Béguin, Professeur à l'Université d'Orléans, et Monsieur Olivier Lottin, Professeur à l'Université Henri Poincaré de Nancy, d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse, en qualité de rapporteur.

Je remercie Monsieur Patrick Glouannec, Professeur à l'Université de Bretagne Sud, d'avoir accepté le rôle d'examineur dans mon jury de thèse. Merci également à Monsieur Pierre Odru, Ingénieur à l'Agence Nationale de la Recherche, pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse et pour le suivi et le financement de ce projet ANR.

Je désire remercier Monsieur Oliver Crosnier et Madame Laurence Athouël, tous deux Maîtres de conférences à l'IMN, pour avoir suivi régulièrement mon travail.

Je voudrais également remercier Monsieur Fanch Guillou, Monsieur Dominique Lafon et Monsieur Christophe Le Bozec, tous trois techniciens à Polytech'Nantes pour leurs conseils et leurs réalisations sans lesquelles les mesures de cette thèse n'auraient pu être possibles.

Merci à Monsieur Kévin Garandel, Ingénieur Thermique-Énergétique alors en formation à Polytech'Nantes, pour m'avoir épaulé plusieurs mois dans ce travail.

Je remercie également tous les partenaires du projet ABHyS : Philippe Azaïs, François Béguin, Barbara Daffos, Laurent Demarconnay, Frédéric Favier, Ouassim Ghodbane Encarnacion Raymundo, Pierre-Louis Taberna et Patrice Simon, pour leurs contributions à ce travail, leur disponibilité et ces réunions de projet ABHyS très agréables.

Un grand merci aux personnes passées et présentes au LGMPA (devenu IMN), qui m'ont accueilli et soutenu au cours de cette thèse et qui contribuent à une ambiance de travail exceptionnelle : Marion Allart, Anne Berthier, Alexandre Benoit, Magali Besse, Xavier Bézier, Yann Borjon-Piron, Frédéric Christien, Camille Douard, Édouard Ferchaud, Renaud Frappier, René Le Gall, Magali Mahé, Cédric Martin, François Moser, Hervé Mourton, Pascal Paillard, Caroline Pascot, Claudia Ramirez-Castro, Donald Schleich, Franck Tancret, ...

Enfin, je terminerais en remerciant ma famille et mon entourage pour leur soutien constant au cours de ces années de travail et des épreuves qu'il apporte.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I - GENERALITES	5
I.1 INTRODUCTION	5
I.2 HISTORIQUE	5
I.3 DOMAINES D' APPLICATION	8
I.4 PROCESSUS DE STOCKAGE DE L'ENERGIE ELECTRIQUE	12
I.4.1 Principe	12
I.4.2 La double-couche électrochimique.....	15
I.4.3 L'adsorption	17
I.4.4 L'oxydo-réduction et la pseudo-capacité	19
I.5 PHENOMENES THERMIQUES DANS LES SUPERCONDENSATEURS.....	23
I.5.1 Effets thermo-électriques irréversibles.....	23
I.5.2 Effets thermo-électriques réversibles	25
I.5.3 Thermodiffusion.....	26
I.6 MATERIAUX ET ELECTROLYTE DANS LES SUPERCONDENSATEURS	27
I.6.1 Le carbone activé	27
I.6.2 Performances des électrodes de supercondensateur	31
I.6.3 Les électrolytes.....	32
I.6.4 Collecteurs de courant et séparateur.....	35
I.7 MATERIAUX DE LA CELLULE ASYMETRIQUE C-MnO ₂	36
I.7.1 Intérêt de la configuration asymétrique	36
I.7.2 Électrode négative : carbone activé Norit S50	38
I.7.3 Électrode positive : dioxyde de manganèse (cryptomélane)	38
I.8 METHODES EXPERIMENTALES.....	40
I.8.1 Voltammétrie cyclique	42
I.8.2 Cyclage galvanostatique.....	44
I.8.3 La spectroscopie d'impédance	46
CHAPITRE II - CONCEPTION D'UN CALORIMETRE ELECTROCHIMIQUE	51
II.1 INTRODUCTION	51
II.2 DISPOSITIF EXPERIMENTAL.....	52
II.2.1 Principe du calorimètre électrochimique.....	52
II.2.2 Description du dispositif expérimental	57
II.2.3 Description des fluxmètres et des cellules de tests.....	60

II.3 MISE AU POINT DU CALORIMETRE.....	64
II.3.1 Simulations numériques.....	64
II.3.2 Technique de déconvolution.....	69
II.4 VALIDATION EXPERIMENTALE DU CALORIMETRE.....	71
II.4.1 Déconvolution de signaux théoriques et expérimentaux.....	71
II.4.2 Préparation des électrodes.....	74
II.4.3 Pression de contact.....	79
II.5 CONCLUSIONS.....	81
CHAPITRE III - ANALYSE THERMIQUE ET ELECTROCHIMIQUE DE CELLULES CARBONE- MNO₂ DE PETITE TAILLE	83
III.1 INTRODUCTION.....	83
III.2 CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE.....	83
III.2.1 Voltammétrie cyclique.....	83
III.2.2 Cyclages galvanostatiques.....	87
III.2.3 Résistance série équivalente.....	89
III.2.4 Fréquence des cycles.....	90
III.2.5 Capacité.....	92
III.3 ANALYSE THERMIQUE.....	94
III.3.1 Puissance calorifique liée aux processus irréversibles.....	97
III.3.2 Bilan énergétique.....	105
III.3.3 Puissance calorifique liée aux processus réversibles.....	109
III.4 INTERPRETATION MICROSCOPIQUE.....	115
III.4.1 Équations du modèle microscopique de ligne de transmission.....	115
III.4.2 Comparaison du modèle avec l'expérimental.....	120
III.5 CONCLUSIONS.....	124
CHAPITRE IV - ÉTUDE ELECTROTHERMIQUE DE SUPERCONDENSATEURS DE GRANDE CAPACITE ELECTRIQUE	127
IV.1 INTRODUCTION.....	127
IV.2 DESCRIPTION DES SUPERCONDENSATEURS ETUDIES.....	128
IV.3 ÉQUATIONS DU MODELE ELECTROTHERMIQUE.....	130
IV.4 DETERMINATION DE LA PUISSANCE VOLUMIQUE.....	135
IV.5 RESULTATS ET DISCUSSION.....	139
IV.5.1 Puissance volumique.....	139
IV.5.2 Supercondensateur prismatique de 500 F.....	141
IV.5.3 Supercondensateur cylindrique de 1 700 F.....	143
IV.6 CONCLUSIONS.....	148
CONCLUSION GENERALE	149
PERSPECTIVES	153

NOMENCLATURE.....	155
ANNEXES	157
Annexe 1 : Modèle de Helmholtz, Gouy Chapman et Stern de la double-couche électrochimique	157
Annexe 2 : Détermination de la résistance série équivalente de supercondensateurs pseudo-capacitifs ...	162
Annexe 3 : Diagramme de Nyquist du supercondensateur C-MnO ₂	165
Annexe 4 : Conductivité de quelques espèces ioniques en fonction de la température	166
Annexe 5 : Conductivité thermique équivalente dans la direction yOz de l'assemblage élémentaire des supercondensateurs modélisés	167
LISTE DES FIGURES	169
LISTE DES TABLEAUX	175
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	177

Introduction générale

Les supercondensateurs sont des systèmes de stockage de l'énergie électrique à très haut rendement et à haute dynamique. Ils possèdent une très longue durée de vie leur permettant d'assurer plusieurs centaines de milliers de cycles de charge et de décharge sans pertes de performance. Ils sont employés dans des opérations de stockage répétitives ou discontinues comme dans la production d'énergies renouvelables. Ces dispositifs sont en plein essor, notamment dans le domaine des véhicules électriques et hybrides, car seuls ou associés à des accumulateurs électrochimiques, ils assurent la récupération de l'énergie au freinage et contribuent ainsi à la baisse de la consommation des moteurs électriques et de l'impact environnemental. Les supercondensateurs au carbone sont les systèmes les plus utilisés. Ils présentent des densités d'énergie et de puissance élevées, une bonne cyclabilité, mais posent de sérieux problèmes de sécurité et de toxicité du fait de l'utilisation d'un électrolyte organique (acétonitrile) et d'une plage de température d'utilisation assez réduite limitée par la plage d'utilisation de l'électrolyte (-30 °C à +70 °C).

Les performances du système Carbone-MnO₂ (C-MnO₂) en milieu aqueux, association d'une électrode positive à base de MnO₂ et d'une électrode négative en carbone, est un substitut intéressant au système Carbone-Carbone (C-C) en milieu organique. Cette thèse a pour objet de caractériser sur le plan thermique et électrochimique le fonctionnement de supercondensateurs asymétriques à base de carbone activé et de dioxyde de manganèse (C-MnO₂) dans un électrolyte aqueux dans lequel est dissous du sulfate de potassium. Il s'inscrit dans le cadre du projet ABHyS (Aqueous Based Hybrid Supercapacitor) du programme Stockage innovant de l'Énergie (Stock-E) de l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) qui visait l'amélioration des performances énergétiques de supercondensateurs C-MnO₂ en milieu aqueux en vue d'un développement industriel. Le Tableau 1 présente les caractéristiques des systèmes C-C et C-MnO₂ au début du projet.

Dispositif	Densité d'énergie (Wh/kg)	Densité de puissance (kW/kg)	Températures de fonctionnement (°C)	Nombre de cycles	Tension de cellule (V)	Environnement : électrolyte	Coût (€/F)
Carbone/carbone	5,0	5,0	-30/+70	10 ⁶	2,7	Inflammable, nocif	0,01 (cible)
Carbone/MnO ₂	3,8	2,0	-10/+90	2.10 ⁵	2,0	Non inflammable et non toxique	< 0,005 (estimé)

Tableau 1 – Performances des systèmes carbone-carbone et carbone-MnO₂ (source : ABHYS 2008)

Dans ce projet, il s'agissait d'accroître la densité d'énergie et de puissance de cellules par l'augmentation de la capacité des électrodes de carbone et de MnO₂, de la qualité des contacts et de la conductivité ionique de l'électrolyte afin de réduire la puissance dissipée dans une plage de température allant de -30 °C à +100 °C tout en assurant une cyclabilité supérieure à 100 000 cycles. Le projet a été mené en partenariat avec le Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMat) de Toulouse, le Centre de Recherche sur la Matière Divisée (CRMD) d'Orléans, l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier (ICGM) et la société batScap de Quimper, fabricant français de supercondensateurs.

Le chapitre I présente des généralités sur les supercondensateurs, les applications et les matériaux utilisés. Le chapitre décrit les différents mécanismes de stockage de l'énergie électrique (capacitif, pseudocapacitif). Il fait état des différents effets thermiques mis en jeu dans les électrolytes et les électrodes. Le chapitre présente enfin les caractéristiques et les propriétés électrochimiques du carbone et du dioxyde de manganèse constituant la cellule hybride en milieu aqueux étudiée dans cette thèse.

Le chapitre II présente un dispositif calorimétrique conçu pour la caractérisation thermique et thermo-électrochimique des cellules C-MnO₂ de petite taille. Cette caractérisation peut être réalisée en faisant varier les paramètres caractéristiques des cycles de charge-décharge. Le principe du calorimètre et le dispositif expérimental mis au point sont présentés ainsi que la méthodologie permettant d'extraire la puissance calorifique de la cellule à partir de l'évolution temporelle de la température. Le chapitre présente différents tests qui ont permis de valider la conception du calorimètre. Enfin, les procédés de fabrication des électrodes et d'assemblage des cellules C-MnO₂ utilisées pour la caractérisation thermo-électrochimique sont détaillés.

Le chapitre III présente les mesures thermiques et électrochimiques effectuées sur des cellules C-MnO₂ et C-C en fonction de la densité de courant, de la plage de potentiel de cyclage et de la température ambiante. Les mesures permettent de déterminer la puissance calorifique, les durées des charges et la capacité électrique des cellules pour différentes conditions de charge. L'effet de la décomposition de l'électrolyte est quantifié ainsi que les énergies calorifiques lors de l'adsorption et l'intercalation des ions sur les électrodes. L'effet de la température sur les caractéristiques électrochimiques, le rendement énergétique et la puissance calorifique est étudié. Ces résultats expérimentaux sont ensuite confrontés à un modèle décrivant les processus de diffusion de charges dans la cellule.

Le chapitre IV est consacré à un modèle électrothermique développé afin de simuler le comportement thermo-électrochimique de supercondensateurs C-MnO₂ de grande capacité électrique. Ce modèle s'appuie sur le chapitre III qui donne la capacité de la cellule C-MnO₂, sa résistance série et sa puissance calorifique en fonction de l'intensité du courant, de la largeur de la fenêtre de potentiel, et de la température. Le chapitre IV présente quelques résultats de simulation obtenus sur des dispositifs de 500 Farad et 1 700 Farad fonctionnant dans différentes conditions d'environnement.

Chapitre I - Généralités

I.1 Introduction

Après un bref historique, ce chapitre décrit les applications actuelles et envisageables pour ce type de stockage. La suite de ce chapitre est consacrée à la présentation des phénomènes physico-chimiques permettant le stockage supercapacitif ainsi qu'à celle des constituants des supercondensateurs. Les phénomènes thermiques qui prennent place au niveau des interfaces et dans les volumes, lors du fonctionnement d'un supercondensateur sont également exposés. Les différentes configurations de supercondensateurs, les matériaux utilisés et leurs rôles sont ensuite présentés. Enfin, le chapitre se termine sur les méthodes expérimentales employées pour les mesures et les caractérisations effectuées au cours de cette thèse.

I.2 Historique

Le premier condensateur électrolytique a été créé par Pieter van Musschenbroek à Leyde aux Pays-Bas en 1745 (et indépendamment par Ewald von Kleist en Poméranie). Il dispose dans une bouteille en verre des feuilles métalliques et recouvre également la surface extérieure comme illustré sur la Figure I.1 [1]. Utilisant involontairement une eau chargée en sels minéraux, il découvre alors que sa bouteille est capable de stocker de l'électricité alors qu'il reçoit un violent choc (électrostatique) de celle-ci. Le nom de « bouteille Leyde » fut donné à cette invention. Cette découverte aboutit à la compréhension des phénomènes d'électrisation évoqués depuis l'Antiquité par les Grecs.

Les premiers développements technologiques du condensateur électrolytique à grande capacité, appelé également condensateur à double-couche électrochimique (Electric Double Layer Capacitor - EDLC), datent de 1957. H. L. Becker de General Electric dépose le brevet d'un condensateur associant des électrodes poreuses en carbone et un électrolyte aqueux. A l'époque le mécanisme de stockage n'est pas clairement identifié [2]. À partir de 1962, les travaux de recherche de l'entreprise américaine SOHIO (Standard Oil Company Of Ohio)

aboutissent à un dépôt de brevet [3] puis à la première commercialisation d'un condensateur (Figure I.2). Leurs recherches ont permis de faire le lien entre les travaux de Helmholtz datant de 1879 sur la capacité de double-couche et le stockage de charges à l'interface électrode-électrolyte. SOHIO reprend ses recherches à la fin des années 70 avec des condensateurs bipolaires (constitués de deux électrodes) à double-couche « Maxcap » [4].

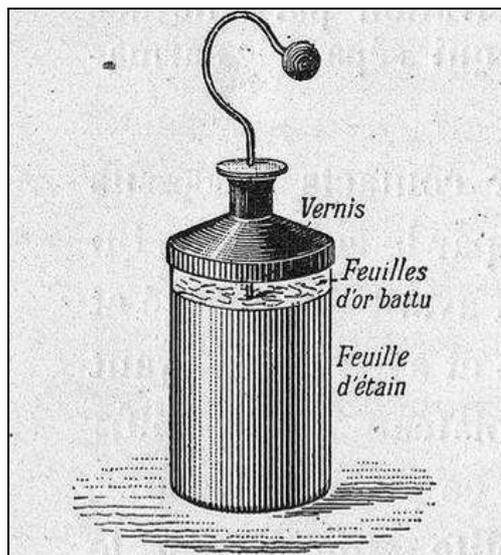


Figure I.1 – Illustration d'une bouteille de Leyde
Ancêtre historique du condensateur tel que construit par Musschenbroek en 1745 [1].

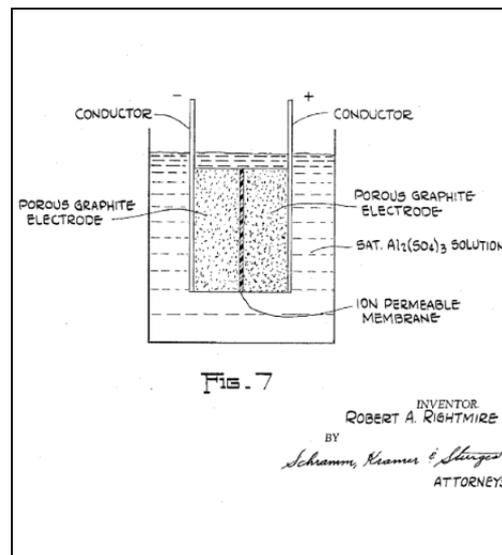


Figure I.2 – Illustration du premier condensateur commercial
Déposé par l'entreprise SOHIO en 1962 [3].

L'entreprise japonaise Nippon Electric Company (NEC) reprend les licences de SOHIO et, entre 1975 et 1981, leur construction bipolaire permet d'empiler 6 condensateurs en série et de réduire le nombre de connections. La tension aux bornes de ce prototype utilisant un électrolyte aqueux atteint 5,5 V pour une capacité de quelques Farads (Figure I.3). Durant la même période, un oxyde (RuO_2) est étudié et montre un comportement électrochimique identique à celui du carbone activé, cependant le stockage des charges s'effectue selon des réactions d'oxydo-réduction [5] et seront par la suite appelées réactions pseudo-capacitives. En 1978, NEC commercialise ses premiers condensateurs « supercapacitors » (supercondensateurs) faisant intervenir en plus du stockage de double-couche un stockage pseudo-capacitif [6]. Toujours au Japon et en 1978, Panasonic commercialise des EDLC « Goldcap » à base d'électrolyte non aqueux dans le but de remplacer les piles « bouton » utilisées pour les sauvegardes de mémoire électronique.

L'année 1985 fait évoluer les échelles d'utilisation avec l'entreprise russe ECOND qui envisage leur application dans les véhicules électriques ou hybrides. ECOND produit des supercondensateurs « PSCap » dont la taille et la capacité sont nettement supérieures à celles des supercondensateurs de NEC ou SOHIO et qui sont implantés dans des véhicules de démonstration en 1994 [7].

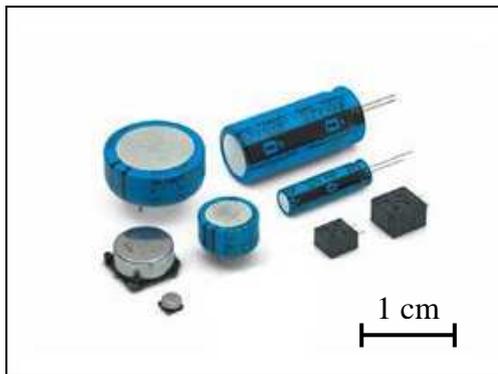


Figure I.3 – Condensateurs Nec-Tokin

Gamme de condensateurs Nec-Tokin de quelques μF à quelques F (en haut à droite).



Figure I.4 – Boostcaps Assemblées, Maxwell

Chaque supercondensateur cylindrique « Boostcap » a une capacité de 1 500 F.

En 1988 une autre entreprise Russe, ELIT, qui élaborait des condensateurs pour le démarrage de moteurs, crée les premiers condensateurs asymétriques. Leurs assemblages sont prismatiques, c'est-à-dire qu'ils sont composés d'empilement de feuillets de supercondensateurs rectangulaires. De grosses puissances sont atteintes avec des modules pouvant atteindre 1 500 F se chargeant et se déchargeant sur des durées inférieures à la seconde [7]. La même année, le laboratoire Maxwell est engagé par l'U.S. Department of Energy (DoE) pour créer de nouveaux supercondensateurs. Naît alors la gamme « BoostCaps » regroupant des supercondensateurs de 5 F à 3000 F (Figure I.4) sous une tension de 2,7 V. Ces caractéristiques permettent à Maxwell de devenir leader mondial du marché des supercondensateurs dans les années 90. Au cours de ces années, Panasonic produit des condensateurs EDLC visant les applications automobiles électriques qu'ils baptisent « UpCap » : la capacité atteint 2000 F pour une tension de 2,3 V. Au début des années 2000, BatScap, filiale du groupe Bolloré propose une gamme aux caractéristiques équivalentes à Maxwell.

De nos jours, le marché offre des supercondensateurs dont les capacités vont de quelques Farads à 5000 Farads. Le Tableau I-1 donne quelques caractéristiques de

supercondensateurs commerciaux. Dans beaucoup d'applications, le prix et la faible densité d'énergie des supercondensateurs restent, malgré leurs performances élevées, les raisons pour lesquelles ils ne s'imposent pas comme premier choix. Actuellement de nombreuses recherches sont menées sur tous les constituants des supercondensateurs afin d'augmenter la densité d'énergie tout en conservant la très grande cyclabilité et le haut niveau de performances dont ils font preuve. En 2010, le marché des batteries représentait environ 20 milliards de dollars (dont la moitié pour les batteries lithium-ion) contre 470 millions de dollars pour les supercondensateurs.

Fabricant	Tension nominale (V)	Capacité (F)	ESR (mΩ)	Énergie spécifique (W/kg)	Puissance spécifique (Wh/kg)	Poids (kg)
Maxwell (USA)	2,7	2 800	0,48	4,45	900	0,475
NESS (Corée)	2,7	3 640	0,30	4,2	928	0,65
Asahi Glass (Japon)	2,7	1 375	2,5	4,9	390	0,210
Panasonic (Japon)	2,5	1 200	1,0	2,3	514	0,34
EPCOS (Allemagne/Japon)	2,7	3 400	0,45	4,3	760	0,6
batScap (France)	2,7	2 600	0,35	5,3	1 000	0,5

Tableau I-1 – Caractéristiques de quelques supercondensateurs commerciaux [8]

I.3 Domaines d'application

Le choix d'un système de stockage dépend des durées envisagées pour ses cycles de charge et de décharge. Les utilisations lentes (quelques heures) sont parfaitement assurées par des batteries ; pour des temps de cycles plus courts (quelques secondes), on fait appel à des systèmes de puissance : les condensateurs. Parmi eux, les supercondensateurs tirent leur nom de leur aptitude à fournir presque autant de puissance (5 kW/kg) que les condensateurs diélectriques utilisés en électronique tout en offrant de grandes densités d'énergie (5 Wh/kg). Le diagramme de Ragone de la Figure I.5 [9] illustre la position intermédiaire, à la fois en termes d'énergie et de puissance, occupée par les supercondensateurs parmi les systèmes classiques de stockage de l'énergie électrique.

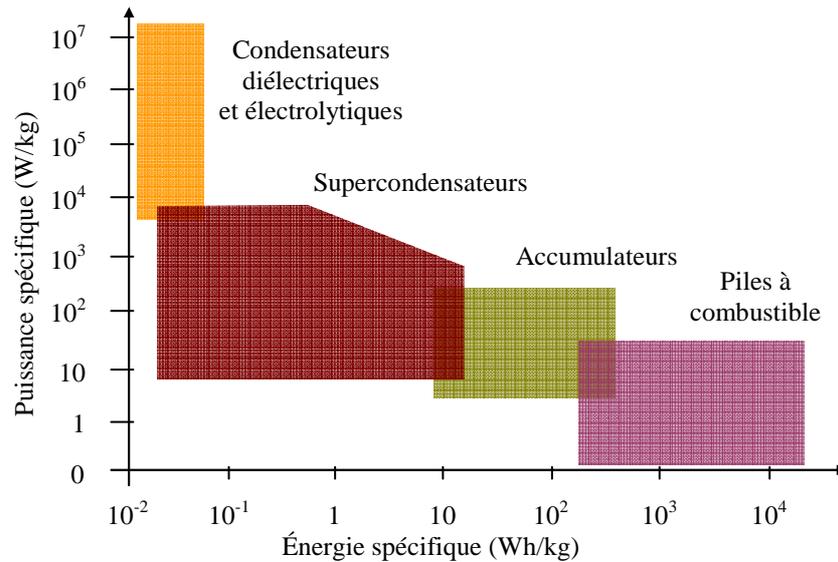


Figure I.5 – Diagramme de Ragone des principales méthodes de stockage de l'énergie électrique

Les supercondensateurs ont un comportement énergétique intermédiaire entre les condensateurs diélectriques et les accumulateurs [9].

Les supercondensateurs peuvent être rechargés et déchargés complètement jusqu'à plusieurs centaines de milliers de fois, avec de fortes puissances (5 kW/kg pour une durée de décharge de l'ordre de quelques secondes) sans perte de performance importante et sont peu sujets au vieillissement au cours du temps. Les technologies de supercondensateurs en milieu aqueux profitent de coûts de production inférieurs comparativement à ceux des accumulateurs, leurs concurrents directs [10]. Bien que certains compromis soient possibles entre puissance, énergie et cyclabilité, les supercondensateurs ne supplantent pas les accumulateurs à cause de leur faible densité d'énergie. Le Tableau I-2 [4] suivant illustre l'état de l'art sur les principales caractéristiques des supercondensateurs et des batteries. Les différences fondamentales entre les deux méthodes de stockage sont les temps de charge/décharge très courts pour les supercondensateurs et la cyclabilité, c'est-à-dire le nombre de cycles de charge-décharge qu'il est possible d'effectuer sans dégradation de performance. La cyclabilité d'une batterie peut atteindre 5 000 cycles contre 500 000 cycles pour un supercondensateur. Malgré ces différences en termes de cyclabilité et d'énergie stockée ces deux systèmes stockeront au cours de leur vie des quantités d'énergies comparables : 5 000 cycles à 200 Wh/kg donneront une quantité d'énergie stockée de l'ordre de 1 MWh/kg au terme de l'utilisation d'une batterie Lithium Ion, contre 2,5 MWh/kg au terme de l'utilisation d'un supercondensateur ayant effectué 500 000 cycles à 5 Wh/kg.

Caractéristique	Batterie Lithium Ion	Supercondensateur
Temps de charge	2 heures	1 seconde
Temps de décharge	2 heures	1 seconde
Cyclabilité	Inférieure à 5000	Supérieure à 500 000
Énergie spécifique (Wh/kg)	100 à 200	5 à 10
Puissance spécifique (kW/kg)	0,5 à 1	1 à 10
Rendement	De 50 % à 90 %	De 75 % à 95 %
Coût / Wh	0,5 à 2,5 \$ / Wh	10 à 20 \$ / Wh
Coût / kW	75 à 150 \$ / kW	25 à 50 \$ / kW

Tableau I-2 – État de l'art des principales caractéristiques des batteries (lithium ion) et des supercondensateurs [4], [11]

L'utilisation complémentaire des supercondensateurs avec des batteries (ou piles à combustible) est aussi possible : les batteries peuvent alors assurer la demande en énergie et les supercondensateurs répondent aux appels de puissance. Le domaine de la propulsion avec les voitures hybrides ou électriques a provoqué une forte croissance du marché des supercondensateurs grâce à ce duo. Il existe également de nombreuses applications dans lesquelles ils peuvent être utilisés :

- le lissage, la stabilisation ou l'alimentation sans interruption des réseaux électriques [13] : les supercondensateurs peuvent être utilisés de manière intensive et répétée pour assurer l'extraction ou l'insertion d'électricité dans les réseaux. A grande échelle, ils pourraient être utilisés dans les réseaux d'électricités nationaux. En effet la production d'électricité y est maintenue en permanence au dessus de la demande pour éviter les situations de pénurie. Un stockage dans des supercondensateurs associés à des batteries lorsque la demande est faible, la nuit par exemple, permettrait de baisser l'énergie ainsi gaspillée en assurant les pics de consommation de la journée grâce à l'énergie stockée pendant la nuit, voire même des petites coupures de courant le cas échéant. Cela représenterait 1 cycle de charge et de décharge par jour, soit environ 5 000 cycles sur 10 ans, ce qui est facilement réalisable pour des supercondensateurs même technologiquement simples.

- les applications automobiles [14] : voitures hybrides et électrique ont besoin de beaucoup de puissance que ce soit pour l'alimentation des moteurs ou la récupération

d'énergie au freinage. L'utilisation des supercondensateurs permet de meilleurs rendements et l'augmentation de la durée de vie des accumulateurs embarqués.

- les applications dans les systèmes où la production est discontinue : la production irrégulière de l'éolien ou du solaire [15] peut par exemple être lissée en utilisant des supercondensateurs pour restituer de l'énergie accumulée pendant les périodes d'inactivité. Les supercondensateurs qui équipent d'ores et déjà les éoliennes permettent aussi la réorientation des pales en cas de changement de direction du vent [16].

- la récupération d'énergie sur les grues et ascenseurs [4] : l'énergie utilisée pour une montée peut être en grande partie récupérée lors de la descente consécutive et réutilisée pour la montée suivante. L'énergie n'est pas gaspillée en chaleur et permet de réduire considérablement la consommation en carburant de ces systèmes. Dans le cas de grues portuaires japonaises (Figure I.6), l'investissement est amorti sur quelques années et les installations profitent d'une réduction de l'encombrement.

- l'assistance au démarrage ou le fonctionnement en autonomie [4] : les supercondensateurs sont utilisés pour faire démarrer les locomotives qui demandent une puissance conséquente pour les premières secondes de démarrage. Ils sont également utilisés sur des tramways dans divers endroits du monde pour la traversée de zones particulières sans caténaire (Figure I.7), le but étant souvent de limiter la pollution visuelle. Des supercondensateurs présents dans les tramways sont chargés avant les zones dépourvues de caténaire et la traversée peut être effectuée de façon autonome.

- la sauvegarde de mémoire [17], domaine où le supercondensateur supplante les batteries pour sa durée de vie supérieure et sa grande capacité, tous les appareils modernes sont concernés : téléphones portables, ordinateurs, appareils photo.

- les outils de puissance électrique [4] : les outils de ce type sont en général utilisés peu fréquemment et se retrouvent très souvent rangés avec des accumulateurs complètement déchargés ou complètement chargés ce qui nuit fortement à leur longévité. Lorsque ces outils sont équipés de supercondensateurs, ils doivent se recharger plus souvent lors des grandes utilisations mais la durée de la charge est beaucoup plus courte. De plus l'outil peut être stocké très longtemps sans être utilisé.

- les mouvements alternatifs ou répétitifs : d'un point de vue général, les supercondensateurs sont tout indiqués pour les applications exécutant des actions très répétitives : engins de travaux publics, véhicules de livraison, etc.

Pour beaucoup d'applications le prix élevé des systèmes à base de supercondensateurs par rapport aux systèmes déjà en place reste encore un problème. La faible densité d'énergie proposée par les supercondensateurs par rapport aux batteries peut également constituer un frein. Voilà donc le challenge des projets portant sur les supercondensateurs : diminuer le coût de fabrication et augmenter la quantité d'énergie stockable tout en conservant les fortes puissances et la très grande cyclabilité qui les caractérisent.



Figure I.6 – Grue portuaire japonaise équipée de supercondensateurs

Photographie : Nippon ChemiCon Corporation.



Figure I.7 – Tramway équipé de supercondensateurs

Traversée d'une place sans caténaire.

I.4 Processus de stockage de l'énergie électrique

I.4.1 Principe

Les supercondensateurs sont des condensateurs électrochimiques dotés d'électrodes formées dans des matériaux de grandes surfaces spécifiques et/ou dans des matériaux actifs électrochimiquement. À la différence des condensateurs diélectriques, qui emploient un isolant et accumulent des charges sur deux armatures comme cela est schématisé sur la Figure I.8, les supercondensateurs emploient un électrolyte peu visqueux qui remplit les pores des électrodes et assure la mobilité des ions. Un séparateur, lui-même très poreux et imprégné d'électrolyte, permet le passage des ions tout en évitant le court-circuit entre les électrodes.

Lors du passage du courant électrique, les charges sont stockées de part et d'autre de toute l'interface électrode-électrolyte formant ainsi un condensateur fin sur chaque électrode (Figure I.9). En assimilant ce condensateur fin à un condensateur diélectrique, dont le diélectrique serait formé par l'espace entre les charges de part et d'autre de l'interface électrode-électrolyte, on peut calculer la capacité C (en farads) d'une électrode grâce à la formule suivante :

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{Surf}{e} \quad (\text{I-1})$$

où $Surf$ est la surface de l'interface électrode-électrolyte et e l'épaisseur du diélectrique ; $\varepsilon_0 = 8,854187 \cdot 10^{-12}$ F/m est la permittivité diélectrique du vide et ε_r est la permittivité électrique relative de l'électrolyte.

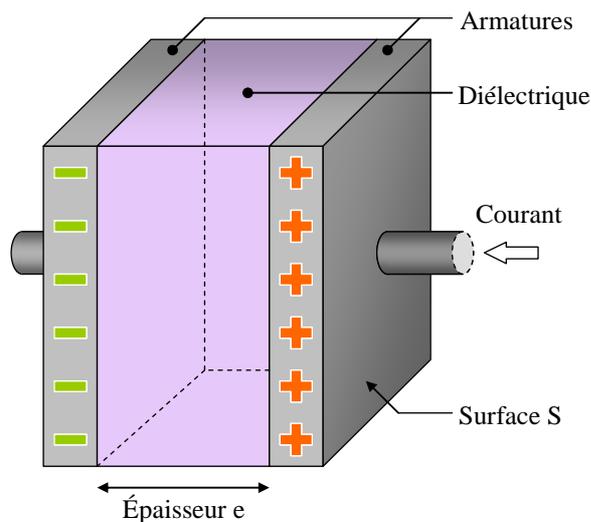


Figure I.8 – Représentation schématique d'un condensateur diélectrique plan chargé

Le diélectrique permet l'accumulation de charges dans chacune des armatures.

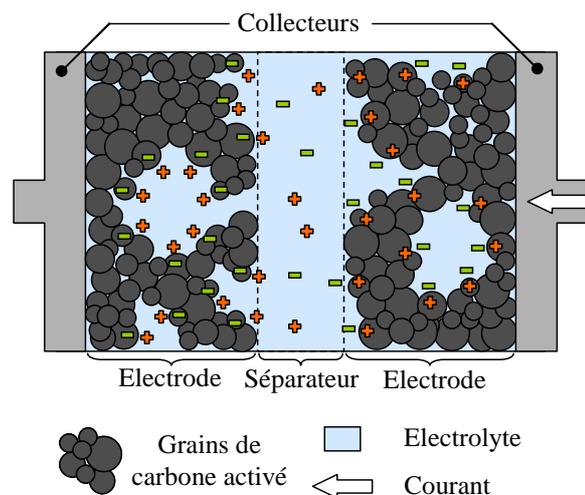


Figure I.9 – Vue en coupe schématique d'un supercondensateur carbone-carbone chargé

Les charges sont accumulées à l'interface électrode-électrolyte de chaque électrode.

La permittivité relativement à l'air des matériaux varie de 4 à 10 pour le papier ou le verre, jusqu'à 200 pour des céramiques comme le dioxyde de titane et jusqu'à plusieurs milliers pour les céramiques à base de titanate de baryum. D'un point de vue général, la permittivité électrique d'un électrolyte est inférieure à la permittivité électrique d'un diélectrique, mais la surface offerte par les électrodes d'un supercondensateur (1 à 2 milliers

de m^2/g) et la très faible épaisseur sur laquelle viennent s'accumuler les charges (quelques centaines de picomètres) aboutissent à une capacité très élevée. Ainsi les supercondensateurs développent des capacités allant de quelques dizaines à plusieurs milliers de farads par kilogramme [10] contre plusieurs microfarads à quelques millifarads par gramme pour les condensateurs diélectriques [18]. Ce sont ces grandes capacités qui ont octroyé à ces dispositifs le préfixe « super ».

La charge q stockée par un condensateur diélectrique est calculée (en coulombs) grâce à la formule suivante :

$$q = CV \quad (\text{I-2})$$

La charge d'un supercondensateur est donc d'autant plus grande que la capacité C et la tension V aux bornes de celui-ci est grande. L'énergie E (en joules) stockée dans un condensateur se calcule alors en intégrant le travail fourni au cours de la charge. La charge d'un condensateur (initialement déchargé) et dont les armatures portent les charges $+q_c$ et $-q_c$ est donnée par :

$$E = \int_0^{q_c} \frac{q}{C} dq = \frac{1}{2} \frac{q_c^2}{C} = \frac{1}{2} CV^2 \quad (\text{I-3})$$

La quantité d'énergie stockée dans un condensateur est proportionnelle au carré de la tension entre ses bornes. Une grande valeur d'énergie sera obtenue en optimisant les matériaux d'électrodes et l'électrolyte afin d'autoriser une grande tension de fonctionnement sans dégradation du milieu. L'optimisation énergétique du dispositif passera également par la minimisation des résistances interne et de contact du supercondensateur. En effet, lorsque qu'un courant traverse un supercondensateur, des chutes de potentiels se manifestent principalement aux niveaux des amenées de courant (collecteurs) et du séparateur. Ces chutes, schématisées sur la Figure I.10, sont dues à la résistance électrique ou ionique des matériaux traversés par le courant de charge ou de décharge.

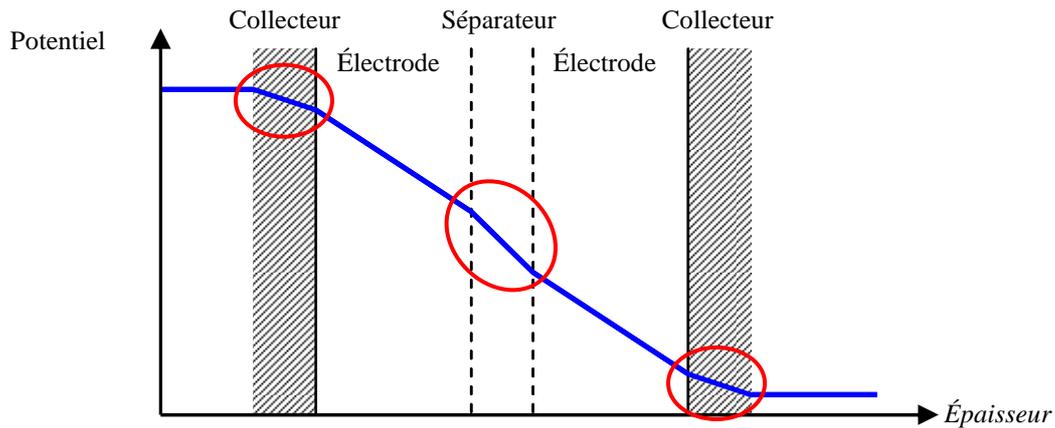


Figure 1.10 – Schématisation du profil de potentiel dans un supercondensateur chargé

Les zones entourées montrent les chutes de potentiel dues aux résistances électriques et ioniques.

Ces résistances électriques internes contribuent à l'abaissement de la tension réellement appliquée aux électrodes (plus précisément aux interfaces électrode-électrolyte) et à l'augmentation des dissipations énergétiques. Le terme Résistance Série Équivalente (ESR) souvent utilisé en électricité fait référence à la somme de ces résistances. L'ESR joue un rôle clé dans le comportement à la fois électrique et thermique de la cellule et permet de traiter, avec une bonne approximation, un supercondensateur comme une capacité électrique en série avec une résistance dont la valeur est celle de l'ESR.

1.4.2 La double-couche électrochimique

Dans un électrolyte non sollicité par des actions extérieures, les charges positives et négatives qu'il contient sont équitablement réparties dans toute la solution : c'est l'équilibre thermodynamique naturel de l'électrolyte. L'introduction d'une phase solide, par exemple une électrode, rompt localement l'état d'équilibre de la solution et en modifie l'organisation. Les charges proches de la phase solide se réorganisent pour atteindre un nouvel état d'équilibre. L'excès de charge qui en résulte côté électrolyte est compensé par un excès de charge de signe opposé dans l'électrode, restituant la neutralité électrique de l'interface électrode-électrolyte. Cette séparation de charges à l'interface est appelée double-couche électrochimique.

Un supercondensateur est doté de deux électrodes que l'on peut polariser en appliquant une différence de potentiel entre ces deux bornes. Une électrode va se charger négativement

par injection d'électrons, l'autre va se charger positivement par extraction d'électrons, les charges respectives s'accumulant le long de l'interface avec l'électrolyte. L'électrolyte est alors soumis à un champ électrostatique poussant les charges de la solution à se réorganiser pour retourner localement à la neutralité. A chacune des deux interfaces électrode-électrolyte se crée une double-couche électrochimique : l'excès de charge de chaque électrode est compensé par une charge équivalente mais de signe opposé d'ions côté électrolyte.

La modélisation théorique du phénomène de double-couche électrochimique a été initiée dans les années 1870 avec les travaux de Helmholtz [19], puis complétés par les travaux de Gouy [20], Chapman [21] et Stern [22] (Annexe 1). Le modèle suppose une répartition des charges selon un plan dans l'électrode et une répartition des ions selon deux couches : une couche dense dont l'épaisseur est de l'ordre du demi-diamètre des ions et une couche diffuse dans laquelle les ions ont une distribution décroissante avec la distance à l'interface comme schématisé sur la Figure I.11.

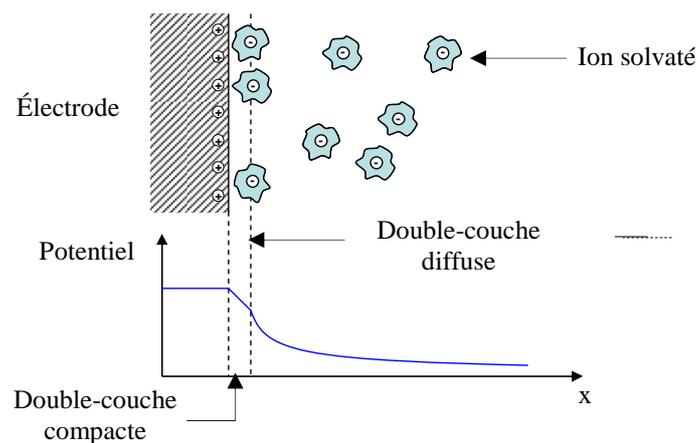


Figure I.11 – Modélisation de la double-couche électrochimique selon Gouy, Chapman et Stern

La double-couche est l'association d'une couche compacte et d'une couche diffuse.

La capacité C_S de la double-couche électrochimique est donc modélisée grâce à deux condensateurs de capacités C_H (double-couche compacte) et C_{GC} (double-couche diffuse) en série :

$$C_S = \left(\frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \right)^{-1} \quad \text{(I-4)}$$

$$C_H = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{e_{SEH}} Surf \quad (\text{I-5})$$

$$C_{GC} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0 \varepsilon_r F^2 z^2 C_{moy}^0}{RT}} \cosh\left(-\frac{zF}{2RT} U\right) \quad (\text{I-6})$$

où ε_0 est la permittivité du vide et ε_r est la permittivité électrique du solvant, e_{SEH} est l'épaisseur de la couche compacte et $Surf$ la surface de la section d'interface considérée. z est la valence des ions, F la constante de Faraday et R la constante des gaz parfaits. T est la température et C_{moy}^0 est une constante égale à la concentration d'espèces ioniques loin des électrodes. U est le potentiel dans la solution.

Grahame a confirmé expérimentalement la validité de ce modèle [23] en considérant également le phénomène de désolvatation des ions qui peut se produire sur certains ions adsorbés [24]. Un supercondensateur électrochimique en cours de fonctionnement forme donc deux double-couches se comportant chacune comme un condensateur de capacité C_s . La capacité totale du supercondensateur est équivalente à l'association en série de ces deux condensateurs.

1.4.3 L'adsorption

Quel que soit le système que l'on considère, l'ensemble des atomes ou molécules le constituant sont liés par des forces d'interaction lui procurant une organisation particulière. Comme nous l'avons vu, lorsqu'un solide est immergé dans un fluide, les forces d'interaction du fluide se réorganisent pour minimiser les contraintes dues à la présence de la surface, conformément à la seconde loi de la thermodynamique. L'adsorption est le phénomène de surface où des atomes ou des molécules de gaz ou de liquides, se fixent sur une surface solide pour en minimiser les forces de surface. Les espèces impliquées dans ce processus, appelées adsorbats, forment spontanément une nouvelle surface le long du solide appelé adsorbant. Le phénomène inverse est appelé désorption. Il existe plusieurs natures d'adsorption selon les forces mises en jeu, que nous allons détailler :

- L'adsorption physique ou physisorption : elle s'effectue par des liaisons de type van der Waals et plusieurs couches d'adsorbats peuvent se former. Les forces mises en jeu sont plus faibles que des liaisons chimiques et s'accompagnent d'une chaleur d'adsorption dont la valeur est équivalente à l'énergie d'évaporation de l'adsorbat. La physisorption est un phénomène strictement exothermique du fait de la minimisation des forces de surface qu'elle produit. Les enthalpies d'adsorption sont généralement comprises entre 2 kJ/mol et 80 kJ/mol et sont très dépendantes de la température et de la pression. Ces énergies sont relativement faibles et la désorption est possible sous l'effet de l'agitation thermique ou de vibrations mécaniques [25].

- L'adsorption chimique ou chimisorption : elle s'accompagne d'un échange d'électrons et une ou plusieurs liaisons chimiques se forment entre l'adsorbat et l'adsorbant. Les énergies de liaisons, entre 30 kJ/mol et 800 kJ/mol, sont plus importantes que lors d'une physisorption. La chimisorption dépend du type de matériau, de la surface et des sites d'adsorption disponibles et ne peut se produire sur une seule couche [25].

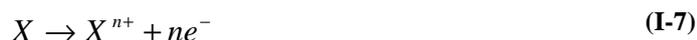
- L'électrosorption ou adsorption spécifique : elle est similaire à la chimisorption et est relative à la formation d'une liaison chimique entre un ion de l'électrolyte et la surface de l'électrode ; dans le cas de l'électrosorption les espèces impliquées sont chargées. Lors de la création de la liaison chimique, une partie ou la totalité de la charge de l'ion est transférée à l'électrode. L'électrosorption requiert une désolvation partielle ou complète des ions adsorbés pour que ceux-ci puissent atteindre le réseau poreux de l'électrode. La solvation se manifeste lorsqu'une espèce solide, liquide ou gazeuse se disperse dans une solution et interagit avec les molécules de solvant. C'est un phénomène physico-chimique structurant la solution et faisant intervenir des phénomènes tels que liaisons hydrogène, liaisons de van der Waals ou interaction ion-dipôle. Dans notre cas les ions se retrouvent entourés par des molécules d'eau. Une espèce solvatée est plus grosse qu'une espèce seule et sa mobilité est réduite mais comme nous venons de l'évoquer, les forces créant la solvation peuvent être rompues par des forces plus grandes [26].

Dans un supercondensateur ces différentes adsorptions peuvent cohabiter dans des proportions variables qui dépendent de la nature des électrodes employées. Le phénomène de physisorption concernera les électrodes à double-couche électrochimique, la chimisorption et l'électrosorption concerneront les électrodes faradiques et pseudo-capacitives comme nous allons le voir dans les paragraphes suivants.

I.4.4 L'oxydo-réduction et la pseudo-capacité

Les réactions d'oxydo-réduction ou réactions redox correspondent à de nombreuses réactions chimiques, de la combustion à la respiration en passant par la corrosion et l'électrochimie. Le grand nombre de domaines concernés par ce type de réaction s'explique par l'omniprésence des électrons dont les transferts d'une espèce chimique à une autre sont à l'origine de ces réactions.

Une réaction d'oxydo-réduction est une transformation chimique faisant intervenir un échange d'électrons qui sont transférés entre deux molécules voire entre deux zones d'une même molécule. L'échange peut également avoir lieu entre une molécule et une phase solide. Dans tous les cas, un atome ou une molécule X prend le rôle d'un donneur d'électrons. Le donneur, en cédant des électrons, augmente sa charge et « s'oxyde » en l'espèce notée de façon générale X^{n+} . L'équation de la réaction dite d'oxydation est la suivante :



Les électrons libérés par cette réaction peuvent être acceptés par un autre atome ou une autre molécule. L'accepteur d'électrons est alors « réduit » selon la réaction de réduction suivante :



L'ensemble des ces deux réactions constitue une réaction d'oxydo-réduction ; considérées individuellement elles sont appelées « demi-réactions ». Ces réactions sont à la base du fonctionnement des accumulateurs électrochimiques. Dans ces dispositifs, les tensions continues appliquées au cours des charges et des décharges génèrent des courants qui vont créer des réactions d'oxydo-réduction réversibles aux interfaces électrode-électrolyte. Considérons la décharge d'un accumulateur électrochimique : au cours de celle-ci, l'électrode négative (anode) va céder des électrons (réaction d'oxydation) pendant que l'électrode positive (cathode) va accepter une quantité égale d'électrons (réduction). Ces échanges sont schématisés sur la Figure I.12. La mobilité des charges est assurée grâce aux électrons dans le circuit électrique et grâce aux ions dans l'électrolyte. Lors de la charge les processus sont

inversés : l'anode va céder des électrons pendant que la cathode va accepter des électrons. Dans un accumulateur électrochimique, tout le volume actif des électrodes participe au stockage des charges, les quantités d'énergies stockables sont par conséquent importantes.

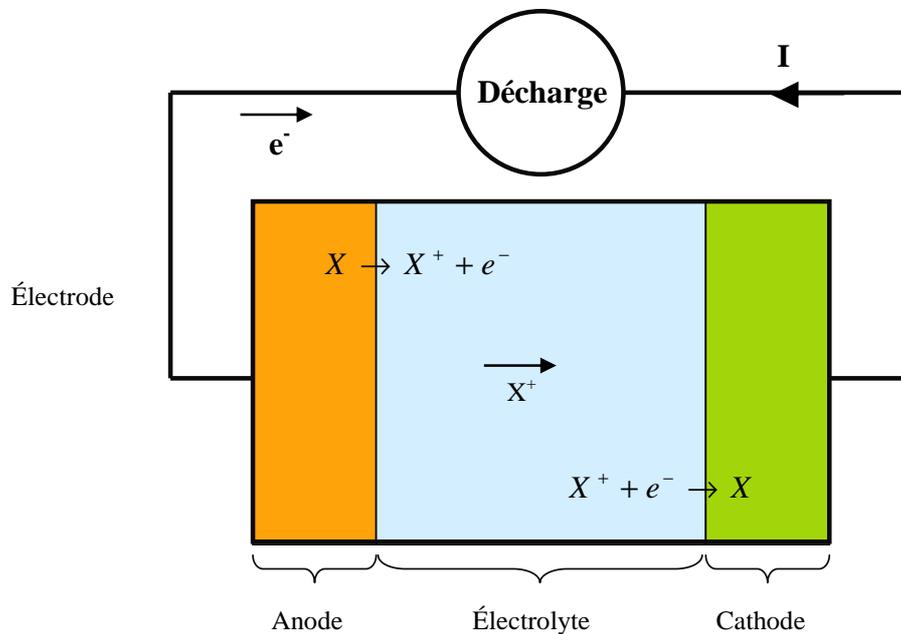
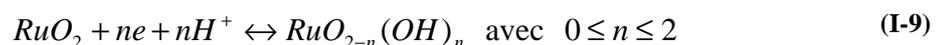


Figure I.12 – Schématisation de la décharge d'une pile électrochimique

Le schéma présente le sens de transfert des charges et les réactions redox pendant la décharge.

Les réactions d'oxydo-réduction sont également utilisées dans les supercondensateurs : on parle alors de pseudo-capacité et la capacité développée est alors qualifiée de capacité faradique par opposition au stockage capacitif de la double-couche. Les conditions d'utilisation des supercondensateurs (fortes puissances, haute cyclabilité) limitent le choix des couples oxydant/réducteur aux réactions superficielles et hautement réversibles, c'est-à-dire induisant peu de modifications de la structure de l'électrode. L'équation (I-9) présente un exemple de réaction rédox très rapide où le degré d'oxydation de l'oxyde de ruthénium est modifié continuellement par acceptation/cession d'ions H^+ . L'adsorption des ions H^+ obéit à une loi de type Frumkin [27].



Même si ce stockage est réalisée grâce à une réaction chimique, le comportement électrochimique de ces réactions d'oxydo-réduction de surface est très proche de celui des réactions capacitives de type EDLC. Grâce à la pseudo-capacité, il est possible d'obtenir des

capacités encore plus élevées que celles obtenues avec les électrodes à base de carbone activé en utilisant des oxydes métalliques et des polymères conducteurs. La Figure I.13 compare les capacités spécifiques des principaux matériaux d'électrode généralement employés dans les supercondensateurs électrochimiques.

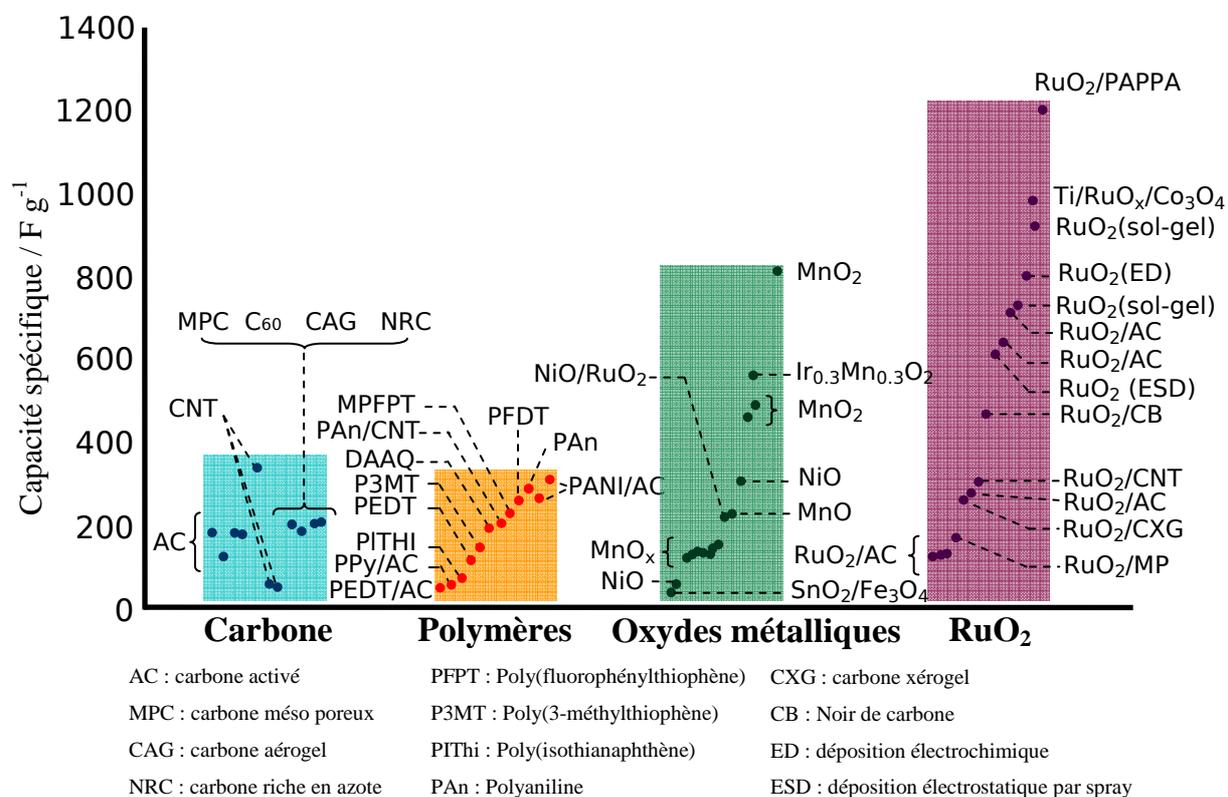


Figure I.13 – Capacité spécifique des matériaux pour supercondensateurs électrochimiques

La pseudo-capacité développée par certains oxydes de manganèse ou ruthénium dépasse nettement la capacité de double-couche des carbones activés [28].

Dans ce diagramme les auteurs ont séparé les principaux matériaux d'électrodes utilisés pour les supercondensateurs en quatre groupes : le premier est relatif aux matériaux à double couche électrochimique à base de carbone, les trois groupes restants concernent les matériaux pseudo-capacitifs à base de polymère ou d'oxydes métalliques. L'un de ces groupe est dédié à un oxyde métallique en particulier : l'oxyde de ruthénium. Beaucoup de recherches ont été effectuées sur les polymères conducteurs dans le cadre des accumulateurs, les meilleures pseudo-capacités étant obtenues pour les polymères à base de Thiophène. Les oxydes de ruthénium, de part leur grande conductivité électrique (300 S/cm) et leur capacité spécifique théorique élevée, ont suscité beaucoup d'intérêt pour les supercondensateurs. Cependant le

prix du matériau pur et la baisse rapide des performances au cours des cyclages limitent leur utilisation à des applications spécifiques comme le spatial [28].

Les polymères conducteurs ont une conductivité électronique proche des celles des métaux, et c'est grâce à leur activité électrochimique qu'ils deviennent conducteurs : lors de la réduction ou de l'oxydation la conductivité électrique est « dopée » (les termes dopage-p et dopage-e sont employés respectivement pour l'oxydation et la réduction). Le mécanisme de dopage est similaire aux réactions de stockage vues précédemment : des ions de charges opposées à celle du polymère viennent équilibrer l'excès de charge du polymère insaturé en s'insérant dans celui-ci. L'introduction de charges dans ces polymères est reliée au potentiel par des réactions faradiques et leur confère un comportement pseudo-capacitif. Ils ne peuvent toutefois convenir pour les supercondensateurs que si la réaction est très réversible (dopage et dédopage efficace) [29].

La cohabitation dans un supercondensateur des stockages pseudo-capacitifs et capacitifs (voire faradiques) est possible. Ceci est par exemple réalisé en milieu aqueux dans les dispositifs carbone-MnO₂ qui utilisent le stockage de double-couche du carbone conjointement à la réaction d'oxydo-réduction du MnO₂. Le domaine de stabilité du supercondensateur hybride obtenu (1,6 V) est supérieur à la somme des domaines d'électroactivité de chaque électrode considérées séparément (respectivement 1,1 V et 0,9 V pour l'électrode de carbone et l'électrode de MnO₂).

De multiples configurations de paires d'électrodes sont possibles pour les supercondensateurs [12] ; avant de poursuivre il apparaît nécessaire de clarifier les différents termes employés pour décrire ces différentes configurations :

Un supercondensateur doté de deux électrodes de même nature et de même masse sera qualifié de système symétrique. Par opposition, un supercondensateur utilisant deux électrodes dont les natures et/ou les masses sont différentes mais dont les systèmes de stockage de l'énergie sont identiques sera qualifié de système asymétrique.

L'utilisation de deux électrodes de nature différentes avec des mécanismes de stockage différents sera appelée système asymétrique hybride. C'est le cas des supercondensateurs carbone-MnO₂ qui combinent respectivement un stockage de type double-couche

(électrostatique) et pseudo-capacitif (chimique hautement réversible), ou encore des supercondensateurs carbone-PbO₂ qui combinent un stockage de nature double-couche avec un stockage de type faradique (chimique). Cependant, dans le cas du carbone-MnO₂ le terme hybride est délaissé car la signature électrochimique du MnO₂ (pseudo-capacitif) est comparable à la signature électrochimique du carbone (double-couche). Dans ce cas on parlera simplement de configuration asymétrique.

1.5 Phénomènes thermiques dans les supercondensateurs

Les effets thermiques intervenants au cours des réactions de stockage dans les dispositifs électrochimiques sont un point clé de leur fonctionnement ([30], [31]). La chaleur générée dans une cellule électrochimique lors de la charge et de la décharge a pour effet d'élever sa température et de modifier l'ensemble des propriétés caractéristiques de la cellule, notamment la capacité électrique et la conductivité de l'électrolyte dans les pores. La connaissance des caractéristiques thermiques permet d'aboutir à des géométries compatibles avec les échanges d'énergie à haute puissance, d'assurer la sécurité et la longévité des systèmes.

D'une manière générale, les effets thermiques sont liés au transport des électrons et des ions dans les conducteurs électroniques et ioniques mais aussi à l'interface électrode-électrolyte. Ils diffèrent selon les processus de stockage mis en jeu : faradiques et non faradiques et sont induits par différents processus, irréversibles ou réversibles.

1.5.1 Effets thermo-électriques irréversibles

- Pertes par effet Joule : il se produit dans tout matériau conducteur électriquement. Dans un supercondensateur, ces pertes correspondent à la génération de chaleur liée au transport des électrons dans les phases solides (électrodes, collecteurs de courant) et aux ions dans les phases liquide (électrolyte, y compris l'électrolyte présent dans les pores des électrodes et du séparateur). L'effet Joule est un processus irréversible lié à la présence des atomes ou des molécules constituant la matière traversée et qui constituent un frein au déplacement des porteurs de charge. Les interactions entre les porteurs de charge et ces atomes donnent lieu à des dissipations de l'énergie électrique sous forme d'énergie thermique.

Ces dissipations dégradent le rendement électrique du supercondensateur et des dispositifs de stockage de l'énergie en général (il y a création d'entropie).

L'expression générale de la puissance joule P_j (W) dissipée lors du passage d'un courant I (A) dans un milieu conducteur est donnée par la relation suivante :

$$P_j = R \times I^2 \quad (\text{I-10})$$

La principale difficulté dans la détermination de cette expression est de déterminer la résistance R (Ω) du matériau qui dépend non seulement de la nature de ce dernier, mais peut également dépendre de la géométrie, de la température, voire même des conditions d'utilisation du dispositif : la notion de résistance n'est souvent pas une valeur intrinsèque du dispositif.

- Pertes de polarisation : elles proviennent de la génération de chaleur liée au transfert de charge entre les ions et les électrons à l'interface électrode-électrolyte [32]. Ce phénomène peut-être considéré comme un « effet Joule dans une réaction d'oxydo-réduction » car les causes sont identiques à l'effet Joule mais ne concernent que les transferts de charge à l'interface électrode-électrolyte. Seuls sont concernés par ce phénomène les dispositifs employant des électrodes faradiques ou pseudo-capacitives.

Les pertes de polarisation Pp peuvent être calculées à partir de la quantité $\frac{dn}{dt}$ (mol/s) de charges traversant l'interface par unité de temps, de la tension de polarisation V_G et de la tension d'équilibre V_F de l'électrode considérée :

$$Pp = -F(V_G - V_F) \frac{dn}{dt} \quad (\text{I-11})$$

où F est la constante de Faraday. La tension d'équilibre est la tension du système électrode-électrolyte au repos, la tension de polarisation est la tension à laquelle est porté le système.

I.5.2 Effets thermo-électriques réversibles

- Puissance calorifique molaire réversible : elle est relative au transfert de charge à l'interface électrode-électrolyte. Les porteurs de charges en passant à travers cette interface, par exemple lors de la charge d'un supercondensateur, subissent des variations d'entropie dues au changement de milieu (solide vers liquide ou inversement) et aux réorganisations qu'ils imposent (adsorption des ions notamment) [33]. Lorsque le courant s'inverse cette énergie est restituée. Ce phénomène est aussi appelé « effet Peltier électrochimique » par analogie directe avec l'effet Peltier, lui aussi réversible, qui se produit à la jonction de conducteurs métalliques et qui génère des transferts de chaleur en présence de courants électriques, à l'origine du fonctionnement des thermocouples.

La valeur de la puissance molaire réversible P_{Π} est calculable grâce l'expression suivante :

$$P_{\Pi} = T \cdot \Delta S \frac{I}{F} \quad (\text{I-12})$$

où ΔS (J/(K.mol)) est la variation d'entropie sur l'électrode considérée. Le calcul de cette expression est compliqué dans les cas réels en raison de la complexité des interactions et des géométries mises en jeu à l'interface d'une électrode poreuse. Expérimentalement il sera difficile de le dissocier des puissances réversibles chimiques souvent bien plus importantes [33].

Cet effet thermique peut être également représenté en introduisant le coefficient Peltier π_{E-S} à l'interface électrode-solution [33] :

$$P_{\Pi} = \pi_{E-S} \cdot I \quad (\text{I-13})$$

- Puissance associée à la variation d'entropie de la réaction : cette contribution est le résultat de la création et de la rupture de liaisons chimiques au cours d'une réaction chimique. Seules les électrodes siège d'une réaction chimique réversible de stockage sont concernés par ces variations, c'est-à-dire les électrodes faradiques ou pseudo-capacitives. Cette puissance peut-être calculée théoriquement à partir de l'expression suivante :

$$P_s = T \cdot \Delta S_R \cdot \frac{I}{F} \quad (\text{I-14})$$

où ΔS_R est l'entropie standard de réaction réversible (J/(K.mol)) pour l'espèce réactive considérée. La valeur de P_s peut être déterminée à partir des valeurs d'entropies de réaction de chaque espèce [34].

1.5.3 Thermodiffusion

La thermodiffusion, ou effet Soret, est observable dans un mélange (liquide ou gazeux) constitué d'au moins deux types d'espèces mobiles et soumis à un gradient de température. Ce phénomène thermodynamique n'est observable qu'à petite échelle (inférieure au mm) et entraîne le déplacement des espèces mobiles vers les zones chaudes ou froides selon leur nature. Ce phénomène de diffusion est dans la plupart des cas 100 à 1 000 fois plus petit que la diffusion de masse ordinaire (loi de Fick) avec lequel il entre en compétition [35]. Dans les autres cas, c'est-à-dire pour les gaz soumis à des gradients de température importants (plusieurs dizaines de °C) ou lorsque la taille des espèces mobiles est différente d'au moins un ordre de grandeur, la thermodiffusion peut être du même ordre de grandeur que la diffusion de masse classique [36]. Le phénomène de thermodiffusion est irréversible mais sa réciproque existe : c'est l'effet Dufour. Il caractérise le gradient de température issu d'un gradient de concentration. L'effet Dufour dans les liquides est négligeable [37].

L'étude des effets thermiques est de nos jours encore très focalisée sur les méthodes expérimentales et sur le développement de modèles théoriques [35]. Les méthodes d'investigation sont nombreuses (calorimètre électrolytique, vague de température instationnaire, cellule non-isotherme, etc.) et sont activement développées pour accroître les connaissances sur les électrodes et les cellules électrochimiques [38], notamment grâce à la microcalorimétrie.

I.6 Matériaux et électrolyte dans les supercondensateurs

Cette partie décrit les matériaux utilisés dans les supercondensateurs ainsi que leurs caractéristiques et leurs performances. Les matériaux effectivement employés sont décrits dans le paragraphe I.7.

I.6.1 Le carbone activé

La majorité des supercondensateurs ont des électrodes à base de carbone activé. Le terme carbone activé définit un ensemble de matériaux carbonés amorphes possédant des surfaces spécifiques très élevées et pouvant atteindre 2 500 m²/g. A titre de comparaison le graphène dont la structure est organisée (système hexagonal plan, voir Figure I.14.a et b) possède une surface spécifique maximale d'environ 2 600 m²/g [39].

Les charbons actifs

La plupart des matériaux à base de carbone peuvent être activés pour donner des charbons actifs. Les précurseurs les plus couramment utilisés sont : le charbon, le bois, les coques de noix de coco, la tourbe et certains résidus pétroliers. Par la suite une activation est effectuée :

- par voie physique : la première étape est de réaliser un précurseur grâce à une pyrolyse (typiquement entre 300 °C et 500 °C) dont la structure est composée de feuillets irréguliers offrant une porosité dite primaire qui n'est pas exploitable car souvent fermée ou composée de pores trop petits ou trop peu nombreux. Puis par traitement thermique sous atmosphère oxydante (CO₂, vapeur d'eau, etc.) sous pression et à haute température (entre 800 °C et 1 100 °C) la porosité est développée et amplifiée [40].

- par voie chimique : l'activation est réalisée en une seule étape. Un agent chimique (par exemple l'acide phosphorique ou le chlorure de zinc) est employé simultanément avec une atmosphère contrôlée oxydante (400 °C – 600 °C) [41].

Le procédé d'activation élimine les goudrons et les matières carbonées désorganisées obstruant les pores et l'étape finale est un lavage à l'eau pure ou des acides minéraux pour

éliminer les cendres. Le degré d'activation, parfois appelé « burn-off », caractérise la qualité de la porosité en comparant la perte de masse du produit final par rapport au matériau initial. La production des charbons actifs est maîtrisée depuis longtemps et le coût de production est bas (environ 5 €/kg) ; leurs conductivités électroniques vont de 1 S/m à 10 S/m.

Les charbons actifs possèdent une structure microcristalline peu organisée due à la présence d'hétéroatomes ou d'imperfections. Ces hétéroatomes, principalement d'oxygène mais aussi d'hydrogène, d'azote et de soufre, sont présents dans le matériau de base ou introduits pendant la préparation et peuvent constituer jusqu'à 12 % de la masse totale. Ces atomes forment ce qu'on appelle des « groupes de surface » et influencent de façon non négligeable les capacités d'adsorption du matériau par la formation de liaison avec les atomes de carbone. Les groupes oxygénés (liaisons de type carbone-oxygène) sont les plus représentés à la surface des carbones activés et modifient les caractéristiques de surface (acidité, mouillabilité, polarité) et les caractéristiques physico-chimiques (réactions chimiques et résistance électrique).

Le réseau de pores possède des pores aux dimensions variables (Figure I.14.c) : de l'ordre du nanomètre à quelques centaines de nanomètres. Une classification de la taille des pores est adoptée par l'*International Union of Pure Applied Chemistry* (IUPAC) [42] pour les ordonner :

- les macropores, d'une taille supérieure à 50 nm
- les mésopores, d'une taille comprise entre 2 nm et 50 nm
- les micropores, d'une taille inférieure à 2 nm.

Les micropores dans un charbon actif représentent généralement environ 95 % de la surface totale ; les mésopores un peu moins de 5 % et les macropores la faible part restante.

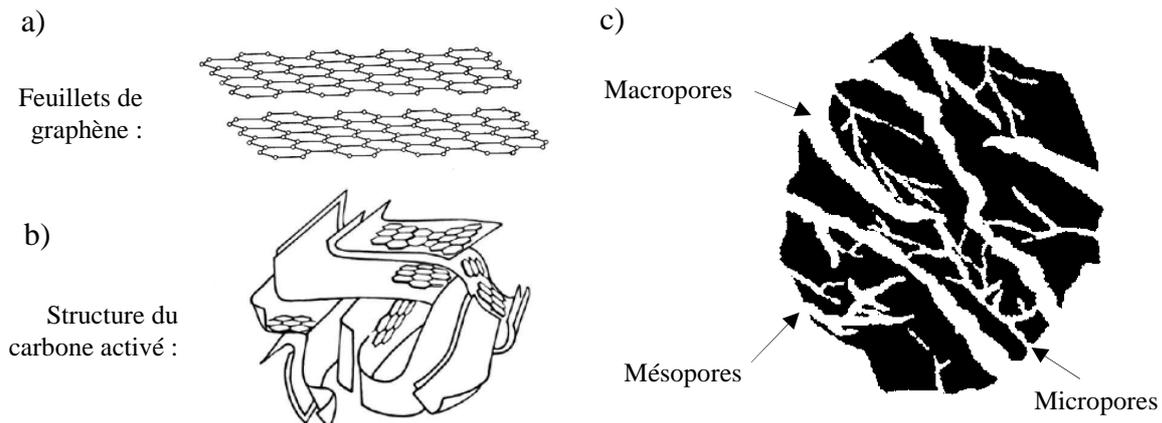


Figure 1.14 – Représentation de la porosité dans le carbone activé et comparaison des structures du graphène et du carbone activé.

a) représentation de la structure hexagonale du graphène, b) Représentation schématique de la structure du carbone [43] et c) représentation schématique de la structure poreuse du carbone activé.

Les poudres de charbon actif utilisées dans les supercondensateurs sont obtenues selon deux procédés :

- L'extrusion : un polymère liant de type thermoplastique est ajouté au carbone activé et le mélange obtenu est co-extrudé. Les films obtenus ont une faible épaisseur (jusqu'à 50 μm) et peuvent mesurer plusieurs mètres de long. Ils sont souvent enroulés en spirale (technologie utilisée par l'entreprise *batScap*).

- L'enduction : au carbone activé est ajouté un liant (de type cellulose par exemple) et un solvant. Le mélange est étalé sur le collecteur de courant par enduction puis calendrage et une fois le séchage effectué, il peut être bobiné (technologie utilisée par l'entreprise Maxwell).

Les poudres de charbons actifs ne sont pas les seules formes de carbone activé utilisées dans les applications de type supercondensateur.

Les tissus de carbone

Ils sont obtenus à partir de cellulose ou de PolyAcryloNitrile (PAN) où ils sont extrudés à partir de fibres très fines (10 μm de diamètre). Le matériau stabilisé (200 $^{\circ}\text{C}$ - 400 $^{\circ}\text{C}$) est

carbonisé (800 °C – 1 500 °C), puis il est activé physiquement sous atmosphère oxydante ou graphité à très haute température (jusqu'à 3 000 °C). Les tissus ont l'avantage de pouvoir être utilisés directement comme matière active du fait de leur conductivité électronique élevée (entre 200 S/cm et 1 000 S/cm). Ils possèdent également de très grandes surface spécifiques (jusqu'à 3 000 m²/g). La distribution de la taille des pores des tissus est très resserrée et est principalement mésoporeuse, de plus cette porosité est essentiellement présente en surface et est très accessible [44].

Cette technologie est en cours de développement, mais le prix élevé (plus de 150 \$/kg) et leur faible densité est un frein important à son déploiement.

On les trouve également le carbone sous forme de tissus, d'aérogels ou de nanotubes :

Les aérogels de carbone

Ils sont obtenus à partir de procédés sol-gel produisant des résines polymères qui sont ensuite dégradés thermiquement (de 600 °C à 3 000 °C) et permettent d'avoir une structure poreuse développée. Ces procédés autorisent un contrôle de chaque étape de la synthèse. A l'issue de la synthèse, un composé sec et très poreux est obtenu ; celui-ci est alors carbonisé à haute température puis activé sous atmosphère oxydante (par exemple sous N₂ à 1000 °C puis avec du CO₂). Les aérogels ont des surfaces spécifiques et des conductivités électroniques intéressantes (respectivement de l'ordre de 1 000 m²/g à 1 800 m²/g et 1 S/m) car les pores créés chimiquement par les procédés sol-gel ont de plus petite tailles (de l'ordre du nanomètre) et un nombre important de pores est fermé (non accessible pour l'électrolyte) [45].

Les nanotubes de carbone

Depuis leur découverte en 1991 [46], les nanotubes, qui sont des enroulements de plans de graphène, font l'objet d'un fort engouement dans la recherche pour leurs multiples propriétés (très grande résistance mécanique, très grande conductivité thermique). La porosité des nanotubes se développe entre les tubes et est très accessible ; la surface spécifique développée peut atteindre 2 000 m²/g. Les nanotubes sont prometteurs pour les applications de puissance utilisées directement [47] ou en tant que support de déposition par exemple pour un

matériau pseudo-capacitif [48]. Cependant, la difficulté des synthèses et leurs coûts ne permettent pas encore de faire sortir cette technologie des laboratoires.

Les carbones activés sont tout à fait compatibles avec les applications de puissance comme le supercondensateur. La diversité des coûts et des performances imposent de situer le rapport performance/prix envisagé. Parmi ces différentes formes de carbones activés, le charbon actif a le coût de production le plus compétitif (entre 500 \$/t et 2000 \$/t).

1.6.2 Performances des électrodes de supercondensateur

Les performances d'un carbone activé dépendent en grande partie de l'organisation de sa porosité et de la surface accessible pour les charges qui viennent s'accumuler le long de la surface. Trois critères doivent être respectés pour obtenir un bon carbone activé : une grande surface spécifique, une percolation électronique et ionique et une bonne stabilité électrochimique. Les électrodes pseudo-capacitives développent en général des surfaces spécifiques beaucoup plus faibles que celles des carbones activés et sont donc peu concernés par les phénomènes physiques liés à ce paramètre.

La surface spécifique des carbones activés

On peut la déterminer par la méthode BET (Brunauer-Emmett-Teller [49]), qui permet de connaître la surface spécifique développée par les pores, et éventuellement avec la méthode BJH (Barrett-Joyner-Halenda [50]) en complément, qui permet de déterminer la répartition de la taille des pores. Ces résultats sont obtenus à partir de l'adsorption de molécules de diazote, mais cette mesure ne correspond pas directement à la capacité des matériaux testés. En effet les adsorbats utilisés pendant la mesure sont de petites molécules (leur diamètre est d'environ 0,3 nm) qui ne sont pas représentatives des « gros » ions solvatés des électrolytes : certains pores ou même certaines parties d'un pore peuvent être trop étroits pour participer au stockage de charges [51]. Pour les électrolytes aqueux et organiques seuls les mésopores (diamètre supérieur à 2 nm) seront accessibles aux ions. Un matériau carboné doit donc posséder la plus grande surface spécifique possible mais il faut également que la taille des pores soit compatible avec celle des ions atteindre de grandes capacités [52].

La percolation électronique

La percolation électronique est la faculté des électrodes à offrir des chemins de conduction électroniques continus. La résistivité intrinsèque des électrodes influence directement leurs performances et augmente la résistance des cellules de supercondensateur et limite leurs performances en termes de puissance (effet Joule) et d'énergie stockée (chute ohmique). Il est nécessaire de maintenir une percolation électronique maximale pour obtenir des performances optimales. La percolation électronique peut être augmentée artificiellement par ajout d'un matériau dont la conductivité électrique est importante (par exemple le noir d'acétylène), notamment pour compenser les carbones dont la forte porosité peut rompre des chemins de conduction [53].

La percolation ionique

De façon analogue aux électrons, la percolation ionique représente la facilité des ions à se frayer un chemin dans la porosité de l'électrode. En effet la présence de pores complexifie le trajet des ions et la conductivité ionique se trouve diminuée ; cette résistance supplémentaire est d'ailleurs souvent comptée dans l'ESR. La percolation ionique sera maximale si les pores offrent des chemins larges, peu tortueux et courts. La présence de groupes fonctionnels en surface peut également perturber le trajet des ions.

Rappelons qu'en plus des propriétés citées ici, l'existence de fonctions en surface des électrodes peuvent influencer notablement (positivement ou négativement) les performances de stockage en modifiant la mouillabilité, l'électroactivité ou en créant des réactions faradiques parasites (créant notamment des redistributions de charges).

Développer des matériaux d'électrodes impose de surveiller un nombre important de paramètres et la simple augmentation de la surface spécifique n'implique pas forcément l'augmentation des performances.

1.6.3 Les électrolytes

L'électrolyte est le porteur de charges ioniques obtenu par dissolution d'un sel dans un solvant. L'électrolyte a une très grande influence sur le comportement des supercondensateurs

et détermine également la tension nominale de l'élément. En effet la tension aux bornes d'un supercondensateur ne doit pas dépasser la plage de stabilité électrochimique de l'électrolyte. Cette plage de stabilité va aussi déterminer les domaines d'électroactivité, c'est-à-dire les tensions auxquelles pourront être soumises les électrodes au cours des charges et des décharges. Cette limite est imposée par la stabilité du solvant lui-même ou le seuil à partir duquel les électrodes se dégradent. L'électrolyte impose également une plage de fonctionnement en température en dehors de laquelle celui-ci va soit se détériorer, soit atteindre son point de solidification ou d'ébullition.

La conductivité ionique de l'électrolyte est un facteur très important dans un supercondensateur qui doit avoir une résistance série minimale. La conductivité de l'électrolyte dépend de la concentration ionique et de la conductivité de ses ions, paramètres évoluant également avec la température. Il est à noter que des désolvatations partielles peuvent permettre à des ions de rentrer dans des pores très étroits [55].

Les électrolytes liquides utilisés pour les supercondensateurs se divisent en trois catégories que nous allons détailler.

Les électrolytes organiques

Obtenus par dissolution d'un sel dans un solvant organique, ils possèdent une plage de stabilité qui peut s'étendre à 2,7 V de tension [54]. Le choix du solvant dépend de plusieurs facteurs : réactivité avec les espèces électro-actives et les matériaux d'électrode, fenêtre de stabilité, capacité de dissociation, toxicité ou encore inflammabilité. Les solvants organiques les plus utilisés actuellement sont l'acétonitrile (H_3CCN) et le carbonate de propylène (*4-méthyl-1,3-dioxolan-2-one*). Le tetraethylammonium tetrafluoroborate (Et_4NBF_4) est un sel couramment employé notamment pour la taille peu élevée des ions Et_4N^+ et NBF_4^- . Les électrolytes organiques ne posent pas de problème de corrosion, mais sont assez chers (se sont les seuls commercialisés) et imposent des mesures de sécurité lors des manipulations à cause de leur toxicité, de leur inflammabilité ou de leur caractère hygroscopique. Enfin, leur plage de stabilité en température, comprise en moyenne entre -40 °C et 70 °C , peut facilement limiter l'utilisation dans des applications où les échauffements sont conséquents, comme le stockage électrique de puissance.

Les électrolytes aqueux

Les électrolytes aqueux les plus employés dans les supercondensateurs sont l'acide sulfurique (H_2SO_4) ou l'hydroxyde de potassium (KOH). Leur conductivité est directement liée à la conductivité des espèces ioniques qui le composent. Les meilleures conductivités ioniques sont obtenues à partir des ions hydronium (H^+), potassium (K^+), lithium (Li^+) ou sodium (Na^+) pour les cations ; à partir des ions sulfate (SO_4^{2-}), (NO_3^-) ou hydroxyde (OH^-) pour les anions. A forte concentration (plusieurs moles par litre), la grande conductivité (qui peut atteindre 400 mS/cm) de ces ions permet également de maintenir une résistance série faible [56]. La tension de décomposition de ce type d'électrolyte est de 1,23 V, qui est la fenêtre de stabilité électrochimique de l'eau (cette fenêtre est extensible à grâce à des facteurs cinétiques). Ces caractéristiques placent les électrolytes aqueux sur des applications qui privilégient la puissance à l'énergie [57]. En dehors de cette plage des phénomènes dégradants d'oxydation de l'eau à l'anode (s'accompagnant d'un dégagement de dioxygène) et de réduction des ions hydronium à la cathode (s'accompagnant d'un dégagement de dihydrogène) prennent place. Leur stabilité en température, comprise en moyenne entre -10 °C et 90 °C, est plutôt réduite mais ils ont l'avantage de ne pas être toxiques et d'être peu cher (mais imposent souvent l'utilisation de collecteurs onéreux pour éviter la corrosion).

Les liquides ioniques

Ce sont des sels intéressants pour les supercondensateurs si leur point de fusion est suffisamment bas pour être liquide à température ambiante, voire même à des températures inférieures. Ils forment des électrolytes bien plus visqueux que les électrolytes aqueux ou organiques et leur conductivité est faible (1 à 15 mS/cm) bien qu'il soit possible de l'augmenter par ajout de solvant [58]. Les ions des liquides ioniques présentent des coefficients de diffusion faible et ont des tailles importantes ce qui les empêchent d'accéder à la totalité de la porosité disponible ; il s'ensuit une capacité fortement réduite par rapport aux autres types d'électrolytes. Les tensions des supercondensateurs à base de liquide ionique peuvent s'approcher des 5 V sur des électrodes de carbone vitreux ou de platine, de 3 V sur carbone activé. Les sels les plus utilisés sont à base de 1-éthyl-3-méthyl-imidazolium (EMI+) [59]. Les liquides ioniques ont un intérêt pour les utilisations aux fortes températures et

présentent des fenêtres de stabilité électrochimique nettement supérieures aux liquides organiques et aqueux.

Les électrolytes solides

Le principal intérêt des électrolytes solides est de constituer des systèmes sans fuite possible. Ce sont soit des polymères : *PAN* (polyacrylonitrile), *PMMA* (polyméthylméthacrylate), soit des électrolytes solides inorganiques comme le $Rb_4Cu_{16}I_7Cl_{13}$. Ces technologies sont peu utilisées dans les supercondensateurs car leurs fenêtres de stabilité électrochimique sont étroites, les conductivités faibles et les difficultés de mise en œuvre importantes. On notera que parmi les polymères, les copolymères avec électrolyte gélifié comme le *PVdF-HFP* (polyfluorure de vinylène-hexafluoropropylène) avec Et_4NBF_4 présentent de grandes fenêtres de stabilité électrochimique.

Un électrolyte doit pouvoir fournir suffisamment d'espèces ioniques aux électrodes pour alimenter les réactions aux électrodes. L'appauvrissement en ions de l'électrolyte, qui se fait au profit de la double-couche ou d'une réaction superficielle, doit rester nettement inférieur à la quantité d'espèces contenue dans l'électrolyte au risque de créer un phénomène déplétion [60]. La déplétion, en diminuant la quantité de porteurs de charges dans l'électrolyte contribue à une baisse de sa conductivité ionique et dans certains cas peut empêcher d'atteindre les tensions souhaitées par manque d'ions réactifs. Différents paramètres peuvent être ajustés pour modifier la quantité d'ions dans l'électrolyte : la concentration et la distance entre les électrodes (i.e. l'épaisseur du séparateur). Cependant une trop forte concentration en espèces peut aboutir à la formation de paires d'ions, qui limiteront la conductivité électronique, et l'augmentation de l'épaisseur du séparateur diminue la conductance de l'électrolyte (la conductance est proportionnelle à l'inverse de l'épaisseur). De plus, l'énergie spécifique et la puissance spécifique sont également dépendantes de la quantité d'électrolyte.

1.6.4 Collecteurs de courant et séparateur

Les collecteurs de courant ont pour rôle de faire circuler le courant électrique des bornes du condensateur reliées au circuit externe aux électrodes. Leur conductivité électrique doit être la plus grande possible afin de diminuer la résistance série et de limiter l'échauffement dû au passage du courant. Le contact avec la matière active des électrodes doit également être le

plus intime possible car sa résistance contribue à l'augmentation de l'ESR (ce contact peut être amélioré grâce à l'utilisation de peintures conductrices ou des techniques d'extrusion). Les collecteurs sont formés à partir de matériaux métalliques choisis pour être compatible avec l'électrolyte utilisé. A titre d'exemple, l'aluminium est souvent utilisé dans les supercondensateurs utilisant un électrolyte organique mais ne peut être utilisé en présence d'électrolyte aqueux en raison de l'anodisation possible de l'aluminium conduisant à la formation d'une couche d'alumine isolante. On utilisera des collecteurs en acier inoxydable, en nickel ou en titane en milieu aqueux [60]. La masse volumique des collecteurs de courant doit être la plus faible possible pour réduire au maximum la masse des cellules. Il est à noter que les collecteurs de courant, pour la plupart métalliques, sont de bons conducteurs thermiques et participent à la diffusion et à l'évacuation de la chaleur dans les supercondensateurs [61].

Le séparateur est un matériau poreux et isolant électriquement ; il empêche le contact électrique entre les électrodes tout en permettant le passage des ions de l'électrolyte d'une électrode à l'autre. Il doit être chimiquement et mécaniquement résistant et son utilisation compatible avec la gamme de température envisagée. Les séparateurs sont généralement formés à partir de films polymères tel que le polypropylène (PPE) ou à partir de papier cellulosique renforcé. Sa résistance ionique doit être minimale (grande porosité, faible tortuosité) et il doit pour cela être le plus fin possible [62].

1.7 Matériaux de la cellule asymétrique C-MnO₂

1.7.1 Intérêt de la configuration asymétrique

Nous avons vu que la quantité d'énergie stockée dans un supercondensateur dépend fortement de sa tension maximale ($\propto U^2$) qui est elle-même déterminée par la tension à laquelle l'électrolyte se décompose. Un supercondensateur fonctionnant en milieu aqueux est limité par la plage de stabilité électrochimique de l'eau, dont la valeur théorique est de 1,23 V. Une façon évidente d'améliorer la densité d'énergie d'un tel supercondensateur est d'augmenter sa plage de tension de fonctionnement. En effet tous les dispositifs électrochimiques aqueux ne sont pas limités par une tension de fonctionnement de 1,23 V et plusieurs d'entre eux dépassent cette valeur. Ceci est possible en jouant sur la surtension

d'électrode provoquée par un gaz (oxygène ou hydrogène) et qui permet de déplacer les potentiels auxquels l'électrolyse a lieu. Une bonne illustration de ce phénomène est la batterie plomb-acide qui opère sur une plage de tension supérieure à 2 V dans un électrolyte concentré de H_2SO_4 [63]. Cette propriété a donné lieu au développement de dispositifs utilisant une électrode négative capacitive de carbone associée à une électrode positive faradique (PbO_2 , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, ...). Les autres impacts de ce remplacement sont une augmentation importante de la capacité totale étant donné la grande capacité des électrodes faradiques comparativement à celle de carbone (environ 900 F/g et 280 F/g respectivement), mais aussi une cyclabilité et une puissance spécifique réduite par comparaison avec un dispositif à base d'électrodes de carbone activé. Comme cela a été évoqué précédemment, une autre façon d'augmenter la puissance spécifique des supercondensateurs fonctionnant en milieu aqueux est d'utiliser une électrode pseudo-capacitive comme RuO_2 ou MnO_2 [64] comme dans le cas présent. Le fait que MnO_2 soit une électrode pseudo-capacitive permet de conserver des propriétés de cyclabilité et de puissance spécifique proche de celles d'un carbone activé. La Figure I.15 illustre le gain réalisé sur la tension de fonctionnement du dispositif asymétrique C- MnO_2 par rapport à un dispositif symétrique, ici MnO_2 - MnO_2 , où chaque électrode ne parcourt que la moitié de sa fenêtre électrochimique (aire hachurée) respectivement de 1,1 V et 0,9 V pour le carbone et le MnO_2 . Lors des cyclages avec le dispositif asymétrique chaque électrode opère sur la totalité de sa fenêtre électrochimique portant le potentiel maximum à 2 V.

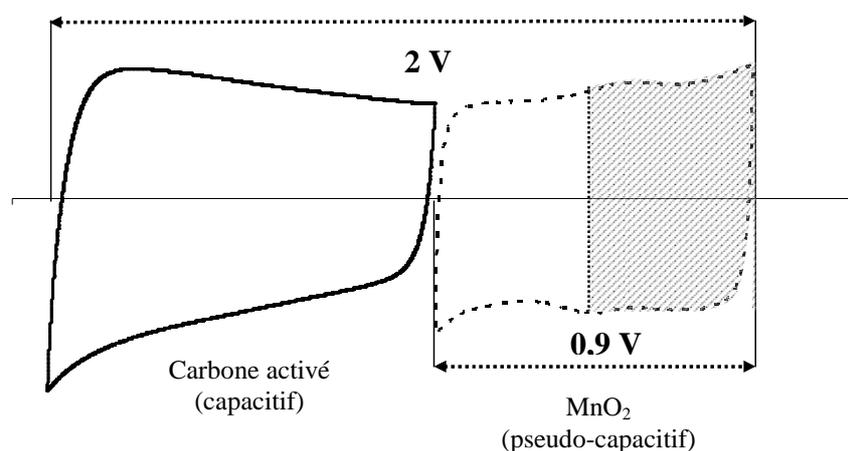


Figure I.15 – Représentation schématique des fenêtres d'activité électrochimique dans un électrolyte aqueux pour la configuration carbone- MnO_2 .

L'aire hachurée représente la plage de fonctionnement d'une électrode MnO_2 dans une configuration symétrique. La surtension de l'électrode de MnO_2 permet de porter la tension maximale de fonctionnement du supercondensateur asymétrique à 2 V.

I.7.2 Électrode négative : carbone activé Norit S50

Le carbone utilisé comme matériau actif pour l'électrode négative est du carbone activé de type « Norit Super 50 » (NS50). Ce matériau a été choisi pour sa grande surface spécifique et sa capacité massique élevée. Sa capacité massique est mesurée à 100 F/g dans K_2SO_4 à 0,5 M dans une fenêtre électrochimique comprise entre -1,1 V et 0 V par rapport à une électrode de référence Ag/AgCl. La surface spécifique de ce matériau mesurée par méthode BET est de 1 400 m^2/g . Le carbone NS50 est un carbone micro et mésoporeux. La répartition de la taille des pores, mesurée grâce à la méthode BJH est donnée sur la Figure I.16.a. Ces mesures nous permettent de constater que le carbone NS50 développe une grande surface spécifique, principalement grâce à des pores dont la taille est de l'ordre de 1 nm. Ces tailles de pores sont bien adaptées à l'adsorption de charges électriques par effet de double-couche. L'observation au Microscope Electronique à Balayage (MEB) de l'électrode négative est présentée en Figure I.16.b. Les grains de NS50 mesurent jusqu'à plusieurs dizaines de micromètres et sont répartis de façon homogène dans le liant et le noir d'acétylène.

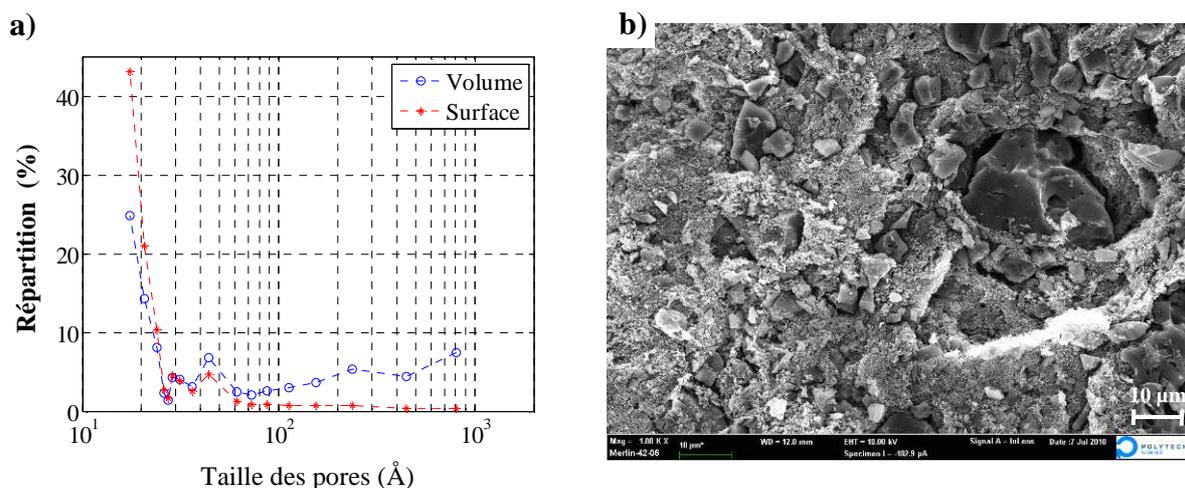


Figure I.16 – a) Répartition de la surface et du volume formé par les pores dans le NORIT S50 et b) observation au MEB de l'électrode négative

La grande surface spécifique du carbone NS50 est liée à l'existence de pores dont la taille est de l'ordre de 1 nm. La répartition des grains de carbone NS50 est homogène dans l'électrode composite.

I.7.3 Électrode positive : dioxyde de manganèse (cryptomélane)

Le matériau actif de l'électrode positive est du MnO_2 « High Specific Surface Area » (HSSA) de la société Erachem. Le HSSA n'est pas amorphe et possède une structure

cristalline. Beaucoup de formes du dioxyde de manganèse possèdent une structure formée par des octaèdres de MnO_6 . Ces octaèdres permettent de construire des structures très variées : en 1D, 2D, 3D ou sous forme de tunnels qui peuvent alors être remplis par des molécules d'eau ou des cations (Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} et Ba^{2+}). Les utilisations de ces structures sont nombreuses : tamis moléculaire, catalyseurs, matériaux d'électrode [65]. Dans le cas du HSSA, la structure est constituée par des tunnels dont les côtés sont formés par deux octaèdres et qui sont remplis par des cations K^+ (structure 2×2 de largeur 0,46 nm) comme illustré sur la Figure I.17 [66]. La capacité massique du HSSA est mesurée à 120 F/g dans K_2SO_4 à 0,5 M pour une fenêtre électrochimique comprise entre 0 V et 0,9 V par rapport à une électrode de référence Ag/AgCl.

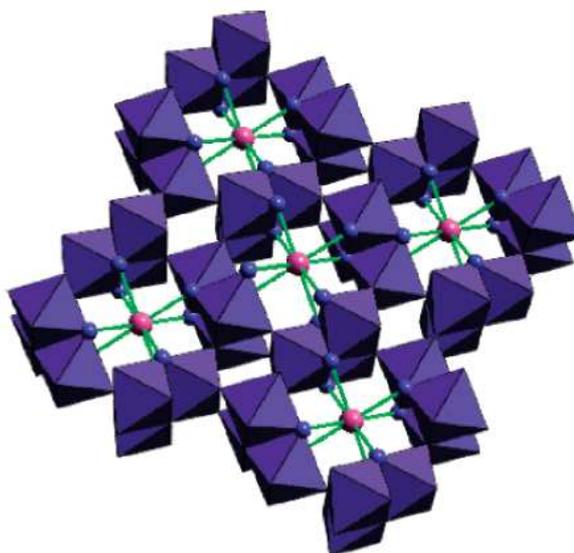
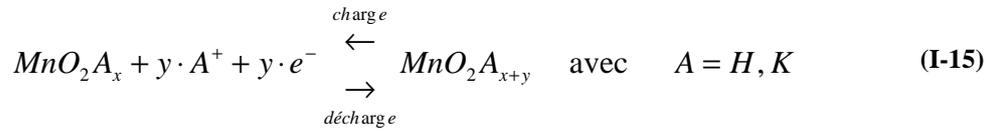


Figure I.17 – Positionnement schématique des atomes K^+ dans le cryptomélan

Le cryptomélan est composée de tunnels d'octaèdres (2×2 , largeur 0,46 nm) de MnO_6 [66].

La mesure BET de la surface spécifique de ce matériau donne $220 \text{ m}^2/\text{g}$; la répartition de la surface et du volume formé par les pores obtenue par la méthode BJH est donnée sur la Figure I.18.a. La surface spécifique est développée principalement par des mésopores dont les tailles sont comprises entre 3 nm et 6 nm. La surface développée par le cryptomélan est nettement plus faible que celle du carbone Norit. Sa capacité massique (120 F/g) est plus importante que celle du carbone (100 F/g) en raison d'une réaction d'oxydo-réduction de surface avec les cations H^+ et K^+ et à faible profondeur avec l'intercalation d'ions K^+ de l'électrolyte. Cette réaction pseudo-capacitive permet au MnO_2 , noté de façon simplifiée

MnO_2A_x dans équations suivantes (l'analyse chimique donne $K_{0,04}H_{0,14}MnO_2(H_2O)_{0,55}$) de stocker des charges électriques selon la réaction réversible suivante :



Lors de la charge, le cryptomélane à la surface de l'électrode positive subit une oxydation en cédant localement un cation et un électron et passe progressivement du degré d'oxydation 3 à 4. Au cours de la décharge, la réduction fait retourner progressivement le cryptomélane au degré d'oxydation 3. L'observation au MEB de l'électrode (Figure I.18.b) montre une répartition homogène des constituants.

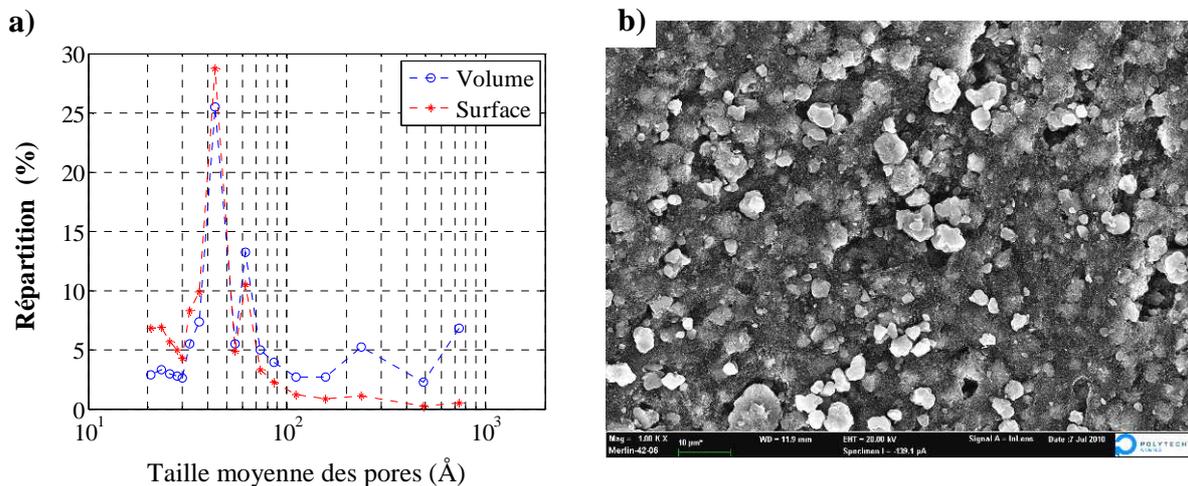


Figure I.18 – a) Répartition de la surface et du volume formé par les pores dans le MnO₂ HSSA (cryptomélane) et b) observation au MEB de l'électrode composite positive

La surface spécifique du HSSA est développée principalement par des mésopores dont la taille est comprise entre 3 nm et 6 nm. La répartition des constituants dans l'électrode est homogène.

Par souci de simplicité, on fera désormais référence à l'électrode composite positive en utilisant le terme MnO₂ et à l'électrode composite négative en utilisant le terme carbone.

I.8 Méthodes expérimentales

Cette partie a pour but de présenter brièvement les techniques mises en œuvre pour caractériser les électrodes et les supercondensateurs étudiés. Les méthodes présentées

ici (voltammétrie cyclique, galvanométrie et impédancemétrie) sont des caractérisations classiques de l'électrochimie [67]. La caractérisation thermique et l'aspect mécanique font l'objet du chapitre suivant.

Les caractérisations sont obtenues grâce à des montages à trois électrodes immergés dans l'électrolyte étudié (Figure I.19). Ces trois électrodes sont :

- L'électrode de travail : c'est l'électrode analysée, elle est le siège des réactions étudiées et c'est son potentiel qui va être enregistré par rapport à l'électrode de référence.

- L'électrode de référence : elle possède un potentiel connu et constant et permet d'imposer un potentiel connu à l'électrode de travail. Cette électrode est indispensable car le potentiostat servant à la mesure ne peut que contrôler la différence de potentiel entre les deux électrodes. La connaissance de la nature de l'électrode de référence est nécessaire et son potentiel est donné par rapport à l'Electrode Standard à Hydrogène (ESH) qui sert de référence absolue. Le potentiel de l'ESH est choisi égal à 0 V. Dans cette thèse l'électrode de référence utilisée est une électrode au chlorure d'argent saturée (Ag/AgCl) dont le potentiel par rapport à l'ESH est de + 1,05 V.

- La contre électrode : elle permet d'assurer le passage du courant dans le système trois électrodes. Elle est formée d'un matériau inerte chimiquement (platine, carbone vitreux) et est dotée d'une surface suffisante pour ne pas limiter le passage du courant.

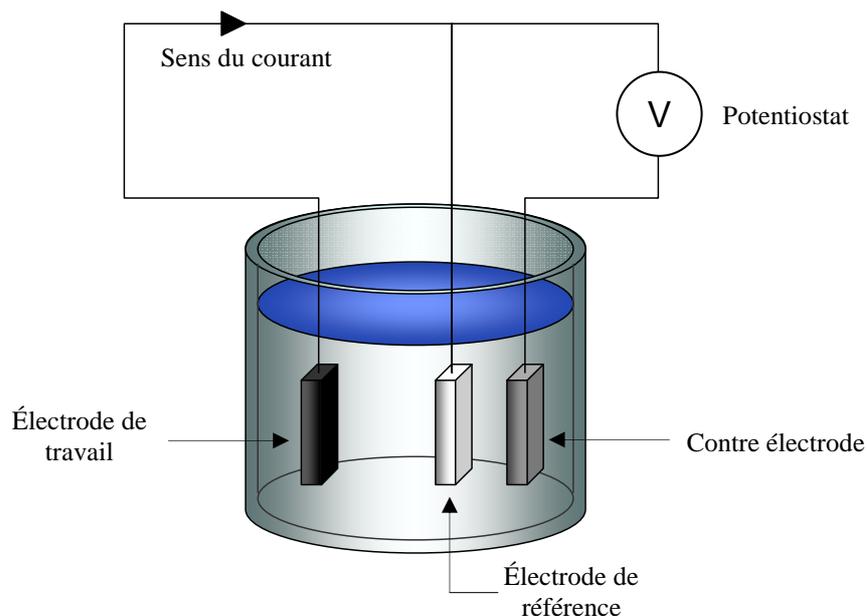


Figure I.19 – Schématisation du montage à trois électrodes.

L'électrode de travail est l'électrode étudiée, l'électrode de référence permet de connaître le potentiel appliqué par le potentiostat et la contre électrode permet de fermer le circuit.

1.8.1 Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique (ou voltampérométrie cyclique) est une mesure électrochimique potentiodynamique où l'étude de composés (électrodes) est réalisée en faisant varier cycliquement le potentiel. Le potentiel appliqué au système varie linéairement entre des bornes prédéfinies et la réponse faradique est alors mesurée avec un potentiostat. Dès qu'une des bornes est atteinte, le sens de balayage de potentiel est inversé et la même fenêtre de potentiel est balayée dans l'autre sens, etc. Le graphique de la Figure I.20 montre l'évolution du potentiel et de la réponse en courant au cours du temps pour une électrode de carbone activé cyclée entre -1,1 V et 0 V dans une solution de K_2SO_4 à 0,5 mol/L. La Figure I.21 montre le voltammogramme (ou voltampérogramme) qui est la représentation de l'intensité en fonction de la tension mesurée au cours des balayages pour la même électrode cyclée à 5 mV/s entre -0,1 V et 0,4 V.

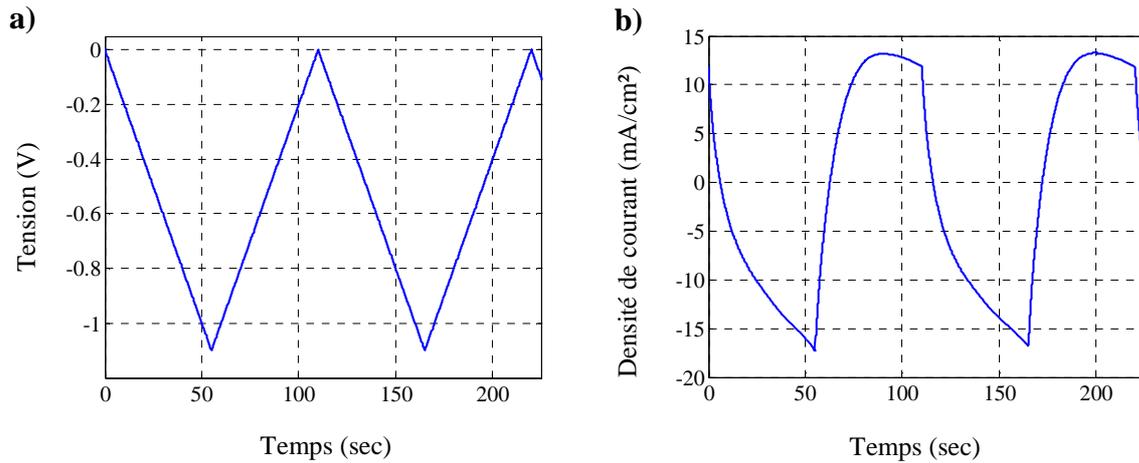


Figure 1.20 – Voltammétrie cyclique d'une électrode de carbone activé de 17 mg entre -1,1 V et 0 V dans K_2SO_4 à 0,5 mol/L.

Vitesse de balayage : 20 mV/s, référence Ag/AgCl.

a) Tension imposée et b) réponse en courant.

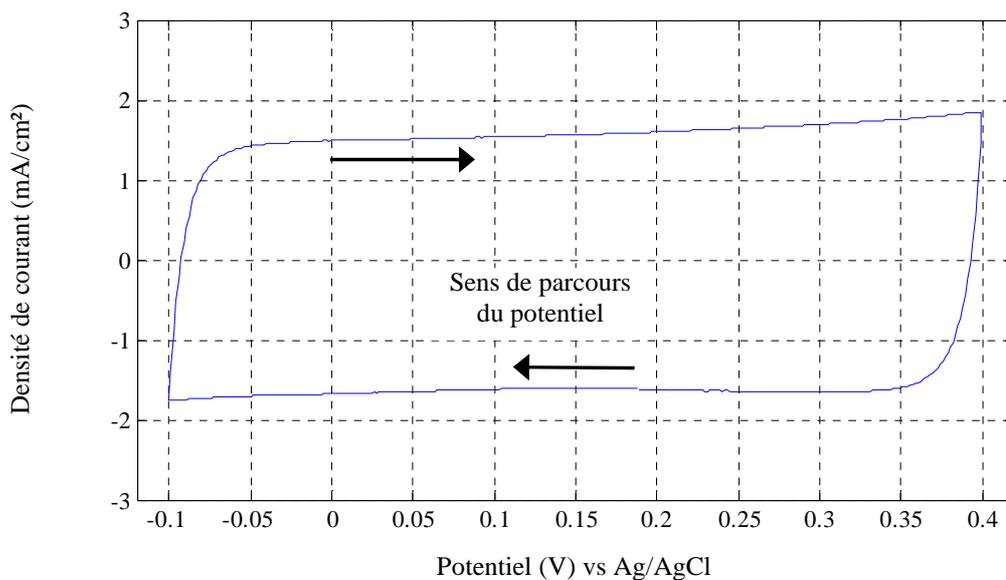


Figure 1.21 – Voltammétrie cyclique d'une électrode de carbone activé de 17 mg entre -0,1 V et 0,4 V dans K_2SO_4 à 0,5 mol/L.

Vitesse de balayage : 5 mV/s.

L'aire formée par la courbe est proportionnelle à l'énergie stockée.

Cette dernière représentation est un outil d'analyse puissant : les variations de pente et les valeurs de cette courbe permettent de mettre en évidence les phénomènes intervenants au cours de la voltammétrie cyclique : réactions de stockage, dégradation de l'électrolyte et toutes autres réactions rédox en général. Dans le cas des supercondensateurs, cette courbe est utile pour estimer l'efficacité de la cellule car l'aire formée par la courbe de voltammétrie est

proportionnelle à la charge stockée. La voltammogramme nous renseigne également sur le caractère résistif de la cellule testée : un supercondensateur parfait, c'est-à-dire ayant une résistance série nulle, aura un voltammogramme de forme rectangulaire. La présence d'une résistance occasionnera des courbures (cf. Figure I.21) sur le voltammogramme, et dans le cas de fortes résistances série, le voltammogramme adoptera une forme très étirée conformément à la loi d'Ohm. La voltammétrie cyclique peut également être utilisée pour analyser des supercondensateurs complets. Dans ce cas, le fil de référence et de la contre électrode sont reliées à l'électrode négative du supercondensateur et le fil de l'électrode de travail est relié à l'électrode positive. Le balayage correspond alors à un balayage en tension de la cellule complète.

I.8.2 Cyclage galvanostatique

Les cyclages galvanostatiques sont une expérience complémentaire à la voltammétrie et dont le montage utilise également une électrode de travail, une contre électrode et une électrode de référence. Cependant le potentiostat va ici imposer des courants constants faisant varier le potentiel de l'électrode de travail entre des valeurs prédéfinies. Dès qu'une borne de potentiel est atteinte le courant est inversé jusqu'à ce que l'autre borne soit atteinte et ainsi de suite (Figure I.22).

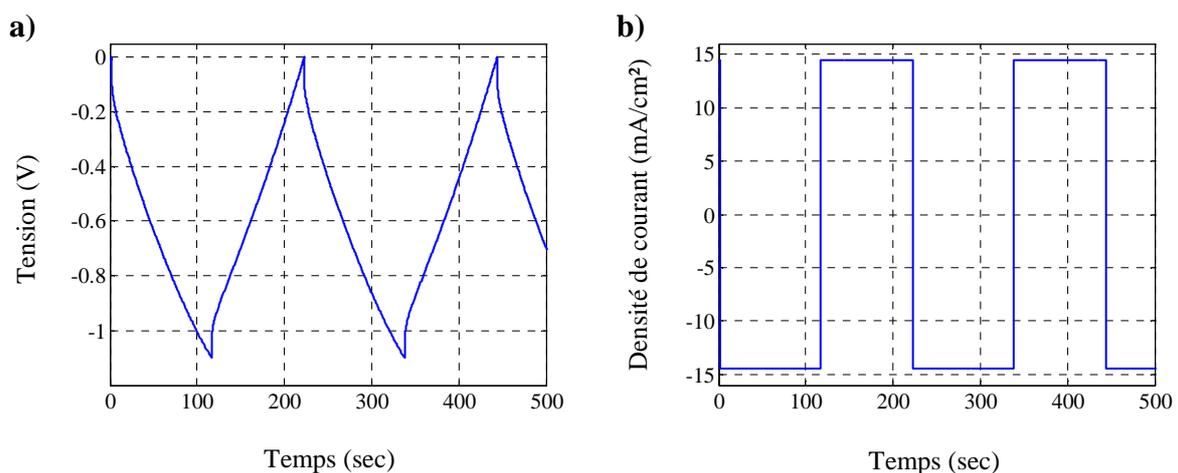


Figure I.22 – Cyclage galvanostatique d'une électrode de carbone activé de 17 mg entre -1,1 V et 0 V dans K_2SO_4 à 0,5 mol/L.

Valeur de la densité de courant : $\pm 14 \text{ mA/cm}^2$.

a) Tension de réponse mesurée et b) profil de courant imposé.

Lors d'un cyclage galvanostatique l'évolution de la tension V au cours de la charge ou de la décharge peut-être modélisé de manière assez fidèle par la relation suivante :

$$V - V_0 = I \times \left(ESR + R_d \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) + \frac{t}{C} \right) \quad (\text{I-16})$$

V_0 est le potentiel de début de charge ou de décharge ($t=0$) et I le courant traversant le supercondensateur. R_d est une résistance correspondant aux phénomènes de diffusion et de transfert de charge dans les électrodes, et τ est la constante de temps associée à ces phénomènes. La courbe est donc constituée d'un saut de potentiel dû à la résistance série du dispositif auquel vient s'ajouter une résistance de diffusion qui devient nulle au bout d'un temps τ . Au-delà de ce temps, la pente de la courbe est égale à $\frac{I}{C}$ jusqu'à la fin de la charge ou de la décharge. La Figure I.23 illustre ces caractéristiques sur une décharge à courant constant issue du cyclage galvanostatique présenté sur la Figure I.22.

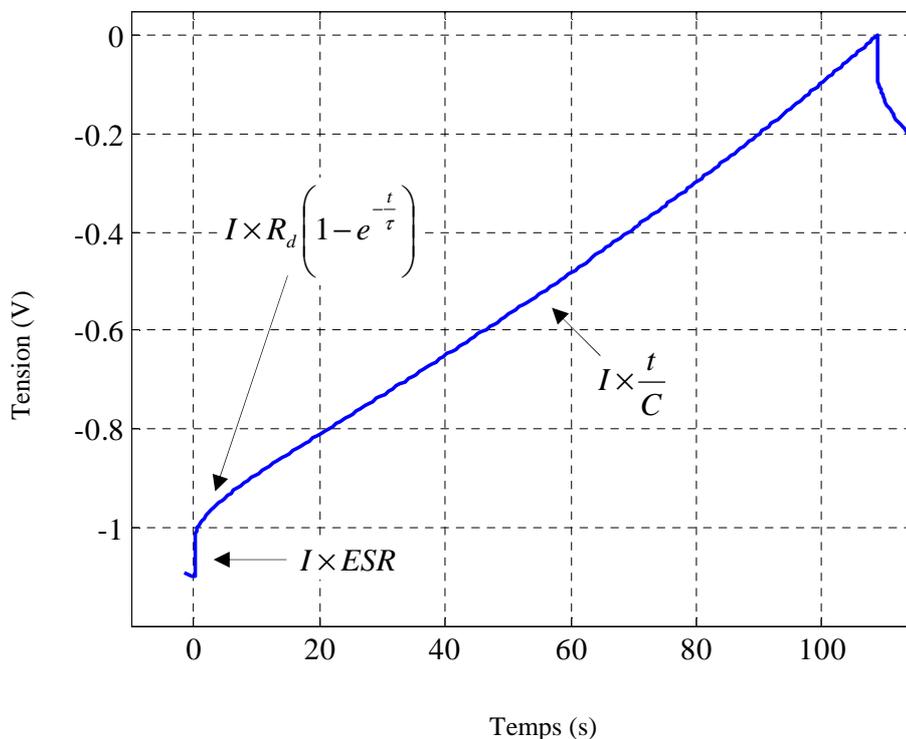


Figure I.23 – Décharge galvanostatique d'une électrode de carbone activé de 17 mg entre -1,1 V et 0 V dans K_2SO_4 à 0,5 mol/L.

Valeur de la densité de courant : - 14 mA/cm².

Les cyclages galvanostatiques sont très intéressants pour l'étude de dispositifs complets tels que les supercondensateurs. Il est possible dans la plupart des cas d'avoir accès à la résistance série de l'électrode grâce au saut de potentiel de début de charge/décharge (Annexe 2) et d'une valeur assez précise de sa capacité grâce à la valeur pente. Ces cyclages simulent des successions de charges et de décharges directement sur les supercondensateurs, sollicitations qui sont très proches des conditions réelles d'utilisation. Ces expériences vont être à la base de la détermination du comportement des cellules de supercondensateurs étudiées dans cette thèse.

I.8.3 La spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance (ou impédancemétrie) est la mesure de la résistance et de l'impédance grâce à la loi d'Ohm, par l'envoi d'un signal sinusoïdal de faible intensité à travers des électrodes et pour un point de fonctionnement choisi. Appliquée à l'étude des systèmes de stockage de l'énergie électrique, l'impédancemétrie va mesurer le décalage entre le signal d'entrée et le signal de sortie en fonction de la fréquence du signal de tension appliqué (grâce à un galvanostat/potentiostat). L'amplitude du signal sinusoïdal est suffisamment faible pour que les équations courant-tension soient linéarisables. Les résultats obtenus permettent de dresser une cartographie du comportement électrique d'une cellule en fonction de la large gamme de fréquence balayée. On peut ainsi discerner les différents processus qui ont lieu en fonction de leur constante de temps : aux basses fréquences la réponse prend en compte les paramètres cinétiques, aux hautes fréquences la réponse correspond à la résistance de l'électrolyte et des différentes résistances des matériaux (ESR). Grâce à cette méthode il est aussi possible de déterminer la capacité. Expérimentalement on pourra avoir recours pour ces déterminations à un diagramme de Nyquist. Ce diagramme représente l'opposé de la partie imaginaire de Z (notée $Im(Z)$) en fonction de la partie réelle de Z (notée $Re(Z)$). La Figure I.24 donne un exemple de diagramme de Nyquist pour un supercondensateur de type EDLC.

Considérons un supercondensateur électrochimique à double-couche représenté schématiquement sur la Figure I.25. La résistance R_s (ESR) placée en série avec la capacité modélise la résistance sérielle de la cellule, la résistance parallèle R_p modélise les fuites de courant parasites (ohmique, faradique, redistribution de charges) et gouverne le temps de

décharge de la cellule. Rappelons que pour rendre l'utilisation de fortes puissances possibles R_s doit être minimale afin de ne pas engendrer de fortes dissipations, et que R_p doit être maximale pour obtenir des temps de décharge les plus courts possibles.

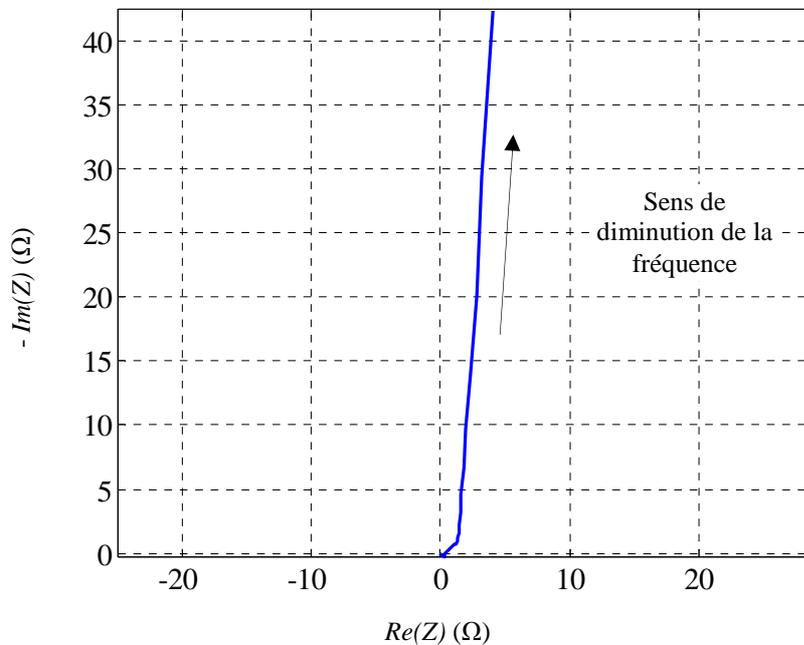


Figure I.24 - Diagramme de Nyquist obtenu par spectroscopie d'impédance d'un supercondensateur de type EDLC.

Aux fréquences les plus élevées, il est possible de mesurer l'ESR. Au fur et à mesure que la fréquence décroît, la courbe rend compte des phénomènes plus lents tels que les cinétiques de réaction.

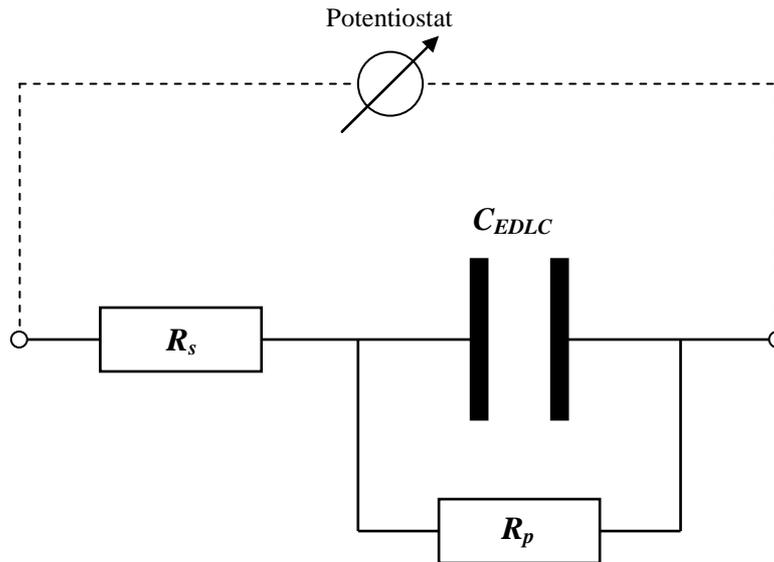


Figure I.25 – Schématisation du circuit d'un supercondensateur à double-couche.

La résistance R_s représente la résistance série de la cellule et la résistance R_p commande le temps de décharge. C_{EDLC} est la capacité des deux électrodes de la cellule.

L'impédance Z de cette cellule est exprimée par la relation suivante :

$$Z = R_s + \frac{1}{j2\pi fC + \frac{1}{R_p}} \quad (\text{I-17})$$

où f est la fréquence de la sollicitation et j est tel que $j^2 = -1$. Lorsque la fréquence est très grande (≥ 1 kHz) la capacité se comporte comme un conducteur et l'impédance est égale à :

$$\lim_{f \rightarrow \infty} Z = R_s \quad (\text{I-18})$$

Il est alors possible de déterminer la résistance série de la cellule. Aux faibles fréquences l'expression de Z devient :

$$\lim_{f \rightarrow 0} Z = R_s + R_p \quad (\text{I-19})$$

La capacité se comporte alors comme un isolant et il est possible de mesurer la résistance parallèle et série.

La technique de spectroscopie d'impédance est une technique pointue qui n'a servi au cours de cette thèse qu'à des déterminations ponctuelles de valeurs caractéristiques (résistance, capacité) à des fins comparatives ou de modélisations.

Chapitre II - Conception d'un calorimètre électrochimique

II.1 Introduction

Ce chapitre présente un calorimètre électrochimique original qui a été conçu pour mesurer les quantités de chaleur libérées par une cellule en cours de fonctionnement. La détermination des quantités de chaleur doit tout d'abord permettre de mieux comprendre le comportement électrochimique de la cellule : pertes Joule, pertes par polarisation, effets endothermiques et exothermiques de réactions réversibles. Cette détermination doit également permettre d'étudier le comportement thermique de composants fonctionnels, par extrapolation des mesures sur cellule élémentaire. En effet, la prédiction des températures de fonctionnement des supercondensateurs implique une connaissance précise de la puissance thermique, en lien avec les conditions de charge ou de décharge. Ces deux points font l'objet des chapitres suivants, III et IV.

D'une manière générale, les mesures calorimétriques sont susceptibles d'apporter des éclairages intéressants sur le comportement des générateurs électrochimiques et fournir des données complémentaires en lien avec les réactions aux électrodes ([68], [69]). Le calorimètre mis au point fonctionne en mode quasi-isotherme et de manière simultanée aux autres techniques d'analyse électrochimiques disponibles au laboratoire (galvanométrie, voltamétrie cyclique, spectroscopie d'impédance).

Le principe de la technique de mesure est exposé et le dispositif expérimental mis au point est décrit. Des résultats de simulation numérique sur lesquels s'est appuyée la conception du calorimètre sont présentés et des résultats expérimentaux mettant en évidence la bonne précision de la mesure sont également présentés.

II.2 Dispositif expérimental

II.2.1 Principe du calorimètre électrochimique

Le principe de mesure du calorimètre est illustré sur la Figure II.1. La cellule électrochimique est pressée entre deux éléments symétriques, jouant le rôle d'extracteurs de chaleur et de fluxmètres thermiques. La mesure consiste à déterminer la puissance thermique $P(t)$ à partir du relevé de l'évolution de la température $T(t)$ de la cellule pendant le cyclage. La puissance thermique n'est en général pas constante ; nos expériences ont montré que la température de la cellule présente des oscillations importantes lors d'un cyclage à courant constant (cyclage galvanostatique). Ceci met en évidence les fortes variations temporelles de la puissance thermique au cours de la charge et de la décharge.

En calorimétrie, la puissance thermique $P(t)$ à tout instant t est déterminée à partir du bilan énergétique (II-1) de la cellule supposée isotherme :

$$\forall t > 0 : m \cdot C_p \frac{dT(t)}{dt} = P(t) - P_{pertes}(t) \quad (\text{II-1})$$

où m et C_p sont respectivement la masse et la capacité calorifique massique de la cellule. $P_{pertes}(t)$ représente les pertes thermiques de la cellule vers les deux extracteurs de chaleur. Cette méthode d'investigation diffère de la calorimétrie adiabatique classique où l'isolation thermique est rendue totale. Dans cette configuration, tous les échanges d'énergie sont confinés dans le calorimètre ($P_{pertes}(t) = 0$) et $P(t)$ peut s'exprimer directement à partir du bilan précédent :

$$\forall t > 0 : P_{(adiabatique)}(t) = m \cdot C_p \frac{dT(t)}{dt} \quad (\text{II-2})$$

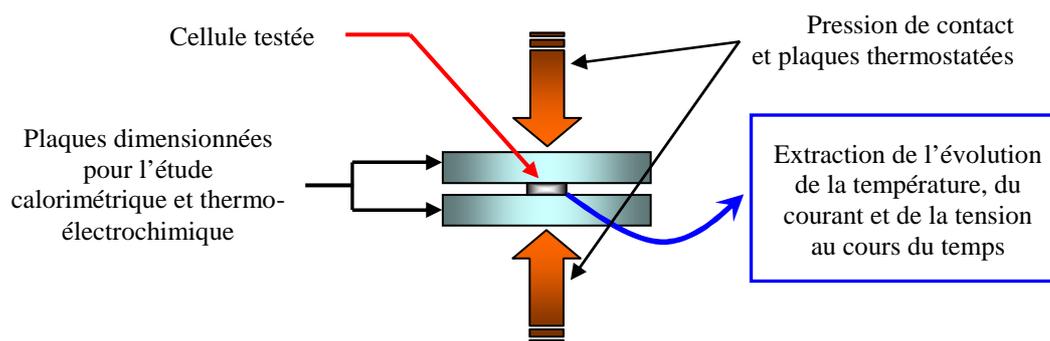


Figure II.1 – Schéma de principe du système de mesure calorimétrique et thermo-électrochimique

La cellule soumise à des cycles de charge et de décharge est pressée entre deux plaques dont la géométrie et les propriétés ont été étudiées spécialement pour analyser l'évolution de la température au cours du temps.

L'utilisation de la calorimétrie adiabatique n'est pas possible pour l'étude de dispositifs tels que les supercondensateurs. En effet, les supercondensateurs sont des dispositifs de puissance et une part non négligeable de ces puissances sont dissipées en cours de fonctionnement et conduisent inévitablement à l'échauffement de la cellule. Si la chaleur produite n'est pas évacuée, comme dans la calorimétrie adiabatique, la montée en température devient rapidement trop importante. Ceci implique d'une part une impossibilité de maîtriser les conditions de cyclage : la température et par conséquent de nombreux paramètres thermo-dépendants ne cesseraient pas d'évoluer au cours des mesures. D'autre part les matériaux ou le dispositif pourraient se détériorer car ils seraient soumis à une trop forte température. Le choix de laisser des fuites de chaleur maîtrisées a donc été volontairement fait pour maintenir les cellules testées autour d'une gamme de température proche des conditions initiales. Il est ainsi possible de faire des expériences sur de longues séries de charges et de décharges sans risque et en gardant des conditions de cyclage constantes. Ce choix impose cependant de développer une méthode numérique pour évaluer les puissances dissipées $P(t)$ qui ne sont pas directement accessibles à partir de (II-1). Cette méthode est basée sur la déconvolution de la température de la cellule.

La température de la cellule est mesurée grâce à un ensemble de 16 thermocouples placés en série au contact de celle-ci comme l'illustre la Figure II.2. Le choix des extracteurs de chaleur est un des éléments essentiels à la précision et à la qualité de la mesure (voir le

paragraphe II.3.1 : Simulations numériques). Le courant et la tension de cellule sont enregistrés simultanément à $T(t)$ et $P(t)$.

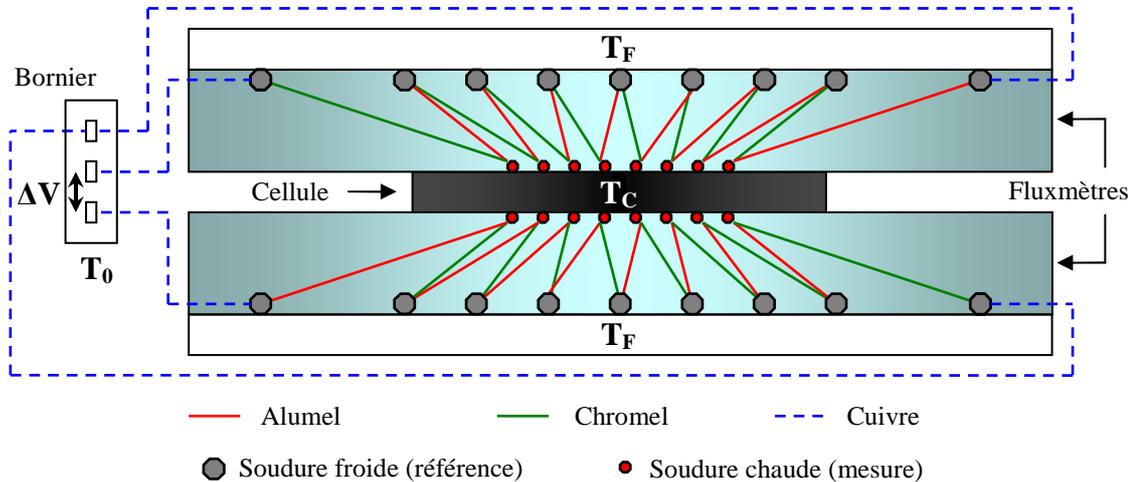


Figure II.2 – Représentation schématique des branchements des thermocouples

Le schéma montre le branchement en série des thermocouples et fluxmètres ainsi que les températures auxquelles les soudures chaudes et froides sont soumises.

La température de la cellule en un instant t donné dépend de l’histoire thermique de la cellule, c’est-à-dire de la puissance à ce même instant mais également de la puissance aux instants précédents. Température et puissance thermique de la cellule sont convoluées selon une intégrale de convolution donnée par la formule suivante [70] :

$$\forall t > 0 : \Delta T(t) = \int_0^{t_f} \frac{dP(\tau)}{d\tau} \times U(t - \tau) d\tau \quad (\text{II-3})$$

Où t est le temps (l’intervalle $[0, t_f]$ correspond à la durée du cyclage), τ une variable d’intégration et ΔT est l’échauffement de la cellule de supercondensateur par rapport à la température de régulation. U est la réponse indicelle du système à un échelon unitaire de puissance. Cette réponse permet d’étalonner le comportement du dispositif et sera abordée plus loin (cf. II.3.2 : Technique de déconvolution). Pour extraire la loi $P(t)$ il convient donc de prendre en compte cette histoire thermique et d’effectuer pour cela une déconvolution. Le diagramme de la Figure II.3 montre le principe de cette extraction.

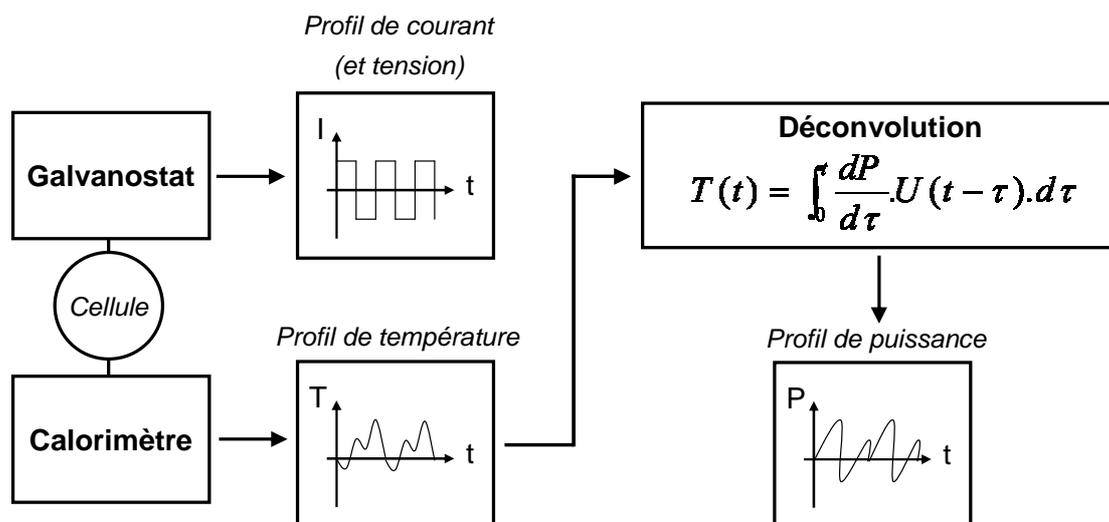


Figure II.3 – Principe d'extraction de la puissance thermique libérée par une cellule électrochimique en cours de fonctionnement

La puissance thermique libérée par une cellule au cours du cyclage est obtenue à partir de l'analyse de l'évolution de la température de la cellule. Cette analyse consiste à effectuer une déconvolution numérique pour extraire le signal de puissance en fonction du temps.

Lorsque le signal de courant ou de tension est appliqué à la cellule, l'enregistrement de l'échauffement est effectué simultanément et est déconvolué numériquement à partir de l'intégrale de convolution (II-3). Le profil de la puissance thermique générée par la cellule est alors obtenu en fonction temps. Parallèlement, un outil d'analyse a été développé sous environnement Comsol-Matlab pour évaluer les performances électrochimiques de la cellule (capacité, résistance série, énergie spécifique, puissance spécifique, etc.) et les puissances thermiques en fonction des conditions de cyclage pour des conditions de température données. Ce système permet de déterminer l'ensemble des performances énergétiques d'une cellule électrochimique dans des conditions de température et de charge qui peuvent être variables. Nous avons été amenés à construire un dispositif de mesure compatible avec les contraintes propres au fonctionnement des cellules électrochimiques (présence d'électrolyte liquide, sensibilité chimique à l'environnement extérieur, évaporation, etc.) et capable de mesurer des puissances de faibles niveaux (charges à faible courant). Une attention particulière a été portée sur la précision de la mesure de température.

La mesure de l'échauffement est réalisée grâce à 16 thermocouples de type K (chromel-alumel) en série pour augmenter la sensibilité du résultat. Le force électromotrice générée par ces thermocouples et correspondant à l'échauffement de la cellule s'exprime ainsi :

$$\begin{aligned} \Delta V = & \alpha_{cu}(T_F - T_0) + 8 \times (\alpha_{ch}(T_C - T_F) + \alpha_{al}(T_F - T_C)) + \alpha_{cu}(T_0 - T_F) \\ & + \alpha_{cu}(T_F - T_0) + 8 \times (\alpha_{ch}(T_C - T_F) + \alpha_{al}(T_F - T_C)) + \alpha_{cu}(T_0 - T_F) \end{aligned} \quad (\text{II-4})$$

où les coefficients α_{cu} , α_{ch} et α_{al} sont respectivement les coefficients Seebeck du cuivre, du chromel et de l'alumel et où T_F , T_C et T_0 sont respectivement les températures des plaques thermostatées, de la cellule de test et du bornier (Figure II.2). La simplification et la factorisation de cette expression aboutissent à l'expression (II-5) :

$$\Delta V = 16 \times (T_C - T_F) (\alpha_{cr} - \alpha_{al}) \quad (\text{II-5})$$

$$\Delta V = 16 \times S_K \times \Delta T \quad (\text{II-6})$$

Après identification, l'équation (II-6) montre que l'association en série des 16 thermocouples permet de multiplier par 16 la réponse en tension ΔV d'un thermocouple lorsqu'un échauffement est appliqué entre les faces des fluxmètres. Si toutefois les plaques thermostatées n'étaient pas parfaitement à la même température et qu'un écart de température $\pm \mathcal{E}T$ était présent entre les deux références, l'expression de ΔV gagnerait un terme constant, conformément à (II-7), qu'il est facile de supprimer numériquement.

$$\Delta V = 16 \times S_K \times \Delta T \pm 8 \times S_K \times \mathcal{E}T \quad (\text{II-7})$$

La sensibilité théorique du calorimètre est donc de $654 \mu\text{V/K}$ ($16 \times 40,9 \mu\text{V/K}$). La centrale d'acquisition Agilent 34970A utilisée pour les acquisitions temporelles de tension effectue des mesures à $0,1 \mu\text{V}$ près et permet théoriquement d'effectuer des mesures de température avec une précision de $0,0002 \text{ K}$ près. Cependant, la régulation thermique des plaques thermostatées s'effectuant par successions de légers chauffages et refroidissements, on peut observer de légères oscillations lorsque le système est supposé au repos. Pour atténuer cet effet, un volume de fluide supplémentaire est intégré au circuit de régulation pour former un réservoir d'inertie et ainsi atténuer ces oscillations de température. Pratiquement l'amplitude des oscillations est divisée par 10, passant de $0,05 \text{ }^\circ\text{C}$ à $0,005 \text{ }^\circ\text{C}$. La précision de la mesure en température est donc au maximum de $0,005 \text{ }^\circ\text{C}$. Les expériences d'étalonnage menées ont

permis d'établir que la puissance minimum détectable dans ces conditions est de 0,25 mW en régime permanent et de 5 mW sur un intervalle de temps d'une seconde. Ces valeurs constituent la résolution minimale du dispositif de mesure thermique.

Les fluxmètres réalisés autorisent des mesures très fines de l'échauffement et de la puissance en cours de cyclage. Cependant cette précision n'a été rendue possible que par le choix de solutions et de matériaux bien définis que nous allons étudier dans la partie suivante.

II.2.2 Description du dispositif expérimental

Le dispositif de tests (Figure II.4) a été développé pour effectuer des mesures sur des cellules planes de taille réduite, de 1 cm² à 10 cm² (un supercondensateur de 3000 F requiert une surface de cellule d'environ 1000 cm²), sous différentes conditions de charge et de température. Cette configuration permet de s'affranchir des éléments présents dans l'environnement d'un supercondensateur classique (boîtier de protection, connexions électriques, supercondensateurs voisins, etc.). Les températures mesurées dans le calorimètre grâce aux fluxmètres (Figure II.5) sont pour ces raisons beaucoup moins élevées que celles atteintes dans les supercondensateurs commerciaux de plusieurs centaines ou milliers de Farads. Néanmoins, par extrapolation des résultats obtenus avec le calorimètre, il est possible d'anticiper le comportement thermo-électrique de supercondensateurs plus gros.

En outre le dispositif permet de maîtriser les conditions de cyclage, notamment la pression de contact et la température d'environnement.

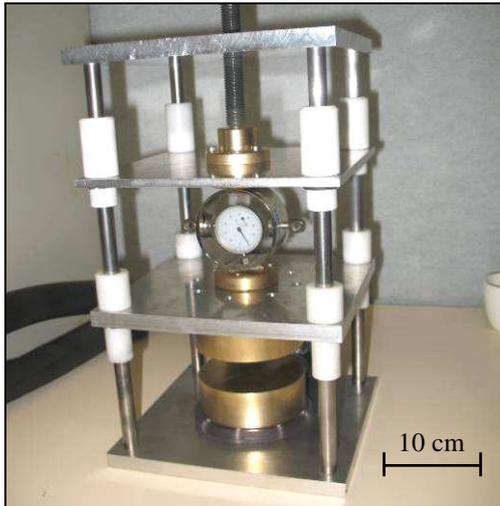


Figure II.4 – Dispositif expérimental

La photographie montre le châssis doté de son anneau dynamométrique et les plaques thermostatées.



Figure II.5 – Photographie d'un fluxmètre

Le fluxmètre présenté face mesure laisse apparaître partiellement les thermocouples.

La Figure II.6 présente un schéma du calorimètre électrochimique développé. La cellule de supercondensateur étudiée /1/ vient prendre place entre deux fluxmètres /2/ placés de chaque côté de cette dernière. La cellule est reliée à un potentiostat-galvanostat par des collecteurs de courant /3/ disposés de part et d'autre du montage pour éviter tout court-circuit entre les connexions. Les fluxmètres sont eux-mêmes pris entre deux plaques échangeurs (plaques thermostatées) /4/ dans lesquelles circule un fluide /5/ à la température contrôlée dynamiquement par un bain thermostaté LAUDA RP-845 muni d'une pompe hydraulique. Leur rôle est d'imposer la température d'environnement voulue et d'évacuer la chaleur et les plaques sont donc usinées dans un matériau doté d'une bonne conductivité thermique : le laiton ($\lambda_{\text{laiton}}=120 \text{ W/(m.K)}$ à 25°C). Le polydiméthylsiloxane a été choisi comme liquide caloporteur, sa plage de température étant suffisamment large (de -50°C à 120°C) pour couvrir la gamme de température d'utilisation des supercondensateurs et des systèmes de stockage d'énergie électrique en général, notamment dans les applications automobiles.

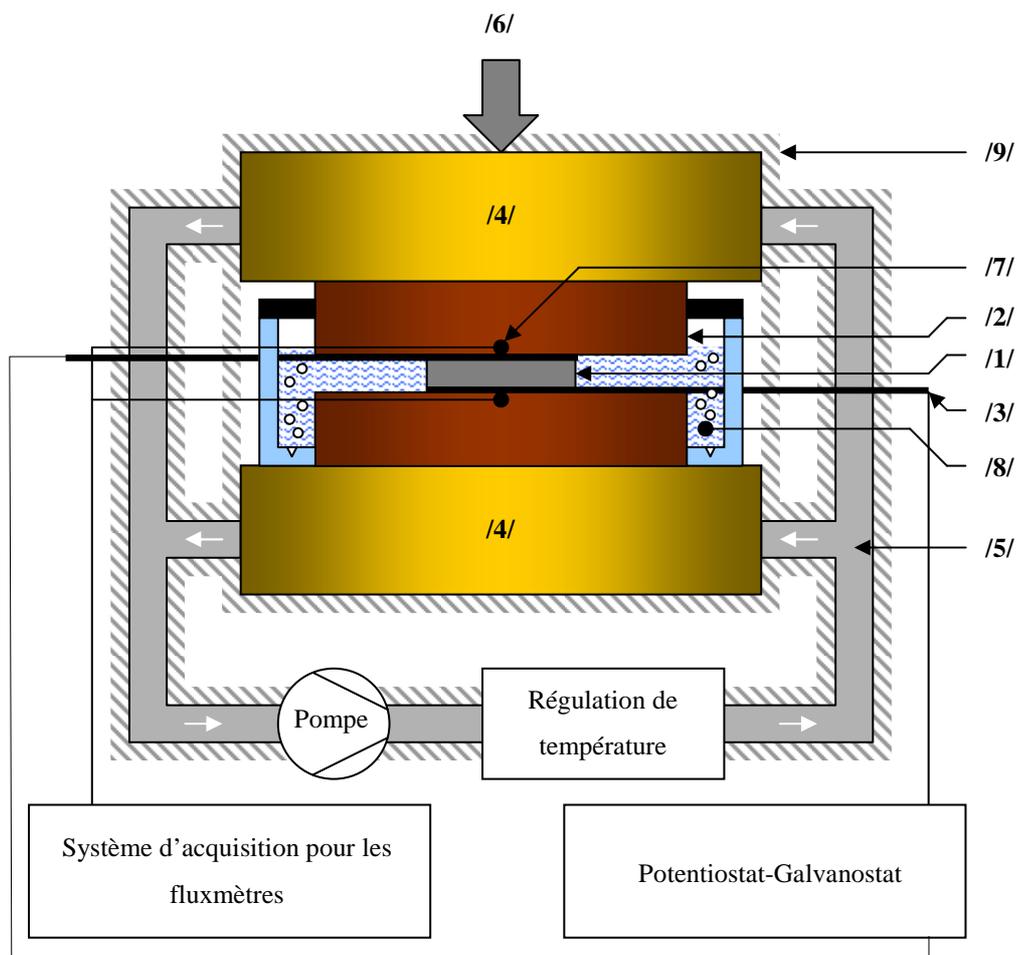


Figure II.6 – Représentation schématique du calorimètre électrochimique

Le schéma montre le système de régulation et de mesure prenant place dans le châssis.

/1/ Cellule étudiée, /2/ fluxmètre, /3/ collecteur de courant, /4/ plaque thermostatée, /5/ fluide de régulation thermique, /6/ Application et contrôle de la pression de contact, /7/ thermocouples, /8/ électrolyte, /9/ isolation thermique.

Le système est placé dans un châssis rigide métallique qui permet le coulissement de la partie supérieure du calorimètre. Des guides cylindriques verticaux en polytétrafluoroéthylène (en blanc sur la Figure II.4) en assurent un mouvement vertical. Ces guides garantissent l'application d'une pression de contact uniforme sur les cellules. Les plaques thermostatées sont fixées au châssis par une pièce de polycarbonate intermédiaire afin de limiter les échanges thermiques avec le châssis (ponts thermiques). Au sommet du banc sont placés un anneau dynamométrique Testwell et une vis /6/ permettant d'appliquer et de contrôler la pression de contact imposée au dispositif testé. La force appliquée, étalonnée en usine, peut varier entre 1 et 5000 N. La tension des thermocouples /7/ est relevée au moyen d'une carte d'acquisition. Un réservoir étanche /8/ contenant l'électrolyte a été placé autour du

calorimètre. Ce réservoir permet d'éviter l'utilisation d'un joint d'étanchéité entre les deux éléments du fluxmètre qui viendrait perturber la force réellement appliquée à la cellule. Ce réservoir d'électrolyte de quelques dizaines de millilitres intègre un tube permettant un barbotage continu en azote gazeux pour éviter l'entrée en solution de l'oxygène de l'air extérieur, qui viendrait oxyder les matériaux d'électrode. L'ensemble est isolé de l'extérieur par une coque faite de matériau isolant /9/. L'ouverture nécessaire au passage des amenées de courants entre les fluxmètres est placée horizontalement c'est-à-dire perpendiculairement à l'axe privilégié d'évacuation de la chaleur dont la répartition sera étudiée plus en détail dans la partie suivante.

Les thermocouples utilisés sont constitués d'un fil d'alliage chrome-nickel et d'un fil d'alliage aluminium-nickel (type K). Ces thermocouples conviennent particulièrement au type de mesures effectuées car sa sensibilité $S_K = 40.9 \mu\text{V/K}$ est élevée et constante sur une gamme de température allant de -40°C à 140°C . Chaque fluxmètre comporte comme on l'a vu 8 thermocouples montés en série (Figure II.2) et sont eux-mêmes montés en série pour obtenir un circuit comprenant 16 thermocouples en série. Les branchements supplémentaires pour la carte d'acquisition sont réalisés avec des fils de cuivre et un bornier isotherme. Pour finir l'ensemble du dispositif est isolé thermiquement de l'extérieur /9/ avec des polymères extrudés.

II.2.3 Description des fluxmètres et des cellules de tests

Les fluxmètres thermiques

Les fluxmètres sont des cylindres de matière polymère dans lesquels sont incorporés des thermocouples comme le montre le schéma de la Figure II.7. Les soudures chaudes /10/, sont regroupées au centre des fluxmètres et au plus proche de la surface à l'endroit où s'effectue la mesure de température, là où vient prendre place la cellule de supercondensateur étudiée (Photographie de la Figure II.5). Les soudures froides /11/ sont placées à proximité des surfaces opposées, qui viennent en contact avec les plaques thermostatées. Ainsi la mesure de tension effectuée aux bornes des thermocouples /12/ grâce aux fils de connexion /13/ reliés au système d'acquisition renvoie directement la valeur de l'échauffement du dispositif de test par rapport aux plaques thermostatées. Le trajet des thermocouples dans le fluxmètre est choisi

pour limiter les fuites de chaleur et la perturbation des mesures par ces derniers. Ils s'éloignent horizontalement de la zone de mesure à fort gradient de température, c'est-à-dire selon la direction où le flux de chaleur est le plus faible, pour ensuite rejoindre la face de référence du fluxmètre en contact avec les plaques thermostatées. Le matériau utilisé pour les fluxmètres est un polymère organique : le Sulfure de PolyPhénylène (PPS). Il présente de nombreux avantages pour l'application présente mais c'est surtout sa bonne résistance mécanique sur une large plage de température (de -110°C à 250°C) qui a déterminé son utilisation par rapport aux autres polymères possibles. Parmi les caractéristiques essentielles, le PPS est un isolant électrique et permet ainsi de ne pas court-circuiter les thermocouples ou les amenées de courant. Sa conductivité thermique moyenne ($\lambda_{\text{PPS}} = 0,35 \text{ W/m.K}$) permettra un échauffement modéré de la cellule. Enfin, le PPS présente une bonne résistance chimique, notamment à l'hydrolyse.

Une fois l'instrumentation des fluxmètres avec les thermocouples effectuée, les deux faces ont été polies pour que les soudures chaudes et les soudures froides des thermocouples affleurent la surface. Un film de polymère d'environ $100 \mu\text{m}$ d'épaisseur est alors déposé pour assurer l'isolation électrique. La distance très faible entre les points de mesures et la cellule testée permet d'obtenir une réactivité maximale pour la mesure de température.

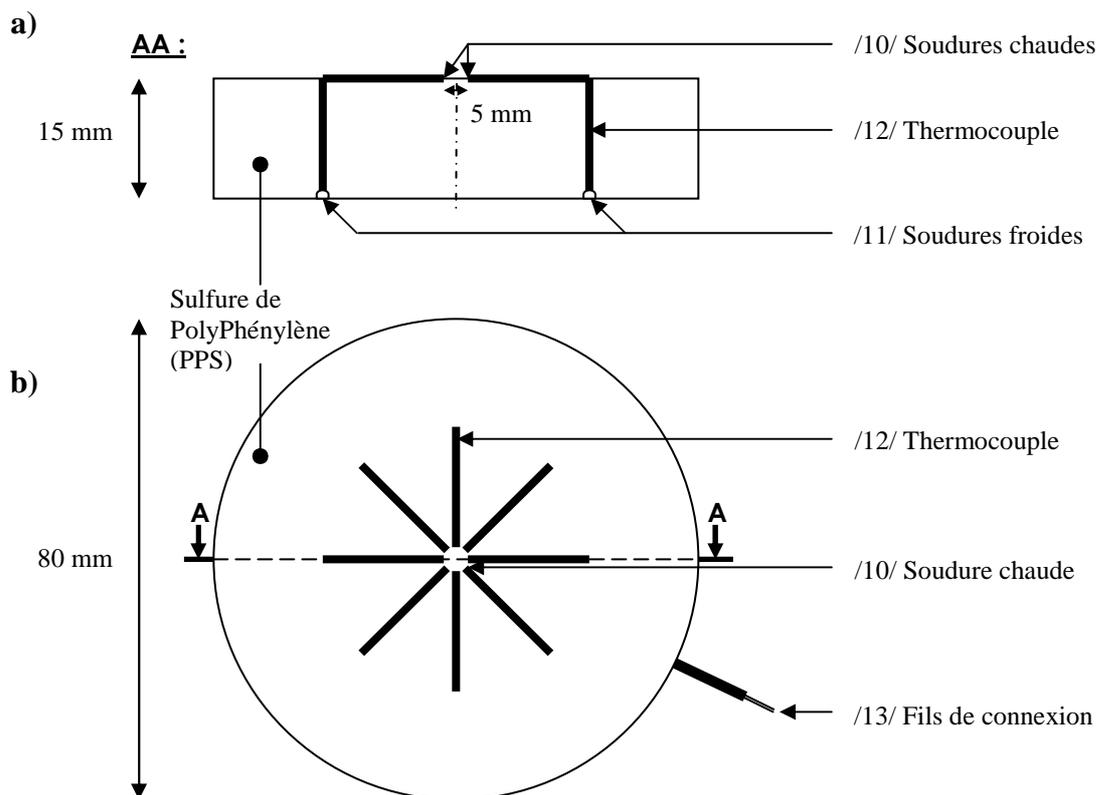


Figure II.7 – Vue en coupe schématique d'un fluxmètre

Représentation d'un fluxmètre : a) vue de profil et b) vue de dessus (face mesure).

Cellule électrochimique

Les cellules de supercondensateurs sont entièrement réalisées au laboratoire. Comme le montre la Figure II.8, une cellule est formée à partir d'électrodes en forme de disque de 16 mm de diamètre /14/ et d'un séparateur /15/ de diamètre légèrement plus élevé pour empêcher un court-circuit entre les électrodes (Figure II.9). Deux collecteurs /16/ en acier inoxydable AISI 304 de 16 mm de diamètre et de 100 μm d'épaisseur sont mis en contact avec les électrodes positive et négative. La partie cylindrique des collecteurs est prolongée par une bande /17/ de 60 mm de long et 5 mm de large : ces terminaisons permettent aux collecteurs de déborder du calorimètre pour pouvoir y connecter le potentiostat. Le potentiostat (VMP 2 de la société Bio-logic) est le cycleur électrique qui permet d'appliquer les successions de charges et de décharges aux cellules. La connexion se fait par des fiches de type « banane » directement soudées sur les débordants des collecteurs (Figure II.9). On obtient ainsi un bon contact électrique avec les collecteurs qui est reproductible à l'identique d'une expérience à l'autre.

La section de supercondensateurs de tests est de 2 cm^2 , l'anneau dynamométrique étant utilisable entre 1 et 5000 N, les pressions de contact applicables sont comprises entre $0,1 \text{ kg/cm}^2$ et 500 kg/cm^2 . Grâce à cet anneau, la pression appliquée aux cellules testées est constante au cours d'une expérience et reproductible. La pression de contact utilisée pour toutes les expériences réalisées dans le cadre de cette thèse est de 25 kg/cm^2 (cf. II.4.3).

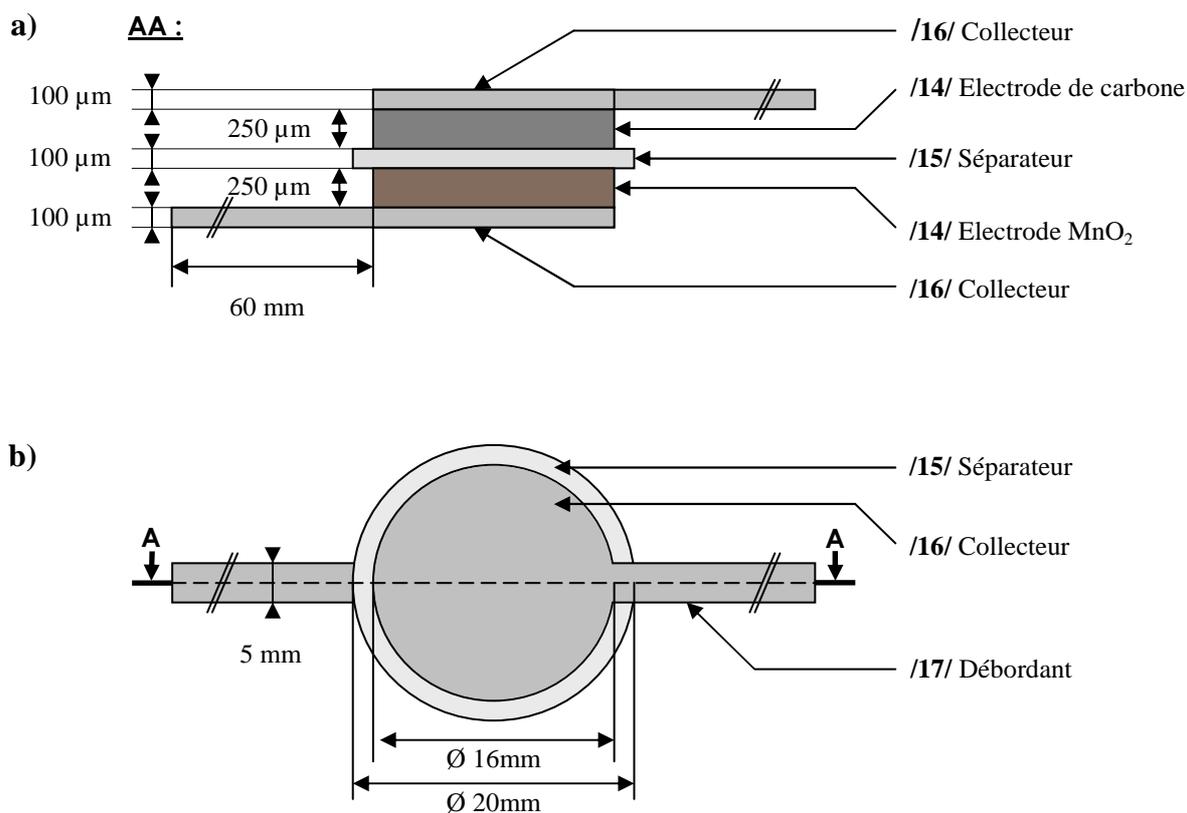


Figure II.8 – Vue en coupe schématique d'une cellule de supercondensateur

Représentation d'une cellule de test : a) vue de profil et b) vue de dessus.

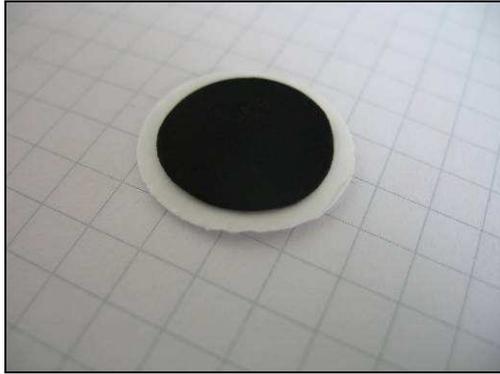


Figure II.9 – Photographies des collecteurs et des éléments d'une cellule de test

a) Cellule de test avec séparateur débordant des électrodes, b) collecteur entier et aperçu de la connexion de type banane sur un second collecteur.

A l'issue de cette description des matériaux et de la géométrie, il est important de noter que ces caractéristiques ont été modélisées et validées au préalable par des simulations numériques. Elles ont aussi permis de réaliser un étalonnage et la validation de la technique de déconvolution. La partie suivante est consacrée à ces modélisations.

II.3 Mise au point du calorimètre

II.3.1 Simulations numériques

Le dimensionnement du calorimètre et des cellules s'appuie sur une modélisation par éléments finis réalisée grâce au logiciel COMSOL Multiphysics®, qui permet la résolution de l'équation de la chaleur (II-8) dans une modélisation des fluxmètres et de la cellule :

$$\rho \cdot c_m \frac{\partial T(x, y, z, t)}{\partial t} = \lambda \cdot \Delta T(x, y, z, t) + P_{vol} \quad (\text{II-8})$$

$T(x, y, z, t)$ est le champ de température du domaine de l'espace (x, y, z) où il est défini et du temps t . ρ est la masse volumique du matériau et λ sa conductivité thermique. c_m est la chaleur spécifique massique du matériau et P_{vol} une éventuelle production volumique de chaleur. Cette étude a permis la validation d'une géométrie pour le calorimètre et les cellules de test en calculant les champs de température et les flux de chaleur dans ceux-ci. Outre l'aspect dimensionnement, cette modélisation est importante pour les mesures car elle permet

d'évaluer les puissances moyennes (constantes au cours du temps) réellement dissipées dans les cellules testées. En faisant correspondre les échauffements modélisés et ceux mesurés, par l'ajustement des puissances dans le modèle, il nous est possible de quantifier la puissance moyenne dissipée dans la cellule réelle sans avoir besoin de connaître la quantité de chaleur cédée au milieu ambiant. Les caractéristiques physiques et thermiques insérées dans le modèle correspondent aux matériaux réellement utilisés et sont résumées dans le Tableau II-1. Les matériaux employés ont tous des propriétés isotropes et homogènes.

	Cellule	Collecteur	Electrolyte	Fluxmètre
	Électrodes + séparateur	Acier AISI 304	K ₂ SO ₄ (0.5 M)	PPS
c_m (J/kg.K)	500	475	4186	980
λ (W/m ² .K)	0,60	16.3	0.60	0.35
ρ (kg/m ³)	600	7900	1000	1696

Tableau II-1 – Caractéristiques thermo-physiques des matériaux pour la modélisation

L'ensemble électrodes-séparateur est modélisé en un seul domaine pour simplifier les calculs, car les modélisations de ces différentes couches constitutives ont montré que la cellule pouvait être considérée comme isotherme. En effet les écarts de température dans l'épaisseur de ces trois éléments n'excèdent pas 2 %. Ceci est notamment dû à la conductivité thermique relativement faible de l'acier AISI 304 (les écarts de température dans la cellule sont plus importants avec des collecteurs en aluminium dont la conductivité thermique est plus grande [71]). Les propriétés thermo-physiques moyennes des collecteurs en acier inoxydable et de l'électrolyte (solution aqueuse de K₂SO₄ à 0,5 mol/L) sont issues de la littérature. Les chaleurs spécifiques massiques et les masses volumiques des fluxmètres et de la cellule (électrodes + séparateur) ont été déterminées au laboratoire par la méthode flash arrière [72]. Les conductivités thermiques des fluxmètres et de la cellule ont été mesurées au laboratoire par un système de plaque chaude gardée [73]. La Figure II.10 montre la géométrie de la modélisation. Pour des raisons de temps de calcul, seul ce qui est strictement nécessaire est modélisé : les fluxmètres, la cellule de test et la quantité d'électrolyte présent entre les fluxmètres. De plus, le domaine d'étude présente un plan de symétrie, il est seulement nécessaire de représenter la moitié de celui-ci. Les plaques thermostatées seront modélisées par une température imposée sur les surfaces des fluxmètres correspondantes comme le détaille la Figure II.11. Le reste des frontières est soumis à une condition d'échange par convection avec l'air ambiant, soit à une condition d'isolation pour des raisons de symétrie. Le

maillage utilisé pour la résolution a été optimisé grâce à une étude de convergence pour obtenir un temps de calcul relativement court mais de grande précision. Le facteur de qualité du maillage est supérieur à 0,5 et comporte environ 16 000 éléments pour un temps de résolution inférieur à la minute sur un ordinateur de calcul actuel.

L'effet Joule provoqué par le passage du courant dans les collecteurs de courant est incorporé dans le modèle. Cette puissance volumique dissipée est calculée grâce à la résistivité électrique de l'acier inoxydable, mesurée préalablement par la méthode des 4 fils et égale à $\rho_{\text{AISI 304}} = 7,6 \cdot 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$. La résistance d'un collecteur de courant seul est de $94 \text{ m}\Omega$; cette résistance est majoritairement due au débordant.

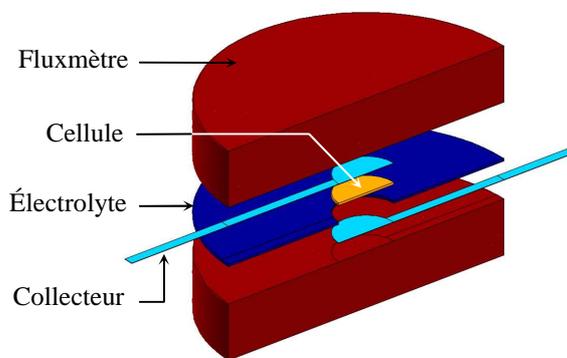


Figure II.10 – Vue éclatée de la modélisation

Détails de la géométrie utilisée pour la résolution par éléments finis. La cellule comprend les électrodes et le séparateur.

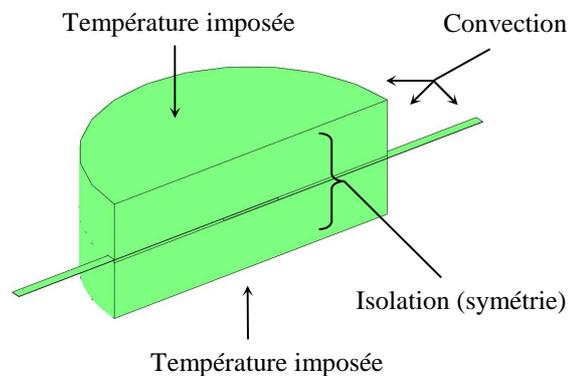


Figure II.11 – Conditions thermiques aux frontières utilisées dans la modélisation

Deux surfaces sont soumises à une température imposée, les autres sont soumises à une condition de convection ou d'isolation

La Figure II.12 montre le champ de température calculé et l'évolution de la température en fonction du temps pour une cellule équivalente à une résistance de 4 Ohm . Cette valeur de résistance a été choisie pour que les puissances dissipées soient du même ordre de grandeur que pour une cellule de supercondensateur lorsqu'elle est traversée par un courant de 50 mA . La puissance dissipée est alors de 10 mW et l'échauffement maximal mesuré au niveau des thermocouples est de $0,251 \pm 0,01 \text{ }^\circ\text{C}$. Le gradient de température reste confiné autour de la cellule et le temps nécessaire au système pour atteindre le régime permanent, c'est-à-dire lorsque 99 % de la valeur maximale est atteinte, est de 900 secondes soit 15 minutes. Ce temps est assez élevé mais est compatible avec des mesures sur des supercondensateurs de tailles réelles en cours de cyclage.

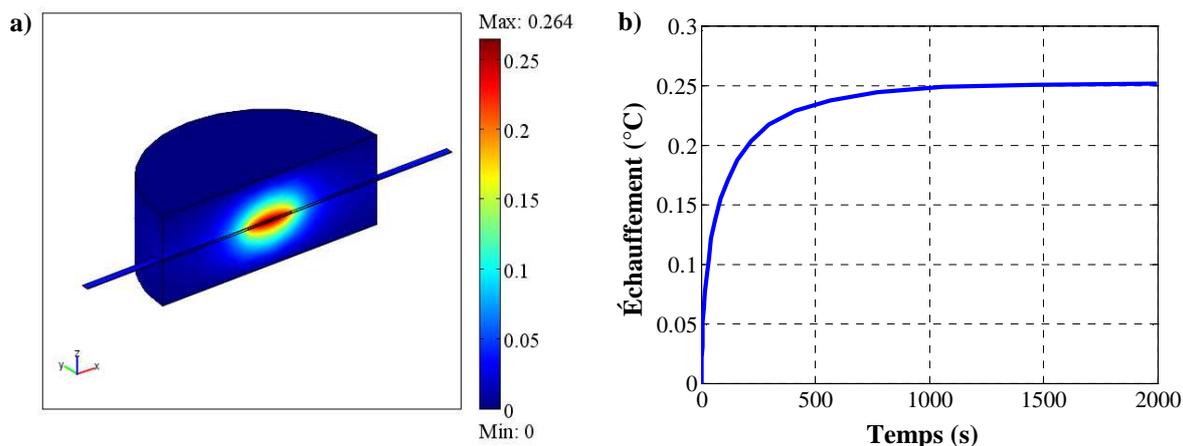


Figure II.12 – Modélisation du calorimètre par éléments finis

a) champ de température en régime permanent, b) échauffement de la cellule

Les gradients de température restent confinés autour de la cellule, le régime permanent est atteint au bout de 900 s.

Les simulations montrent que les collecteurs de courant ont un impact significatif sur l'échauffement de la cellule ; d'une part à cause de l'effet Joule produit par le passage du courant, d'autre part avec le drain thermique qu'ils peuvent créer vers l'extérieur. Ces deux paramètres sont liés à la section des collecteurs : en augmentant leur section la dissipation par effet Joule est réduite mais le drain est augmenté. Les résultats ont montré que la longueur des collecteurs ainsi que les conditions imposées aux extrémités des collecteurs n'ont pas d'influence sur l'échauffement de la cellule, ce que confirme le gradient de température observé (il reste confiné autour de la cellule). Les collecteurs sont découpés dans une feuille d'acier inoxydable d'épaisseur 100 μm , le seul paramètre de dimensionnement libre est donc la largeur L de la partie parallélépipédique, ou débordants, des collecteurs. Des simulations ont été réalisées avec des largeurs de 2,5 mm, 5 mm et 10 mm. Plusieurs courants ont été utilisés et pour chaque cas l'effet Joule et le drain thermique par les collecteurs ont été quantifiés, soit en supprimant l'effet Joule, soit en abaissant la conductivité λ_{coll} des débordants à celle du PPS des fluxmètres, puis en comparant au cas réel. Les résultats sont résumés dans le Tableau II-2. L'effet Joule dans les collecteurs de courant participe au maximum à 1 % de l'échauffement de la cellule dans tous les cas testés : la chaleur dégagée par effet Joule dans les débordants est en effet rapidement évacuée au travers des fluxmètres par les plaques thermostatées. L'effet de drain thermique des collecteurs diminue de 7 % en moyenne l'échauffement de la cellule pour la plus petite section de collecteur modélisée

(correspondant à 2,5 mm de largeur), et de 30 % lorsque la section augmente. Les résultats montrent donc que la plus petite section modélisée permettrait de limiter la fuite de la chaleur de la cellule vers l'extérieur tout en étant très peu sujet à l'échauffement par effet Joule des collecteurs. Cependant pour des raisons de tenue mécanique, cette largeur n'a pas pu être choisie et la largeur pour les débordants a dû être établie à 5 mm.

	I (mA)	25	50	100	150	Ecart moyen au cas normal
L = 2,5 mm	Normal	0,060 °C	0,230 °C	0,917 °C	2,063 °C	/
	Sans effet Joule	0,060 °C	0,227 °C	0,907 °C	2,040 °C	- 0,3 %
	Sans drain	0,056 °C	0,247 °C	0,986 °C	2,218 °C	+ 7 %
L = 5 mm	Normal	0,062 °C	0,247 °C	0,990 °C	2,224 °C	/
	Sans effet Joule	0,062 °C	0,246 °C	0,980 °C	2,213 °C	- 0,5 %
	Sans drain	0,077 °C	0,380 °C	1,230 °C	2,775 °C	+ 24 %
L = 10 mm	Normal	0,061 °C	0,241 °C	0,963 °C	2,168 °C	/
	Sans effet Joule	0,060 °C	0,240 °C	0,961 °C	2,162 °C	- 1 %
	Sans drain	0,077 °C	0,308 °C	1,230 °C	2,768 °C	+ 28 %

Tableau II-2 – Échauffements de la cellule obtenus par modélisation pour différentes largeurs de débordants et pour les cas sans effet Joule et avec annulation du drain thermique des débordants

Différentes épaisseurs de fluxmètre ont également été considérées afin de déterminer le temps nécessaire pour atteindre le régime permanent dans le calorimètre ainsi que la température de la cellule. La durée du régime transitoire diminue avec l'épaisseur du fluxmètre et il est d'autant plus court que la diffusivité thermique du matériau est élevée. Cependant une diffusivité thermique élevée réduit l'échauffement de la cellule et dégrade la précision de la mesure : un compromis doit être trouvé. L'épaisseur des fluxmètres peut être augmentée pour accroître la précision des mesures, mais l'augmentation de la résistance thermique pourrait mener à des échauffements de la cellule trop importants. Un échauffement est considéré comme important dès qu'il atteint plusieurs degrés Celsius car celui-ci changerait les conditions de cyclage (température et donc propriétés des matériaux et de l'électrolyte) par rapport à la température d'environnement imposée initialement (i.e. la température des plaques thermostatées). C'est l'épaisseur minimale techniquement possible qui a été retenue : 15 mm. Nous avons observé qu'il n'était pas possible d'effectuer des

mesures sur des épaisseurs inférieures à 15 mm En effet, en dessous de cette valeur, les mesures à fortes pression de contact font apparaître de petites fissures dans les fluxmètres, occasionnant des fuites d'électrolyte, au niveau des passages des thermocouples.

II.3.2 Technique de déconvolution

Les échauffements mesurés par le calorimètre lors des cyclages des cellules de supercondensateur ne peuvent mener directement à des interprétations fines. L'évolution de la température en un instant t de la cellule au cours d'une mesure est dépendante des températures antérieures mais également de la part de chaleur évacuée au travers des fluxmètres. On va donc chercher à calculer les puissances générées par la cellule car elles ne dépendent pas de l'historique de celle-ci. Température et puissance thermique générée étant convoluées, il n'existe pas de relation simple entre elles ; un algorithme de déconvolution a donc été développé afin de pouvoir accéder à la puissance instantanée des cellules. Pour cela il faut tout d'abord connaître la loi spécifique au calorimètre liant puissance et température, c'est-à-dire la réponse U en °C/W du calorimètre à un échelon de puissance. U représente l'impédance thermique du système cellule-calorimètre et correspond à la réponse en température mesurée par le calorimètre pour une puissance dissipée de 1 W dans la cellule :

$$U(t) = \frac{\Delta T}{P_{echelon}} \quad (\text{II-9})$$

où $P_{echelon}$ est une puissance constante et ΔT l'échauffement mesuré par le calorimètre et consécutif à l'application de cette puissance.

La détermination de U est expérimentale : un échelon de puissance connu est généré à l'instant 0 dans le calorimètre grâce à un élément chauffant spécialement étudié pour avoir des caractéristiques thermo-physiques proches de celle d'un supercondensateur élémentaire. L'élément chauffant est en fait une cellule de supercondensateur de test tel que décrit précédemment (Figure II.8) mais dont les électrodes et le séparateur ont été remplacés par une seule électrode de carbone d'épaisseur 600 μm . Il n'y a pas d'électrolyte et cette électrode de carbone joue le rôle d'une résistance. L'échauffement mesuré par le calorimètre de cet élément chauffant soumis à un courant de 100 mA à 20 °C est tracé dans la Figure II.13. La

puissance dissipée par effet Joule dans le calorimètre est alors de $P_{\text{diss}} = 43,95 \pm 0,04$ mW et l'échauffement ΔT atteint $1,06 \pm 0,01$ °C.

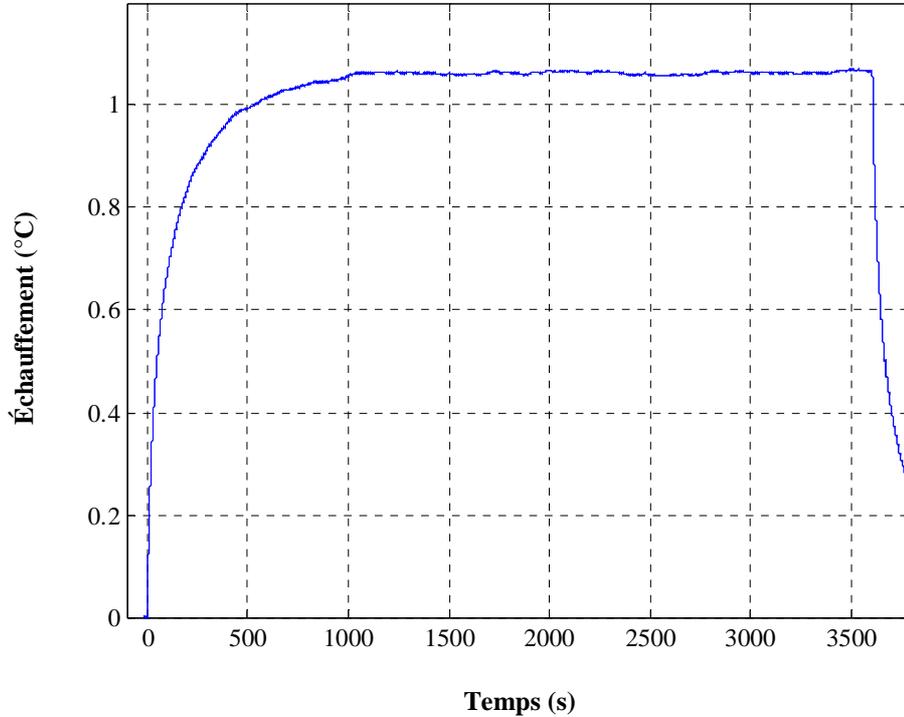


Figure II.13 – Réponse en température de la cellule résistive à un échelon de puissance
L'échauffement de la cellule résistive dissipant $43,95 \pm 0,04$ mW atteint $1,06 \pm 0,01$ °C.

Dans la pratique, ces mesures de température sont discrètes : ainsi il a été mesuré une série de valeurs $\Delta T_1, \Delta T_2, \Delta T_3, \dots, \Delta T_n$ déterminés aux instants $t_1, t_2, t_3, \dots, t_n$ séparés d'un pas de temps constant. $U(t)$ est alors obtenue grâce à l'expression discrète (II-10) déduite de la formule (II-9).

$$\forall i \in [1, 2, 3, \dots, n] : U_i = \frac{\Delta T_i}{P_{\text{diss}}} \quad (\text{II-10})$$

Considérons maintenant une puissance générée $P(t)$ quelconque. $\Delta T(t)$ et $P(t)$ sont liées par l'intégrale de convolution :

$$\forall t > 0 : \Delta T(t) = \int_0^t \frac{dP}{d\tau} \times U(t-\tau).d\tau \quad (\text{II-11})$$

Sous forme discrète cette expression devient grâce au théorème de Duhamel [74] :

$$i \in [1,2,3,\dots,n] : \Delta T_i = P_1 \cdot U_i + (P_2 - P_1) \cdot U_{i-1} + (P_3 - P_2) \cdot U_{(i-2)} + \dots + (P_i - P_{(i-1)}) \cdot U_1 \quad (\text{II-12})$$

Pour chaque mesure, n points sont enregistrés et n équations sont obtenues. La puissance P générée peut alors être calculée en chaque point grâce à l'expression :

$$\forall i \in [1,2,3,\dots,n] : P_i = \frac{1}{U_1} \times \left(\Delta T_i + \sum_{j=2}^i [(U_{j-1} - U_j) \cdot P_{(i+1-j)}] \right) \quad (\text{II-13})$$

Afin de vérifier les performances de l'algorithme développé à partir de la formule (II-13) et permettant de calculer les puissances P_i , une vérification à partir de signaux théoriques a été réalisée. Cette étude est présentée dans la partie suivante ; elle a également permis de considérer l'impact du bruit de mesure et de l'échantillonnage sur les résultats.

II.4 Validation expérimentale du calorimètre

II.4.1 Déconvolution de signaux théoriques et expérimentaux

Le modèle considéré pour cette vérification de la méthode de déconvolution basée sur les mesures du calorimètre est celui d'un Milieu Semi-Infini (MSI). Par analogie avec les fluxmètres du dispositif, le MSI est doté des caractéristiques thermo-physiques du PPS. Dans ce cas la fonction U peut être calculée directement grâce à la formule (II-14) [74] donnant la réponse en température du MSI à un échelon de puissance P_0 sur la surface notée *Surf* du MSI ($P_0 = 1$ W). *Surf* = 2 cm² est prise égale à la section des supercondensateurs utilisés pour les mesures. Le résultat est tracé dans la Figure II.14.

$$\forall t > 0 : \Delta T(t) = C^{ste} \times P_0 \times \sqrt{t} \quad \text{avec} \quad C^{ste} = \frac{2}{S \times \sqrt{c\rho\pi}} \quad (\text{II-14})$$

Toujours à partir de l'équation (II-14), la réponse en température du MSI à un échelon de puissance $P = 10$ mW de 10 s de durée démarrant à l'instant $t = 10$ s est calculée grâce à l'expression (II-15). Cette expression est obtenue en calculant la réponse du MSI à un échelon

de puissance P entre 10 s et 20 s, puis en superposant la réponse à un échelon de puissance $-P$ à partir de $t = 20$ s. La courbe obtenue est représentée sur la Figure II.15.

$$\begin{aligned} 10 > t > 20 : \Delta T(t) &= C^{ste} \times P \times \sqrt{t-10} \\ t > 20 : \Delta T(t) &= C^{ste} \times P \times (\sqrt{t-10} - \sqrt{t-20}) \end{aligned} \quad \text{(II-15)}$$

Cette réponse en température est alors utilisée pour réaliser une déconvolution selon l'expression établie en (II-13) en simulant des fréquences d'acquisition 1, 4 et 10 Hz. Les résultats, tracés sur la Figure II.16, montrent l'importance du choix du pas de temps d'acquisition : celui-ci détermine directement l'aptitude de la déconvolution à restituer de fortes variations de puissance. La mesure en cyclage pouvant durer de quelques dizaines de secondes à plusieurs dizaines de minutes, un compromis doit être fait entre le nombre de points à traiter et la précision du résultat. Pour les mesures menées dans cette thèse, la fréquence d'acquisition retenue est 10 Hz car elle permet une bonne précision dans le résultat de la déconvolution tout en générant un nombre de points acceptable même sur les longues expériences (20 minutes de mesure génèrent 12 000 points).

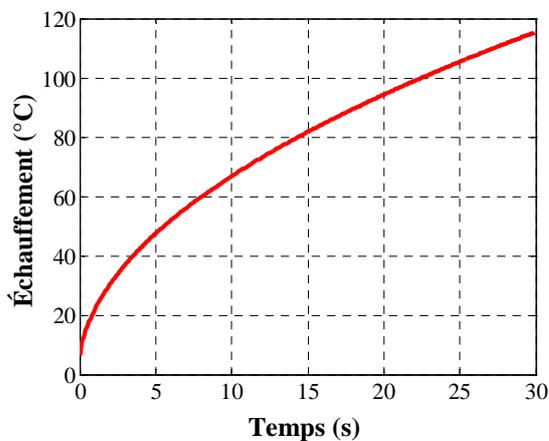


Figure II.14 – Température de réponse indicielle de puissance pour un milieu semi-infini

Échauffement du milieu semi-infini soumis à un échelon de puissance de 1 W à $t = 0$ s.

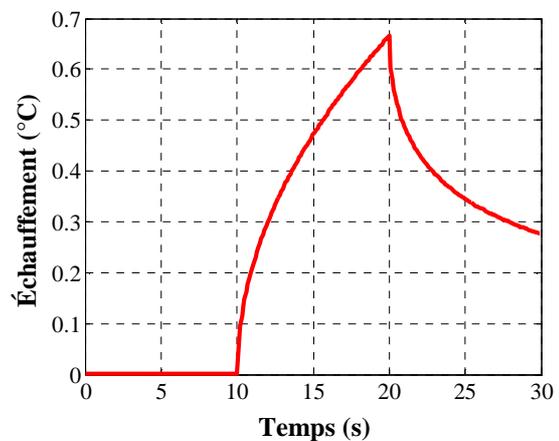


Figure II.15 – Réponse à un créneau de 10 mW pour un milieu semi-infini

Échauffement du milieu semi-infini à un créneau de 10 mW et d'une durée de 10 s à partir de $t = 10$ s.

Lors des mesures, un bruit de $\pm 0,005$ °C a été constaté. Ce bruit est d'origine numérique et se superpose aux oscillations de températures provoquées par le bain thermostaté (on le distingue sur la Figure II.13). Afin d'étudier l'impact de ce bruit sur la déconvolution, un bruit artificiel de 0,005 °C est ajouté sur la réponse en température du MSI à l'échelon de puissance

10 mW (Figure II.15), puis ce signal bruité est déconvolué. Le traitement numérique de déconvolution est fortement affecté par le bruit et le résultat présente des oscillations parasites très marquées. L'ordre de grandeur de puissance considéré ici (10 mW), est choisi pour être proche des puissances minimales dissipées dans les supercondensateurs de test : dans ce cas les oscillations atteignent 25 % du signal total. Un lissage préalable du thermogramme est indispensable. La méthode retenue pour ce lissage est l'utilisation de polynômes d'interpolation. Cette méthode relativement facile à mettre en place présente l'avantage de ne pas modifier la valeur moyenne du signal (contrairement à d'autres procédés comme la "moyenne mobile" qui diminue les pentes des signaux traités). L'algorithme de lissage permet de réduire les oscillations parasites à moins de 0,5 % comme l'illustre la Figure II.17.

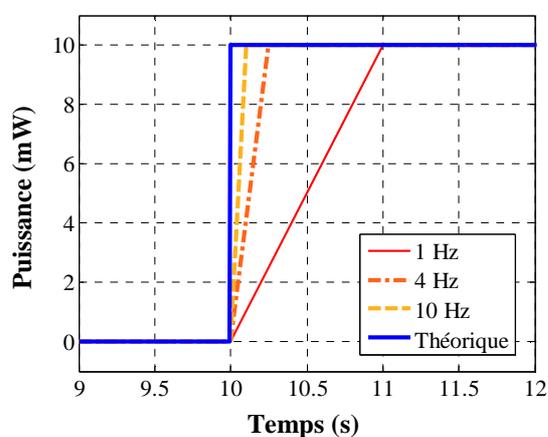


Figure II.16 – Influence de la fréquence d'acquisition sur la déconvolution

La précision de la déconvolution est dépendante de la fréquence d'acquisition.

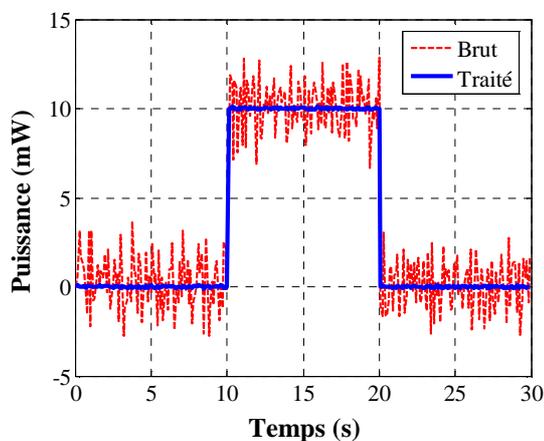


Figure II.17 – Influence du bruit de mesure sur la déconvolution

Le lissage de la mesure de température est indispensable pour être exploitable.

L'algorithme de déconvolution a ensuite été testé sur des mesures du calorimètre réalisées grâce à l'élément chauffant déjà utilisé pour générer la fonction U (Figure II.13). Des signaux de courant de type créneaux et triangulaires sont appliqués dans l'élément chauffant dont la résistance ohmique connue permet de comparer à chaque instant la puissance dissipée par effet Joule et celle déconvoluée. L'accord entre les résultats de la déconvolution et la puissance attendue est très bon, cependant les fortes variations de puissance du signal carré introduisent des perturbations notables sous forme d'oscillations amorties qui génèrent localement une erreur d'environ 0,5 mW comme le montre la Figure II.18. L'erreur moyenne est faible : environ 0,04 mW. Elle est de plus constante d'une expérience à l'autre. Le cas d'un signal de puissance pseudo-triangulaire, issu du signal de

courant triangulaire, est représenté sur la Figure II.19. Les variations de puissance étant moins brutales, les oscillations amorties précédemment observées ont une amplitude beaucoup plus faible et l'erreur moyenne est d'environ 0,01 mW.

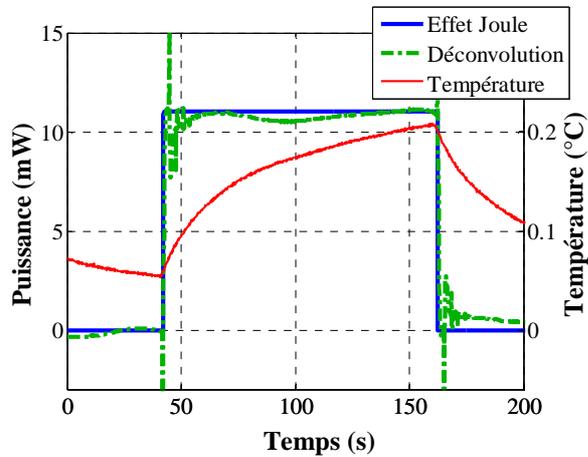


Figure II.18 – Déconvolution d'un signal de puissance créneau

Les fortes variations de puissance Joule entraînent localement une erreur.

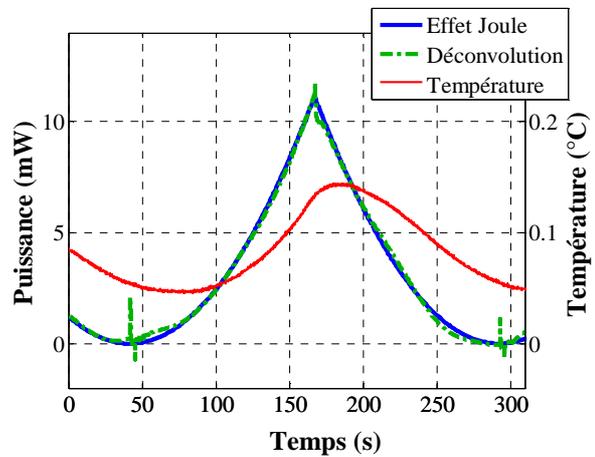


Figure II.19 – Déconvolution d'un signal de puissance pseudo-triangulaire

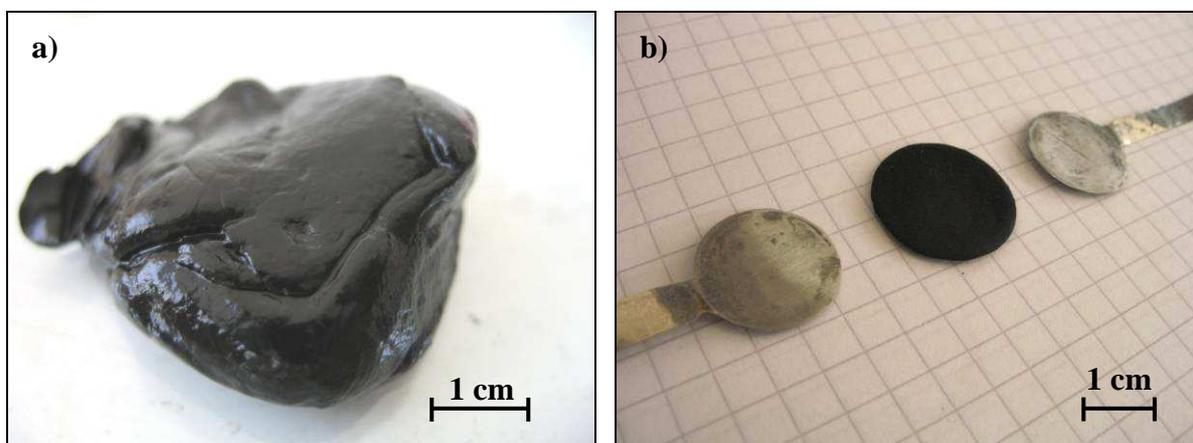
La déconvolution est en très bon accord avec la dissipation par effet Joule expérimentale.

II.4.2 Préparation des électrodes

Chaque électrode est constituée d'un matériau principal dit « actif » à fonction capacitive ou pseudo-capacitive, d'un matériau de bonne conductivité électronique, permettant d'améliorer celle de l'électrode, et d'un liant organique assurant la tenue mécanique des électrodes.

Le matériau permettant d'améliorer la conductivité électrique est du noir de carbone de type « Black Furnace » fabriqué par la société Superior Graphite. La surface spécifique de ce noir de carbone est faible ($35 \text{ m}^2/\text{g}$) et il est introduit à une masse égale de 15 % de la masse totale de l'électrode. Cette quantité permet d'assurer une bonne percolation électrique entre les particules du matériau actif sans affecter significativement la capacité de l'électrode. Le liant utilisé est du polytétrafluoroéthylène (PTFE) mis en suspension dans de l'eau. La masse de PTFE constitue 10 % de la masse totale de l'électrode après séchage pour garantir une tenue mécanique suffisante. La matrice polymère ainsi formée est suffisamment poreuse pour ne pas affecter la diffusion des ions dans l'électrode.

Les électrodes sont obtenues en mélangeant dans les proportions massiques définies (75/15/10) les trois types de constituants qui se présentent sous forme de poudre, ou de suspension aqueuse pour le PFTE. 80 ml d'éthanol est ajouté à ce mélange pour préparer 1 g d'électrodes. La solution ainsi obtenue est immergée pendant 5 minutes puis agitée au moyen d'un agitateur magnétique à une température d'environ 70 °C. L'agitation est maintenue jusqu'à évaporation quasi-complète de l'éthanol, afin d'obtenir une pâte visqueuse. Cette pâte (cf. Figure II.20) est ensuite étalée par laminages successifs pour obtenir un film mince d'environ 100 μm d'épaisseur. Ce film est alors découpé par un emporte-pièce aux dimensions des électrodes. Celles-ci sont alors placées plusieurs heures dans une étuve à 80 °C pour éliminer les résidus d'éthanol et d'eau. Il est possible de remodeler les électrodes par addition d'éthanol.



Pâte d'électrode visqueuse (1 g).

Une électrode finale (15 mg) et deux collecteurs.

Figure II.20 – Préparation des électrodes : a) Pâte d'électrode visqueuse brute et b) électrode finale et deux collecteurs

La pâte visqueuse peut être mise en forme avant évaporation complète de l'éthanol.

Après laminage, les électrodes sont découpées à l'emporte pièce avant séchage.

Équilibrage de la capacité des électrodes

Afin d'optimiser la capacité des cellules de supercondensateur assemblées à partir des électrodes créées au laboratoire, les masses des électrodes doivent être ajustées par paire carbone/ MnO_2 . La capacité C_{totale} de la cellule est l'association de la capacité des deux électrodes en série et celle-ci est maximale lorsque les capacités de l'électrode de carbone et de MnO_2 , respectivement notées C_{carbone} et C_{MnO_2} , sont égales :

$$C_{totale} = \left(\frac{1}{C_{MnO_2}} + \frac{1}{C_{carbone}} \right)^{-1} [F] \quad (\text{II-16})$$

Pour cela, il convient d'assurer l'égalité de la charge électrique (Q_i^0 en Coulomb) portée par chaque électrode en tenant compte de la plage de potentiel effective de chaque électrode. On rappelle que l'électrode de MnO_2 fonctionne entre 0 V et 0,9 V vs Ag/AgCl et que l'électrode négative de carbone fonctionne entre -1,1 V et 0 V. Cette égalité peut s'exprimer en fonction des capacités massiques (en F/g) respectives de chaque électrode, notées c_{MnO_2} pour le MnO_2 et $c_{carbone}$ pour le carbone, en tenant compte de leur domaine d'électroactivité respectif grâce à l'expression suivante :

$$\begin{aligned} Q_{MnO_2}^0 &= Q_{carbone}^0 \\ c_{MnO_2} \times \Delta V_{MnO_2} \times m_{MnO_2} &= c_{carbone} \times \Delta V_{carbone} \times m_{carbone} \end{aligned} \quad (\text{II-17})$$

où ΔV_{MnO_2} , $\Delta V_{carbone}$, m_{MnO_2} , $m_{carbone}$ sont respectivement les domaines d'électroactivité exprimés en Volt et les masses exprimées en grammes de l'électrode de MnO_2 et de l'électrode de carbone. A partir de cette relation, il est possible de déterminer le rapport des masses des électrodes :

$$\frac{m_{MnO_2}}{m_{carbone}} = \frac{c_{carbone} \times \Delta V_{carbone}}{c_{MnO_2} \times \Delta V_{MnO_2}} = \frac{(c_{NS50} \times p_{NS50}) \times \Delta V_{carbone}}{(c_{HSSA} \times p_{HSSA}) \times \Delta V_{MnO_2}} = \frac{(100 \times 0,75) \times 0,9}{(120 \times 0,75) \times 1,1} = 1,02 \quad (\text{II-18})$$

où c_{NS50} et c_{HSSA} sont respectivement les capacités massiques du NS50 et du HSSA, et où p_{NS50} et p_{HSSA} en sont les fractions massiques dans leurs électrodes respectives. Dans ce calcul la capacité du noir d'acétylène est négligeable. Le résultat montre que la masse de MnO_2 à incorporer devra être de 2 % supérieure à celle de carbone. Ce rapport de masses est utilisé dans toutes les cellules carbone- MnO_2 présentées dans cette étude.

Imprégnation de la cellule

Les électrodes ont été imprégnées d'électrolyte grâce à l'installation représentée sur la Figure II.21. Cette étape consiste à placer les électrodes dans une enceinte sous vide et chauffée à environ 40 °C, puis à verser l'électrolyte sur l'électrode enfermée dans l'enceinte. L'électrolyte utilisé pour toutes les expériences est une solution de K_2SO_4 à 0,5 mol/L préalablement désaérée par barbotage à l'azote pour limiter la présence d'oxygène dissout. En effet une corrosion des collecteurs de courant a été observée lorsque la solution n'est pas désaérée [75]. L'imprégnation facilite la pénétration de l'électrolyte dans les pores : tous les pores accessibles sont remplis et il n'y a pas accumulation de bulles d'air le long de la surface de l'électrode.

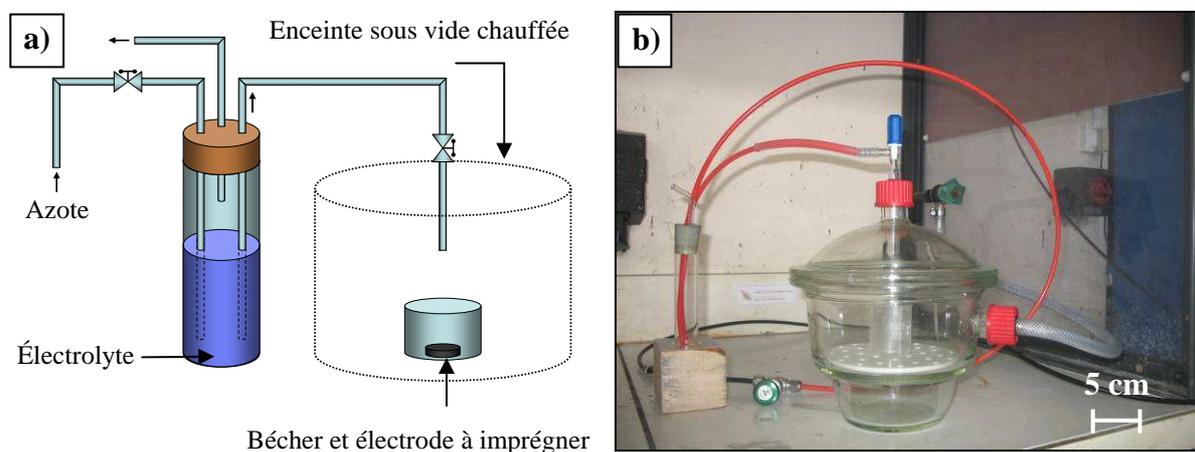


Figure II.21 – Dispositif d'imprégnation : a) Schéma de principe et b) photographie

L'électrode à imprégner est placée dans un bécher qui est installé dans une enceinte sous vide et chauffée. L'électrolyte désaéré par barbotage à l'azote est aspiré par le vide de l'enceinte directement sur l'électrode.

L'effet bénéfique de l'imprégnation sous vide a été vérifié expérimentalement en mesurant la capacité des électrodes après un simple trempage et une imprégnation sous vide, avec ou sans chauffage. Plusieurs électrodes de carbone et de MnO_2 ont été soumises à des voltammétries cycliques. Les graphiques de la Figure II.22 donnent quelques résultats représentatifs obtenus sur les premiers cycles. Ces résultats montrent que dans tous les cas les électrodes doivent effectuer 1 à 3 cycles pour que leur capacité se stabilise. La capacité des électrodes non imprégnées atteint environ 90 % de la capacité maximale théorique ; celle des électrodes imprégnées sans chauffage atteint 95 % de la capacité théorique. Les électrodes

imprégnées avec chauffage atteignent quant à elles leur capacité théorique dès le premier cycle.

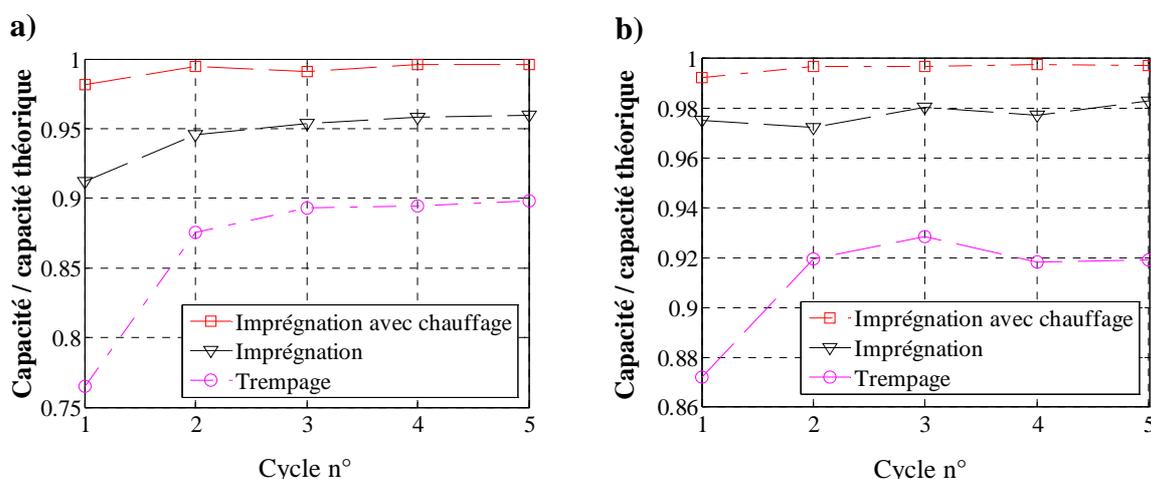


Figure II.22 – Impact de l'imprégnation sur une électrode à base de a) MnO₂ HSSA et b) Norit S50

Le trempage simple des électrodes dans l'électrolyte ne permet d'atteindre que 90 % de la capacité attendue. L'imprégnation porte cette valeur à 95 %. Le chauffage pendant l'imprégnation permet aux électrodes imprégnées d'atteindre la capacité théorique maximale attendue dès les premiers cycles.

Une fois l'imprégnation réalisée, les électrodes sont rapidement placées dans le calorimètre pour éviter le contact prolongé avec l'oxygène de l'air. L'assemblage de la cellule (collecteurs/électrode/séparateur) est réalisé au moment de son introduction dans le calorimètre, puis un complément l'électrolyte est ajouté. Le séparateur utilisé est un papier cellulosique dont la porosité est d'environ 80 %. La cellule est alors pressée entre les deux éléments du fluxmètre thermique et le joint assure l'étanchéité du montage. Il faut alors appliquer la force voulue grâce à l'anneau dynamométrique et attendre l'établissement de la température dans le calorimètre.

Détermination de la quantité d'électrolyte nécessaire

Il est nécessaire que le volume d'électrolyte contenu dans la cellule, c'est-à-dire dans les pores des électrodes et du séparateur, soit suffisant pour éviter le phénomène de déplétion. La déplétion, en créant un déficit d'ions dans le séparateur aux profits des électrodes, peut augmenter la résistivité de l'électrode et abaisser ses performances. Pour nous assurer qu'il n'y a pas de déplétion dans les cellules de test il faut évaluer la quantité d'électrolyte nécessaire à

la charge complète des électrodes. Considérons l'électrode négative pour ce calcul ; la charge par unité de masse maximum q_{carbone} de l'électrode est :

$$q_{\text{carbone}} = (c_{\text{NS50}} \times p_{\text{NS50}}) \times \Delta V_{\text{carbone}} = (100 \times 0,75) \times 1,10 = 82,5 \cdot C / g \quad (\text{II-19})$$

La quantité de matière n_{K^+} en anions nécessaire pour une électrode carbone de 30 mg (masse maximale utilisée) est donc :

$$n_{K^+} = \frac{q_{\text{carbone}} \times m_{\text{carbone}}}{F} = \frac{82,5 \times 30,0 \cdot 10^{-3}}{9,65 \cdot 10^4} = 2,56 \cdot 10^{-5} \cdot mol \quad (\text{II-20})$$

D'où le volume d'électrolyte minimal nécessaire V_{min} donné par :

$$V_{\text{min}} = \frac{n_{K^+}}{2 \times C_{K_2SO_4}^0} = \frac{2,56 \cdot 10^{-5}}{2 \times 0,50} = 26 \cdot \mu L \quad (\text{II-21})$$

D'après les mesures BET et en considérant une porosité de 80 % dans le séparateur, on trouve que le volume poreux est d'environ 35 μL . On peut donc s'attendre à ce que la performance de la cellule C-MnO₂ ne soit pas, à priori, limitée par une déplétion en ions. Toutefois, le phénomène de déplétion aux forts courants de charge n'est à priori pas exclu. En effet, le temps caractéristique de diffusion de masse dans les électrodes est de l'ordre de 1 seconde (donné par L^2/D avec $L = 100 \mu m$ et $D = 10^{-8} m^2/s$) ; le temps de migration des ions dans la solution peut devenir supérieur à la durée des charges ou des décharges si celle-ci est inférieure à quelques secondes.

II.4.3 Pression de contact

Nous avons vu que le calorimètre est équipé d'un anneau dynamométrique permettant d'appliquer et de contrôler la valeur de la pression de contact. La valeur retenue pour les expériences a été choisie expérimentalement en plaçant une cellule de supercondensateur dans le calorimètre. La pression de contact a alors été modifiée régulièrement pendant le cyclage de la cellule. Pour chaque pression de contact, plusieurs cycles de charge-décharge ont été réalisés et la valeur de la résistance de la cellule a été déterminée. Cette résistance est

déterminée à partir du saut de potentiel qui a lieu entre la charge et la décharge décrit dans le chapitre I. Les résultats, obtenus à 20 °C, sont représentés dans le graphique de la Figure II.23. Ceux-ci montrent qu'au delà de 40 kg/cm², l'augmentation de la pression de contact ne permet plus de diminuer la résistance électrique de la cellule. De plus de trop fortes pressions de contact pourraient aboutir à une déformation des électrodes et du séparateur voire à une détérioration des fluxmètres ou à une exclusion de l'électrolyte des pores du séparateur.

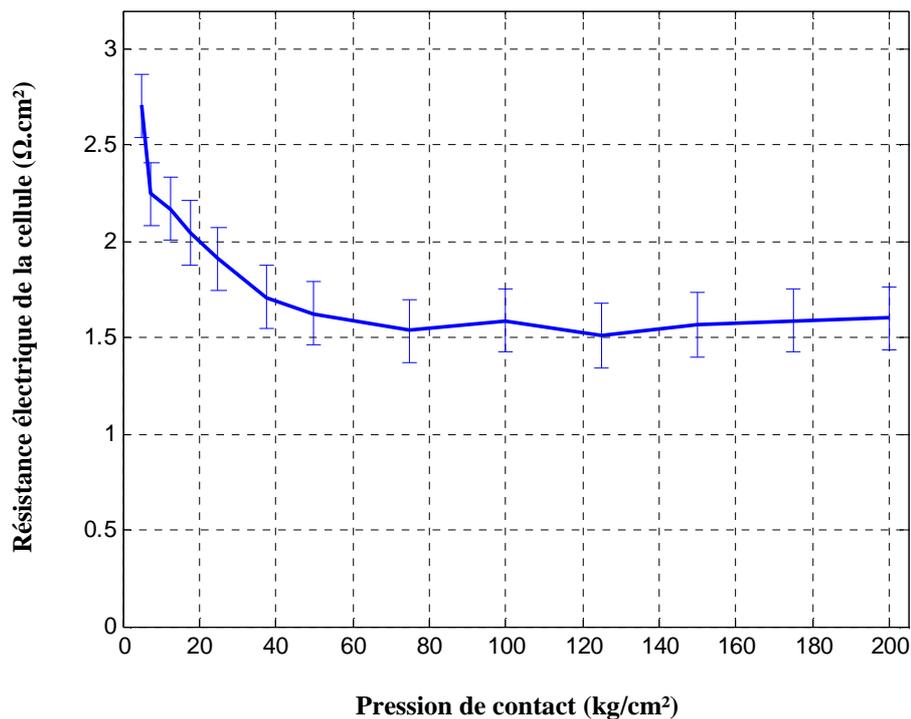


Figure II.23 – Évolution de la résistance électrique de la cellule en fonction de la pression de contact

La résistance électrique de la cellule à 20 °C décroît rapidement jusqu'à un palier 1,5 Ω.cm² à 25 kg/cm² et reste constante jusqu'à 200 kg/cm².

Pour assurer la tenue mécanique des fluxmètres, la pression de contact retenue pour les expériences a dû être limitée à 25 kg/cm². Pour chaque expérience dans le calorimètre présentée dans ce document, cette pression sera reproduite et maintenue.

II.5 Conclusions

Nous avons présenté un dispositif calorimétrique original conçu pour la caractérisation thermique et thermo-électrochimique de cellules de petite taille. Le système permet d'effectuer des mesures électriques et thermiques dans des conditions de fonctionnement reproductibles correspondantes à celles des supercondensateurs. Le calorimètre couplé au potentiostat, permet de mesurer l'intensité du courant, le potentiel et la température au cours du temps. La conception du calorimètre a été validée au plan théorique et expérimental et une méthodologie permettant d'extraire la puissance calorifique de la cellule à partir de l'évolution temporelle de la température mesurée pendant les cycles de charge-décharge a été développée. La puissance minimale détectable est de l'ordre de $40 \mu\text{W}$. La fabrication des électrodes et l'assemblage des cellules C-MnO₂ ont par ailleurs été optimisés pour la caractérisation thermique et thermo-électrochimique.

Ce dispositif de calorimétrie avancé est une solution développée et entièrement réalisée au laboratoire pendant la durée de la thèse, à partir d'une première ébauche réalisée dans le cadre d'une étude précédente [61]. La conception, la réalisation, la mise au point et l'optimisation de ce dispositif ont constitué une part importante du travail présenté dans cette thèse afin d'obtenir la précision et la fiabilité décrites dans ce document.

Chapitre III - Analyse thermique et électrochimique de cellules carbone-MnO₂ de petite taille

III.1 Introduction

Ce chapitre présente les résultats de l'étude expérimentale qui vise à analyser les performances électrochimiques et thermiques de cellules carbone-MnO₂ en électrolyte aqueux. Dans cette étude, on cherche à effectuer un bilan énergétique complet de la cellule en fonction des conditions de charge. Les quantités de chaleur produites, la capacité et le rendement de la cellule sont déterminés pour différentes vitesses de charge et fenêtres de tension et sous diverses températures de fonctionnement, afin d'étudier les cinétiques thermiques liées aux processus réversibles et irréversibles mis en jeu lors des charges et des décharges. La dégradation de l'électrolyte lors des cyclages est également étudiée. Un Modèle de type Ligne de Transmission (TLM) est utilisé pour la détermination des grandeurs électriques caractérisant les cellules à partir des relevés expérimentaux.

III.2 Caractérisation électrochimique

III.2.1 Voltammétrie cyclique

Des voltammétries cycliques à une vitesse de 5 mV/s ont été appliquées à la fois sur chaque électrode composite et sur la cellule complète. Les voltammétries cycliques des électrodes carbone et MnO₂, respectivement cyclées sur les plages de potentiel -1,1 V à 0 V et 0 V à 0,9 V par rapport à Ag/AgCl, sont reportés sur la Figure III.1 et la Figure III.2. Les voltammogrammes présentent des arrondis caractéristiques des phénomènes de diffusion des charges dans les pores des matériaux et de transfert aux interfaces électrode-électrolyte liés à l'adsorption/désorption des ions K⁺ sur le carbone et l'intercalation/désintercalation des ions K⁺ dans MnO₂. Les phénomènes de diffusion ont pour effet de réduire la capacité des électrodes car ils limitent l'accès des porteurs de charge aux interfaces. Les voltammogrammes de la Figure III.1 et de la Figure III.2 font également apparaître des pics

de décomposition de l'électrolyte. Ces pics indiquent que la plage de stabilité du solvant est dépassée car il se produit un dégagement d'hydrogène (H_2) sur la carbone à $-1,1$ V et un dégagement d'oxygène (O_2) sur MnO_2 à $0,9$ V. Ces caractérisations ont permis de confirmer les valeurs de capacité massique du NS50 et du HSSA annoncées par les fabricants et de déterminer la capacité massique des électrodes négative et positive respectivement à 75 F/g et 90 F/g. La Figure III.3 montre le voltammogramme d'une cellule C- MnO_2 réalisé à 20 °C entre 0 V et 2 V avec une vitesse de balayage de 5 mV/s. La forme du voltammogramme indique que les électrodes sont très capacitives. À 20 °C la capacité électrique de la cellule est de $1,2$ F. Un pic de décomposition de l'électrolyte est observé entre $1,5$ V et 2 V de tension et montre que la plage de stabilité n'atteint pas les 2 V annoncés. Enfin, les arrondis de début de charge et de décharge observés sur chacune des électrodes sont également présents.

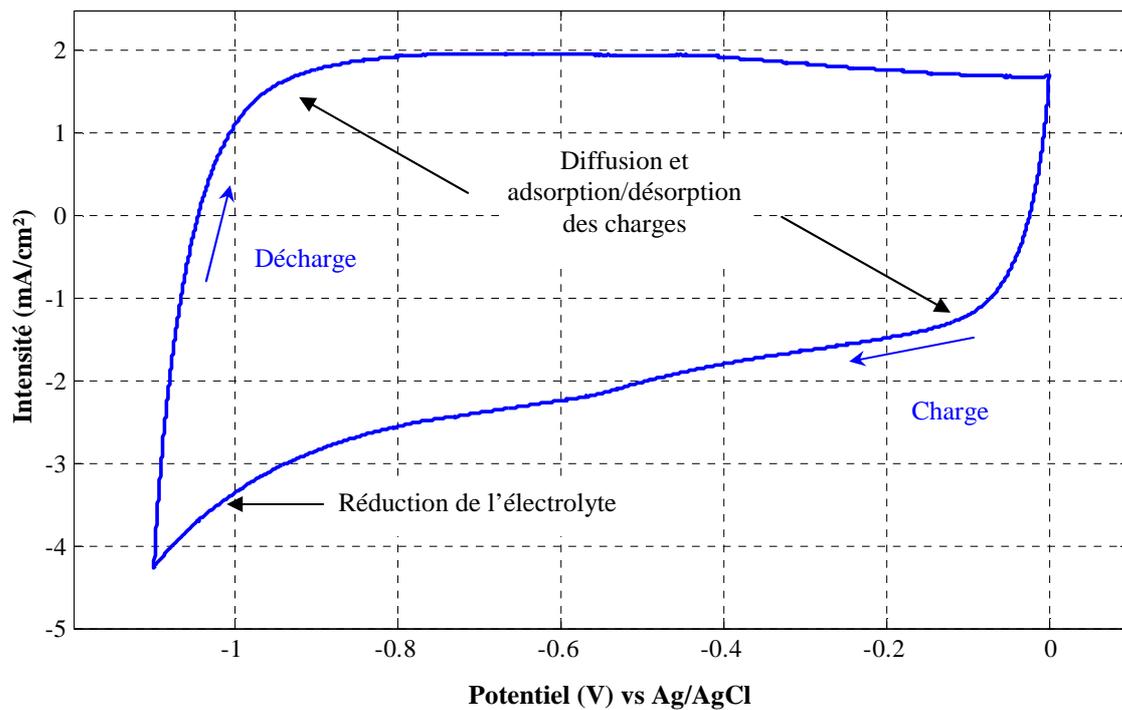


Figure III.1 – Voltammétrie cyclique de l'électrode composite négative (carbone activé) entre $-1,1$ V et 0 V dans K_2SO_4 $0,5$ M

Vitesse de balayage : 5 mV/s, température : 20 °C.

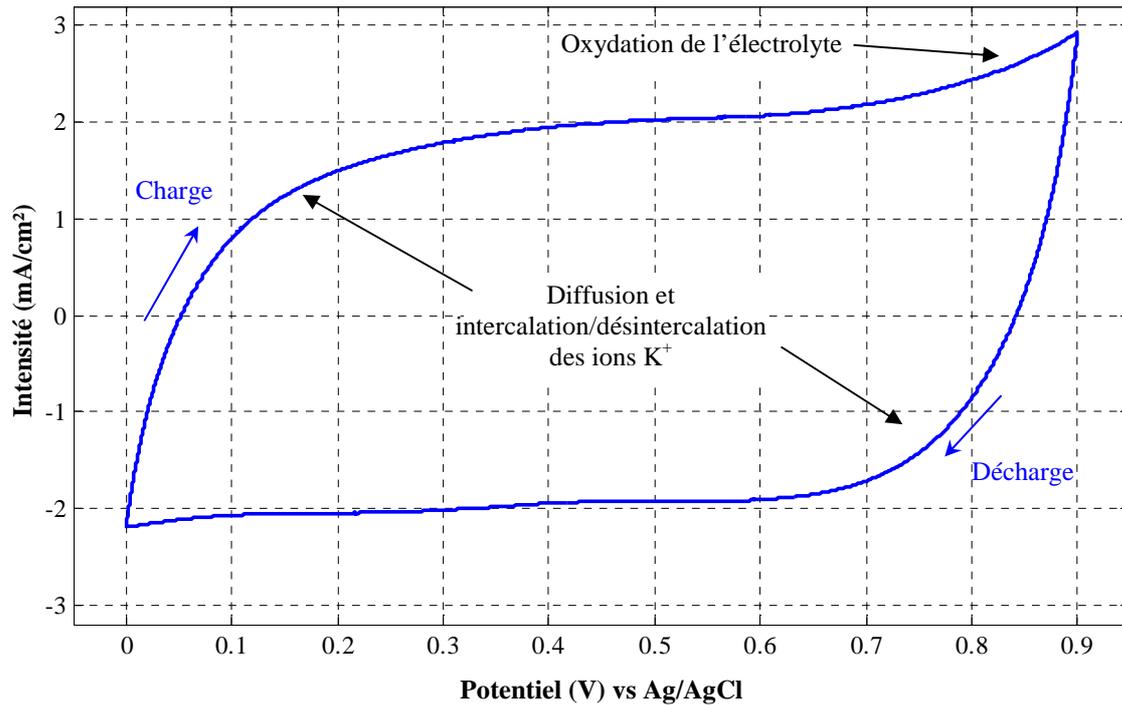


Figure III.2 – Voltammétrie cyclique de l'électrode composite positive (cryptomélane) entre 0 V et 0,9 V dans K₂SO₄ 0,5 M

Vitesse de balayage : 5 mV/s, température : 20 °C.

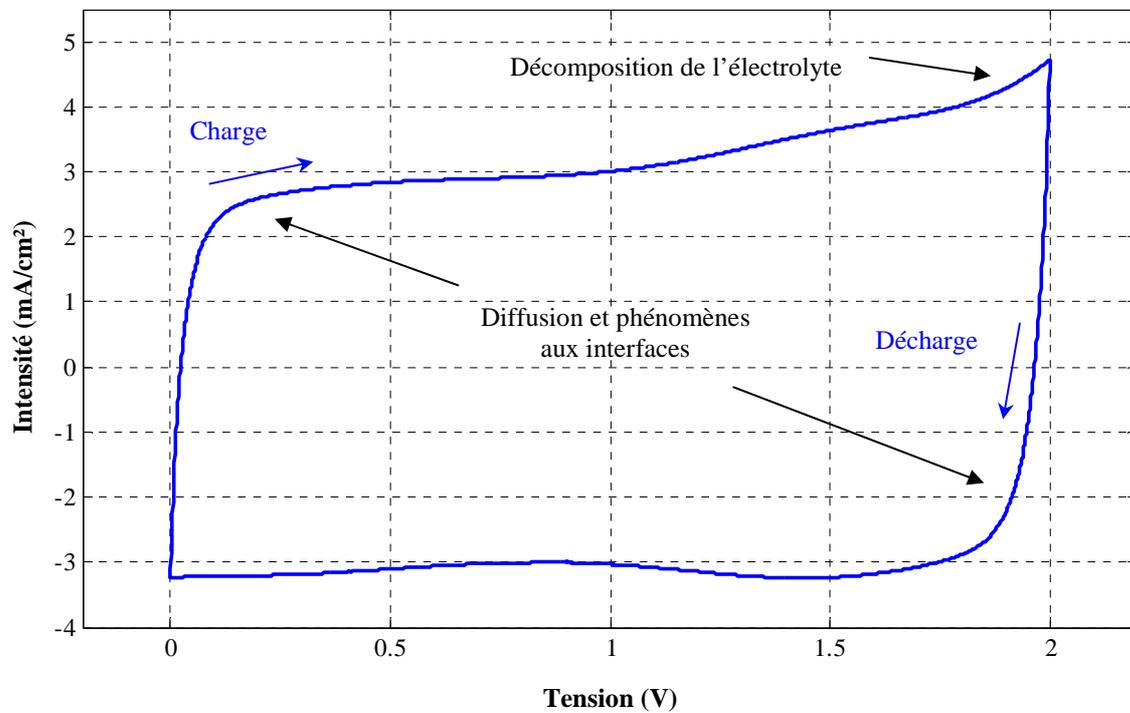


Figure III.3 – Voltammétrie cyclique d'une cellule carbone-MnO₂ dans K₂SO₄ 0,5 M

Vitesse de balayage : 5 mV/s, température : 20 °C.

La Figure III.4 présente les voltammogrammes réalisés avec une vitesse de balayage de 5 mV/s entre 0 V et 2 V pour une température de 0 °C, 20 °C, 40 °C et 60 °C. Les courbes obtenues dépendent de la température. La forme générale rectangulaire, déjà observée à 20 °C et qui est liée à la capacité de la cellule (capacité de double couche et pseudo-capacitive), se conserve d'une expérience à l'autre. Les pics liés à la décomposition de l'électrolyte au-delà de 1,5 V sont thermodépendants et leur amplitude croît avec la température. Ceci indique que la réaction de décomposition est d'autant plus forte que la température augmente, conséquence de l'augmentation de la valeur de la constante de réaction chimique d'électrolyse avec la température. Des pics sont aussi observés aux faibles tensions. Ils sont dus à la désorption d'hydrogène stockés sous forme de liaisons C-H lors de la décomposition de l'électrolyte.

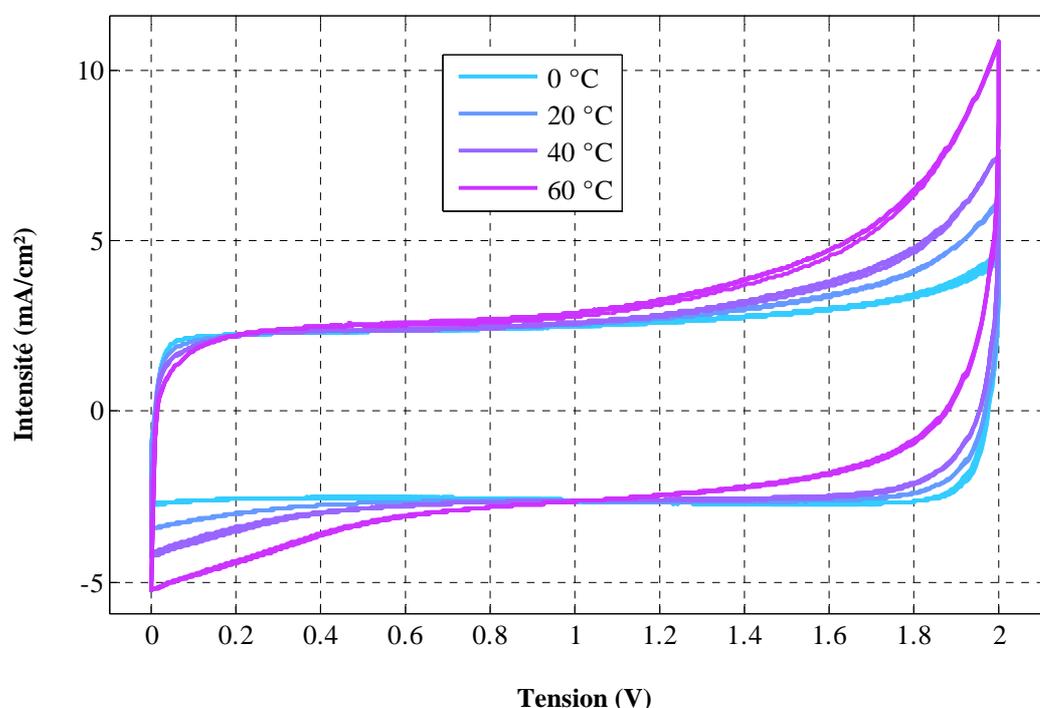


Figure III.4 – Voltammétrie cycliques d'une cellule C-MnO₂ entre 0 et 2 V et à plusieurs températures
 Vitesse de balayage : 5 mV/s, référence : Ag/AgCl, électrolyte K₂SO₄ 0,5 M.

La cinétique de début de décharge est beaucoup plus affectée par les changements de température que le début de charge. Sur la plage de température utilisée, hormis les pics décrits précédemment, les courbes de charges sont légèrement « arrondies » et sont presque superposées alors que l'« arrondi » des courbes de décharge augmente beaucoup aux grandes températures. Cette observation est relativement paradoxale : l'augmentation de la

température, qui se traduit par une augmentation de la conductivité ionique devrait à priori se traduire par un voltammogramme plus « rectangulaire » [76], ce qui n'est pas le cas. En l'absence d'expérimentations complémentaires l'interprétation de cette tendance semble délicate.

III.2.2 Cyclages galvanostatiques

La Figure III.5 montre les évolutions de la tension de la cellule C-MnO₂ sur un cycle de charge-décharge à 12,5 mA/cm², 25 mA/cm², 50 mA/cm² et 75 mA/cm² entre 0 V et 2 V et à une température de 20 °C. La durée de charge varie de quelques secondes et une centaine de seconde (fréquence des cycles comprise entre 0,01 Hz et 1 Hz). La pente dV/dt diminue au-delà de 1.5 V en raison de la décomposition de l'eau [77]. En effet, à ces tensions le courant d'électrolyse se superpose au courant de stockage. Le courant total étant maintenu constant il s'ensuit une baisse de la vitesse de charge et donc une diminution de valeur la pente. Cette réaction prolonge la durée des cycles, surtout aux faibles densités de courant.

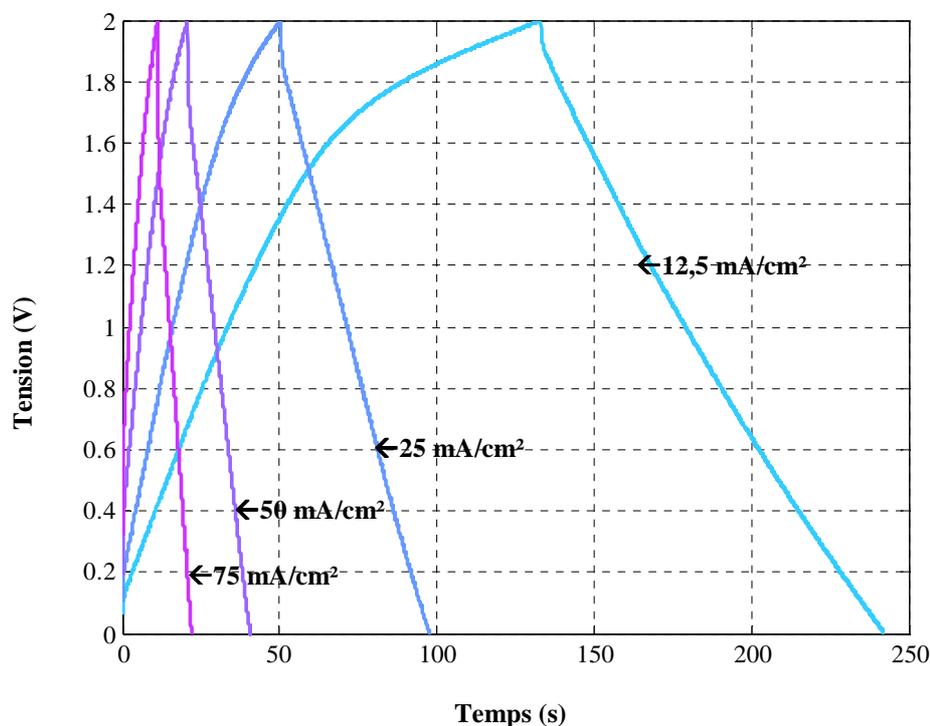


Figure III.5 – Évolution de la tension de la C-MnO₂ lors de cyclages galvanostatiques à 12,5 mA/cm², 25 mA/cm², 50 mA/cm² et 75 mA/cm² entre 0 V et 2 V et à une température de 20 °C (K₂SO₄ 0,5 M)

La décomposition de l'eau observée au-delà d'une tension de cellule de 1,5 V a pour effet de diminuer la vitesse de charge et d'augmenter la durée des cycles.

La Figure III.6 montre les cyclages galvanostatique de la cellule C-MnO₂ entre 0 V et 2 V pour une densité de courant 25 mA/cm² et à 0 °C, 20 °C, 40 °C et 60 °C. Les cyclages galvanostatiques mettent en évidence une grande diminution de la chute ohmique de la cellule avec l'augmentation de la température liée de manière évidente à l'augmentation de la conductivité électrique. À basse température, ce saut diminue fortement la fenêtre de tension de cyclage réelle des électrodes et entraînent des temps de cyclages plus courts.

L'influence de la température sur la partie « arrondie » de la courbe en début de charge ou de décharge est ici, contrairement à ce que l'on observe sur les voltammogrammes, physiquement évidente : les électrodes se comportent d'autant plus rapidement comme un condensateur parfait (partie linéaire de la courbe $U(t)$) que la température est élevée. C'est évidemment l'augmentation de la conductivité ionique avec la température qui diminue la durée de partie arrondie de la courbe.

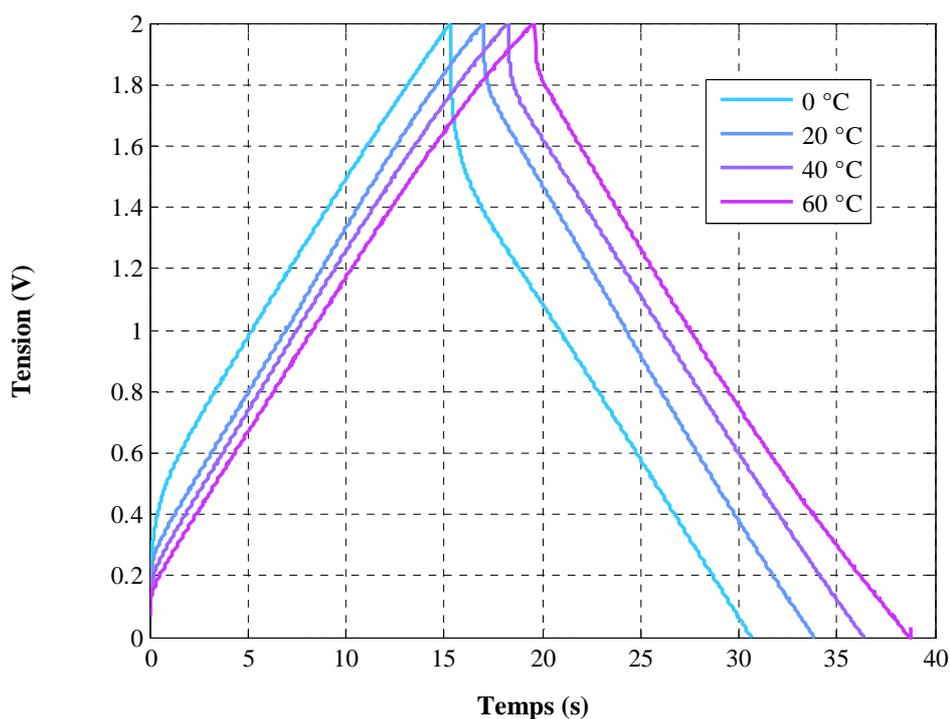


Figure III.6 – Cyclages galvanostatiques d'une cellule C-MnO₂ entre 0 et 2 V et à plusieurs températures

Densité de courant : 25 mA/cm², référence : Ag/AgCl, électrolyte K₂SO₄ 0,5 M.

Une grande diminution de la chute ohmique de la cellule avec l'augmentation de la température est observée. La durée des cycles baisse avec la température.

III.2.3 Résistance série équivalente

La mesure de l'ESR a été effectuée par impédancemétrie à haute fréquence (plusieurs dizaines de kHz). En effet les fréquences requises pour déterminer l'ESR dans un système contenant une électrode pseudo-capacitive sont difficiles à mettre en œuvre dans le cas d'une évaluation à partir du saut de potentiel (Annexe 2). L'ESR du supercondensateur C-MnO₂ de test vaut 0,45 Ω.cm² à 20 °C, valeur comparable aux mesures effectuées sur les supercondensateurs commerciaux [10].

La Figure III.7 montre les valeurs de l'ESR pour la cellule C-MnO₂ en fonction de la température entre 0 °C et 60 °C. L'ESR vaut 1,07 Ω.cm² à 0 °C et 0,63 Ω.cm² à 60 °C. La diminution relative de l'ESR avec la température est importante et représente environ 1 % par degré Celsius. Cette baisse est principalement la cause de l'augmentation de la conductivité de l'électrolyte contenu dans le séparateur [76].

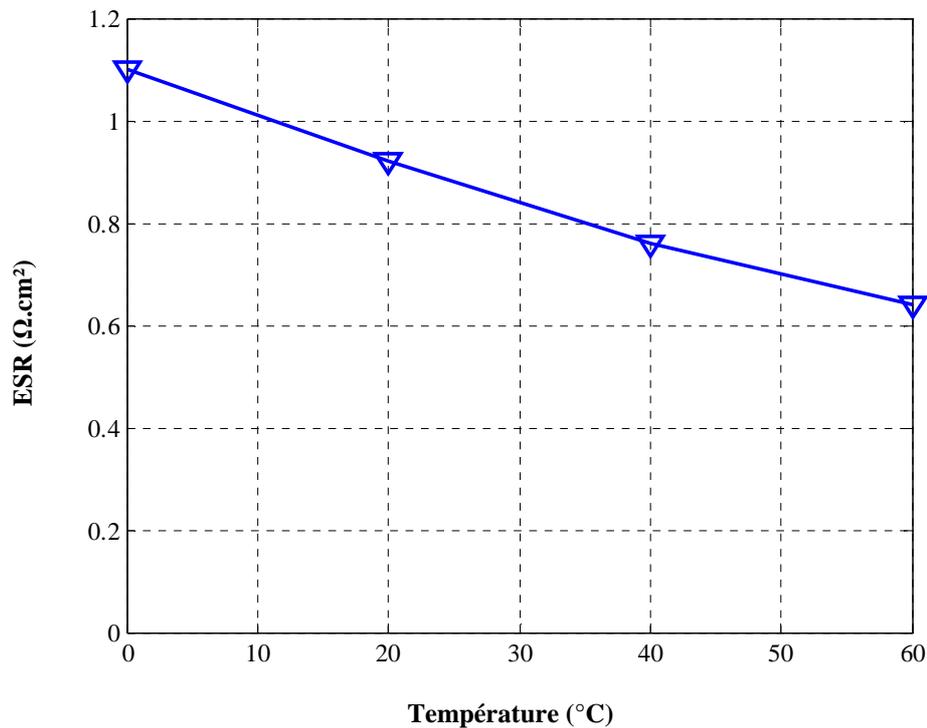


Figure III.7 – Évolution de l'ESR de la cellule C-MnO₂ avec la température

La diminution de l'ESR avec la température est principalement la conséquence de l'augmentation de la conductivité de l'électrolyte contenu dans le séparateur.

III.2.4 Fréquence des cycles

La Figure III.8 présente les fréquences f mesurées à partir de la durée des cycles galvanostatiques en fonction de densités de courant comprises entre 7,5 mA/cm² et 75 mA/cm² et pour plusieurs fenêtres de tension dont le maximum V_{\max} est compris entre 0,9 V et 2,0 V. La Figure III.9 montre f en fonction des fenêtres de tension. La loi $f(i)$ n'est pas linéaire et plus la fenêtre de tension employée est grande plus la fréquence diminue. La Figure III.9 fait apparaître un affaissement des courbes $f(V_{\max})$ lors que la plage de tension maximale dépasse 1,5 V, mettant en évidence l'effet de la décomposition de l'électrolyte. La Figure III.10 présente l'évolution de $f(i)$ lorsque la tension maximale est de 2 V pour des températures de 0 °C, 20 °C, 40 °C et 60 °C. L'accroissement de la température réduit la fréquence des cycles. Ceci s'explique par le fait qu'une augmentation de température accroît la conductivité ionique de l'électrolyte et donc la fenêtre de tension des électrodes (par diminution de la chute de potentiel ohmique) ce qui contribue à la diminution de la durée d'établissement du régime glissant (temps de réponse caractéristique de la cellule).

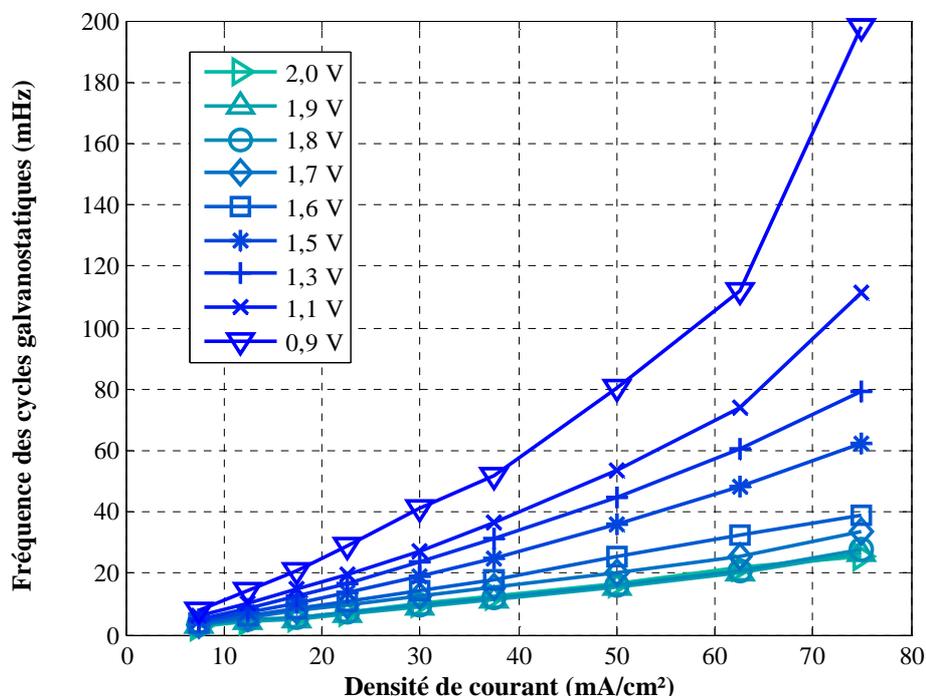


Figure III.8 – Fréquences des cyclages galvanostatiques de la cellule C-MnO₂ en fonction de la densité de courant et pour plusieurs plages de tension (20 °C)

La fréquence des cyclages augmente selon une loi proche du carré de la densité de courant à toutes les tensions.

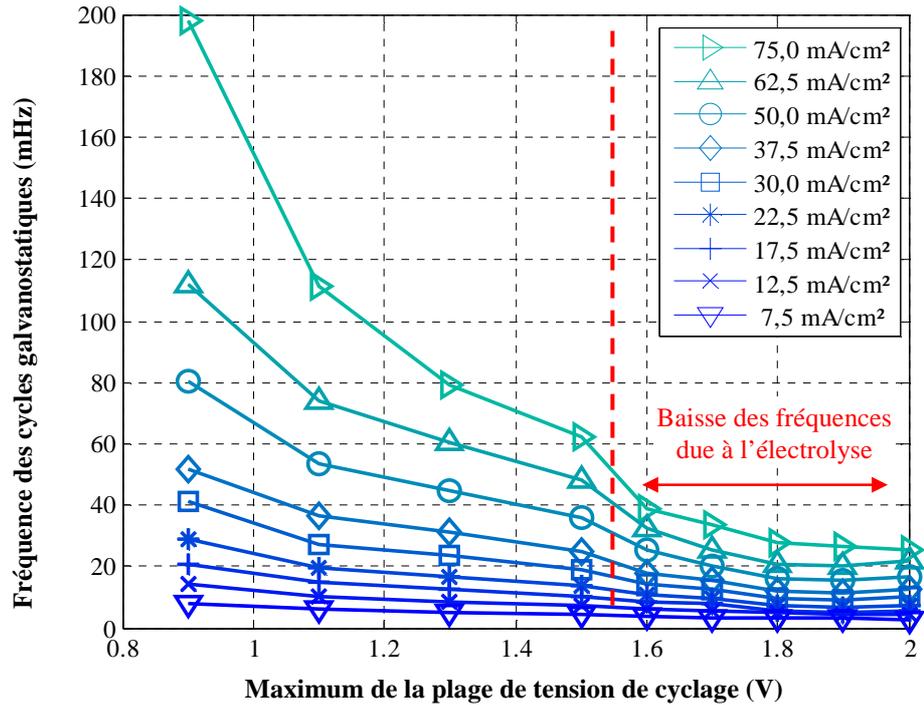


Figure III.9 – Fréquences des cyclages galvanostatiques de la cellule C-MnO₂ en fonction du maximum des plages de tension et pour plusieurs densités de courant (20 °C)

La fréquence des cyclages diminue avec l'augmentation de la plage de tension. A partir de 1,5 V, les fréquences subissent une baisse consécutive à la réaction d'électrolyse.

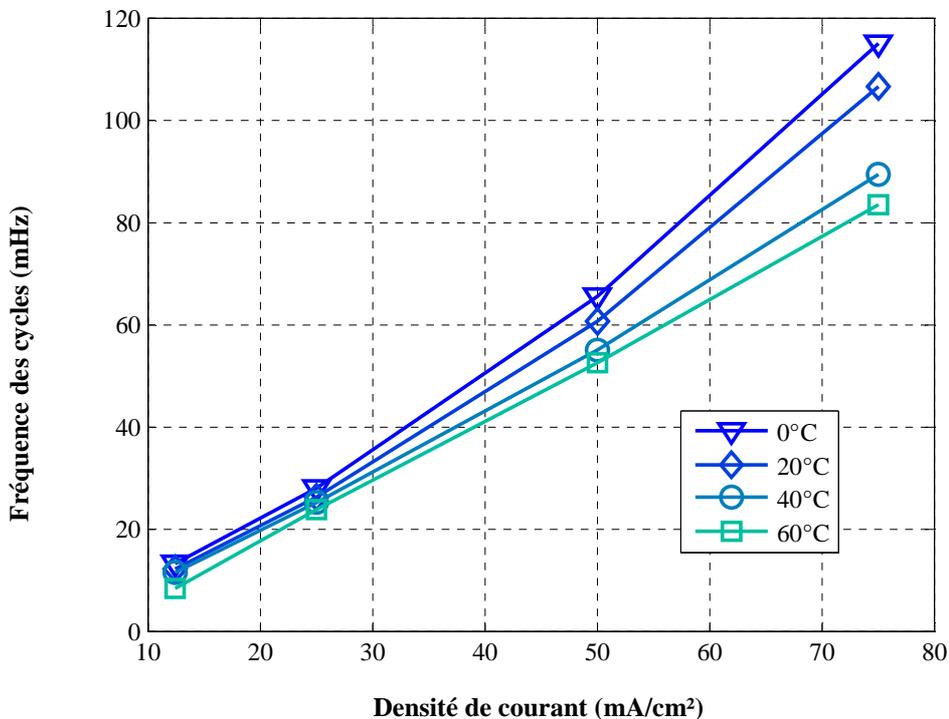


Figure III.10 – Fréquences des cyclages galvanostatiques de la cellule C-MnO₂ entre 0 V et 2 V en fonction de la densité de courant et pour différentes températures

Les cycles sont parcourus plus rapidement avec l'augmentation de la densité de courant et la température, notamment grâce à la diminution des chutes ohmiques.

III.2.5 Capacité

La capacité C_{app} (F) de la cellule C-MnO₂ est calculée en intégrant l'énergie électrique restituée pendant la décharge :

$$C_{app} = \frac{1}{2 \cdot V_{max}^2} \int_{décharge} U \times I dt \quad (\text{III-1})$$

La Figure III.11 présente les valeurs à 20 °C de la capacité apparente de la cellule pour plusieurs densités de courant et pour les différentes plages de tension employées. Il apparaît que la capacité de la cellule n'est pas constante et dépend fortement du courant et de la largeur de la plage de tension. La capacité varie entre 0,6 F et 1,3 F pour une capacité attendue de 1,1 F d'après les mesures de voltammétrie cyclique. On distingue 2 domaines de variation : entre 0,9 V et 1,8 V de plage de tension, la capacité augmente avec la largeur de la plage de tension de cyclage. En effet, le temps de séjour des ions devenant de plus en plus important, ils accèdent à plus de surface dans le carbone et de volume dans MnO₂. Cette interprétation suppose que la diffusion des ions dans les pores du carbone et le volume du MnO₂ est un phénomène limitant ; cette limitation causerait alors une augmentation de l'effet Joule au cours de la charge qui a pu être vérifiée expérimentalement (cf. III.3 : Analyse thermique). Au-delà de 1,8 V de tension, on assiste au contraire à une diminution globale de la capacité. Les forts courants sont particulièrement affectés par cette chute de capacité. Cet effet peut être attribué à la décomposition de l'électrolyte qui consomme une part de l'énergie électrique de la cellule. Par ailleurs, on observe une baisse de la capacité avec l'augmentation de la densité de courant attribuable aux pertes Joules croissantes.

Le calcul en fonction de la température et pour différents courants de la capacité apparente est donné, pour la cellule C-MnO₂ entre 0 V et 2 V sur la Figure III.12. L'augmentation de la température de cyclage entraîne une amélioration des performances que l'on attribue à un accroissement de la mobilité des charges dans l'électrolyte et dans les pores ainsi que de la vitesse de la réaction de stockage. La capacité diminue en moyenne de 0,2 F de 60 °C à 0 °C pour une valeur de capacité moyenne d'environ 0,9 F.

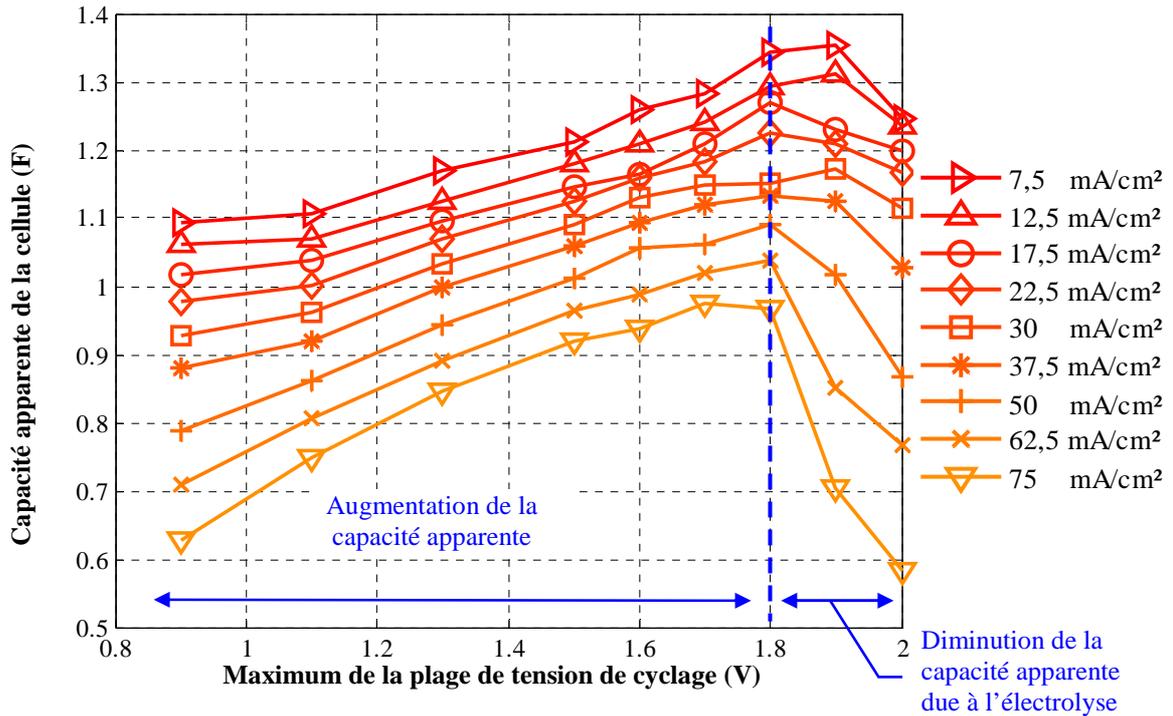


Figure III.11 – Capacité apparente de la cellule mesurée à 20 °C pour différentes densités de courants et plages de tension

La capacité augmente de 0,9 V à 1,8 V suite à une meilleure diffusion des ions. Au delà de 1,8 V, une forte baisse de la capacité due à la réaction de dégradation de l'électrolyte est observée. La capacité décroît avec la densité de courant sous l'effet des pertes Joules croissantes.

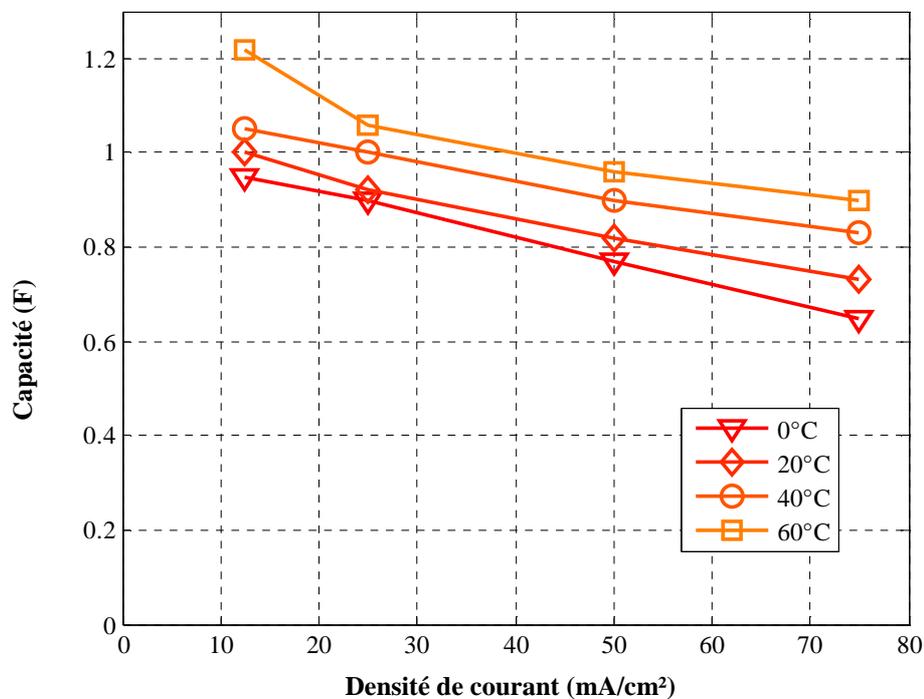


Figure III.12 – Capacité apparente de la cellule C-MnO₂ sous 2 V de tension en fonction de la densité de courant et de la température

La capacité croît avec la température suite à la baisse de la résistance électrique de la cellule.

III.3 Analyse thermique

La Figure III.13 montre l'évolution de la température de la cellule C-MnO₂ mesurée sur des cycles de charge à 12,5 mA/cm², 25mA/cm², 50 mA/cm² et 75 mA/cm² entre 0 V et 2 V, à une température initiale de 20 °C. Il apparaît que l'échauffement de la cellule à 75 mA/cm² n'excède pas 2 °C 500 secondes après le début des cycles de charge-décharge. On peut considérer que, au cours de l'application des différents cycles, la cellule est maintenue à une température proche de la température initiale.

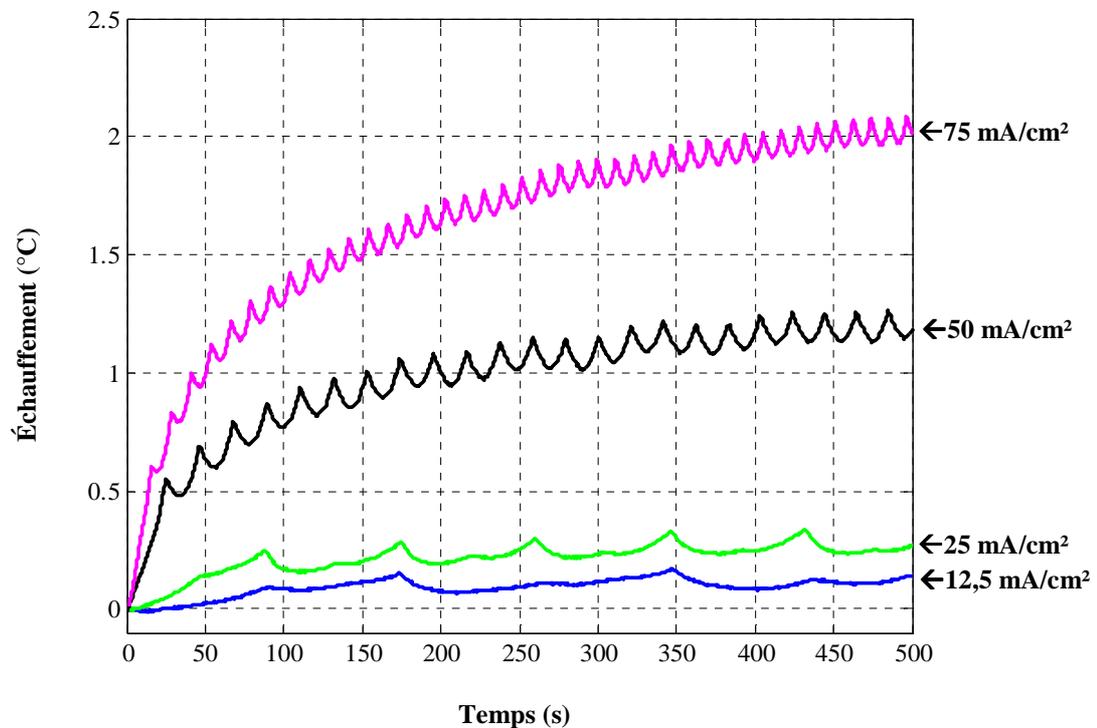


Figure III.13 – Évolution de la température d'une cellule pour différents cyclages galvanostatiques à 20 °C

Les thermogrammes obtenus font apparaître des oscillations à toutes les densités de courant. Ces oscillations sont périodiques et leur période est égale à celle des cycles de charge-décharge.

Les signaux de la Figure III.13 font apparaître des oscillations de température de faible amplitude par rapport à la valeur moyenne de la température de la cellule, ceci quelque soit l'intensité du courant [78]. Ces oscillations sont périodiques de période égale à celle des cycles de charge-décharge. La Figure III.16 donne l'évolution de la puissance calorifique $P(t)$ issue de la déconvolution des signaux de température pour des cycles de charge-décharge à 25mA/cm² entre 0 V et 2 V. De fortes oscillations de puissance périodiques sont

observées. Les données expérimentales montrent que la valeur moyenne \bar{P} et l'amplitude des oscillations dépendent de l'intensité du courant. $P(t)$ peut se décomposer en un terme moyen et un terme oscillant tels que :

$$P(t) = P_{\text{irréversible}}(t) + P_{\text{réversible}}(t) \quad (\text{III-2})$$

La puissance calorifique moyenne est donnée par :

$$\bar{P} = \frac{1}{dt} \int_{1 \text{ cycle}} P(t) dt \quad (\text{III-3})$$

\bar{P} est liée aux différents processus irréversibles mis en jeu lors du transport des ions dans l'électrolyte (dissipation par effet Joule) et aux échanges d'énergie à l'interface électrolyte/MnO₂ (chaleur de polarisation). Le terme $P_{\text{réversible}}$ est en moyenne nul sur un cycle de charge-décharge :

$$\bar{P}(t) = \bar{P}_{\text{irréversible}}(t) \quad \text{car} \quad \bar{P}_{\text{réversible}}(t) = 0 \quad (\text{III-4})$$

$P_{\text{réversible}}$ est la puissance calorifique mise en jeu dans les processus réversibles tels que l'adsorption et l'intercalation des ions de l'électrolyte sur les surfaces des électrodes.

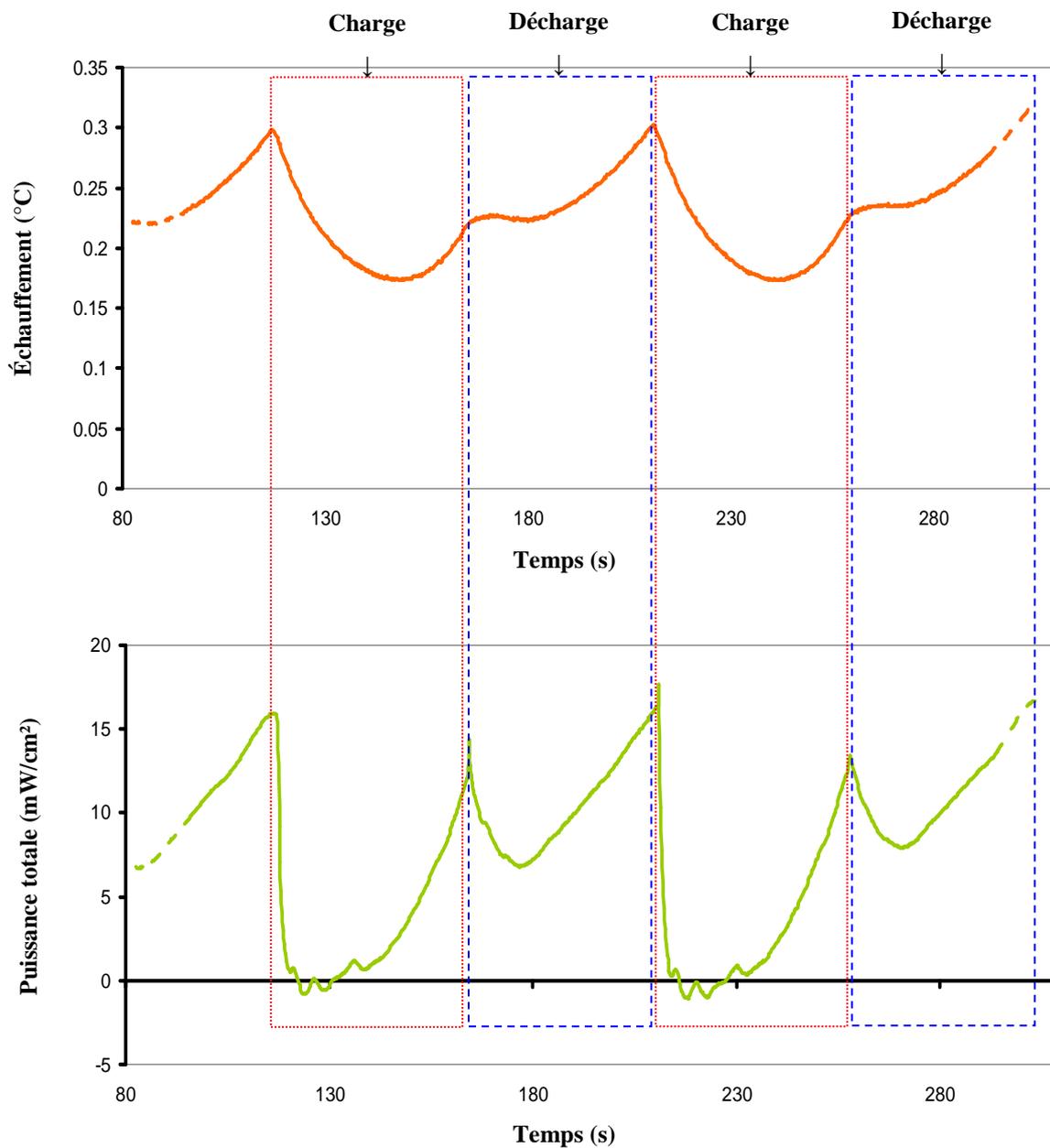


Figure III.14 – Détails de la température et la puissance mesurées sur C-MnO₂ à 20 °C et 25 mA/cm² pour une tension de 2V

Température et puissance ont la même période que les cycles de charge-décharge imposés. Les charges présentent des parties endothermiques de plusieurs dizaines de secondes.

III.3.1 Puissance calorifique liée aux processus irréversibles

La variation de \bar{P} à 20 °C avec la densité de courant est représentée sur la Figure III.15 pour différentes fenêtres de tension comprises entre 0,9 V et 2,0 V. Cette puissance est obtenue par ajustement de la puissance injectée dans la modélisation par éléments finis du calorimètre décrite précédemment. La Figure III.15 montre que \bar{P} augmente selon une loi proche du carré avec le courant. Lorsque la fenêtre de tension est de 2 V la puissance calorifique est de 2 mW/cm² à 10 mA/cm². Pour un courant 7 fois supérieur, $\bar{P} = 28$ mW/cm².

On distingue nettement sur la Figure III.15 deux types de comportement, l'un pour les tensions inférieures à 1,6 V, l'autre pour les tensions supérieures à 1,6 V. Au-delà de 1,6 V la décomposition de l'électrolyte conduit au doublement de \bar{P} . Ce résultat est surprenant car la réaction d'électrolyse est une réaction endothermique, qui devrait conduire à une réduction de \bar{P} . Ce n'est pas ce qui est observé. Nous interprétons l'augmentation de \bar{P} par la formation de bulles gazeuses isolantes contenant les gaz issus des réactions de décomposition (H₂ et O₂), susceptibles de réduire la conductivité de l'électrolyte et limiter l'accessibilité des ions aux surfaces.

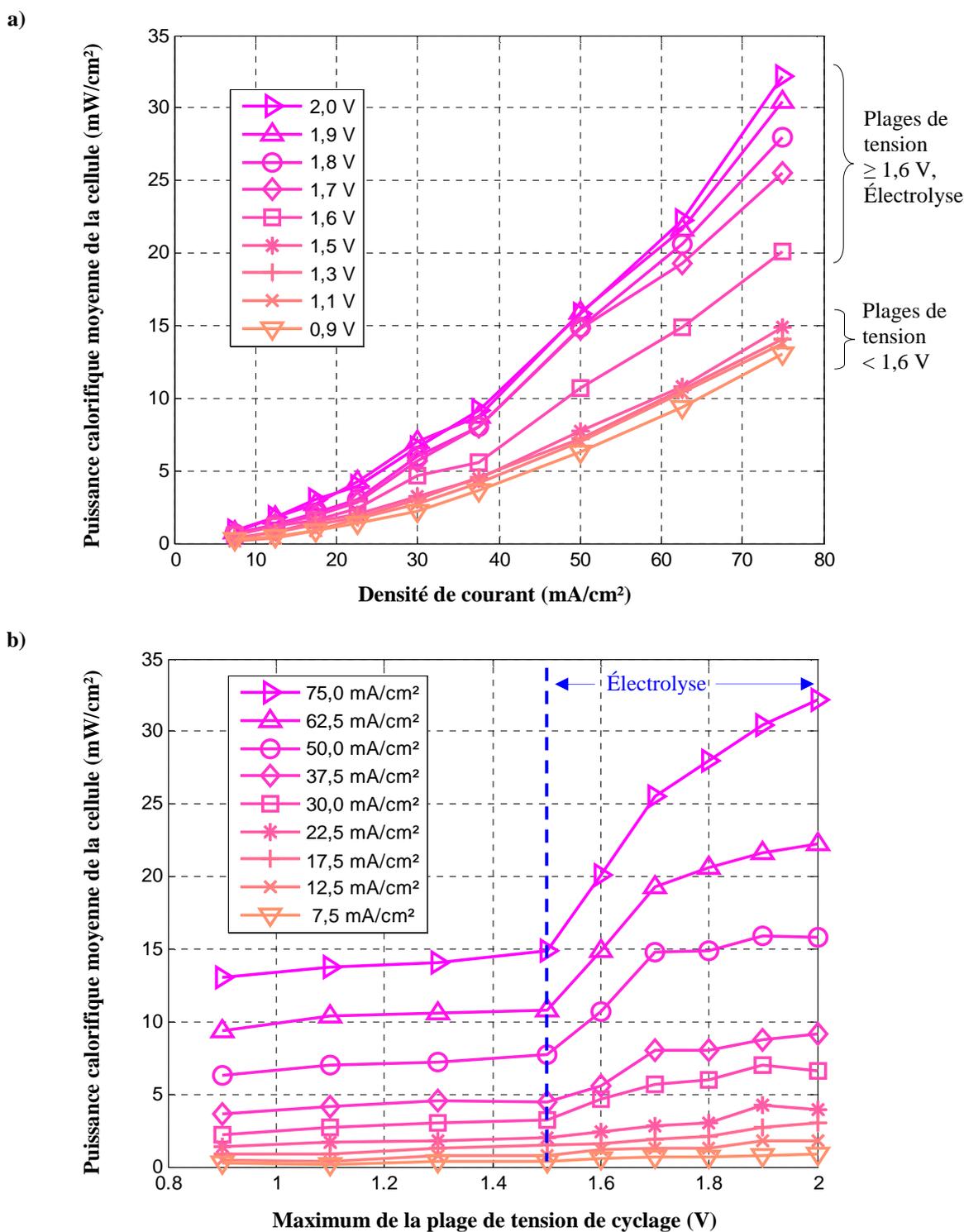


Figure III.15 – Puissance moyenne générée par la cellule C-MnO₂ à 20 °C en fonction de a) la densité de courant et pour plusieurs plages de tension, b) la plage de tension et pour plusieurs densités de courant

La puissance calorifique varie approximativement selon le carré de la densité de courant. Les cyclages effectués sur des plages de tension supérieures ou égales à 1,6 V dissipent environ deux fois plus de chaleur sous l'effet de la décomposition de l'électrolyte.

Afin d'isoler le comportement des électrodes, la puissance dissipée par le séparateur et les phases solides a été soustraite à la puissance totale. Cette contribution, notée $P_{sép}$, est déterminée à partir de la valeur de l'ESR. La puissance $P_{électrodes}$ générée par les électrodes de carbone et MnO₂ est alors obtenue en soustrayant $P_{sép}$ à la puissance totale générée P_{cal} :

$$P_{électrodes} = P_{cal} - P_{sép} \quad \text{(III-5)}$$

Par analogie avec la loi d'Ohm, nous pouvons alors introduire la notion de résistance apparente d'électrodes R_{cal} (en $\Omega \cdot \text{cm}^2$) :

$$R_{cal} = \frac{P_{électrodes}}{I^2} \times Surf \quad \text{(III-6)}$$

La puissance dissipée par les électrodes carbone et MnO₂ est représentée en fonction de la densité de courant sur la Figure III.16.a) et en fonction de la plage de tension de cyclage sur la Figure III.16.b). Ces deux réseaux de courbes sont proches de ceux observés pour la puissance moyenne totale de l'électrode et montrent la rupture de comportement autour de la plage de tension 1,5 V. La puissance thermique des électrodes est en moyenne 2,5 fois plus élevée au-dessus de 1,5 V et on peut estimer que la réaction de décomposition entraîne jusqu'à 60 % de l'échauffement total des électrodes à 75 mA/cm².

La Figure III.17 montre que la résistance apparente des électrodes n'est pas constante, ce qui indique clairement que la puissance dissipée dans une cellule électrochimique, et en particulier dans les électrodes, ne suit pas une loi de type Joule. La résistance dépend fortement de la densité de courant. A faible densité, la résistance calorimétrique est très élevée, notamment pour les grandes plages de tension : 29 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ à 7,5 mA/cm² et 2,0 V. Cette augmentation de la résistance calorimétrique aux faibles densités peut-être reliée aux spectroscopies d'impédance de la cellule C-MnO₂ où il est constaté une augmentation de la partie réelle de l'impédance aux faibles fréquences (Annexe 3). Cette augmentation a également été mise en évidence sur des supercondensateurs GoldCap en milieu organique. Ce phénomène est attribué à l'encombrement des pores par les ions déjà adsorbés/intercalés et qui viennent diminuer l'accessibilité des autres ions présents dans les pores.

On distingue à nouveau des différences entre les courbes situées de part et d'autre de 1,5 V de tension. Chaque courbe de résistance tend vers une asymptote variable selon la plage de tension de cyclage ; la valeur asymptotique de cette résistance est de $3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ en dessous de 1,5 V et $8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ en moyenne au-dessus de 1,5 V. Au delà de 1,5 V de tension de cyclage, l'augmentation de la résistance calorimétrique est vraisemblablement liée à la réaction d'électrolyse. On peut remarquer que ces valeurs de résistances calorimétriques sont bien plus importantes que l'ESR mesurée à 20 °C ($0,9 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Ces résistances apparentes tiennent en effet compte des phénomènes irréversibles de transferts de charges aux interfaces.

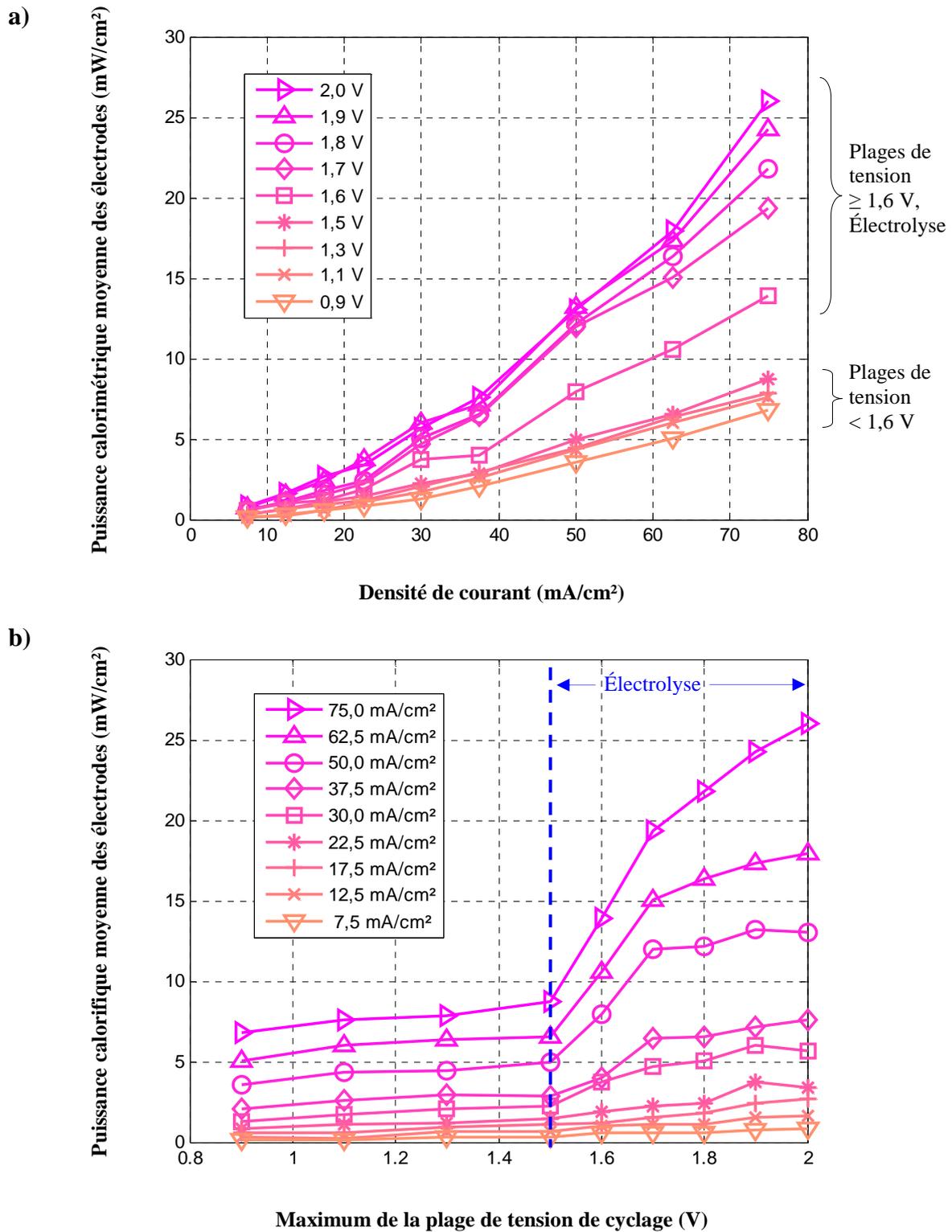


Figure III.16 – Puissance calorifique générée des électrodes à 20 °C en fonction de a) la densité de courant et pour plusieurs plages de tension, b) la plage de tension et pour plusieurs densités de courant

Sous l'effet de l'électrolyse les puissances dissipées au-delà de 1,5 V de plage de tension maximale sont en moyenne 2,5 fois plus grandes qu'en dessous de 1,5 V.

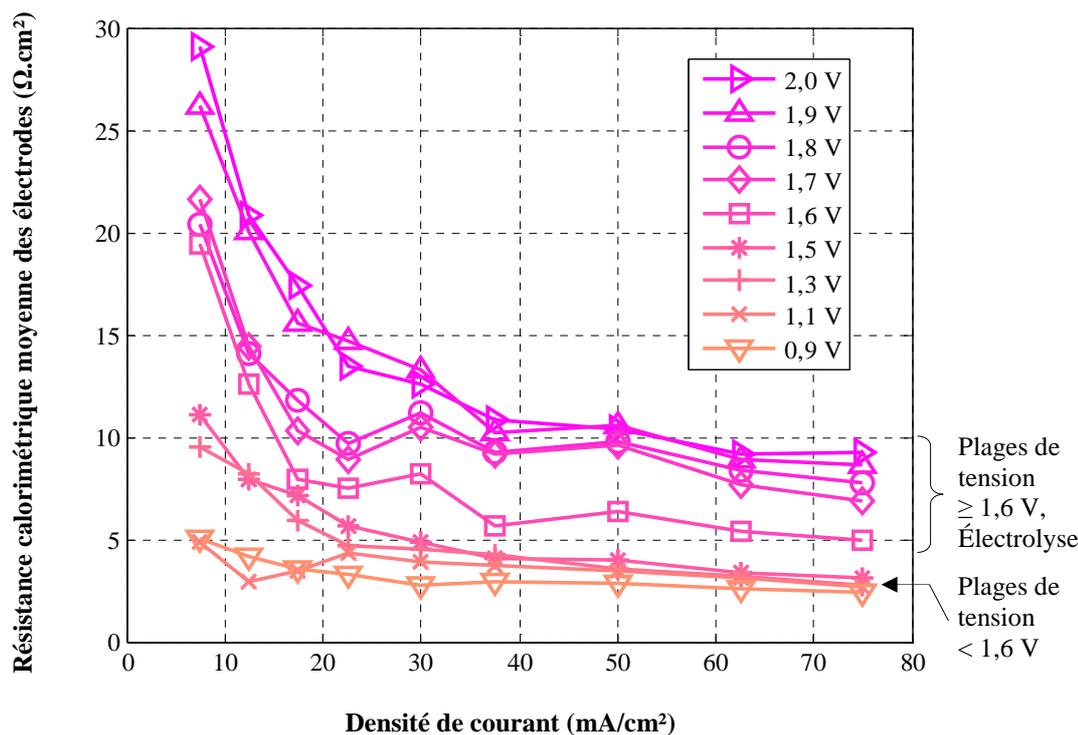


Figure III.17 – Résistance calorimétrique moyenne des électrodes pour différentes densités de courant et plages de tension

La résistance calorimétrique dépend fortement de la densité de courant lorsque celle-ci est faible et tend vers une asymptote lorsque le courant augmente. La loi suivie par la résistance calorimétrique n'est donc pas de type Joule. Il existe deux valeurs d'asymptote selon que la plage de potentiel est supérieure ou inférieure à 1,6 V.

Sur la Figure III.18 sont représentées les résistances calorimétriques des électrodes en fonction de la fréquence des cycles, ceci pour l'ensemble des conditions de cyclage en courant et en fenêtre de potentiel. Le graphique est tracé en coordonnées logarithmiques. Cette figure illustre les deux tendances observées précédemment pour la cellule da part et d'autre de la fenêtre de tension de 1,5 V. Les relations linéaires moyennes entre le logarithme de la fréquence et le logarithme de la résistance calorimétrique ont pour expressions :

$$\log(R_{cal}) = -0,471 \times \log(f) + \log(3,02) \text{ plages de tension entre } 0,9 \text{ V et } 1,5 \text{ V} \quad \text{(III-7)}$$

$$\log(R_{cal}) = -0,428 \times \log(f) + \log(3,40) \text{ plages de tension entre } 1,6 \text{ V et } 2,0 \text{ V}$$

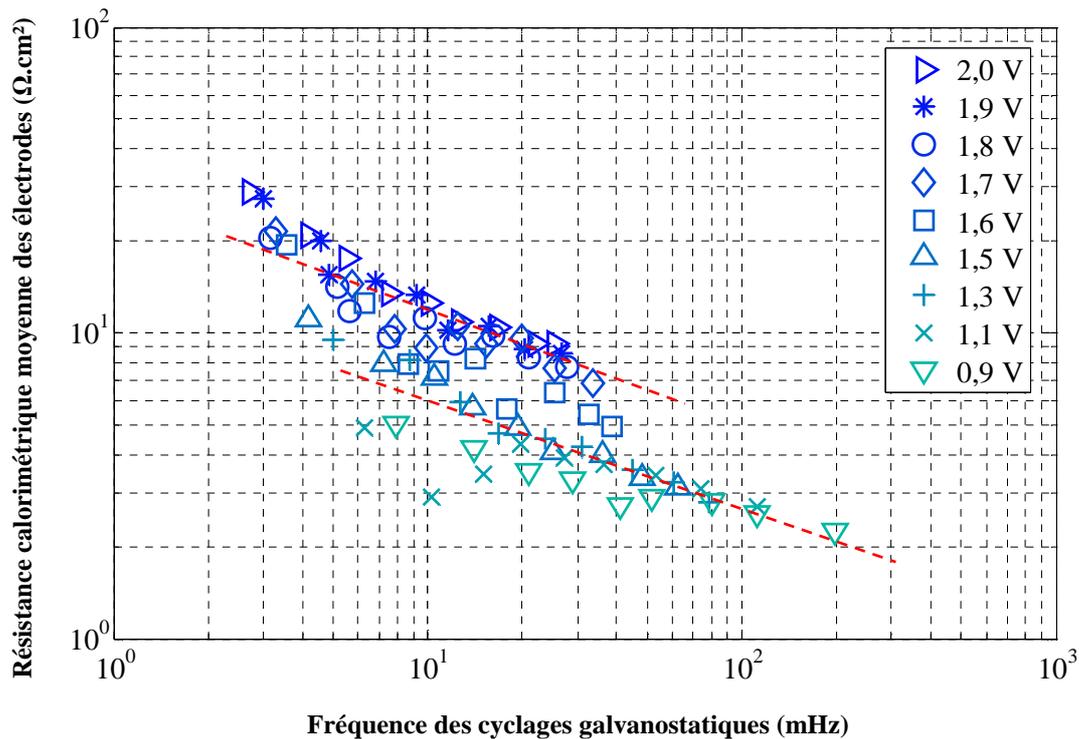
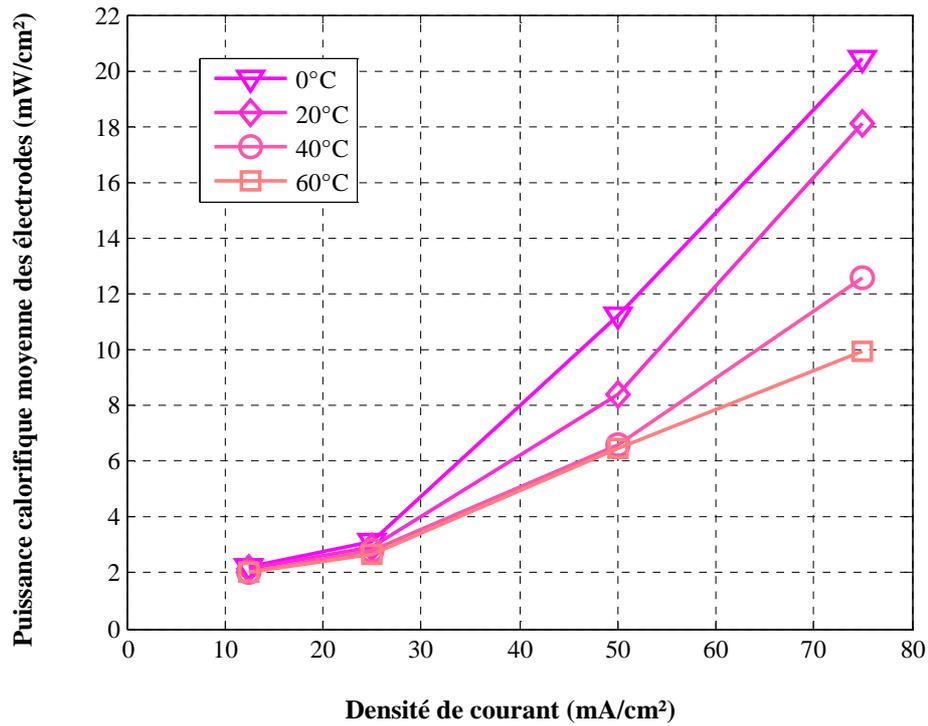


Figure III.18 – Fréquences des cycles galvanostatiques pour différentes plages de tension et densités de courant

La représentation en échelles logarithmiques fait apparaître deux lois linéaires, de part et d'autre de la plage de potentiel 1,6 V, liant la fréquence des cycles et la résistance calorimétrique.

Observons maintenant l'effet de la température sur la puissance calorifique. La Figure III.19.a) et la Figure III.19.b) montrent respectivement la variation de $P_{\text{électrodes}}$ et de la résistance calorifique R_{cal} entre 12,5 mA/cm² et 75 mA/cm², lors de cyclages galvanostatiques entre 0 V et 2 V à 0 °C, 20 °C, 40 °C et 60 °C. $P_{\text{électrodes}}$ est égal à 2,5 mW/cm² pour des densités de courant inférieures à 30 mA/cm². Au-delà, la baisse de température accroît $P_{\text{électrodes}}$: à 75 mA/cm², $P_{\text{électrodes}}$ vaut 6 mW/cm² à 60 °C et 14 mW/cm² à 0 °C. R_{cal} subit de fortes variations avec le courant. Lorsque celui-ci augmente, R_{cal} tend vers une valeur de 6 Ω.cm². Les valeurs des asymptotes sont différentes à 0 °C, 20 °C, 40 °C, et 60 °C et celles-ci ont une valeur plus faible aux températures élevées. Nous expliquons l'ensemble de ces résultats par la diminution de conductivité de l'électrolyte avec la température [79] (Annexe 4).

a)



b)

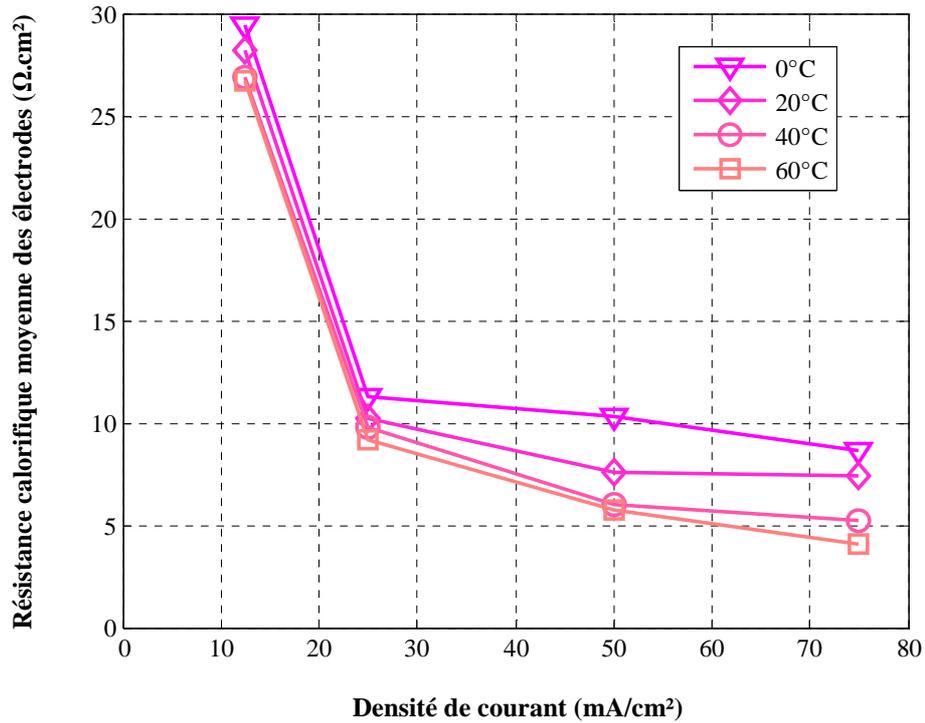


Figure III.19 – a) Puissance calorifique et b) Résistance calorifique de la cellule C-MnO₂ mesurée entre 0 V et 2 V en fonction de la température et de la densité de courant

La baisse de température accroît la résistance calorimétrique et la puissance dissipée. La résistance de la cellule ne se comporte pas comme une résistance ohmique en raison des phénomènes de transport et de transfert des charges dans l'électrolyte et sur les surfaces des électrodes.

III.3.2 Bilan énergétique

Les mesures électriques ont permis de calculer le rendement énergétique η de la cellule C-MnO₂. Ce rendement est défini par la formule (III-8) comme le rapport entre l'énergie $Q_{fournie}$ fournie à la cellule pendant la charge sur l'énergie $Q_{récupérée}$ récupérée lors de la décharge.

$$\eta = \frac{Q_{récupérée}}{Q_{fournie}} \quad \text{(III-8)}$$

Le rendement η de la cellule à 20 °C est tracé sur la Figure III.20 en fonction de la plage de tension et pour différentes densités de courant comprises entre 7,5 mA/cm² et 75 mA/cm². Les courbes présentent une forme en cloche plus ou moins marquées selon l'intensité du courant. De 7,5 mA/cm² à 17,5 mA/cm², η est compris entre 75 % et 90 %. La valeur minimale de η est de 30 % à 75 mA/cm². Sur l'ensemble des courbes, il apparaît bien que η diminue au-delà du potentiel seuil de 1,6 V au-delà duquel une part de l'énergie électrique sert à la décomposition de l'électrolyte. La Figure III.21 présente les rendements calculés pour la cellule C-MnO₂ entre 0 V et 2 V en fonction de la densité de courant et pour 0 °C, 20 °C, 40 °C et 60 °C. Les résultats montrent que le passage de 0 °C à 60 °C implique un gain de rendement de 10 % quelque soit la densité de courant. Cette augmentation est la conséquence de la baisse de l'énergie dissipée dans les phases solides et l'électrolyte de la cellule. Ces pertes sont très marquées par les variations de la densité de courant et le rendement chute d'environ 90 % à 7,5 mA/cm² à 55 % à 60 °C.

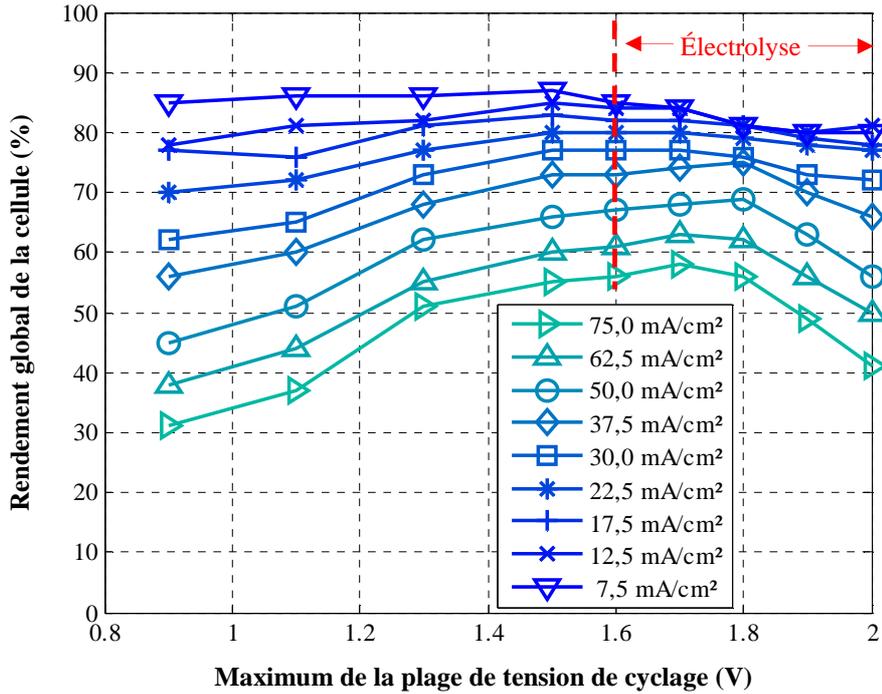


Figure III.20 – Rendements globaux de la cellule pour différentes plages de tension et densités de courant

Quel que soit la densité de courant utilisée, le rendement croît de 0,9 V à 1,6 V puis décroît jusqu'à 2 V du fait de la réaction de décomposition de l'électrolyte. Ces variations sont de plus en plus fortes avec l'augmentation de la densité de courant.

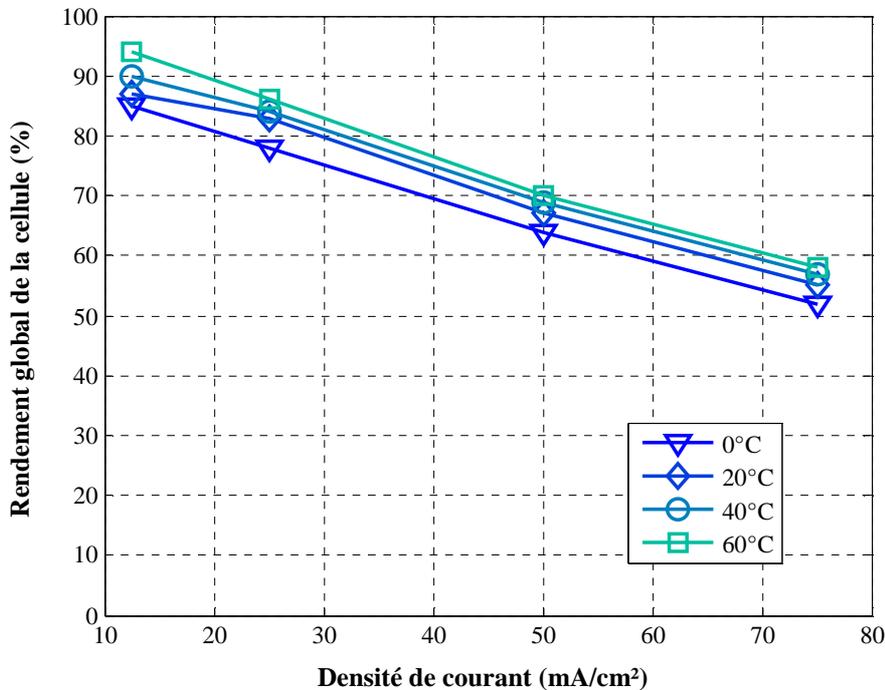


Figure III.21 – Rendement de la cellule C-MnO₂ sous 2 V de tension en fonction de la densité de courant pour plusieurs températures

Pour un courant donné, les rendements calculés entre 0 °C et 60 °C restent dans des écarts inférieurs à 10 %. L'augmentation de la température améliore légèrement le rendement.

Les graphiques des Figure III.22, Figure III.23 et Figure III.24 donnent respectivement $P_{\text{électrodes}}$, R_{cal} et le rendement pour C-MnO₂ et C-C sous 1 V dans l'électrolyte K₂SO₄ à 0,5 mol/L. Les tendances observées sont les mêmes que sur les figures précédentes. Toutefois, on remarque que $P_{\text{électrodes}}$ pour C-C est 20 % inférieure à $P_{\text{électrodes}}$ dans le cas C-MnO₂. L'ensemble de ces résultats met en évidence le comportement fortement thermo-dépendant des électrodes de carbone et de dioxyde de manganèse. La dépendance de la résistance calorifique des électrodes C-MnO₂ avec la température peut être décrite par des fonctions simples. Ceci sera abordé dans le chapitre IV. La différence de résistance de C-C et MnO₂ à 1 V par rapport aux mesures à 2 V de plage de tension s'explique par l'absence d'électrolyse. Résistances C-C et C-MnO₂ sont comparables à 60 °C mais au fur et à mesure que la température augmente la résistance de la cellule C-MnO₂ augmente plus vite que sur C-C, ce qui indique que la cellule C-MnO₂ est plus sensible aux changements de température. Notons que la résistance de C-C aux faibles courants est également moins élevée que pour C-MnO₂. La variation du saut de potentiel à 1 V est plus importante relativement à la largeur de la fenêtre. La quantité d'énergie électrique fournie aux cellules en est directement impactée. Ainsi, pour C-MnO₂ à 60 °C, η à 1 V est peu différent de η à 2 V tandis qu'à 0 °C ils sont respectivement de 55 % et 35 %. Enfin, les rendements des cellules C-C et C-MnO₂ ont des valeurs proches mais montrent à nouveau une plus grande thermo-dépendance pour C-MnO₂.

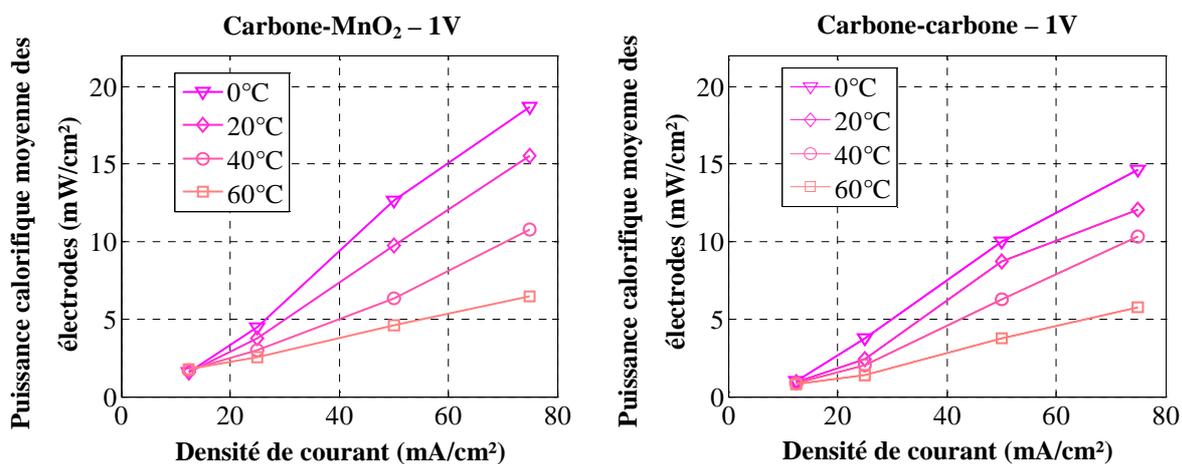


Figure III.22 – Puissance calorifique moyenne des électrodes C-MnO₂ et C-C sous 1 V de tension en fonction de la densité de courant et des températures

Les dissipations de la cellule C-C sont inférieures d'environ 20 % par rapport à la configuration C-MnO₂.

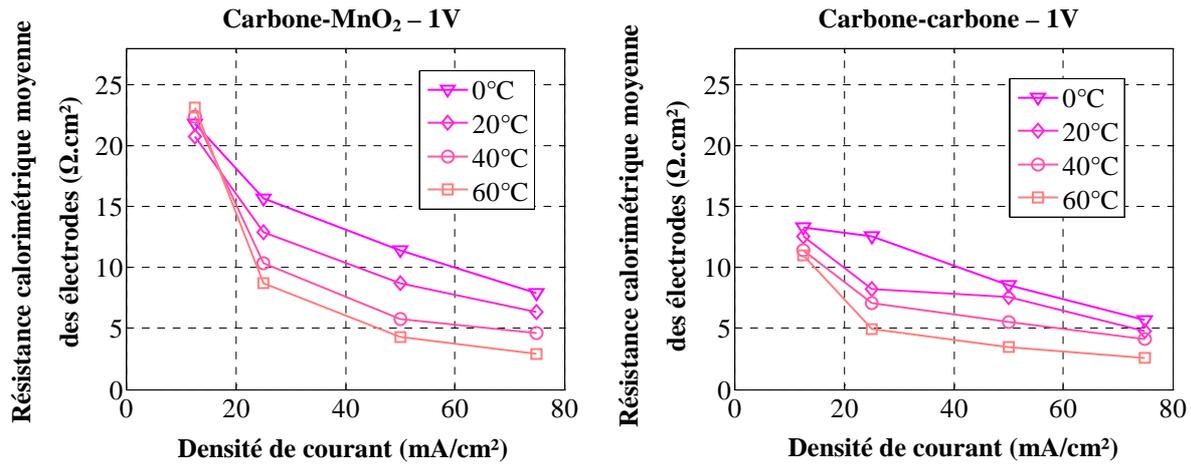


Figure III.23 – Résistance calorimétrique moyenne des électrodes C-MnO₂ et C-C sous 1 V de tension en fonction de la densité de courant et des températures

L'absence de la réaction d'électrolyse aboutit à des résistances calorimétriques plus faibles que lors des cyclages à 2 V. Les résistances calorimétriques mesurées sont moins élevées dans le cas de la cellule C-C, particulièrement à faible courant.

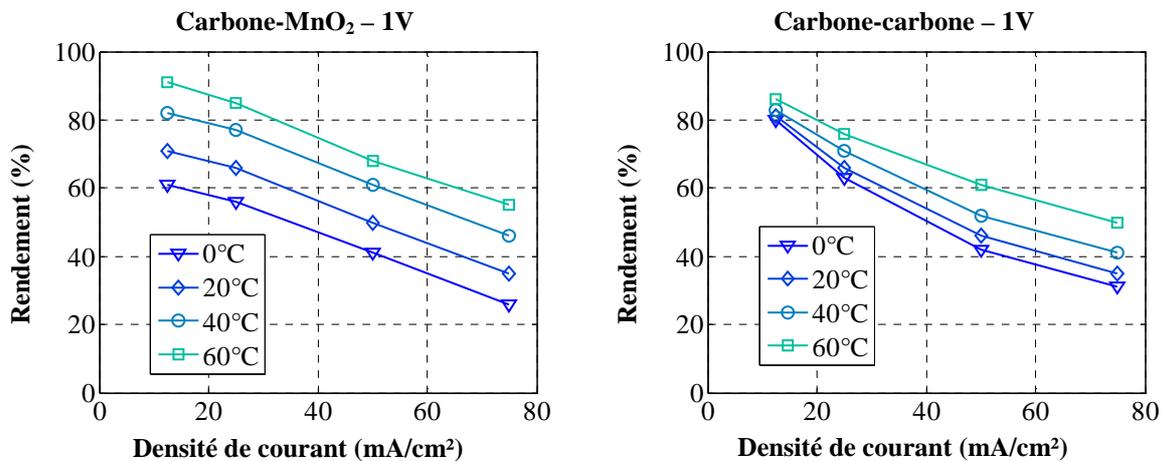


Figure III.24 – Rendement des cellules C-MnO₂ et C-C sous 1 V de tension en fonction de la densité de courant

Les rendements obtenus à 60°C sous 1 V pour C-MnO₂ sont identiques à ceux obtenus à la même température sous 2 V. Les rendements à 1 V diminuent plus rapidement en fonction de la température et du courant car l'augmentation du saut de potentiel est relativement plus importante dans cette fenêtre de potentiel réduite. Dans le cas C-C, une forte analogie est observée excepté à bas courant où le rendement n'est que peu affecté par la température.

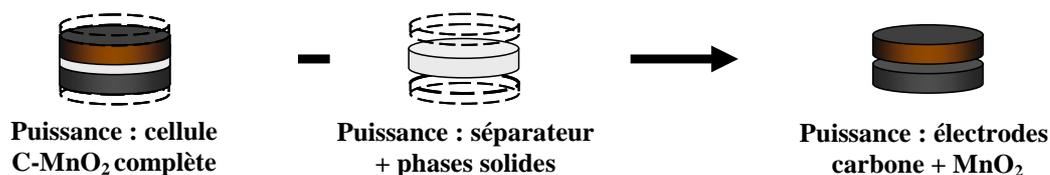
III.3.3 Puissance calorifique liée aux processus réversibles

Dans le paragraphe précédent nous avons étudié le comportement thermique moyen de la cellule électrochimique sur des cycles de charges et décharges répétées. On s'intéresse maintenant aux oscillations de la puissance calorifique de la cellule.

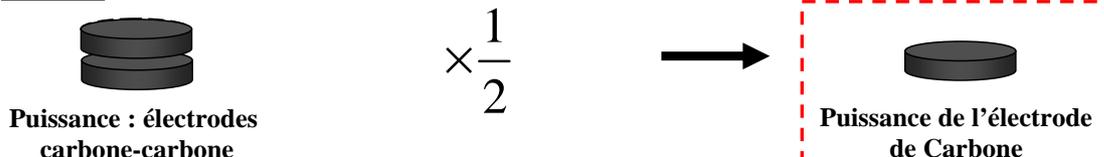
Les signaux de puissance de C-MnO₂ ne permettent pas de séparer les effets thermiques sur l'électrode pseudo-capacitive (MnO₂) et sur l'électrode capacitive (carbone). Pour séparer ces effets, nous avons effectué des mesures calorimétriques sur une cellule symétrique carbone-carbone (C-C) d'une part et sur une cellule asymétrique (C-MnO₂) d'autre part, ceci dans les mêmes conditions de charge. Pour éviter tout phénomène de décomposition de l'électrolyte dans la configuration C-C (risque de décomposition de l'électrolyte), nous avons choisi d'effectuer des mesures sur des cycles galvanostatiques entre 0 V et 1 V.

Pour dissocier les effets des deux électrodes, on soustrait à la puissance totale, la puissance ohmique issue de la mesure de l'ESR. La puissance de l'électrode de carbone est déterminée en divisant par 2 la puissance des électrodes de la cellule C-C. Dans ce raisonnement, on admet que les processus de transfert de charge sur l'électrode positive et l'électrode négative sont énergétiquement de même ordre de grandeur. Cette hypothèse est raisonnable dans la mesure où dans ces deux électrodes, les processus de transfert de charge sont de même nature, la fenêtre de potentiel est identique et la taille des ions captés est comparable. Par différence, on obtient la puissance sur MnO₂ (voir Figure III.25)

Étape 1 :



Étape 2 :



Étape 3 :

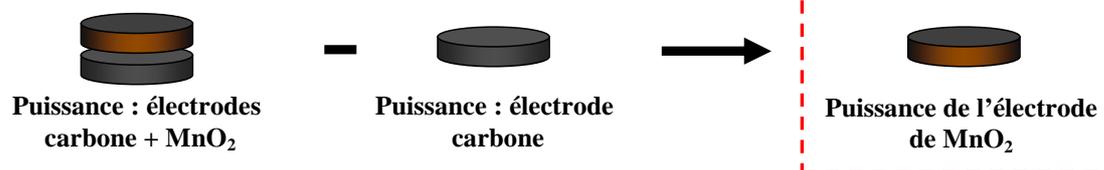


Figure III.25 – Opérations sur les puissances utilisées pour obtenir les puissances des électrodes de carbone et de MnO₂ séparément

La figure schématise les opérations mathématiques effectuées sur les puissances.

La Figure III.26 montre l'évolution de la puissance calorifique d'origine réversible sur l'électrode MnO₂ et l'électrode de carbone pendant une charge et une décharge à 25 mA/cm² et 20 °C. Sur MnO₂, la puissance est négative en charge et positive en décharge. Sur l'électrode de carbone, la puissance est positive en charge et en grande partie négative en décharge. Ceci met en évidence l'existence d'un processus endothermique en charge et exothermique en décharge sur l'électrode de MnO₂, dont l'origine peut être attribuée à la réaction d'oxydoréduction et en particulier à l'intercalation des ions K⁺ dans MnO₂. Les évolutions de puissance décrivent bien des aires égales en charge et en décharge ce qui confirme le caractère parfaitement réversible des processus sur l'électrode MnO₂. On relève tout d'abord que l'amplitude de la puissance réversible est élevée (± 10 mW/cm² à 25 mA/cm²) par rapport à la valeur moyenne irréversible déterminée pour l'ensemble de la cellule C-MnO₂ (3 mW/cm² à 25 mA/cm², cf. Figure III.15). Les effets irréversibles sont difficilement observables dans l'électrode MnO₂, mais on estime cependant la part irréversible (puissance joule dans l'électrolyte et chaleur de polarisation électrolyte-MnO₂) à environ 0,2 mW/cm². On note ensuite qu'en début de charge et fin de charge, la chaleur varie

dans le temps jusqu'à atteindre la valeur du plateau. Cette variation est la signature de la cinétique du processus d'intercalation des ions K⁺. Il a été vérifié cette variation temporelle n'était pas un artéfact produit par la dé-convolution numérique.

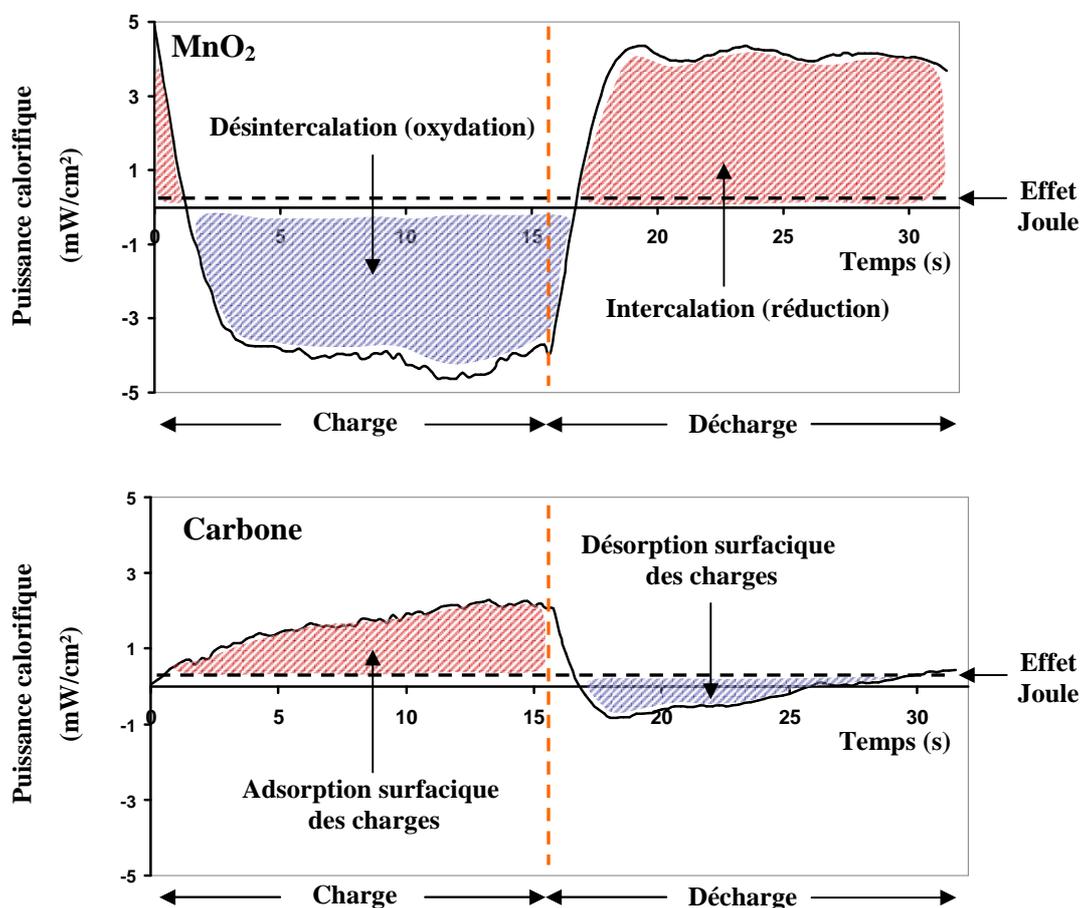


Figure III.26 – Puissances des électrodes de MnO₂ et de carbone entre 0 V et 1 V sur une charge-décharge à 25 mA/cm² et 20 °C

L'électrode de MnO₂ a un comportement thermique neutre sur un cycle : les processus réversibles génèrent des plateaux de puissances endo et exothermique d'amplitude égales. L'électrode de carbone est siège d'un effet Joule dans les pores de 0,4 mW/cm², alors que celui observé dans le MnO₂ est d'environ 0,2 mW/cm². Les processus réversibles génèrent des rampes de pentes identiques durant la charge et la décharge.

Une allure de puissance réversible différente est observée sur l'électrode de carbone. Il n'y a pas de plateau comme sur MnO₂ et la puissance varie continument jusqu'à une valeur maximale. Cette valeur est inférieure à celle du plateau relevée sur MnO₂. Nous interprétons cette évolution de la puissance comme la signature de la cinétique d'adsorption et de désorption des ions K⁺ sur le carbone. La rampe endothermique indique que le retour à l'état initial s'accompagne de la restitution d'une partie de l'énergie ayant servie à l'adsorption. La

réaction électrochimique d'adsorption sur le carbone est bien réversible car les aires décrites en charge et décharge coïncident pour une puissance irréversible de 0,4 mW/cm² (puissance Joule résultant du transport des ions dans la solution et de transfert de charge à l'interface).

Nous avons par ailleurs vérifié que l'amplitude de la composante réversible de la puissance calorifique est bien proportionnelle à l'intensité du courant, tant sur l'électrode positive MnO₂ que négative C. C'est ce que montre la Figure III.27 représentant les puissances réversibles pour chaque électrode à 12,5 mA/cm², 25 mA/cm², et 50 mA/cm². Ces résultats confirment les observations précédentes. Les maximums des puissances réversibles à 20 °C sont reportés sur la Figure III.28 et mettent en évidence une relation linéaire avec le courant. Ces résultats permettent d'aboutir aux expressions théoriques suivantes pour les puissances réversibles de chaque électrode :

$$\begin{aligned} P_{\text{rév MnO}_2} &= 0,20 \times i \\ P_{\text{rév carbone}} &= 0,065 \times U \times i \end{aligned} \quad \text{en mW/cm}^2, \text{ pour } 0 \leq U \leq 1V \quad \text{(III-9)}$$

L'énergie mise en jeu lors des différentes réactions à 20 °C est donc de ± 0,20 J/C sur l'électrode MnO₂ et au maximum de ± 0,065 J/C sur l'électrode de carbone. Ces chaleurs échangées dans les électrodes sont le résultat de variations d'entropie. Ces variations s'écrivent :

$$P_{\text{MnO}_2} = T \cdot \Delta S_{\text{MnO}_2} \cdot \frac{I}{F} \quad \text{(III-10)}$$

$$P_C = T \cdot \Delta S_C \cdot \frac{I}{F} \quad \text{(III-11)}$$

À T = 293,15 K, on trouve $\Delta S_{\text{MnO}_2} = 65,8 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ et $\Delta S_C = 21,4 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$.

Ces effets thermiques sont souvent reliés dans la littérature à la notion de coefficient Peltier électrochimique [33]. On détermine ces coefficients à partir des relations suivantes :

$$P_{\text{MnO}_2} = \pi_{\text{MnO}_2-E} \cdot I \quad \text{(III-12)}$$

$$P_C = \pi_{C-E} \cdot I \quad \text{(III-13)}$$

π_{MnO_2-E} et π_{C-E} sont les coefficients Peltier associés aux jonctions électrolyte-MnO₂ et électrolyte-carbone. A 20 °C et pour une concentration de l'électrolyte K₂SO₄ de 0.5 M, on trouve : $\pi_{MnO_2-E} = 0,20$ V et $\pi_{C-E} = 0,065$ V. L'expression de ces coefficients Peltier en fonction du coefficient Seebeck relatif à la jonction électrode-électrolyte [80] est alors possible grâce aux relations suivantes :

$$\pi_{MnO_2-E} = \alpha_{MnO_2-E} \cdot T \quad \text{(III-14)}$$

$$\pi_{C-E} = \alpha_{C-E} \cdot T \quad \text{(III-15)}$$

A T = 293,15 K, on trouve $\alpha_{MnO_2-E} = 0,68$ mV/K et $\alpha_{C-E} = 0,22$ mV/K. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles de la littérature données pour d'autres systèmes électrochimiques ([80], [81], [82]). Notons que le coefficient Seebeck relatif dépend de la concentration des porteurs de charge de part et d'autre de l'interface électrolyte-électrode. Au plan fondamental, cette propriété est intéressante car elle peut fournir une indication sur la concentration des ions de l'électrolyte sur la surface de l'électrode.

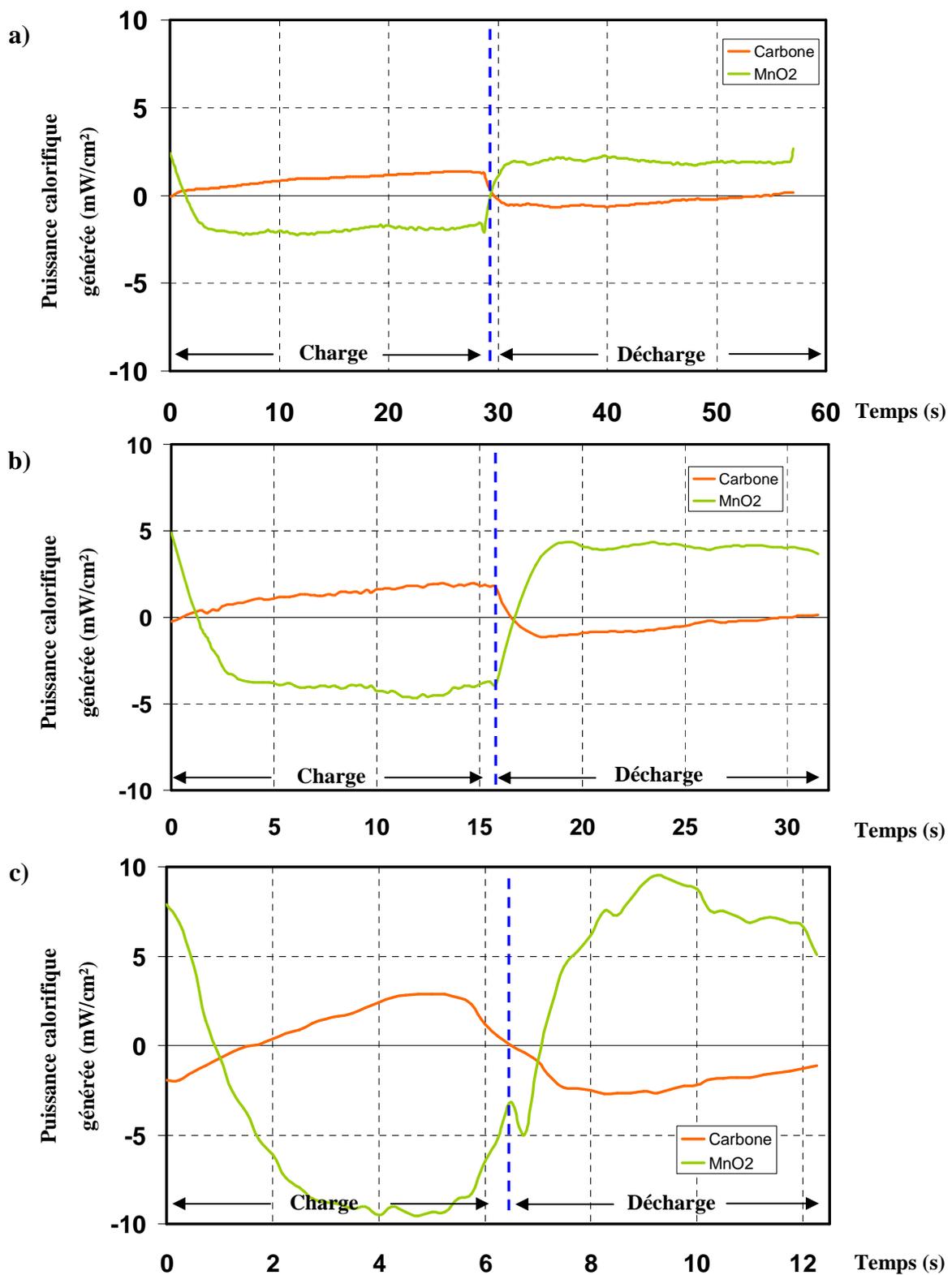


Figure III.27 – Puissances réversibles des électrodes de MnO₂ et de carbone à 20 °C et entre 0 V et 1 V sur une charge-décharge à a) 12,5 mA/cm² b) 25 mA/cm² et c) 50 mA/cm²

Les résultats confirment l'existence de plateaux de puissances réversibles pour l'électrode de MnO₂ et de rampes de puissances réversibles pour l'électrode de carbone.

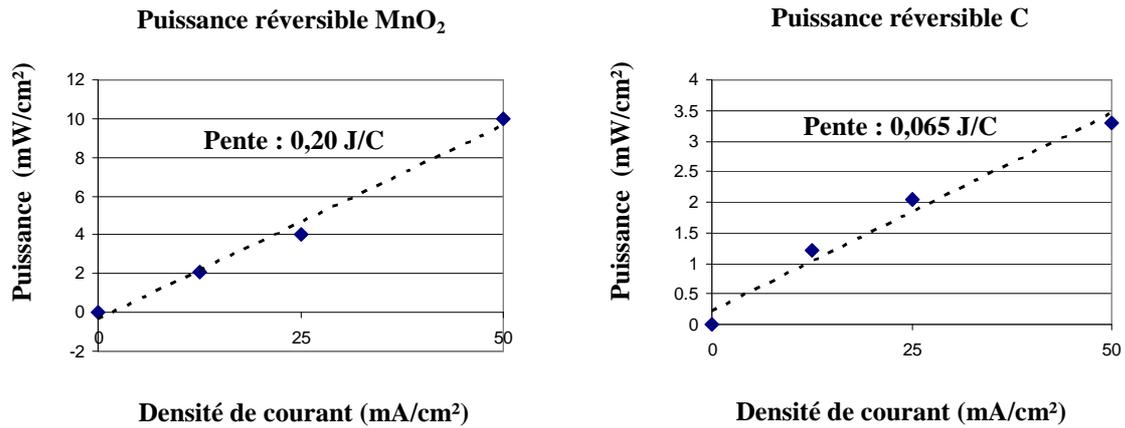


Figure III.28 – Puissance pour les électrodes de MnO₂ et de carbone en fonction de la densité de courant

Les amplitudes des variations de puissances réversibles sont liées linéairement à la densité de courant.

III.4 Interprétation microscopique

Nous avons vu dans les parties précédentes que le comportement électrique des supercondensateurs ne pouvait pas être représenté par la simple association d'une résistance et d'une capacité en série. Des nombreux modèles mathématiques reposant pour la plupart sur un Modèle électrique de Ligne de Transmission (TLM) ont été développés pour caractériser les mécanismes prenant place lors des charges et décharges des supercondensateurs à double-couche [77] [83] [84]. Le modèle employé ici est un outil développé au laboratoire [76].

L'étude proposée dans ce chapitre a pour but d'interpréter grâce à un modèle mathématique la physique du stockage de type double-couche et de type faradique, prenant place respectivement dans l'électrode de carbone et l'électrode de MnO₂ pendant des cyclages galvanostatiques, ainsi que de déterminer les grandeurs physiques qui caractérisent ce type de stockage (capacité et conductivité de l'électrolyte) en le confrontant aux mesures.

III.4.1 Équations du modèle microscopique de ligne de transmission

Le modèle utilisé est dérivé du TLM largement utilisé pour la modélisation des milieux poreux de faible épaisseur dans le cas de stockages capacitifs. Les propriétés des électrodes

poreuses sont homogénéisées et chacune d'elle est considérée comme l'association d'une matrice solide et d'un ensemble de canaux rectilignes identiques et équirépartis dans la matrice (Figure III.29). L'ensemble de la cellule est homogène en température, les canaux sont remplis d'électrolyte et ceux-ci déterminent la direction principale de diffusion des charges. La connaissance de la surface spécifique et de la porosité des matériaux d'électrodes permet de déterminer le diamètre et le nombre de pores par unité de surface. On réduit le domaine d'étude à un motif unitaire à une dimension comprenant le séparateur, un pore et une paroi de chaque électrode (Figure III.30) dans lequel la capacité de double-couche est uniformément répartie à l'interface du pore cylindrique et de la paroi de l'électrode. La capacité de double couche est considérée constante et indépendante de la surtension d'électrode.

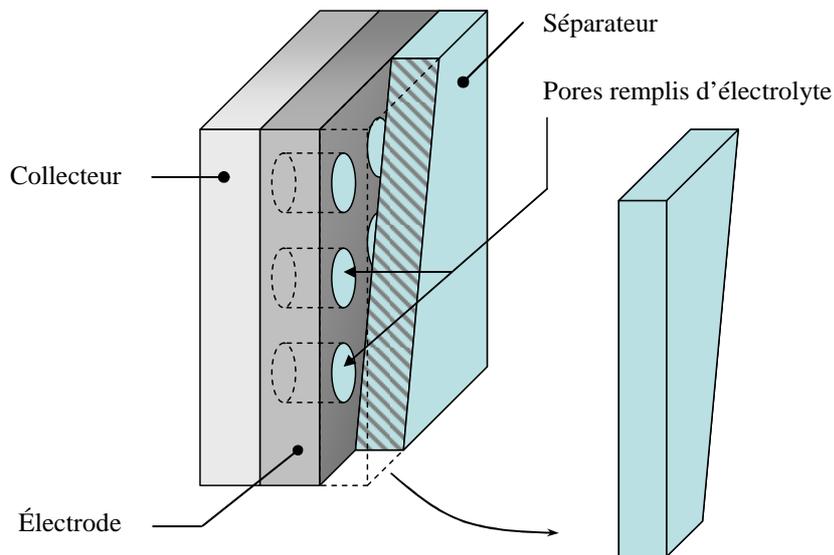


Figure III.29 – Modélisation de l'épaisseur de l'électrode pour le modèle TLM

Les pores sont cylindriques, équirépartis et remplis d'électrolyte.

Le modèle est régi par des équations de conservation dans lesquelles les conductivités ionique et électronique sont considérées constantes et indépendantes de la position dans l'espace. Enfin le modèle ne tient pas compte de l'influence de la température sur les grandeurs physiques. Les paramètres thermo-dépendants du modèle (conductivités ionique et électronique, diffusivité ionique dans le solide, courant) doivent donc être calculés ou estimés pour chaque température imposée à la cellule. Les auto-échauffements de la cellule mesurés par le calorimètre étant très faibles, ils seront également négligés. D'un point de vue chimique, seule la réaction d'oxydo-réduction de stockage pseudo-capacitif sera prise en compte avec

l'équation de Butler-Volmer décrite plus loin, les réactions chimiques parasites étant négligées (oxydation de l'eau à haut potentiel et réduction irréversible du manganèse à bas potentiel Confirmation). Les supercondensateurs testés étant en présence d'un large excès d'électrolyte, la concentration en ions est choisie uniforme et constante.

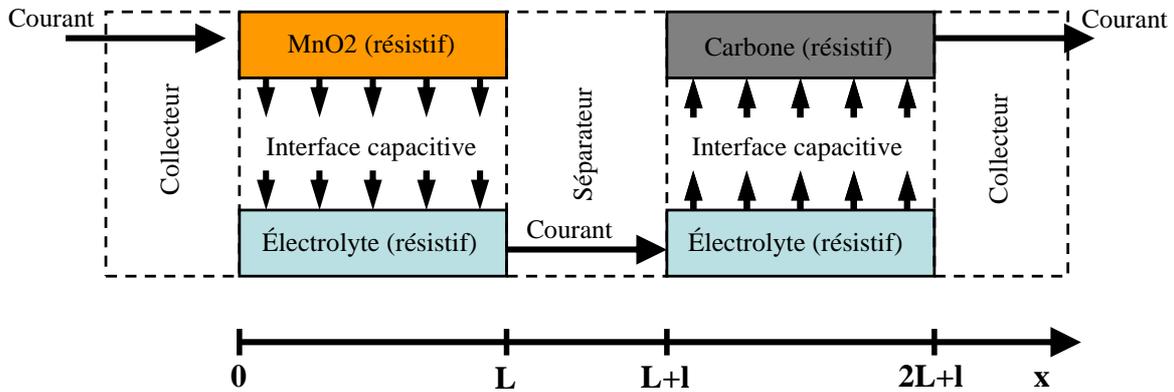


Figure III.30 – Détails de la cellule élémentaire utilisée pour la modélisation

Le domaine d'étude est un motif unitaire à une dimension comprenant le séparateur, un pore et une paroi de chaque électrode.

Le modèle comporte trois variables : Φ_1 le potentiel de la phase solide, Φ_2 le potentiel de la phase liquide de l'électrolyte et C_s la concentration en cation K^+ dans les particules solides. A l'intérieur de chaque phase, liquide pour l'électrolyte et solide pour l'oxyde métallique, le potentiel varie dans le temps et l'espace suivant la loi d'ohm (III-16). On note σ la conductivité de la phase solide et κ la conductivité de la phase liquide. En tout point de l'interface, le courant est donné par une équation de conservation (III-17), faisant apparaître deux termes : le courant de charge de la capacité de double-couche et, dans le cas du manganèse, le courant faradique exprimé par une loi de Butler-Volmer (III-18). En tout point et à tout instant le courant total dans les électrodes, noté I , est la somme du courant électronique i_1 et du courant ionique i_2 (III-19).

$$\frac{\partial \Phi_1}{\partial x} = -\frac{i_1}{\sigma} \quad \frac{\partial \Phi_2}{\partial x} = -\frac{i_2}{\kappa} \quad (\text{III-16})$$

$$\frac{\partial i_1}{\partial x} = \frac{\partial i_2}{\partial x} = -C_{dl} \cdot \left(\frac{\partial(\Phi_1 - \Phi_2)}{\partial t} \right) - J_f \quad \text{avec} \quad \begin{aligned} J_f &= j_f \cdot \rho \cdot S_{sp} \text{ pour MnO}_2 \\ J_f &= 0 \text{ pour le carbone} \end{aligned} \quad (\text{III-17})$$

$$j_f = j_0 \cdot \left\{ \exp\left(\frac{\alpha \cdot \eta \cdot F}{R \cdot T}\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha) \cdot \eta \cdot F}{R \cdot T}\right) \right\} \quad (\text{III-18})$$

$$i_1 + i_2 = I(t) \quad (\text{III-19})$$

Dans l'équation (III-18), la surtension notée η est la différence de potentiel entre la tension d'interface $\Phi_1 - \Phi_2$ et la tension d'équilibre E_q du couple oxydo-réducteur Mn(III)/Mn(IV). Le coefficient de transfert α est pris égal à 0,5.

Il n'y a pas de courant électronique dans l'électrolyte ni de courant ionique dans le solide. Cela se traduit par des conditions limites de type isolation pour Φ_1 et Φ_2 à l'interface (III-20).

$$\left. \frac{\partial \Phi_2}{\partial x} \right|_{x=0, 2L+l} = 0, \quad \left. \frac{\partial \Phi_1}{\partial x} \right|_{x=L, L+l} = 0 \quad (\text{III-20})$$

Enfin, l'instant initial est décrit par un potentiel et un courant uniformément nuls en tous points à l'instant $t = 0$:

$$\text{à } t = 0 : \quad \Phi_1 = 0, \quad \Phi_2 = 0 \quad (\text{III-21})$$

Pour décrire les expériences de galvanométrie, la fonction $I(t)$ utilisée est un créneau de courant positif de valeur $+I_G$ suivi d'un créneau de courant négatif de valeur $-I_G$ (III-22) :

$$I(t) = I_G \quad \text{ou} \quad I(t) = -I_G \quad (\text{III-22})$$

L'intercalation des cations K^+ dans l'oxyde métallique est modélisée par une équation de diffusion 1D (III-23) dont le coefficient de diffusion vaut D_s . La concentration de cation dans le solide, notée c_s , varie en raison du flux de matière imposé par le courant faradique j_f à l'interface (III-24). Le choix du signe du flux est conventionnellement celui d'une diminution de la quantité de cations dans le solide pour un courant positif, c'est-à-dire pour une oxydation

du solide correspondant à une charge du condensateur. La condition limite appliquée à l'extrémité opposée à la surface de flux imposé est une condition d'isolation.

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} - D_s \frac{\partial^2 c_s}{\partial x^2} = 0 \quad (\text{III-23})$$

$$-D_s \left(\frac{\partial c_s}{\partial x} \right)_{(0,t)} = -\frac{J_f}{F} \quad (\text{III-24})$$

La quantité de cations intercalés est donnée par l'intégrale de la fonction de courant au cours du temps (III-25).

$$n_{A^+} = \int_{t_0}^{t_1} \frac{I(t)}{F} dt \quad (\text{III-25})$$

Dans cette modélisation, on suppose que la tension d'équilibre E_q varie linéairement avec le degré d'oxydation selon :

$$E_q = a \cdot O_s + b \quad (\text{III-26})$$

Le degré d'oxydation O_s de l'oxyde de manganèse est de +IV lorsqu'aucun cation n'est intercalé dans le solide, ce qui correspond à l'état de charge théorique maximal de l'électrode. O_s est obtenu grâce à l'expression (III-27). La concentration de référence c_{s_0} est égale à la concentration volumique initiale en espèce Mn dans le solide.

$$O_s = O_{s_{\max}} - \frac{n_{A^+}}{n_{MnO_2}} = 4 - \frac{I \cdot t}{F \cdot n_0} = 4 - \frac{c_s}{c_{s_0}} \quad (\text{III-27})$$

L'épaisseur du milieu solide 1D correspond pour chaque électrode à l'épaisseur d'un film de surface $S_{\text{spécifique}}$ et de densité ρ :

$$e = \frac{1}{\rho \cdot S_{\text{spécifique}}} \quad (\text{III-28})$$

A chaque instant, la connaissance du degré d'oxydation du manganèse et du courant interfacial imposé permet de calculer du potentiel d'équilibre $E(t)$. Le courant interfacial détermine le flux d'intercalation dans le solide, qui permet à son tour de calculer l'évolution du degré d'oxydation du manganèse, puis la tension. Ainsi le système d'équation décrit est un système couplé. Dans cette étude, ce système d'équations aux dérivées partielles couplées a été résolu par la méthode des éléments finis avec l'environnement Comsol-Matlab.

III.4.2 Comparaison du modèle avec l'expérimental

Lorsque la cellule est correctement équilibrée, c'est-à-dire lorsque la capacité de l'électrode de carbone est identique à celle du dioxyde manganèse, on obtient par ce modèle des évolutions sensiblement identiques de la différence de potentiel aux bornes de chaque électrode. L'identité des parties rectilignes est assurée par l'égalité des capacités et l'identité de l'intensité du courant pour le montage série des électrodes. L'identité des « arrondis » présents sur les courbes n'est pas totale en raison du fait que ces parties ne sont sensibles dans le cas de l'électrode de carbone qu'au seul paramètre conductivité ionique, alors que le dioxyde de manganèse est également sensible à la cinétique de la réaction d'oxydo-réduction du manganèse (par l'intermédiaire de la valeur du courant d'échange j_0) ainsi qu'à la valeur du coefficient de diffusion des cations s'intercalant dans le solide [76]. Néanmoins, dans un souci de simplicité dans le cadre de ce travail, on convient de considérer que courbure des parties « arrondies » de la courbe de cyclage galvanostatique n'est sensible qu'au paramètre κ , conductivité ionique de l'électrolyte dans le réseau poreux. La Figure III.31 confronte le profil de tension obtenu expérimentalement et celui obtenu avec le modèle TLM pour un cycle à 25 mA/cm² et 20 °C. La tension est limitée à 1 V pour éviter l'électrolyse. L'ajustement du modèle sur la courbe expérimentale est effectué en plusieurs étapes : l'ajustement de la valeur de la conductivité de l'électrolyte κ , l'ajustement de la valeur de la capacité pour les parties rectilignes et la soustraction du potentiel initial dû aux cycles précédents sur la courbe expérimentale. L'accord entre le modèle et l'expérimental est ici obtenu en fixant la conductivité de l'électrolyte à 0,16 S/m. Cette valeur est très inférieure à la conductivité attendue pour l'électrolyte (0,7 S/m [56]) ou celle déduite de la mesure de la résistance du séparateur (la résistance du séparateur est mesurée à 0,45 Ω , soit une conductivité hors des pores de 0,52 S/m pour l'électrolyte [85]).

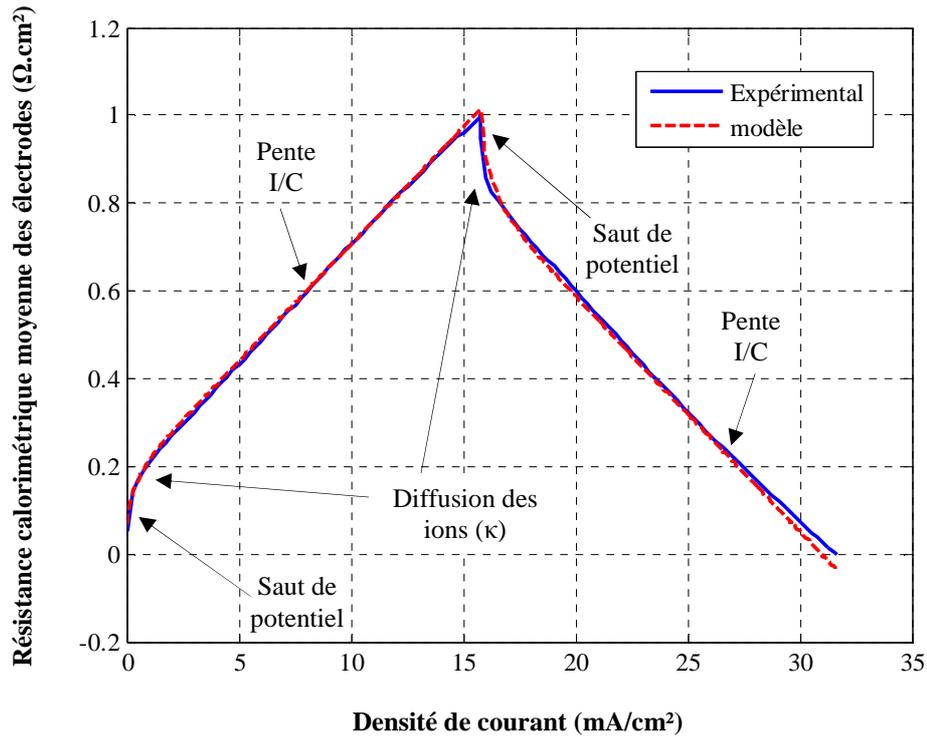


Figure III.31 – Tension au cours du temps sur un cycle de charge-décharge entre 0 V et 1 V et à 25 mA/cm² pour la cellule C-MnO₂ à 20 °C

La conductivité de l'électrolyte est ajustée à $\kappa = 0,16$ S/m dans le modèle.

Confrontation aux cyclages à 20 °C

Le modèle a été confronté à des mesures galvanométriques effectuées à quatre densités de courants : 12,5 mA/s, 25 mA/s, 50 mA/s et 75 mA/s à 20 °C et entre 0 V et 1 V. Les résultats d'identification de κ sont présentés dans le Tableau III-1.

20 °C	12.5 mA/cm ²	25 mA/cm ²	50 mA/cm ²	75 mA/cm ²
κ (S/m)	0,12	0,16	0,19	0,21
Durée de la charge (s)	20	8,3	3,1	1,25

Tableau III-1 – Valeurs de conductivité de l'électrolyte à 20 °C utilisées dans le modèle TLM en fonction de la densité de courant

L'ajustement des courbes théoriques du modèle impose de faire varier la conductivité de l'électrolyte selon la valeur de l'intensité du courant de cyclage. L'influence de κ n'est en principe sensible qu'en début de charge ou de décharge, mais on constate que son évolution est du même type que celle de R_{cat} . Ceci suppose une évolution de la κ dans la partie linéaire de la courbe puisque plus le temps de cyclage est long, plus la valeur moyenne de κ diminue. D'autre part, l'ajustement des pentes des parties linéaires requiert une augmentation de la capacité avec la densité de courant. Ceci est également en désaccord avec les observations expérimentales qui montre que la capacité décroît avec la densité de courant. Ces constatations montrent que les hypothèses du modèle ne sont pas suffisantes pour expliquer les profils de tensions, d'autres éléments devront être considérés pour affiner le modèle.

Confrontation aux cyclages à différentes températures

Le modèle TLM a été confronté à des cyclages effectués entre 0 V et 1 V à 0 °C, 20 °C, 40 °C et 60 °C pour une densité de courant de 25 mA/cm². Les valeurs de conductivité déterminées à partir du modèle sont résumées sur la Figure III.32 en fonction de la température.

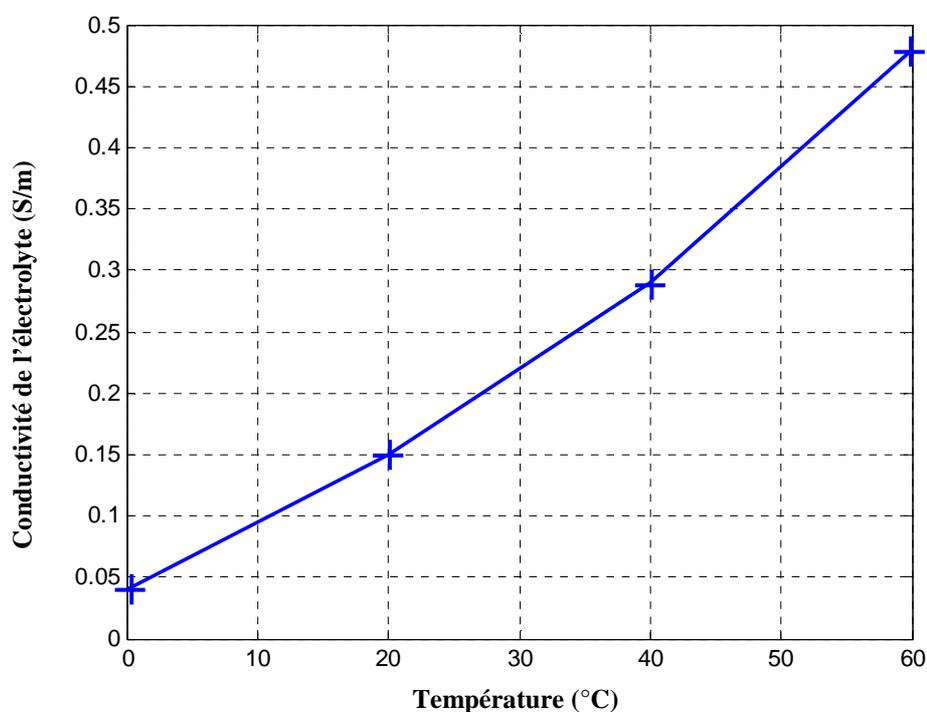


Figure III.32 – Conductivité de l'électrolyte en fonction de la température pour 25 mA/cm² d'après le modèle TLM pour tension maximale de 1 V

La variation de la conductivité en fonction de la température est linéaire d'après la modélisation.

Les résultats montrent que la variation de la conductivité de l'électrolyte obtenue par ajustement du modèle est linéaire avec la température. Cette évolution est en accord avec l'évolution donnée par la littérature [79]. Un calcul de la chaleur dissipée basé sur ces valeurs de conductivité a été effectué. Ce calcul considère que la chaleur dissipée dans chaque électrode $P_{\text{électrode}}$ est donnée par la relation suivante [12] [86] :

$$P_{\text{électrode}} = R_{\text{électrode}} \times I^2 = \frac{L}{3 \cdot \kappa \cdot S} \times I^2 \quad (\text{III-29})$$

où L est l'épaisseur de l'électrode et S sa section. Cette expression de la résistance d'électrolyte dans le réseau poreux de l'électrode est calculable par la valeur limite de la partie réelle de l'impédance d'une ligne de transmission :

$$Z = \frac{\coth\left(L \cdot \sqrt{\frac{C}{k}} \cdot j \cdot \omega\right)}{\sqrt{\kappa \cdot C \cdot j \cdot \omega}} \quad \text{donne :} \quad \lim_{f \rightarrow 0} \rightarrow \text{Re}(Z) = \frac{L}{3 \cdot \kappa} \quad (\text{III-30})$$

Les résultats obtenus avec le modèle sont comparés aux résultats expérimentaux dans la Figure III.33. Les tracés montrent des valeurs de puissances dissipées par les électrodes cyclées entre 0 V et 1 V en fonction de la température. Les valeurs obtenues par la modélisation sont assez proches des valeurs expérimentales pour les températures comprises entre 20 °C et 60 °C (erreur relative comprise entre 10 % et 20 %) mais la modélisation sur-estime nettement la puissance dissipée à faible température (environ 22 mW/cm² à 0 °C pour 4,7 mW/cm² expérimentalement). Un affinement devra être effectué sur les paramètres de la modélisation pour tenir compte de cette divergence à basse température, dont l'explication ne peut se faire avec le seul paramètre κ .

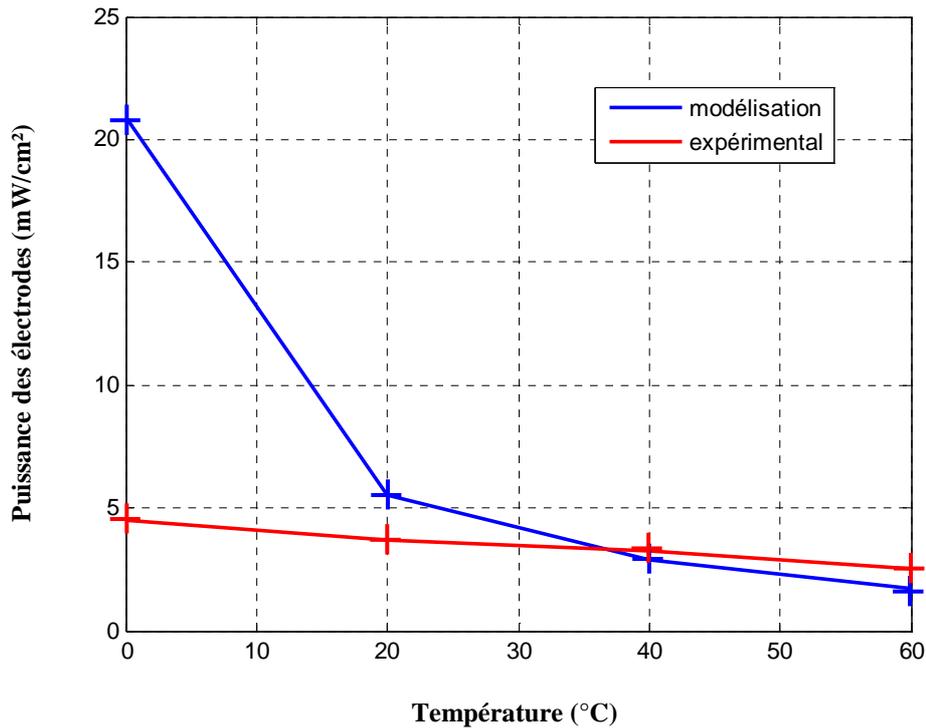


Figure III.33 – Comparaison des puissances dissipées par les électrodes en fonction de la température pour C-MnO₂ entre 0 V et 1 V à 25 mA/cm²

La modélisation est proche des valeurs de la puissance des électrodes sauf pour les températures inférieures à 20 °C où la modélisation aboutit à des puissances nettement surévaluées.

III.5 Conclusions

Les mesures caractérisant le comportement des supercondensateurs C-MnO₂ en fonction de la densité de courant, de la plage de potentiel de cyclage et de la température montrent qu'une décomposition de l'électrolyte a lieu dès 1,6 V de plage de tension de cyclage, valeur qu'il est préférable de ne pas dépasser pour une efficacité maximale du dispositif. Cette décomposition conduit à des pertes énergétiques s'accompagnant d'une augmentation importante de la chaleur dissipée par la cellule. L'augmentation des dissipations en présence de l'électrolyse est attribuée à un encombrement des pores des électrodes par les gaz de la réaction d'électrolyse et qui viennent dégrader l'accessibilité des ions aux interfaces électrode-électrolyte.

Les mesures montrent qu'une supercapacité C-MnO₂ se comporte comme une résistance variable avec la densité de courant. L'utilisation de forts courants de cyclage conduit à une baisse de performance des supercondensateurs sous l'effet de dissipations et de chutes

ohmiques plus importantes. L'augmentation de la température permet quant à elle une amélioration des performances grâce à des résistances électrique et ionique réduites ainsi que des capacités plus grandes.

Les puissances calculées à partir des thermogrammes pour chaque électrode montrent l'existence de fortes variations de puissances réversibles liées aux processus de stockage de type double-couche pour le carbone et pseudo-capacitif pour le MnO₂. Ces variations sont responsables d'oscillations de température observées en fonctionnement.

La confrontation entre les valeurs de puissances mesurées et les puissances dissipatives (puissances « Joule ») prévues par un modèle électrique de la couche poreuse (modèle TLM) montrent que des termes supplémentaires doivent être pris en compte dans le modèle afin de rendre compte du comportement thermique réel des électrodes.

Chapitre IV - Étude électrothermique de supercondensateurs de grande capacité électrique

IV.1 Introduction

L'étude thermique du chapitre III porte sur des cellules de taille élémentaire afin d'établir leur comportement dans des conditions thermiques maîtrisées et indépendantes de leur environnement immédiat. Une grande capacité de stockage peut être obtenue en empilant plusieurs cellules planes en parallèle ou en bobinant une cellule de grande surface autour d'un noyau. Ce chapitre porte sur l'étude du comportement électrothermique de tels supercondensateurs constitués d'électrodes C-MnO₂ fonctionnant en milieu aqueux.

Dans le chapitre III, nous avons pu considérer que la cellule était isotherme en raison de sa faible épaisseur (de l'ordre du millimètre) et de sa petite surface (2 cm²). Dans un supercondensateur de grande capacité de stockage, on ne peut plus faire cette hypothèse sur l'ensemble des cellules. Le volume important des cellules introduit des gradients de température dont il convient de tenir compte. D'autre part, nous avons vu dans le chapitre III que le comportement électrochimique de la cellule C-MnO₂ est très dépendant de la température et de ses propriétés caractéristiques (capacité, conductivité ionique dans les électrodes poreuses et dans le séparateur, ...). Ainsi, le comportement de la cellule est fortement dépendant des paramètres de fonctionnement tels que le courant, la fréquence des cycles, la largeur de fenêtre de potentiel, ...

Un modèle électrothermique de supercondensateurs C-MnO₂ de grande capacité de stockage est ici présenté. Le modèle permet de déterminer les distributions de température au sein de ces systèmes et d'analyser les couplages thermo-électrochimiques en fonction des paramètres de fonctionnement, de la température extérieure, et des conditions d'échange thermique avec l'extérieur.

IV.2 Description des supercondensateurs étudiés

Dans le chapitre III, nous avons établi que la capacité d'une cellule C-MnO₂ de laboratoire de 2 cm² et de 0,7 mm d'épaisseur (électrode de carbone 200 μm, électrode MnO₂ 200 μm, séparateur 100 μm, collecteurs de courant en acier inoxydable 2 × 100 μm) est d'environ 1 F à 20 °C. Nous nous sommes appuyés sur ces caractéristiques pour définir deux supercondensateurs C-MnO₂. L'un des supercondensateurs est un dispositif prismatique de 500 F (à 20 °C) construit en empilant plusieurs cellules planes les unes sur les autres. L'autre supercondensateur est un dispositif cylindrique de 1 700 F (à 20 °C) construit en bobinant une cellule de grande surface autour d'un noyau central.

La Figure IV.1.a montre le supercondensateur C-MnO₂ de 500 F, formé de l'association en parallèle de 50 cellules de 20 cm². Chaque cellule plane de 20 cm² possède une capacité d'environ 20 F. Les terminaisons positives et négatives des collecteurs de courant se situent de part et d'autre du parallélépipède formé par l'empilement des cellules (voir Figure IV.1.c). Les dimensions du volume total de stockage sont de 7 cm × 3 cm × 3,5 cm et les cellules se répètent donc dans le sens de l'empilement. Chaque collecteur de courant est en contact avec deux électrodes à la différence de la cellule expérimentale de 2 cm² utilisées pour les mesures thermiques et électrochimiques, où chaque collecteur est en contact avec une électrode. Par ailleurs, la Figure IV.1.c indique que les terminaisons des collecteurs de courant débordent de chaque côté de l'empilement carbone-séparateur-MnO₂ afin de pouvoir être raccordées à une borne commune. Les dimensions des séparateurs de courant sont également légèrement plus grandes que celles des électrodes afin d'éviter les courts-circuits entre les électrodes. La Figure IV.1.b montre le supercondensateur C-MnO₂ de 1 700 F de géométrie cylindrique, formé de l'enroulement d'une cellule d'environ 3 400 cm² autour d'un axe en polymère. La cellule possède une longueur de 567 cm et une largeur de 6 cm. Le diamètre du bobinage obtenu est d'environ 7 cm, ce qui correspond à un volume total d'environ 0,25 dm³.

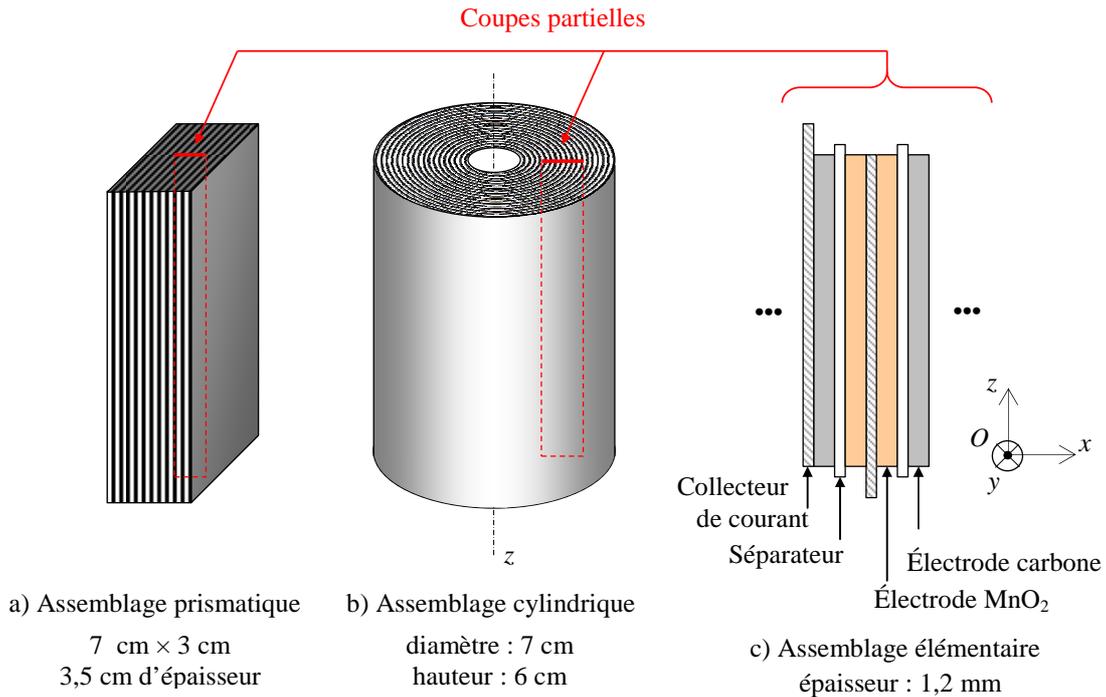


Figure IV.1 – Géométries de supercondensateurs C-MnO₂ de grande capacité

a) Assemblage prismatique de 500 F, b) assemblage cylindrique de 1 700 F et c) motif élémentaire d'assemblage : électrode de carbone 200 μm , électrode MnO₂ 200 μm , séparateur 100 μm , collecteurs de courant en acier inoxydable 2 × 100 μm .

La Figure IV.2 indique les différents éléments considérés dans les supercondensateurs envisagés. On distingue, au centre, le bobinage contenu dans un boîtier plastique qui constitue l'ensemble du volume de stockage C-MnO₂, avec au-dessus et en-dessous de ce bobinage, les parties débordantes des collecteurs de courant soudées à deux couvercles en acier inoxydable. Le boîtier et les couvercles assurent l'étanchéité du dispositif. Les deux couvercles constituent les bornes d'alimentation du condensateur. Dans le cas cylindrique, les dimensions sont semblables à celles du supercondensateur carbone-carbone batScap bobiné de 3 000 F en milieu organique. Enfin, le Tableau IV-1 résume les valeurs des propriétés thermiques et physiques des différents matériaux utilisés dans les modélisations.

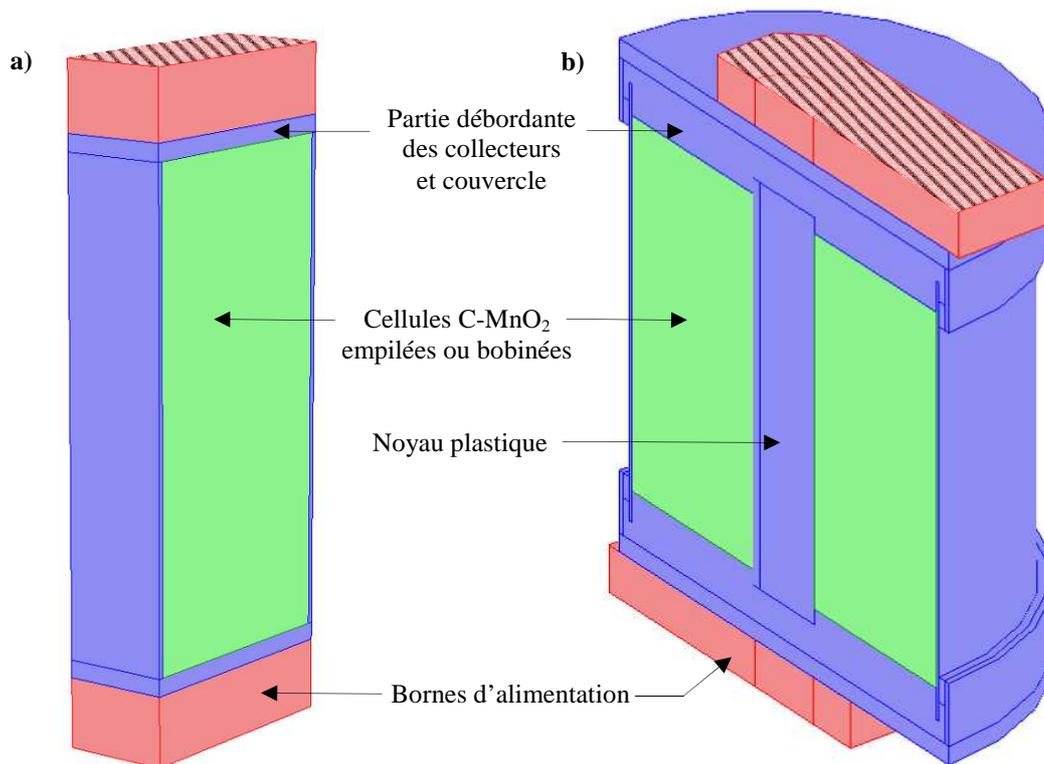


Figure IV.2 – Constitutions des supercondensateurs modélisés de a) 500 F et b) 1 700 F, vues en coupe

Les parties débordantes des collecteurs soudés aux couvercles et les bornes d'alimentation ajoutent au total 2 cm à la hauteur des assemblages de cellules. Dans le cas cylindrique, les dimensions sont semblables à celles du supercondensateur carbone-carbone 3 000 F batScap bobiné en milieu organique.

	Cellule	Collecteur	Electrolyte
	Électrodes + séparateur	Acier AISI 304	K ₂ SO ₄ (0.5 M)
c_m [J/kg.K]	500	475	4186
λ [W/m ² .K]	0,60	16.3	0.60
ρ [kg/m ³]	600	7900	1000

Tableau IV-1 – Caractéristiques thermo-physiques des matériaux pour la modélisation

IV.3 Équations du modèle électrothermique

Le calcul du champ de température dans le supercondensateur s'effectue en résolvant l'équation de la chaleur dans chacun des milieux homogènes en considérant les conditions d'échange avec le milieu extérieur comme conditions aux limites. Le modèle que nous avons choisi de développer s'appuie sur la théorie de milieu effectif. Il consiste à considérer le

volume de stockage formé par les collecteurs de courant, les électrodes de carbone et de MnO₂ ainsi que les séparateurs comme des milieux homogènes, anisotropes et sièges d'une génération volumique de puissance non homogène dépendante des caractéristiques des cycles de charge et de décharge (courant, largeur de la fenêtre de potentiel, fréquence du cyclage). Dans le modèle la génération volumique de puissance est exprimée sous forme d'une fonction dépendante de la température locale du milieu. Cette fonction a été déterminée en s'appuyant sur les résultats expérimentaux de calorimétrie (chapitre III).

Volume de stockage prismatique

L'équation tridimensionnelle de la chaleur en régime non stationnaire s'exprime, en coordonnées cartésiennes, sous la forme :

$$\rho \cdot c_m \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_x \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \lambda_y \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \lambda_z \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + P_{vol} \quad (\text{IV-1})$$

$T(x, y, z, t)$ est la température en tout point x, y, z du milieu de stockage à un instant t . $\rho \cdot c_m$ est la capacité calorifique du milieu homogène équivalent. λ_x, λ_y et λ_z sont les conductivités thermiques effectives du milieu homogène équivalent dans les directions x, y et z . P_{vol} est la production volumique de chaleur en tout point du milieu. Les directions principales de conductivité coïncident avec les axes de coordonnées cartésiennes et λ_x, λ_y et λ_z permettent de rendre compte du caractère anisotrope des assemblages. Le tenseur de conductivité thermique Λ s'exprime sous la forme suivante :

$$\Lambda = \begin{pmatrix} \lambda_x & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_{yOz} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_{yOz} \end{pmatrix} \quad (\text{IV-2})$$

Le motif élémentaire du milieu peut se réduire à un empilement de quatre couches « collecteur (1) – électrode carbone (2) – séparateur (3) – électrode MnO₂ (4) » comme représenté sur la Figure IV.3.

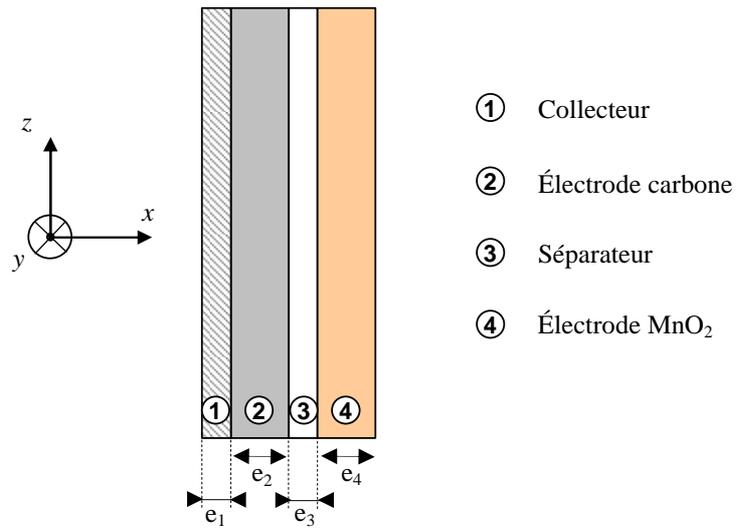


Figure IV.3 – Motif élémentaire de l'assemblage de cellules des supercondensateurs

Le motif élémentaire est un empilement de quatre couches en série selon x , en parallèle selon y et z .

Selon les directions considérées, l'assemblage est un empilement série ou parallèle. L'empilement est parallèle dans les directions y et z . La conductivité thermique effective selon ces deux directions s'exprime par la formule suivante (voir démonstration en annexe 5) :

$$\lambda_y = \lambda_z = \sum_{i=1}^4 \frac{\lambda_i}{e_i^*} \quad \text{avec} \quad e_i^* = \frac{e_i}{e} \quad \text{et} \quad e = \sum_{i=1}^4 e_i \quad (\text{IV-3})$$

λ_i et e_i sont respectivement la conductivité thermique effective et l'épaisseur de chaque couche du motif élémentaire « collecteur – électrode carbone – séparateur – électrode MnO_2 ». e est l'épaisseur totale du motif. e_i^* représente la fraction volumique que constitue chaque feuille du motif. Le Tableau IV-2 donne les valeurs des conductivités thermiques effectives et des épaisseurs de chaque feuille. Les conductivités des électrodes et du séparateur ont été mesurées en tenant compte de la présence d'électrolyte par la méthode de la plaque chaude gardée [73]. Elles sont petites par rapport à celle du collecteur de courant en acier inoxydable (0,6 W/(m.K) contre 16 W/(m.K) pour l'acier inoxydable).

	Collecteur	Électrode C	Séparateur	Électrode MnO ₂
λ_i (W/m ² .K)	16	0,60	0,60	0,60
e_i (μm)	100	200	100	200

Tableau IV-2 – Conductivités thermiques effectives et épaisseurs de chaque couche constituant le motif élémentaire du bobinage des supercondensateurs C-MnO₂ de grande capacité

Dans la direction x , il s'agit d'un empilement série. La conductivité thermique effective s'écrit sous la forme suivante :

$$\lambda_x = \sum_{i=1}^4 \lambda_i e_i^* \quad (\text{IV-4})$$

Les expressions (IV-3) et (IV-4) sont en bon accord avec les conductivités mesurées sur des bobines de supercondensateurs carbone-carbone [61]. Les conductivités calculées à partir des expressions (IV-3) et (IV-4) donnent les valeurs $\lambda_x = 0,72$ W/(m.K) et $\lambda_y = \lambda_z = 3,2$ W/(m.K). Ces valeurs mettent en évidence le caractère anisotrope de l'assemblage. Par ailleurs la capacité calorifique du milieu est estimée à partir d'une loi de mélange considérant la somme des capacités calorifiques des différentes feuilles du motif élémentaire pondérée de leur fraction volumique e_i^* .

$$c_m \rho = \sum_{i=1}^4 (c_m \rho)_i e_i^* \quad (\text{IV-5})$$

On trouve alors une capacité calorifique de 12,8 J/(K.m³) pour l'assemblage qui tient compte de la présence d'électrolyte.

Volume de stockage cylindrique

L'équation tridimensionnelle de la chaleur en coordonnées cylindriques dans le repère cylindrique (O, θ, z, t) , s'exprime sous la forme suivante :

$$\rho \cdot c_m \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_r \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \lambda_\theta \frac{\partial^2 T}{\partial \theta^2} + \lambda_z \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + P_{vol} \quad (\text{IV-6})$$

$T(r, \theta, z, t)$ est la température en tout point r, θ, z du milieu à un instant t . $\lambda_r, \lambda_\theta$ et λ_z sont les conductivités thermiques effectives du milieu homogène équivalent dans les directions r, θ, z . Les directions principales de conductivité coïncident avec les axes de coordonnées cylindriques. Le tenseur de conductivité thermique Λ s'exprime sous la forme suivante :

$$\Lambda = \begin{pmatrix} \lambda_r & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_\theta & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_z \end{pmatrix} \quad (\text{IV-7})$$

Étant donné que le rayon de courbure du bobinage est grand devant l'épaisseur des couches constitutives, la courbure des géométries bobinées est négligeable. On trouve pour la conductivité thermique effective les mêmes expressions que celles établies précédemment :

$$\lambda_y = \lambda_z = \sum_{i=1}^4 \frac{\lambda_i}{e_i^*} \quad \text{avec} \quad e_i^* = \frac{e_i}{e} \quad \text{et} \quad e = \sum_{i=1}^4 e_i \quad (\text{IV-8})$$

$$\lambda_x = \sum_{i=1}^4 \lambda_i e_i^* \quad (\text{IV-9})$$

Le logiciel aux éléments finis COMSOL utilise pour la résolution de l'équation de la chaleur des géométries cartésiennes. Il a été nécessaire d'effectuer un changement de système de coordonnées afin de pouvoir résoudre l'équation de la chaleur en coordonnées cylindriques dans un système de coordonnées cartésiennes. Le changement de repère consiste à exprimer la matrice de conductivité thermique du repère cylindrique Λ dans le repère cartésien en utilisant un changement de base :

$$\Gamma = P\Lambda P^{-1} \quad (\text{IV-10})$$

Γ est la matrice de conductivité Λ écrite dans le repère cartésien (O, x, y, z) . La matrice de passage P est obtenue en définissant un repère cylindrique (O, r, θ, z) tel que :

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} \cos(\theta) & -\sin(\theta) & 0 \\ \sin(\theta) & \cos(\theta) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}}_P \begin{pmatrix} r \\ \theta \\ z \end{pmatrix} \text{ avec } \begin{cases} r = \sqrt{x^2 + y^2} \\ \theta = 2 \arctan\left(\frac{y}{x + \sqrt{x^2 + y^2}}\right) \end{cases} \quad (\text{IV-11})$$

La matrice P est inversée en utilisant la méthode des cofacteurs :

$$P^{-1} = \frac{1}{\det P} \times {}^t \text{com } P \quad (\text{IV-12})$$

où $\det P$ est le déterminant de P et ${}^t \text{com } P$ est la transposée de la matrice des cofacteurs de P . Le calcul de Γ rend ainsi possible le calcul de géométries cylindriques anisotropiques dans le repère cartésien par défaut du logiciel COMSOL.

IV.4 Détermination de la puissance volumique

Cette partie a pour but d'établir une expression de la génération volumique de chaleur (fonction P_{vol}) dans l'assemblage des cellules du supercondensateur, considéré comme un milieu homogène. L'approche consiste à déterminer la fonction P_{vol} en s'appuyant sur les résultats expérimentaux du chapitre III.

Dans le chapitre III, la puissance générée dans une cellule C-MnO₂ a été mesurée en fonction de l'intensité du courant de charge, de la largeur de la fenêtre de potentiel, et de la température. La plage de potentiel de cyclage est ici considérée fixe et égale à 2 V. On peut alors écrire la puissance P_{vol} de la manière suivante :

$$P = ESR(T) \cdot I^2 + R_{MnO_2}(T, I) \cdot I^2 + R_C(T, I) \cdot I^2 + \pi_C \cdot I + \pi_{MnO_2} \cdot I \quad (\text{IV-13})$$

ESR est la résistance série de la cellule, R_C et R_{MnO_2} sont respectivement les résistances des électrodes de carbone et de MnO₂. $\pi_C \cdot I$ et $\pi_{MnO_2} \cdot I$ sont respectivement les puissances réversibles des électrode de carbone et de MnO₂.

Dans cette expression, nous avons choisi d'exprimer l'ESR en fonction de la température T sous la forme d'une fonction affine donnée par :

$$ESR(T) = -7,30 \cdot 10^{-3} \times T + 1,07 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2 \quad (\text{IV-14})$$

où T est exprimée en degré Celsius ($^{\circ}\text{C}$). Cette formule a été établie sur la plage de température $0^{\circ}\text{C} - 60^{\circ}\text{C}$. La (Figure IV.4) montre que l'équation (IV-14) coïncide bien avec les points expérimentaux.

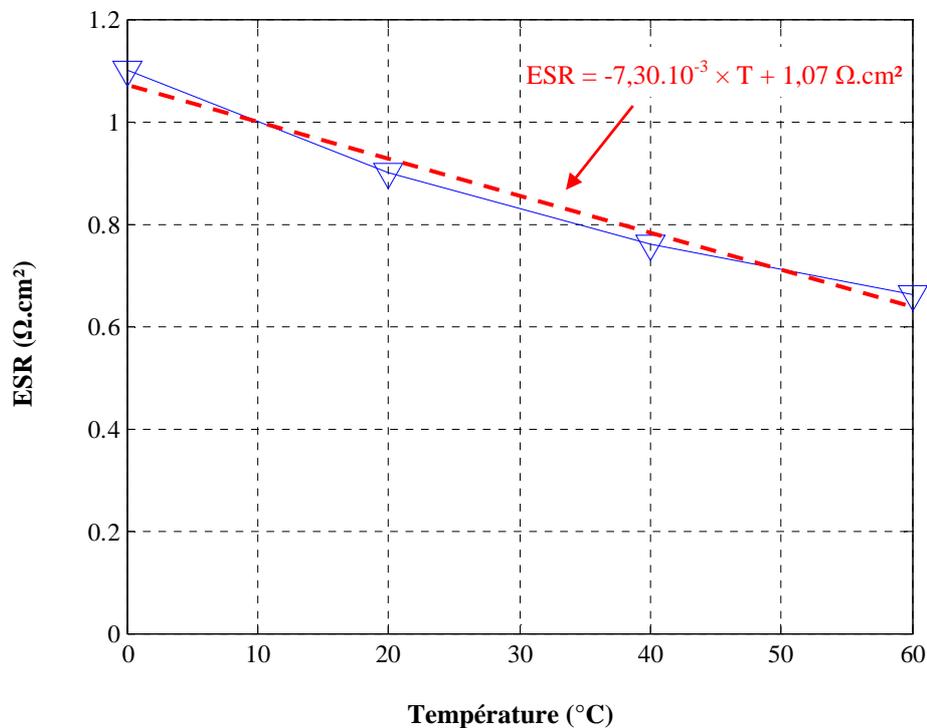


Figure IV.4 – Évolution de l'ESR de la cellule C-MnO₂ avec la température

L'ESR est modélisée par une fonction affine sur la plage $0^{\circ}\text{C} - 60^{\circ}\text{C}$.

Par ailleurs, nous avons vu dans le chapitre III que la résistance des électrodes de carbone et de MnO₂ variait de façon linéaire avec la température et de façon logarithmique avec la densité de courant. La résistance des électrodes en fonction de la température a été représentée selon une fonction affine :

$$R_{\text{électrodes}}(T) = A(i) \times T + B(i) \quad (\text{IV-15})$$

Dans laquelle A et B sont des fonctions logarithmiques du courant :

$$\begin{aligned} A(i) &= -0,0119 \times \ln(i) - 0,0120 \\ B(i) &= -10,064 \times \ln(i) + 53,22 \end{aligned} \quad (\text{IV-16})$$

où $R_{\text{électrodes}}$ est exprimée en $\Omega \cdot \text{cm}^2$, i en mA/cm^2 et T en $^{\circ}\text{C}$. Cette expression est établie pour T compris entre 0°C et 60°C et i compris entre $12,5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ et $75 \text{ mA}/\text{cm}^2$. La Figure IV.5 compare ces lois avec les relevés expérimentaux pour quatre densités de courant entre 0°C et 60°C . Des écarts assez importants (entre 10 % et 35 %) sont constatés localement pour les densités de courant intermédiaires ($25 \text{ mA}/\text{cm}^2$ et $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$), cependant le degré de précision est jugé acceptable dans le cadre de cette modélisation.

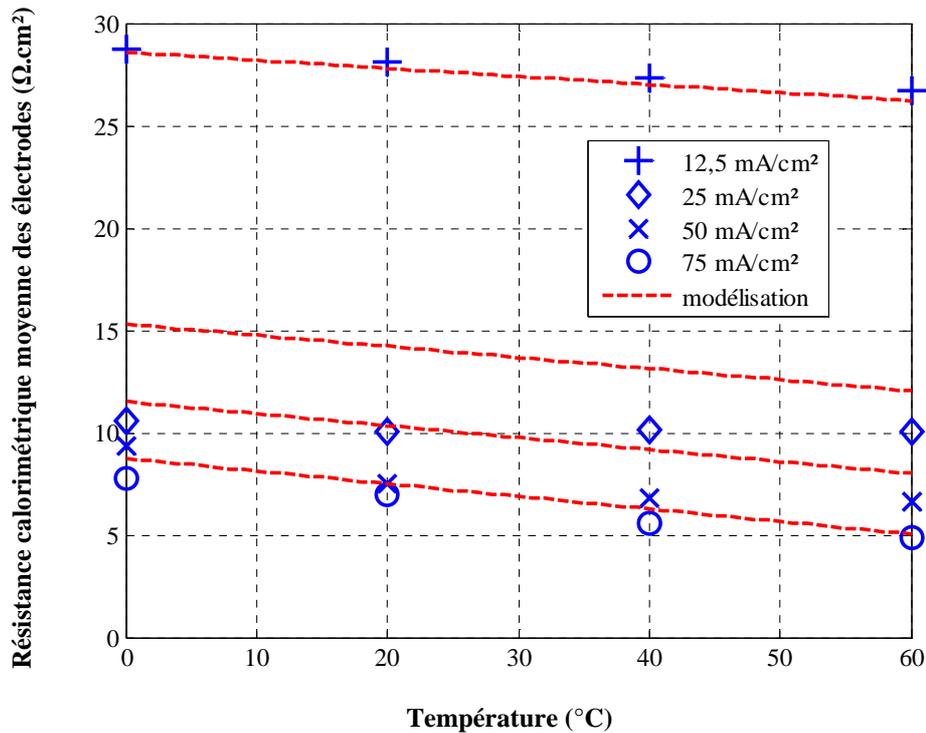


Figure IV.5 – Résistance calorimétrique moyenne des électrodes C-MnO₂ en fonction de la température pour quatre densités de courant et 2 V de plage de tension de cyclage.

La modélisation avec des courbes affines est en accord avec les observations expérimentales.

L'évolution de la puissance volumique moyenne en fonction de la densité de courant est tracée sur la Figure IV.6 entre $12,5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ et $75 \text{ mA}/\text{cm}^2$ et de la température entre 0°C et 60°C . Les termes réversibles $\pi_C \cdot I$ et $\pi_{\text{MnO}_2} \cdot I$ sont en moyenne nuls au cours du temps, la

Figure IV.6 représentant les valeurs moyennes prises par la fonction P_{vol} , les puissances $\pi_C \cdot I$ et $\pi_{MnO_2} \cdot I$ sont ici nulles. Les valeurs de puissance volumique sont comprises entre $0,86 \cdot 10^5 \text{ W/m}^3$ et $6,05 \cdot 10^5 \text{ W/m}^3$ selon l'intensité du courant et la température. D'une manière générale, à courant donné, la puissance augmente lorsque la température de cellule diminue. Cette augmentation est d'autant plus forte que l'intensité du courant est élevée. La puissance double lorsque la température passe de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ à $0 \text{ }^\circ\text{C}$ de $2,54 \cdot 10^5 \text{ W/m}^3$ à $60 \text{ }^\circ\text{C}$, à $5,46 \cdot 10^5 \text{ W/m}^3$ à $0 \text{ }^\circ\text{C}$. Par ailleurs, on observe que, à faible courant, la puissance dépend peu de la température.

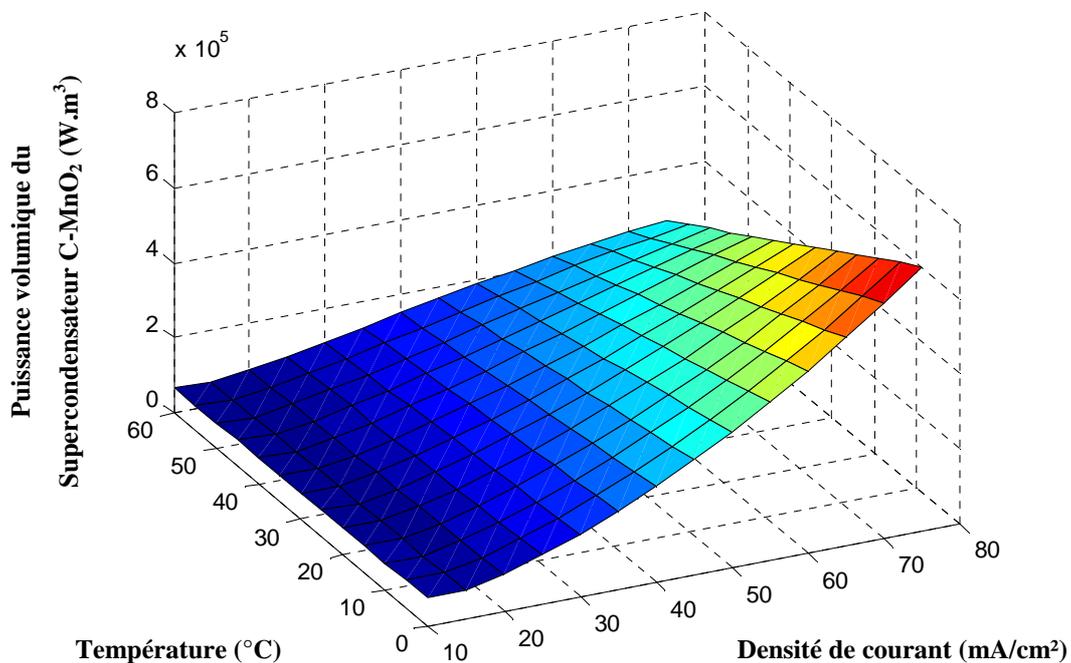


Figure IV.6 – Tracé de la fonction puissance volumique moyenne théorique du supercondensateur C-MnO₂ cyclé entre 0 V et 2 V.

Le tracé est effectué sur le domaine de validité de la fonction théorique en température ($0 \text{ }^\circ\text{C}$ - $60 \text{ }^\circ\text{C}$) et en densité de courant ($12,5 \text{ mA/cm}^2$ - 75 mA/cm^2).

IV.5 Résultats et discussion

IV.5.1 Puissance volumique

La puissance dissipée dans une cellule n'est pas homogène car les résistances électriques du séparateur, de l'électrode carbone, de l'électrode MnO₂ sont différentes. Cependant, en raison de la faible épaisseur du motif élémentaire de cellule, la puissance pourra être répartie uniformément sur chaque élément de ce motif. Cette répartition donnera la même température locale qu'une cellule où la puissance est répartie dans chaque élément de la cellule au prorata de leur résistance. A l'échelle du motif élémentaire de cellule, la non-uniformité de puissance donnera lieu à des écarts de température très faibles. Cette approximation a été validée en comparant une modélisation détaillée de la cellule avec une modélisation simplifiée. Le modèle détaillé consiste à décrire toutes les couches de la cellule et de leur affecter une puissance volumique et une conductivité thermique propre. Le modèle simplifié consiste à considérer la cellule comme un milieu homogène anisotrope et à distribuer la puissance calorifique totale uniformément. La puissance calorifique totale dissipée est prise égale à 10 W. La Figure IV.7.a) montre le résultat d'un calcul numérique par éléments finis effectué avec le modèle détaillé sur une cellule élémentaire (l'épaisseur de la cellule selon x est de 0,6 mm, la hauteur selon y vaut 3,5 cm). La Figure IV.7.a) montre la distribution de la température de la cellule en régime permanent calculée selon deux dimensions de l'espace lorsque deux des côtés de la cellule sont isolés et qu'une température de 20 °C est imposée à ses extrémités. La Figure IV.7.b) montre la distribution de la température de la cellule calculée avec le modèle simplifié pour les mêmes conditions aux limites. Les résultats font apparaître que la température calculée avec le modèle simplifié (Figure IV.7.b) est en bon accord avec celle calculée avec le modèle détaillé (Figure IV.7.a). L'écart relatif sur les températures calculées par les deux modèles est de l'ordre de 10 % comme illustré par la Figure IV.8.

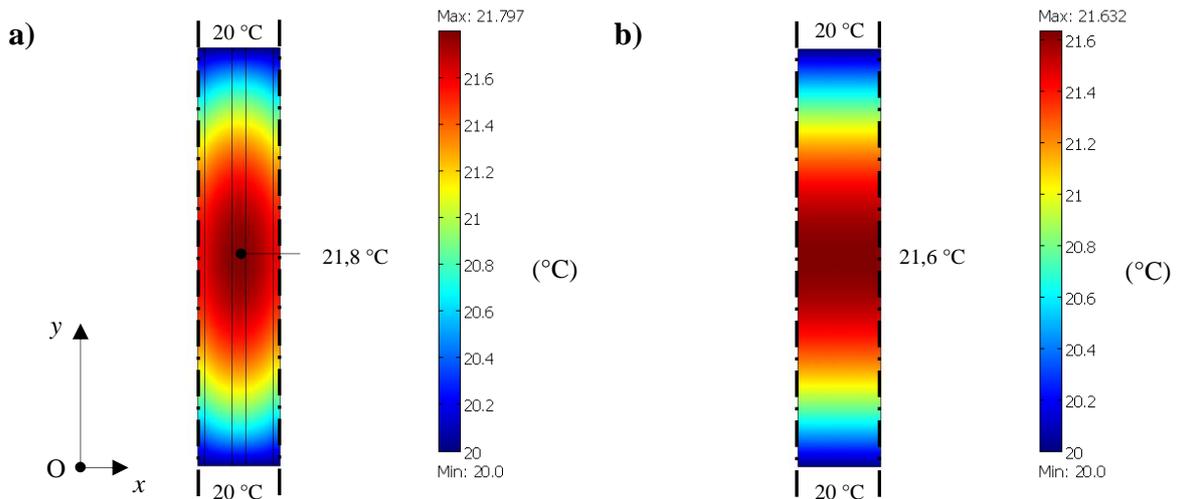


Figure IV.7 – Champs de température 2D stationnaire d'un motif élémentaire de cellule C-MnO₂ calculés par éléments finis. Les côtés de la cellule sont isolés et une température de 20 °C est imposée à ses extrémités. La puissance calorifique est de 10 W.

a) modèle détaillé. Toutes les couches de la cellule sont décrites. Une puissance volumique et une conductivité thermique sont attribuées à chaque couche.

b) modèle simplifié. La cellule est considérée comme un milieu homogène anisotrope et la puissance calorifique est distribuée uniformément.

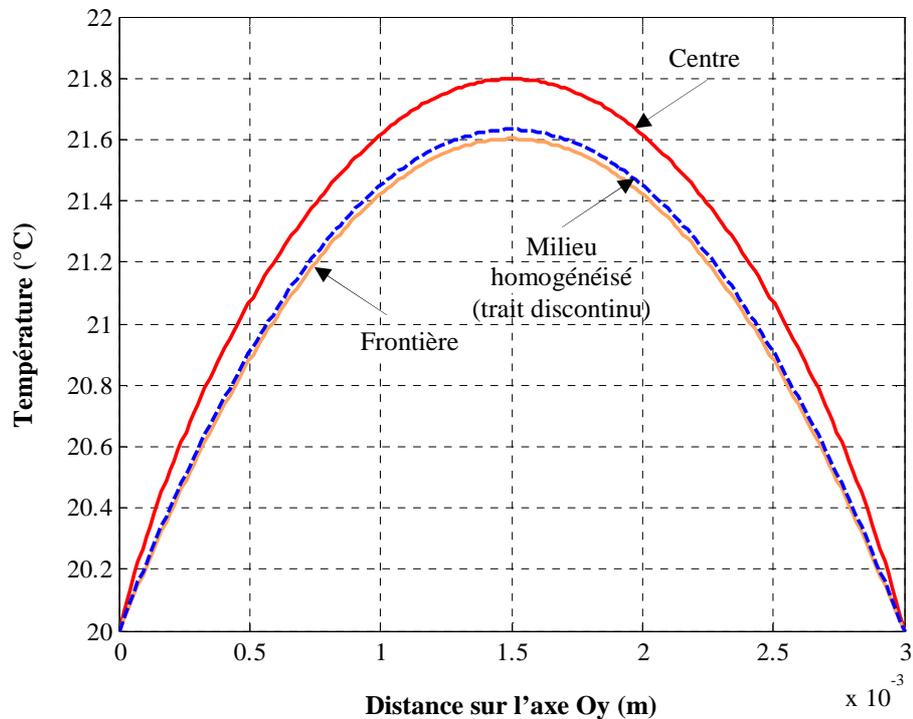


Figure IV.8 – Comparaison des distributions verticales (Oy) de température entre modélisation fidèle et modélisation homogénéisée

L'écart relatif sur les températures calculées par les deux modèles est de l'ordre de 10 %.

IV.5.2 Supercondensateur prismatique de 500 F

Une conductance de $500 \text{ W}/(\text{m}^2.\text{K})$, qui correspond à un échange par convection forcée avec de l'air, a été considérée sur les extrémités des collecteurs de courant et un coefficient global d'échange de $10 \text{ W}/(\text{m}^2.\text{K})$, correspondant à un échange par convection naturelle avec l'air, sur les autres surfaces du supercondensateur (Figure IV.9).

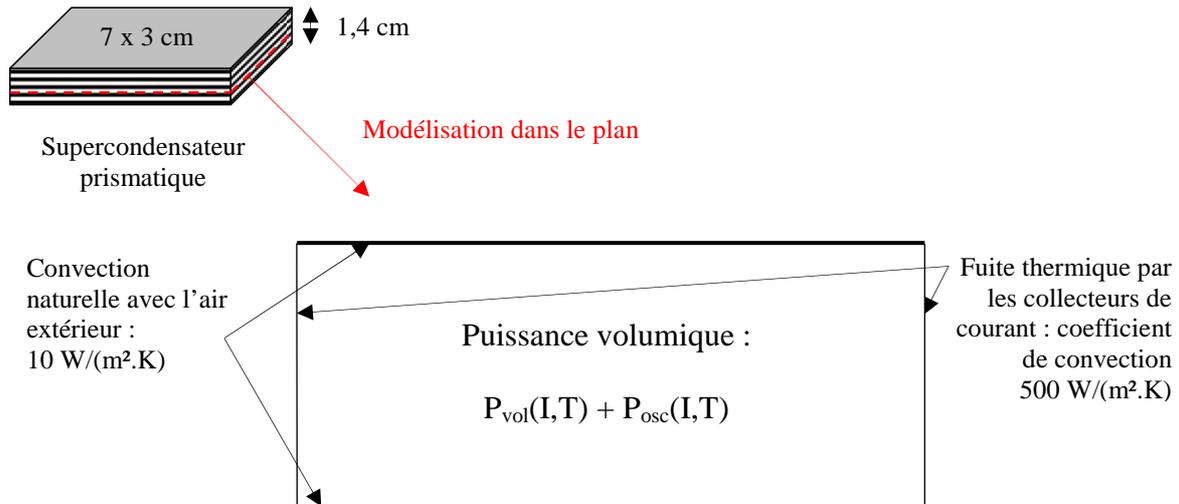


Figure IV.9 – Supercondensateur prismatique C-MnO₂ de 500 F

Pour des raisons de symétrie, seul un plan est nécessaire pour la résolution numérique. La fuite thermique par les collecteurs est modélisée par des conditions aux frontières.

La Figure IV.10.a) montre la distribution de température du supercondensateur de 500 F calculée par la méthode des éléments finis en régime permanent pour un courant de charge-décharge de 25 A et une température ambiante de 20 °C. La température maximale du supercondensateur est d'environ 44,1 °C. L'échauffement du supercondensateur 500 F est important car les résistances thermiques de surface sont élevées du fait de la petite taille des surfaces d'échange avec l'air extérieur : l'évacuation de la chaleur dans le supercondensateur 500 F apparaît assez difficile.

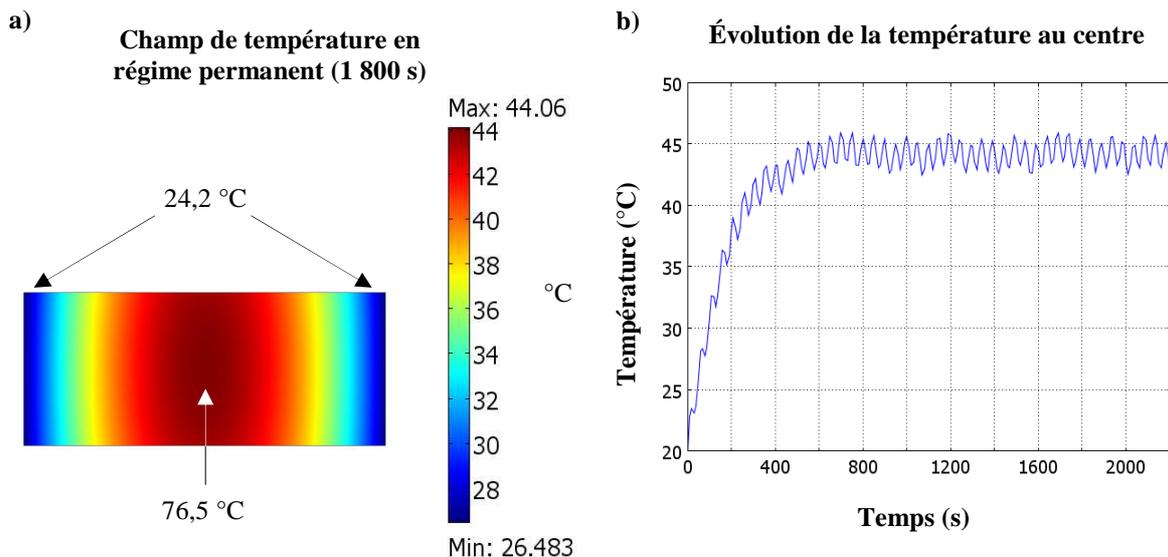


Figure IV.10 – a) Champ de température en régime permanent et b) évolution de la température au centre de l'assemblage prismatique C-MnO₂ à 20 °C et 25 A consécutive à l'application de cycles de charge-décharge à courant constant entre 0 et 2 V.

La fréquence des cycles est de 0,02 Hz. Les oscillations de température observées atteignent 2,5 °C d'amplitude et l'échauffement est d'environ 24,1 °C.

D'autre part, l'observation de la distribution de température dans le milieu de stockage met en évidence des écarts de température importants à l'origine d'une inhomogénéité de performance électrochimique des cellules. L'écart de température entre le point chaud et le point froid est de 18 °C. D'après les résultats les valeurs de capacité calculées en fonction de la température dans le chapitre III, un tel gradient de température implique un gradient de capacité d'environ 0,1 F.

La Figure IV.10.b) montre l'évolution de la température calculée au centre du supercondensateur 500 F consécutive à l'application de cycles de charge-décharge à courant constant de 25 A entre 0 V et 2 V. La fréquence des cycles est de 20 mHz. Le régime permanent du condensateur de 500 F est atteint au bout de 800 secondes. Les processus réversibles d'adsorption et de désorption des ions sur l'électrode de carbone et d'intercalation des ions K⁺ sur l'électrode MnO₂ sont à l'origine d'une oscillation de la puissance calorifique autour d'une valeur moyenne. L'amplitude des oscillations de puissance est basée sur les mesures du Chapitre III et est ici environ 3 fois supérieure à la valeur moyenne de la puissance totale dissipée (2,42 W). L'oscillation de la puissance se traduit par une oscillation du champ de température du supercondensateur à la fréquence des cycles de charge-décharge. Au centre du supercondensateur prismatique, on relève une oscillation de 2,5 °C représentant

10 % de l'échauffement maximum du condensateur. La faible amplitude des oscillations de température s'explique par la diffusion thermique dans le milieu. L'atténuation de l'amplitude de l'oscillation de température est d'autant plus forte que la période de l'oscillation de la puissance est faible devant le temps caractéristique de diffusion thermique du milieu (donné par L^2/D où L est la dimension caractéristique de l'assemblage et D la diffusivité thermique apparente de l'assemblage). La diffusivité thermique apparente du milieu vaut $D = 1.10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ et compte tenu des dimensions du condensateur de 500 F, L vaut 5 cm. Le temps caractéristique de diffusion vaut donc dans le supercondensateur 2 500 s alors que celui des oscillations, bien plus faible, est de l'ordre de 50 s.

IV.5.3 Supercondensateur cylindrique de 1 700 F

Les Figure IV.11 montrent les distributions stationnaires de température (Figure IV.11.a), de génération volumique de puissance (Figure IV.11.b), et de capacité volumique (Figure IV.11.c) du bobinage du condensateur de 1 700 F calculées par éléments finis pour un courant de charge-décharge de 83 A et une température extérieure de 0 °C (figures situées à gauche) et de 50 °C (figures situées à droite). Dans ce calcul, une conductance thermique de 500 W/(m².K) a été appliquée sur la surface des plots de connexion électrique pour rendre compte de la présence d'un radiateur à ailettes (hachuré sur la Figure IV.2). Un coefficient global d'échange de 10 W/(m².K) a été appliquée sur les autres surfaces pour rendre compte de l'échange direct des parois avec l'extérieur. Cet échange s'effectue par convection naturelle et rayonnement.

La distribution de puissance volumique a été déterminée à partir de la température locale $T(x, y, z)$ calculée par éléments finis et de la densité locale de courant (25 mA/cm²). La distribution de capacité apparente locale $C(x, y, z)$ a été déterminée à partir de la température locale $T(x, y, z)$ et des données expérimentales liant la capacité volumique de la cellule et la température, ceci à une densité fixée de courant (voir chapitre III). Dans certaines conditions, la température atteinte dans le bobinage dépasse 60 °C, c'est-à-dire la gamme de température dans laquelle les mesures du chapitre III ont été effectuées et le domaine de validité défini pour la fonction P_{vol} . Une extrapolation des tendances observées pour P_{vol} et C au-delà de 60 °C est donc effectuée dans la modélisation pour ces cas. L'observation de la Figure IV.11.a) b) c) montre que l'allure des distributions $T(x, y, z)$, $P_v(x, y, z)$, et $C(x, y, z)$ est très

similaire à 0 °C et 50 °C, mais que les valeurs atteintes sont très différentes. Lorsque la température extérieure est de 0 °C, la température maximale de la cellule est de 34,6 °C. L'inhomogénéité de température (le gradient de température dans le bobinage est de 18 °C) conduit à une capacité volumique non uniforme. En revanche, lorsque la température extérieure est de 50 °C, la température maximale de la cellule est de 77,8 °C (échauffement de 27,8 °C par rapport à la température extérieure) et les différences de température dans le bobinage n'excèdent pas 14 °C. Ceci est la conséquence de la réduction de puissance calorifique liée à l'augmentation de température du condensateur. La puissance calorifique et la capacité du condensateur est de 22,4 W et 1 560 F pour un environnement à 0 °C, de 17,2 W et 1980 F pour un environnement à 50 °C.

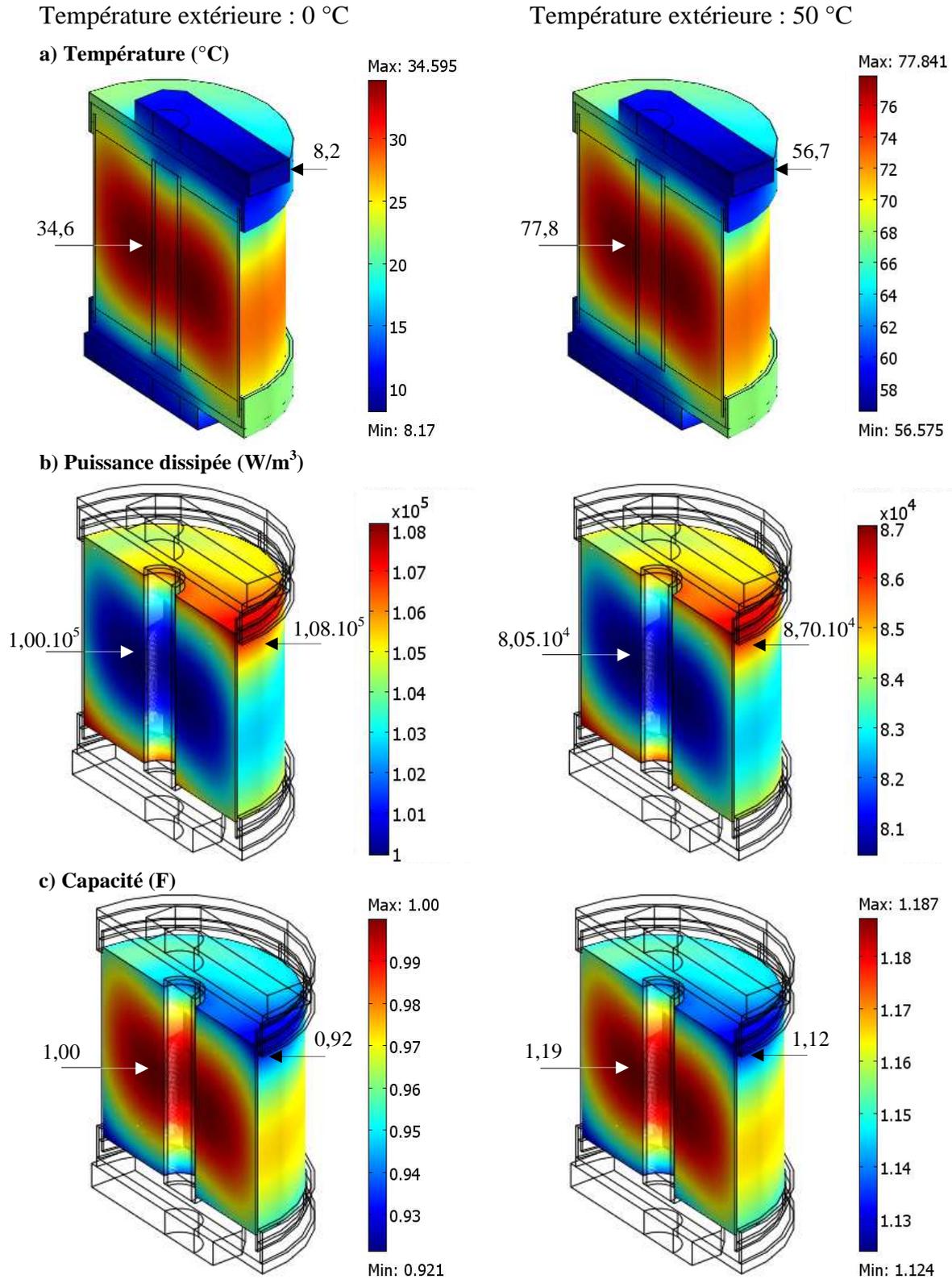


Figure IV.11 – Champs de température, de puissance et de capacité locale apparente dans le bobinage calculés pour le supercondensateur C-MnO₂ modélisé de 1 660 F à 83 A et pour une température extérieure de a) 0 °C et b) 50 °C

Les différents champs obtenus montrent des répartitions similaires aux deux températures pour les deux températures d'environnement utilisées.

La Figure IV.12 permet de mettre en évidence l'effet du couplage thermo-électrochimique sur le comportement du condensateur de 1 700 F. Pour différentes valeurs de courant la température moyenne de la cellule bobinée, l'écart entre les valeurs minimale et maximale de température, et la puissance calorifique totale ont été calculés. La Figure IV.12.a) est relative à une température extérieure de 0 °C. La Figure IV.12.b) est relative à une température extérieure de 50 °C. Ces figures mettent en évidence l'avantage d'une température extérieure (T_e) élevée. À $T_e = 50$ °C, la puissance calorifique est significativement diminuée principalement en raison de l'augmentation de la conductivité ionique de l'électrolyte. Aux plus fortes densités de courant, la baisse de température représente même 50 % de l'échauffement observé à 0 °C (47 W à 75 mA/cm²). A $T_e = 50$ °C, la température de cellule est également plus homogène. Sur l'ensemble de la plage de courant envisagée, les écarts de température de cellule varient entre 8 °C et 16 °C. En revanche, à $T_e = 0$ °C ces écarts varient entre 10 °C et 27 °C.

À $T_e = 50$ °C, le supercondensateur a une capacité électrique plus élevée et un meilleur rendement énergétique. Dans un environnement à température ambiante élevée, on peut donc envisager une plage de fonctionnement idéale limitant les pertes interne de puissance et aboutissant à des températures ne dépassant pas le seuil d'ébullition de l'électrolyte.

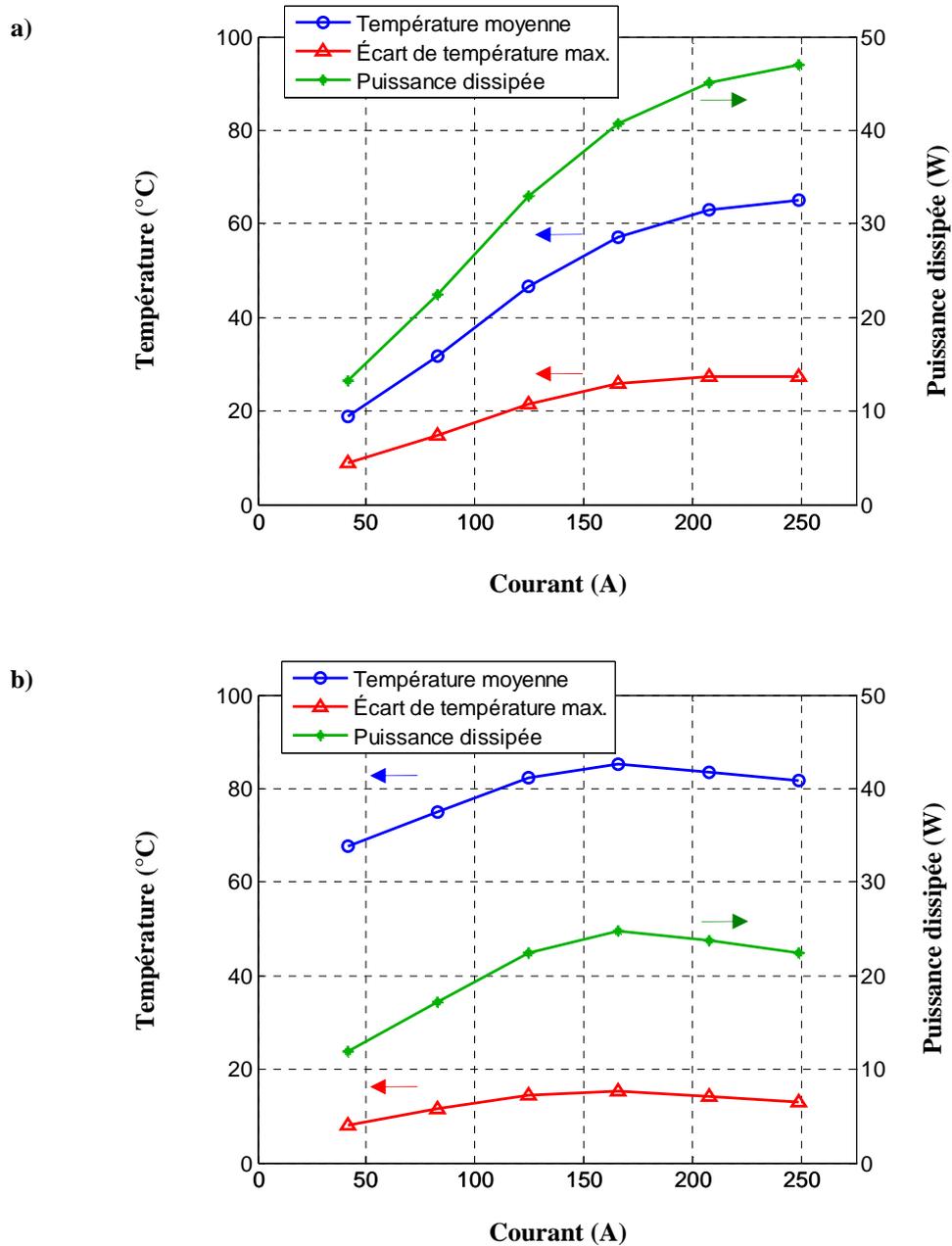


Figure IV.12 – Température moyenne (ronds), puissance calorifique (étoiles) et écart de température min-max (triangles) du bobinage C-MnO₂ de 1700 F en fonction de la densité de courant et pour une température extérieure de a) 0 °C et b) 50 °C.

Une température extérieure élevée permet de réduire la puissance calorifique, d'améliorer l'uniformité en température et d'accroître les performances énergétiques.

IV.6 Conclusions

Les modélisations ont montré que le fonctionnement à des températures d'environnement élevées (50 °C) permettait de réduire fortement les dissipations thermiques et diminuait le gradient de température dans les assemblages de cellules de supercondensateurs. La diminution du gradient thermique permet un comportement plus homogène dans le bobinage et permet à un supercondensateur dans un environnement à 50 °C de dissiper moins de chaleur que dans un environnement à 20 °C.

La prise en compte des oscillations dans le terme de puissance volumique aboutit à de faibles oscillations de température étant donné le grand temps de diffusion de chaleur devant la durée des cycles de charge-décharge.

La sécurité thermique des dispositifs est très dépendante de bonnes conditions de refroidissements étant donné les quantités de chaleur dissipées. Dans des conditions de refroidissements par convection forcée avec de l'air dans un boîtier doté d'extracteur de chaleur, l'échauffement maximal constaté peut atteindre 60 °C. Un compromis doit être trouvé pour que la température de fonctionnement soit maximale, et assure ainsi une efficacité maximale et un échauffement minimal, mais reste inférieure à la température maximale admissible (100 °C), c'est-à-dire la température d'ébullition de l'électrolyte.

Conclusion générale

Le but de cette thèse était de caractériser le comportement thermique et électrique du supercondensateur asymétrique C-MnO₂ en fonctionnement dans un électrolyte de sulfate de potassium à 0,5 mol/L. Cette étude devait permettre de prédire le comportement de supercondensateurs C-MnO₂ de géométrie quelconque et de vérifier que ces dispositifs satisfont les exigences de sécurité thermique. Les travaux de cette thèse comprenaient la réalisation d'un dispositif de mesure capable de répondre à toutes ces demandes.

Le calorimètre développé pour les mesures remplit les objectifs fixés et permet l'étude de l'évolution électrique et thermique des supercondensateurs au cours du temps. Ainsi il est possible de contrôler et reproduire la pression de contact et la température lors des mesures. Outre l'acquisition de l'intensité, de la tension et de la température au cours du temps, un algorithme de déconvolution permet de mesurer la puissance thermique dissipée au cours du temps. La précision en température du dispositif calorimétrique est de 0,01 °C ce qui correspond à une puissance thermique minimum détectable de 0,04 mW compatible avec les dissipations des supercondensateurs de tests.

Le fonctionnement des supercondensateurs C-MnO₂ a été étudié au cours de successions de charges et de décharges à courant constant, afin de se rapprocher des sollicitations réelles de ces systèmes de stockage, en faisant varier la densité de courant, la plage de tension et la température de cyclage. La gamme de densité de courant parcourue est comprise entre 12,5 mA/cm² et 75 mA/cm² correspondant respectivement à des durées de cycle de charge-décharge de 120 s et 5 s pour des plages de tension de fonctionnement comprises entre 0,9 V et 2,0 V. Ces durées sont représentatives de la gamme d'utilisation d'un tel supercondensateur et la capacité électrique est alors d'environ 0,5 F/cm². Une électrolyse du solvant est constatée pour des plages de tension supérieures à 1,5 V se traduisant par une rupture de comportement électrique et thermique du supercondensateur C-MnO₂. Cette réaction est à l'origine d'une baisse des performances de stockage du système, d'un allongement de la durée des cycles et, bien que l'électrolyse soit un phénomène endothermique, d'une nette augmentation de la chaleur dissipée qui a été attribuée à la présence de bulles de gaz dans les pores des

électrodes. Il est préférable de prévoir un fonctionnement sur des plages de tension inférieures à 1,5 V.

Les mesures montrent également que la résistance thermique de la cellule C-MnO₂ évolue avec la valeur de la densité de courant et que le comportement thermique ne peut être modélisé comme une simple résistance de type Joule. A faible courant, c'est-à-dire pour des fréquences de cyclages faibles, la résistance thermique équivalente du système croît. Cette augmentation est vraisemblablement relative au nombre de pores de petites tailles accédés (ou de pores partiellement bouchés par d'autres ions) pendant les longues charges qui entraînent un accroissement de l'effet Joule important pour un gain de capacité électrique faible.

Les mesures en cours de fonctionnement ont relevé des oscillations périodiques de température et de puissance thermique dont la période est identique à celles des cycles de charge et de décharge. Ces oscillations de température sont liées aux phénomènes réversibles de stockage prenant place aux interfaces électrode/électrolyte de chaque électrode. Les mesures du calorimètre permettent d'obtenir l'évolution de la puissance thermique de l'électrode de carbone et de MnO₂ séparément. Bien que ces oscillations de température à l'échelle du dispositif soient faibles, la calorimétrie montre des variations de puissance comparativement élevées. Les phénomènes thermiques d'interface ne sont pas négligeables à l'échelle des électrodes dans les supercondensateurs.

L'étude du supercondensateur en fonction de la température d'utilisation a permis de constater une amélioration des performances à haute température (60 °C). L'augmentation de la conductivité ionique et la baisse de la résistance série conduisent à de meilleures capacités (+ 20 % par rapport à 0 °C), une baisse des dissipations thermiques (- 40 %) et des durées de cycles plus courts (- 15 %). Ces mesures ont été transposées à des dispositifs de grande capacité électrique (500 F, 1 700 F) grâce à une modélisation numérique par éléments finis. De forts gradients de température dans les bobinages se traduisent par des inhomogénéités de performances électriques. Le couplage entre la puissance dissipée, la température de fonctionnement et la densité de courant implique des dissipations et des gradients de température nettement plus faibles pour des températures d'environnement élevées (50 °C). Ces résultats montrent qu'un compromis doit être trouvé pour que la température de fonctionnement soit maximale tout en restant inférieure à la température d'ébullition de l'électrolyte et en limitant le vieillissement du dispositif.

La confrontation des expériences avec un modèle théorique de type ligne de transmission développé au laboratoire a souligné des différences entre les puissances thermiques attendues et celles mesurées. Les résultats suggèrent la prise en compte d'autres paramètres, notamment une variation de la conductivité de l'électrolyte pendant le régime glissant et une modification de comportement électrique à basse température dans les pores, afin que le modèle théorique converge à la fois électriquement et thermiquement vers les résultats pratiques.

Perspectives

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont soulevé plusieurs pistes d'investigation à la fois expérimentales et théoriques :

Tout d'abord le dispositif calorimétrique, bien que réalisé pour l'étude de supercondensateurs de petite taille, est adaptable à l'étude de systèmes de stockage électriques similaires. Bien que la précision de mesure en température du calorimètre soit importante en l'état, il peut être nécessaire de l'améliorer pour l'étude de dispositifs employant de faibles courants comme les accumulateurs électrochimiques. La précision en température du calorimètre peut être accrue en ajoutant des thermocouples aux fluxmètres thermiques ou par exemple avec l'emploi de résistances de platine si le temps de réponse reste compatible avec les temps caractéristiques du système étudié. Les étalonnages du dispositif calorimétrique ont également mis en évidence des oscillations de température parasites dues à la régulation thermique effectuées par le bain thermostaté. Ces oscillations, déjà atténuées par un "bain d'inertie thermique" limitent la précision du calorimètre ; un changement du système de régulation thermique du fluide caloporteur ou une augmentation de la taille du bain d'inertie permettrait d'éliminer ces limitations. Enfin, différents fluxmètres thermiques pourraient être conçus pour chaque gamme d'intensité utilisée, l'échauffement du système de stockage étudié pourrait alors être limité pour rester le plus proche possible de la température de consigne.

Les mesures de puissance effectuées sur les supercondensateurs testés ont permis une quantification des phénomènes de stockage dans les électrodes de carbone et de MnO_2 . Les mesures de puissance réversibles sur chaque électrode de supercondensateurs sont inédites mais soumises à une contrainte de conception importante : les mesures sont effectuées sur des dispositifs complets (2 électrodes et un séparateur) et il est impossible de dissocier le comportement thermique de chaque électrode car celles-ci sont assemblées par paire. Le recours à des dispositifs permettant d'effectuer des comparaisons est indispensable et oblige la formulation d'hypothèses. Il pourrait ainsi être intéressant de multiplier les dispositifs de comparaison, par exemple en étudiant les supercondensateurs symétriques C-C et MnO_2 - MnO_2 en milieu aqueux. Ces mesures pourraient aboutir à l'identification de nouveaux

paramètres pour permettre par exemple d'affiner le modèle de type ligne de transmission développé et lui permettre de mieux converger vers les résultats pratiques.

Nomenclature

Lettres Grecques :

α	Coefficient Seebeck	$[\mu \text{ V/K}]$
ε	Permittivité électrique	$[\text{F/m}]$
ρ	Masse volumique	$[\text{kg/m}^3]$
κ	Conductivité ionique	$[\text{S/m}]$
λ	Conductivité thermique	$[\text{W/ m.K}]$
σ	Conductivité ohmique	$[\text{S/ m}]$
ω	Résistivité électrique	$[\Omega.\text{m}]$

Lettres latines :

C	Capacité	[F]
C_p	Capacité calorifique massique	$[\text{J/K.kg}]$
C^0	Concentration ionique	$[\text{mol/L}]$
c	Capacité massique	$[\text{F/g}]$
c_m	Chaleur spécifique massique	$[\text{J}/(\text{kg.K})]$
f	Fréquence	[Hz]
F	Constante de Faraday	$[\text{C/mol}]$
e	Épaisseur	[m]
E	Énergie	[J]
i	Densité de courant	$[\text{A/cm}^2]$
I	Courant	[A]
j	Notation complexe	Sans dimension.
K	Constante d'équilibre	Sans dimension.
m	Masse	[kg]
M	Molarité	$[\text{mol/L}]$
P	Puissance	[W]

P_{vol}	Génération volumique de chaleur	$[W/m^3]$
q	Densité de charge	$[C/m]$
Q^0	Charge	$[C]$
Q	Énergie	$[J]$
R	Constante des gaz parfaits	$[J/(mol.K)]$
R_{th}	Résistance thermique	$[K/W]$
S	Surface	$[m^2]$
s	Sensibilité thermo-électrique	$[\mu V/K]$
R_{cal}	Résistance calorimétrique	$[\Omega.m^2]$
T	Température absolue	$[K]$
U	Potentiel	$[V]$
V	Tension	$[V]$
Z	Impédance	$[\Omega]$

Annexes

Annexe 1 : Modèle de Helmholtz, Gouy Chapman et Stern de la double-couche électrochimique

Le modèle de base de Helmholtz

La modélisation théorique du phénomène de double-couche électrochimique a débuté dans les années 1870 avec les travaux de Helmholtz [19]. Dans son modèle il suppose que les excès de charge sont localisés sur deux plans parallèles : l'un est situé dans l'électrode, l'autre est appelé « Surface Externe de Helmholtz » (SEH) et se trouve dans l'électrolyte. La double-couche est ainsi comparable à un condensateur plan parallèle dont la capacité (exprimée en F) est définie par :

$$C_H = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{e_{SEH}} Surf \quad (1)$$

Où ε_0 est la permittivité du vide et ε_r est la permittivité électrique du solvant, e_{SEH} est la distance entre les deux plans parallèles et $Surf$ la surface de la section d'interface considérée. La distance e_{SEH} est de l'ordre d'une centaine de picomètres et correspond à la distance entre le centre des charges du plan de la SEH et le bord de l'électrode, c'est-à-dire le demi-diamètre des ions solvatés comme schématisé sur la Figure 1. La chute de potentiel entre l'électrode et l'électrolyte est linéaire et l'espace entre l'électrode et la surface externe de Helmholtz est dépourvu de charge.

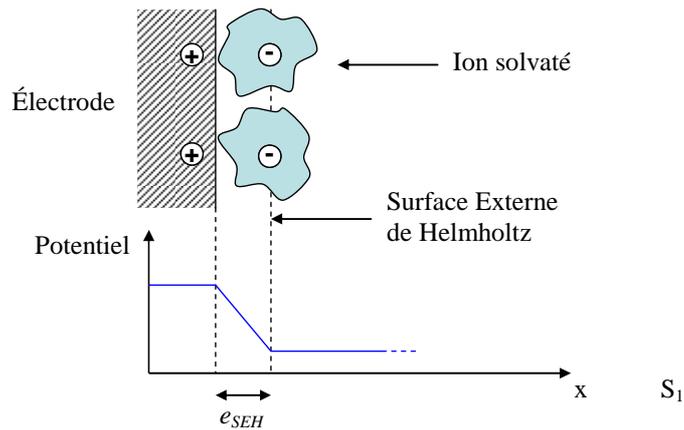


Figure 1 – Modélisation de la double-couche électrochimique selon Helmholtz

Les ions solvatés sont regroupés sur un plan unique et la variation de potentiel est linéaire.

Ce modèle présente deux principaux défauts : l'interaction entre l'électrode et la première couche d'ions solvatés est négligée et la concentration de l'électrolyte n'intervient pas. Les résultats expérimentaux ne peuvent pas tous être expliqués par ce modèle, particulièrement quand les concentrations utilisées sont faibles.

Le modèle de Gouy et Chapman

Pour combler les limitations du modèle de Helmholtz, Gouy [20] et Chapman [21] ont présenté indépendamment dans les années 1900 un modèle prenant en compte de l'agitation thermique et la distribution des espèces chimiques et du potentiel. Ils proposent alors un modèle où les charges de l'interface côté électrolyte sont considérées ponctuelles et ne sont plus en totalité dans un plan, mais adoptent une distribution décroissante avec la distance à l'électrode. Cette distribution est le résultat de l'équilibre entre les forces électrique et thermique et confère à la double-couche une nature diffuse. La chute de potentiel n'est plus linéaire mais décroît également avec la distance à l'électrode jusqu'à atteindre zéro dans la solution (Figure 2).

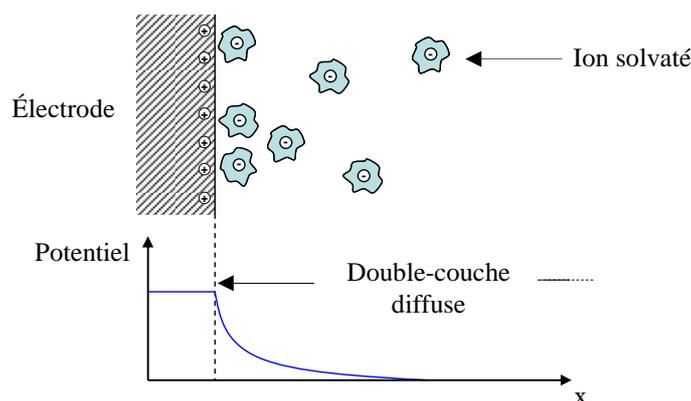


Figure 2 – Modélisation de la double-couche électrochimique selon Gouy et Chapman

La double-couche est diffuse et le potentiel tend progressivement vers 0 dans la solution.

Gouy et Chapman ont combiné l'équation de Poisson (2), liant potentiel dans la solution et concentration des espèces, et la loi de Boltzmann (3) donnant une distribution statistique de la concentration des ions pour exprimer la densité de charge de l'interface électrode-électrolyte. Cette densité de charge q_{GC} est alors exprimée en fonction des concentrations des espèces ioniques et de la différence de potentiel (4).

$$-\varepsilon_0\varepsilon_r \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} = \sum_i z_i F C_i \quad (2)$$

$$C_i^0 = C_{moy}^0 \exp\left(-\frac{z_i F}{RT} U\right) \quad (3)$$

$$q_{GC} = -\sqrt{8\varepsilon_0\varepsilon_r R T C_{moy}^0} \sinh\left(-\frac{zF}{RT} U\right) \quad (4)$$

Dans les relations précédentes z_i et C_i sont respectivement la valence et la concentration dans l'électrolyte de l'espèce ionique i . F est la constante de Faraday et R la constante des gaz parfaits. T est la température et C_{moy}^0 est une constante égale à la concentration d'espèces ioniques loin des électrodes. U est le potentiel dans la solution.

En introduisant la densité de charge ainsi définie dans l'expression de la capacité différentielle ($C = dq / dV$) on obtient alors la capacité définie par Gouy et Chapman :

$$C_{GC} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_r F^2 z^2 C_{moy}^0}{RT}} \cosh\left(-\frac{zF}{2RT}U\right) \quad (5)$$

Cette dernière relation montre que la capacité de la double-couche est très dépendante du potentiel et de la température mais peu de la concentration en espèces de l'électrolyte.

Le modèle de Stern

La capacité de double-couche définie par Gouy et Chapman n'est cependant pas précise : la forte dépendance au potentiel et à la température peut aboutir à des valeurs de capacités très élevées. Stern a alors formulé une nouvelle hypothèse : une partie de l'excès de charge serait localisé dans une couche dense proche de la surface de l'électrode, le reste des charges se situant dans une couche diffuse [22].

Le modèle de Stern est donc une mise en série de deux condensateurs : le condensateur représentant la couche compacte est défini à partir des travaux de Helmholtz, le condensateur correspondant à la couche diffuse est exprimé selon Gouy et Chapman. La capacité de double-couche C_s définie par Stern s'exprime alors :

$$C_s = \left(\frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \right)^{-1} \quad (6)$$

Dans ce modèle une partie des ions est liée à l'électrode et une autre partie se diffuse dans l'électrolyte comme l'illustre la Figure 3. Grahame a confirmé expérimentalement que le modèle de Stern est le plus précis des modèles évoqués dans cette partie [23]. Il affinera néanmoins le modèle de Stern en lui ajoutant une troisième couche dite « surface interne de Helmholtz ». Dans cette nouvelle couche se manifeste une adsorption spécifique où des ions adsorbés à la surface de l'électrode perdent leur solvation. Les résultats obtenus avec ce modèle diffèrent peu de ceux obtenus avec le modèle de Stern [24].

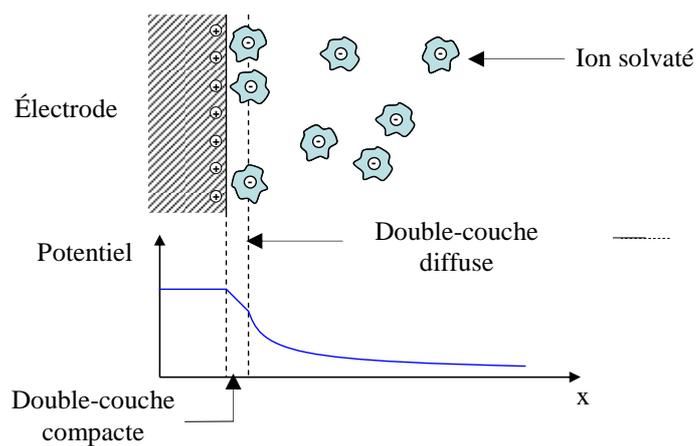


Figure 3 – Modélisation de la double-couche électrochimique selon Stern

La double-couche de Stern est l'association d'une couche compacte et d'une couche diffuse.

Annexe 2 : Détermination de la résistance série équivalente de supercondensateurs pseudo-capacitifs

Cas d'une électrode fine capacitive

Dans l'approximation de grandes conductivités ioniques et électroniques, l'électrode peut être assimilée à une association série d'une résistance (simulant la résistance ohmique du séparateur, par exemple) et d'un condensateur.

La tension aux bornes de l'ensemble est :

$$V(t) = RI + \frac{q(t)}{C} \quad (7)$$

Si, à $t = t_1^-$, on annule le courant en raison de la décision de fin de charge, la tension est, à cet instant :

$$V(t_1^-) = RI + \frac{q(t_1^-)}{C} \quad (8)$$

Si, à ce même instant, on inverse le courant, la tension devient à un instant immédiatement voisin :

$$V(t_1^+) = RI + \frac{q(t_1^+)}{C} \quad (9)$$

En supposant que l'auto décharge est négligeable pendant l'intervalle de temps $t_1^+ - t_1^-$, on a :

$$q(t_1^+) = q(t_1^-) \quad (10)$$

et donc :

$$V(t_1^+) - V(t_1^-) = 2 \cdot R \cdot I \quad (11)$$

Le saut de tension à l'instant d'inversion du sens du courant permet donc d'accéder à la résistance série de l'association.

Cas d'une électrode fine pseudo-capacitive

Dans l'approximation des grandes conductivités ioniques et électroniques et d'une diffusivité d'intercalation très grande, l'électrode pseudo-capacitive peut être assimilée à une association série d'une résistance R (simulant par exemple la résistance ohmique du séparateur) et d'une association parallèle entre un condensateur $C2$ de faible capacité (simulant la capacité double couche) et un condensateur $C1$ (simulant le stockage capacitif des ions intercalés dans la phase solide) en série avec une résistance $R1$ (simulant la résistance de transfert de charge à l'interface). La Figure 4 représente ce schéma électrique.

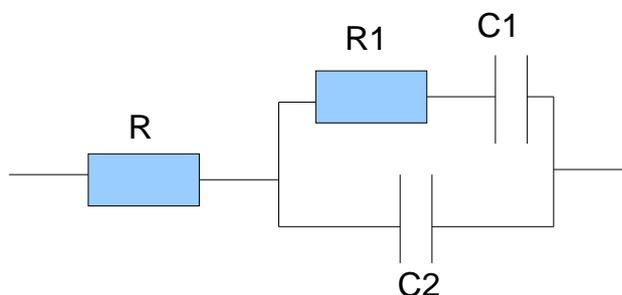


Figure 4 – Modélisation d'une électrode fine pseudo-capacitive

Une électrode pseudo-capacitive idéale fait intervenir une résistance de transfert de charge.

La capacité $C2$ est très faible devant la capacité $C1$. Dans un cas limite où cette capacité $C2$ est nulle, l'inversion de courant produit, comme dans le cas du circuit RC série, un saut de tension totale de valeur $2 \times (R+R1) \times I$. Dans le cas d'une capacité $C2$ faible mais non nulle, le régime linéaire de décroissance de la tension après inversion de courant principal n'est atteint qu'après une durée de temps caractéristique $R1 \times C2$ (voir figure).

Dans le cas d'une capacité $C2$ très faible, ce temps est très court et la partie de la courbe $U(t)$ correspondante peut être non décelable par un enregistreur, selon sa vitesse d'acquisition.

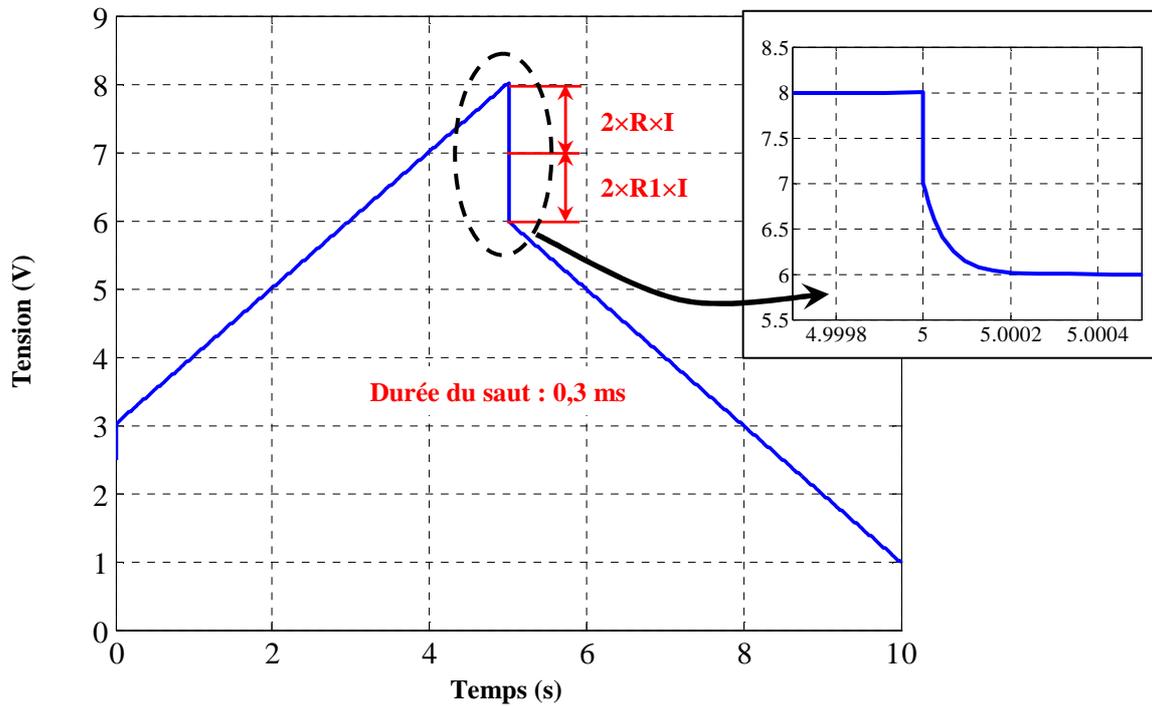


Figure 5 – Simulation du circuit de la Figure 4 avec les valeurs du Tableau 1 dans l’environnement Matlab

La simulation montre que la résistance de transfert de charge ne peut être dissociée par les systèmes d’acquisition très rapides au moment de l’inversion de courant.

Élément	R	R1	C1	C2
Valeur	0,5 Ω	0,5 Ω	1 F	0,1.10 ⁻³ F

Tableau 1 – Valeurs utilisées dans la simulation de l’électrode fine pseudo-capacitive

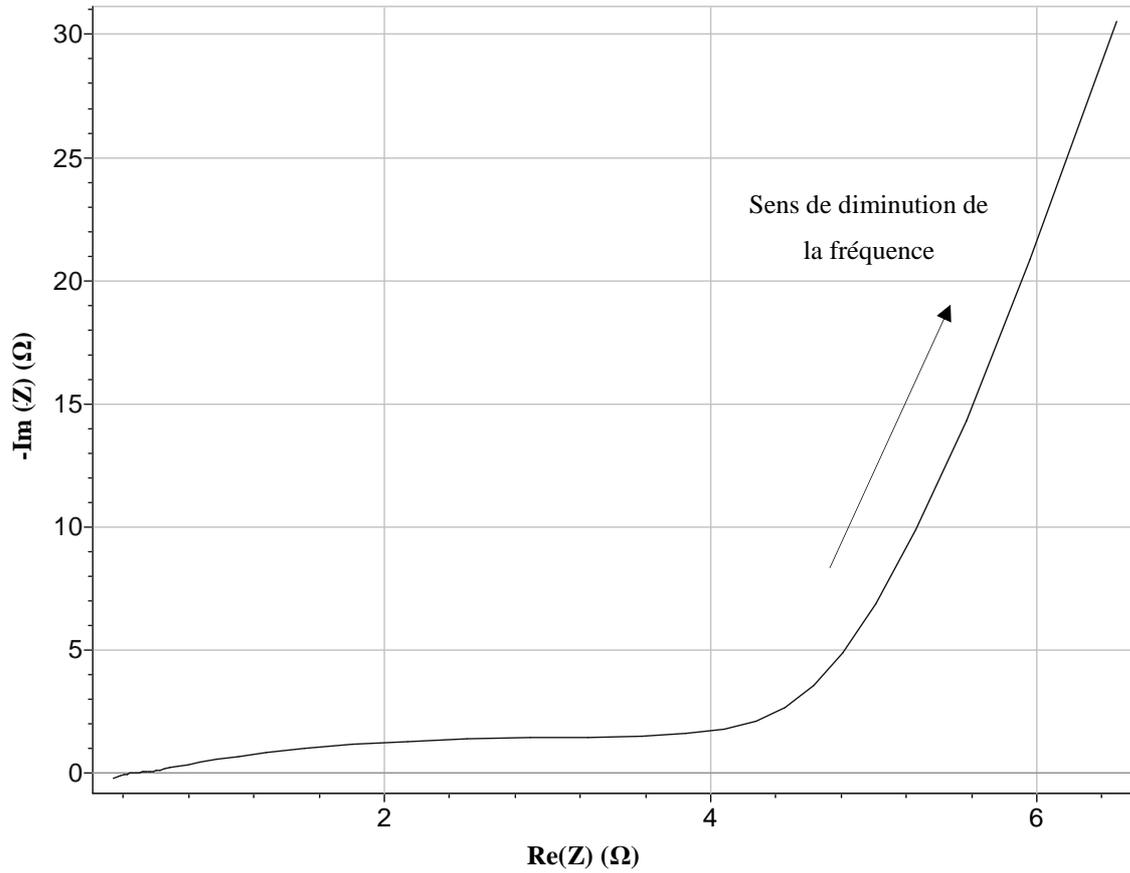
Annexe 3 : Diagramme de Nyquist du supercondensateur C-MnO₂

Figure 6 – Partie imaginaire en fonction de la partie réelle obtenue par spectroscopie d'impédance sur une cellule C-MnO₂

La mesure est effectuée à 20 °C à la tension de circuit ouvert (0,25 V).

Annexe 4 : Conductivité de quelques espèces ioniques en fonction de la température

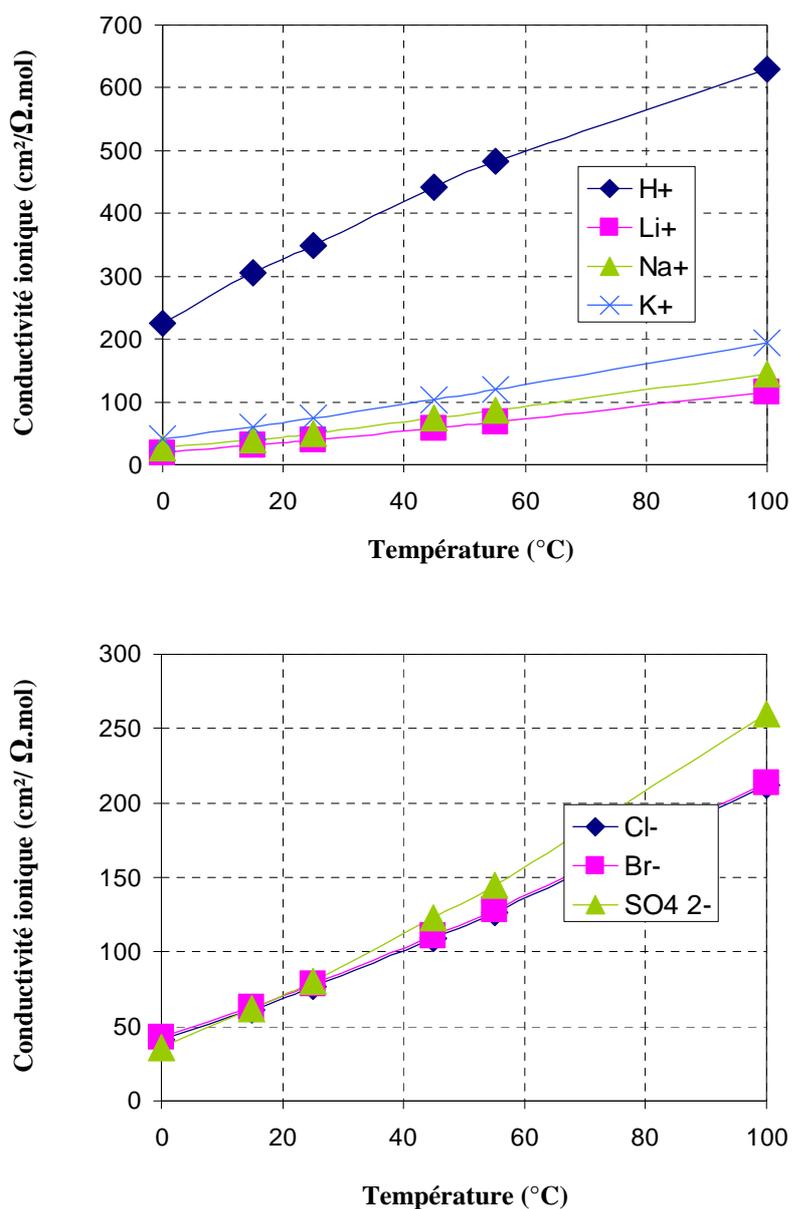


Figure 7 – Conductivité de quelques espèces ioniques en fonction de la température en solution aqueuse infiniment diluée

La conductivité de ces espèces ioniques à ces concentrations varie linéairement sur la plage de température 0 °C – 100 °C [79].

Annexe 5 : Conductivité thermique équivalente dans la direction yOz de l'assemblage élémentaire des supercondensateurs modélisés

Dans toutes les directions du plan yOz l'assemblage décrit par la Figure 8 est un empilement parallèle.

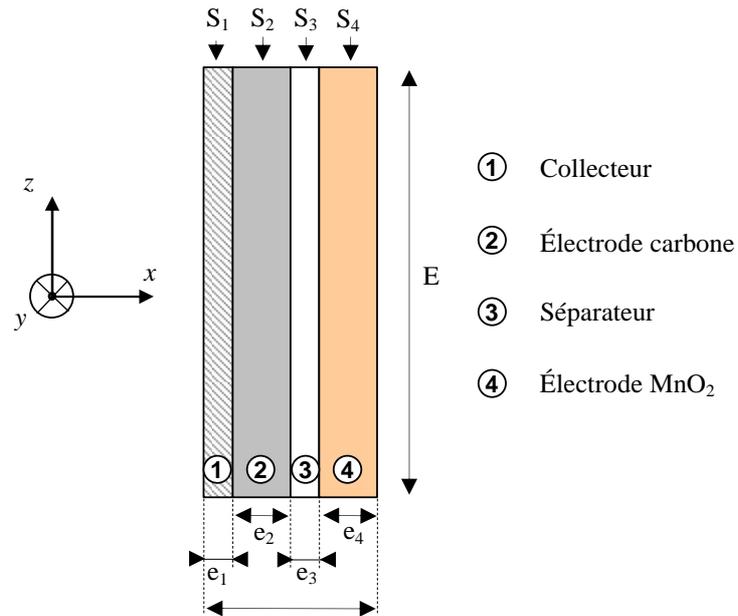


Figure 8 – Motif élémentaire de l'assemblage de cellules des supercondensateurs

Le motif élémentaire est un empilement de quatre couches en série selon x , en parallèle selon y et z .

La résistance thermique équivalente $R_{th\ yOz}$ dans les directions yOz s'exprime par la relation suivante :

$$R_{th\ yOz} = \left(\sum_{i=1}^4 \frac{1}{R_{th\ i}} \right)^{-1} \quad (12)$$

où $R_{th\ i}$ est la résistance thermique de chaque couche i (Figure 8). Ces résistances s'expriment en fonction des conductivités thermiques λ_i et des sections S_i des couches de l'assemblage :

$$R_{th\ yOz} = \frac{E}{\lambda_{yOz} \left(\sum_{i=1}^4 S_i \right)} \quad \text{et} \quad \left(\sum_{i=1}^4 \frac{1}{R_{thi}} \right)^{-1} = \left(\sum_{i=1}^4 \frac{\lambda_i S_i}{E} \right)^{-1} \quad (13)$$

λ_{yOz} est la conductivité thermique équivalente de l'assemblage élémentaire et E son épaisseur dans la direction yOz . En combinant (12) et (13), on obtient :

$$\lambda_{yOz} = \frac{\sum_{i=1}^4 \lambda_i S_i}{S} \quad \text{avec} \quad S = \sum_{i=1}^4 S_i \quad (14)$$

En considérant que l'assemblage a une épaisseur L selon la direction y , on peut écrire :

$$\lambda_{yOz} = \frac{\sum_{i=1}^4 \lambda_i e_i L}{e \times L} \quad (15)$$

L'écriture de la relation (15) peut alors être simplifiée en faisant intervenir la fraction volumique e_i^* de chaque couche de l'assemblage :

$$\lambda_{yOz} = \sum_{i=1}^4 \frac{\lambda_i}{e_i^*} \quad \text{avec} \quad e_i^* = \frac{e_i}{e} \quad (16)$$

Liste des figures

CHAPITRE I

Figure I.1 – Illustration d’une bouteille de Leyde	6
Figure I.2 – Illustration du premier condensateur commercial	6
Figure I.3 – Condensateurs Nec-Tokin	7
Figure I.4 – Bootscaps Assemblées, Maxwell	7
Figure I.5 – Diagramme de Ragone des principales méthodes de stockage de l’énergie électrique	9
Figure I.6 – Grue portuaire japonaise équipée de supercondensateurs	12
Figure I.7 – Tramway équipé de super-condensateurs	12
Figure I.8 – Représentation schématique d’un condensateur diélectrique plan chargé	13
Figure I.9 – Vue en coupe schématique d’un supercondensateur carbone-carbone chargé	13
Figure I.10 – Schématisation du profil de potentiel dans un supercondensateur chargé	15
Figure I.11 – Modélisation de la double-couche électrochimique selon Gouy, Chapman et Stern	16
Figure I.12 – Schématisation de la décharge d’une pile électrochimique	20
Figure I.13 – Capacité spécifique des matériaux pour supercondensateurs électrochimiques	21
Figure I.14 – Représentation de la porosité dans le carbone activé et comparaison des structures du graphène et du carbone activé.	29
Figure I.15 – Représentation schématique des fenêtres d’activité électrochimique dans un électrolyte aqueux pour la configuration carbone-MnO ₂ .	37
Figure I.16 – a) Répartition de la surface et du volume formé par les pores dans le NORIT S50 et b) observation au MEB de l’électrode négative	38
Figure I.17 – Positionnement schématique des atomes K ⁺ dans le cryptomélane	39
Figure I.18 – a) Répartition de la surface et du volume formé par les pores dans le MnO ₂ HSSA (cryptomélane) et b) observation au MEB de l’électrode composite positive	40
Figure I.19 – Schématisation du montage à trois électrodes.	42
Figure I.20 – Voltammétrie cyclique d’une électrode de carbone activé de 17 mg entre -1,1 V et 0 V dans K ₂ SO ₄ à 0,5 mol/L.	43
Figure I.21 – Voltammétrie cyclique d’une électrode de carbone activé de 17 mg entre -0,1 V et 0,4 V dans K ₂ SO ₄ à 0,5 mol/L.	43
Figure I.22 – Cyclage galvanostatique d’une électrode de carbone activé de 17 mg entre -1,1 V et 0 V dans K ₂ SO ₄ à 0,5 mol/L.	44
Figure I.23 – Décharge galvanostatique d’une électrode de carbone activé de 17 mg entre -1,1 V et 0 V dans K ₂ SO ₄ à 0,5 mol/L.	45
Figure I.24 – Diagramme de Nyquist obtenu par spectroscopie d’impédance d’un supercondensateur de type EDLC.	47

Figure I.25 – Schématisation du circuit d'un supercondensateur à double-couche.	48
---	----

CHAPITRE II

Figure II.1 – Schéma de principe du système de mesure calorimétrique et thermo-électrochimique	53
Figure II.2 – Représentation schématique des branchements des thermocouples	54
Figure II.3 – Principe d'extraction de la puissance thermique libérée par une cellule électrochimique en cours de fonctionnement	55
Figure II.4 – Dispositif expérimental	58
Figure II.5 – Photographie d'un fluxmètre	58
Figure II.6 – Représentation schématique du calorimètre électrochimique	59
Figure II.7 – Vue en coupe schématique d'un fluxmètre	62
Figure II.8 – Vue en coupe schématique d'une cellule de supercondensateur	63
Figure II.9 – Photographies des collecteurs et des éléments d'une cellule de test	64
Figure II.10 – Vue éclatée de la modélisation	66
Figure II.11 – Conditions thermiques aux frontières utilisées dans la modélisation	66
Figure II.12 – Modélisation du calorimètre par éléments finis	67
Figure II.13 – Réponse en température de la cellule résistive à un échelon de puissance	70
Figure II.14 – Température de réponse indiciaire de puissance pour un milieu semi-infini	72
Figure II.15 – Réponse à un créneau de 10 mW pour un milieu semi-infini	72
Figure II.16 – Influence de la fréquence d'acquisition sur la déconvolution	73
Figure II.17 – Influence du bruit de mesure sur la déconvolution	73
Figure II.18 – Déconvolution d'un signal de puissance créneau	74
Figure II.19 – Déconvolution d'un signal de puissance pseudo-triangulaire	74
Figure II.20 – Préparation des électrodes : a) Pâte d'électrode visqueuse brute et b) électrode finale et deux collecteurs	75
Figure II.21 – Dispositif d'imprégnation : a) Schéma de principe et b) photographie	77
Figure II.22 – Impact de l'imprégnation sur une électrode à base de a) MnO_2 HSSA et b) Norit S50	78
Figure II.23 – Évolution de résistance de la résistance électrique de la cellule en fonction de la pression de contact	80

CHAPITRE III

Figure III.1 – Voltammétrie cyclique de l'électrode composite négative (carbone activé) entre -1,1 V et 0 V dans K_2SO_4 0,5 M	84
Figure III.2 – Voltammétrie cyclique de l'électrode composite positive (cryptomélane) entre 0 V et 0,9 V dans K_2SO_4 0,5 M	85
Figure III.3 – Voltammétrie cyclique d'une cellule carbone- MnO_2 dans K_2SO_4 0,5 M	85
Figure III.4 – Voltammétrie cycliques d'une cellule C- MnO_2 entre 0 et 2 V et à plusieurs températures	86

Figure III.5 – Évolution de la tension de la C-MnO ₂ lors de cyclages galvanostatiques à 12,5 mA/cm ² , 25 mA/cm ² , 50 mA/cm ² et 75 mA/cm ² entre 0 V et 2 V et à une température de 20 °C (K ₂ SO ₄ 0,5 M)	87
Figure III.6 – Cyclages galvanostatiques d'une cellule C-MnO ₂ entre 0 et 2 V et à plusieurs températures	88
Figure III.7 – Évolution de l'ESR de la cellule C-MnO ₂ avec la température	89
Figure III.8 – Fréquences des cyclages galvanostatiques de la cellule C-MnO ₂ en fonction de la densité de courant et pour plusieurs plages de tension (20 °C)	90
Figure III.9 – Fréquences des cyclages galvanostatiques de la cellule C-MnO ₂ en fonction du maximum des plages de tension et pour plusieurs densités de courant (20 °C)	91
Figure III.10 – Fréquences des cyclages galvanostatiques de la cellule C-MnO ₂ entre 0 V et 2 V en fonction de la densité de courant et pour différentes températures	91
Figure III.11 – Capacité apparente de la cellule mesurée à 20 °C pour différentes densités de courants et plages de tension	93
Figure III.12 – Capacité apparente de la cellule C-MnO ₂ sous 2 V de tension en fonction de la densité de courant et de la température	93
Figure III.13 – Évolution de la température d'une cellule pour différents cyclages galvanostatiques à 20 °C	94
Figure III.14 – Détails de la température et la puissance mesurées sur C-MnO ₂ à 20 °C et 25 mA/cm ² pour une tension de 2V	96
Figure III.15 – Puissance moyenne générée par la cellule C-MnO ₂ à 20 °C en fonction de a) la densité de courant et pour plusieurs plages de tension, b) la plage de tension et pour plusieurs densités de courant	98
Figure III.16 – Puissance calorifique générée des électrodes à 20 °C en fonction de a) la densité de courant et pour plusieurs plages de tension, b) la plage de tension et pour plusieurs densités de courant	101
Figure III.17 – Résistance calorimétrique moyenne des électrodes pour différentes densités de courant et plages de tension	102
Figure III.18 – Fréquences des cycles galvanostatiques pour différentes plages de tension et densités de courant	103
Figure III.19 – a) Puissance calorifique et b) Résistance calorifique de la cellule C-MnO ₂ mesurée entre 0 V et 2 V en fonction de la température et de la densité de courant	104
Figure III.20 – Rendements globaux de la cellule pour différentes plages de tension et densités de courant	106
Figure III.21 – Rendement de la cellule C-MnO ₂ sous 2 V de tension en fonction de la densité de courant pour plusieurs températures	106
Figure III.22 – Puissance calorifique moyenne des électrodes C-MnO ₂ et C-C sous 1 V de tension en fonction de la densité de courant et des températures	107
Figure III.23 – Résistance calorimétrique moyenne des électrodes C-MnO ₂ et C-C sous 1 V de tension en fonction de la densité de courant et des températures	108

Figure III.24 – Rendement des cellules C-MnO ₂ et C-C sous 1 V de tension en fonction de la densité de courant	108
Figure III.25 – Opérations sur les puissances utilisées pour obtenir les puissances des électrodes de carbone et de MnO ₂ séparément	110
Figure III.26 – Puissances des électrodes de MnO ₂ et de carbone entre 0 V et 1 V sur une charge-décharge à 25 mA/cm ² et 20 °C	111
Figure III.27 – Puissances réversibles des électrodes de MnO ₂ et de carbone à 20 °C et entre 0 V et 1 V sur une charge-décharge à a) 12,5 mA/cm ² b) 25 mA/cm ² et c) 50 mA/cm ²	114
Figure III.28 – Puissance pour les électrodes de MnO ₂ et de carbone en fonction de la densité de courant	115
Figure III.29 – Modélisation de l'épaisseur de l'électrode pour le modèle TLM	116
Figure III.30 – Détails de la cellule élémentaire utilisée pour la modélisation	117
Figure III.31 – Tension au cours du temps sur un cycle de charge-décharge entre 0 V et 1 V et à 25 mA/cm ² pour la cellule C-MnO ₂ à 20 °C	121
Figure III.32 – Conductivité de l'électrolyte en fonction de la température pour 25 mA/cm ² d'après le modèle TLM pour tension maximale de 1 V	122
Figure III.33 – Comparaison des puissances dissipées par les électrodes en fonction de la température pour C-MnO ₂ entre 0 V et 1 V à 25 mA/cm ²	124

CHAPITRE IV

Figure IV.1 – Géométries de supercondensateurs C-MnO ₂ de grande capacité	129
Figure IV.2 – Constitutions des supercondensateurs modélisés de a) 500 F et b) 1 700 F, vues en coupe	130
Figure IV.3 – Motif élémentaire de l'assemblage de cellules des supercondensateurs	132
Figure IV.4 – Évolution de l'ESR de la cellule C-MnO ₂ avec la température	136
Figure IV.5 – Résistance calorimétrique moyenne des électrodes C-MnO ₂ en fonction de la température pour quatre densités de courant et 2 V de plage de tension de cyclage.	137
Figure IV.6 – Tracé de la fonction puissance volumique moyenne théorique du supercondensateur C-MnO ₂ cyclé entre 0 V et 2 V.	138
Figure IV.7 – Champs de température 2D stationnaire d'un motif élémentaire de cellule C-MnO ₂ calculés par éléments finis. Les côtés de la cellule sont isolés et une température de 20 °C est imposée à ses extrémités. La puissance calorifique est de 10 W.	140
Figure IV.8 – Comparaison des distributions verticales (Oy) de température entre modélisation fidèle et modélisation homogénéisée	140
Figure IV.9 – Supercondensateur prismatique C-MnO ₂ de 500 F	141
Figure IV.10 – a) Champ de température en régime permanent et b) évolution de la température au centre de l'assemblage prismatique C-MnO ₂ à 20 °C et 25 A consécutive à l'application de cycles de charge-décharge à courant constant entre 0 et 2 V.	142

- Figure IV.11 – Champs de température, de puissance et de capacité locale apparente dans le bobinage calculés pour le supercondensateur C-MnO₂ modélisé de 1 660 F à 83 A et pour une température extérieure de a) 0 °C et b) 50 °C 145
- Figure IV.12 – Température moyenne (ronds), puissance calorifique (étoiles) et écart de température min-max (triangles) du bobinage C-MnO₂ de 1700 F en fonction de la densité de courant et pour une température extérieure de a) 0 °C et b) 50 °C. 147

Liste des tableaux

INTRODUCTION

Tableau 1 – Performances des systèmes carbone-carbone et carbone-MnO ₂ (source : ABHyS 2008)	2
---	---

CHAPITRE I

Tableau I-1 – Caractéristiques de quelques supercondensateurs commerciaux [8]	8
Tableau I-2 – État de l’art des principales caractéristiques des batteries (lithium Ion) et des supercondensateurs [4], [11]	10

CHAPITRE II

Tableau II-1 – Caractéristiques thermo-physiques des matériaux pour la modélisation	65
Tableau II-2 – Échauffements de la cellule obtenus par modélisation pour différentes largeurs de débordants et pour les cas sans effet Joule et avec annulation du drain thermique des débordants	68

CHAPITRE III

Tableau III-1 – Valeurs de conductivité de l’électrolyte à 20 °C utilisées dans le modèle TLM en fonction de la densité de courant	121
--	-----

CHAPITRE IV

Tableau IV-1 – Caractéristiques thermo-physiques des matériaux pour la modélisation	130
Tableau IV-2 – Conductivités thermiques effectives et épaisseurs de chaque couche constituant le motif élémentaire du bobinage des supercondensateurs C-MnO ₂ de grande capacité	133

Références bibliographiques

- [1] Margat-L'Huillier L., "Leçons de Physique", *éditions Vuibert et Nony*, 1904.
- [2] Becker H. L., "Low Voltage Electric Capacitor". *U. S. Patent Office 2,800,616*, 1957.
- [3] Rightmire R. A., Electrical Energy Storage Apparatus. *U.S. Patent Office 3,288,641*, 1962.
- [4] Miller J. R., Burke A., "Electrochemical Capacitors: Challenges and Opportunities for Real-World Applications", *The Electrochemical Society Interface*, 2008, p. 53-57.
- [5] Conway B. E., "Electrochemical Reactivity of Strong Sulfuric Acid: Some Unusual Behavior at Pt Electrodes". *Journal of The Electrochemical Society*, 1981, 128(11), p. 2262-2270.
- [6] Nawa M., Nogami T. et Mikawa H., "Application of Activated Carbon Fiber Fabrics to Electrodes of Rechargeable Battery and Organic Electrolyte Capacitor". *Journal of The Electrochemical Society*, 1984,131(6) p. 1457-1459.
- [7] Miller J. R., "A brief history of supercapacitors". *Batteries & Energy Storage Technology*, 2007.
- [8] Burke A., "R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors". *Electrochimica Acta*, 2007, 53(3), p. 1083-1091.
- [9] Bertoldi O., Berger S., "Report on Energy". *ObservatoryNANO*, 2009, 10 p.
- [10] Burke A., "Ultracapacitors: why, how, and where is the technology ? ". *Journal of Power Sources*, 2000, 91(1), p. 37-50.
- [11] Burke A., Miller M., "The power capability of ultracapacitors and lithium batteries for electric and hybrid vehicle applications", *Journal of Power Sources*, 2010, 196(1), p. 514-522.
- [12] Conway B. E., "Electrochemical Supercapacitors". Scientific Fundamentals and Technological Applications, *Kluwer Academic Plenum Press*, New York, 1999, 736 p.
- [13] Langlois O., "Conception d'un réseau de secours électrique pour l'aéronautique". Thèse, *Laboratoire d'Electrotechnique et d'Electronique Industrielle (LEEI)*, 2006, 283 p.
- [14] Burke A., "R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors". *Electrochimica Acta*, 2007, 53(3), p. 1083-1091.
- [15] Nomoto S., Nakata H., Yoshioka K., et al. "Advanced Capacitors and their Application". *Journal of Power Sources*, 2001, 97-98, p. 807-811.
- [16] Abbey C., Joos G., "Supercapacitor energy storage for wind energy applications". *IEEE Transactions on Industry Applications*, 2007, 43(3), p. 769–776.
- [17] Trantham J. D., Johnston D. E., Wilson D. C., "Systems, methods and devices for Regulation or isolation of backup in memory devices". *U.S. Patent Office 2,010,033*, 2010.
- [18] Sharma P., Bhatti T.S., "A review on electrochemical double-layer capacitors". *Energy Conversion and Management*, 2010, 51(12), p. 2901-2912.
- [19] Helmholtz H., "Studien über electrische Grenzssichten". *Annalen der Physik*, 1879, vol. 243(7), p 337-382.

- [20] Gouy G., "Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte". *Compte rendu hebdomadaire des séances de l'Académie des Sciences*, 1909, vol. 149, p 337-382.
- [21] Chapman D. L., "A contribution to the theory of electrocapillarity". *Philosophical Magazine Series 6*, 1913, vol. 25(148), p 475-481.
- [22] Stern O., "The Theory of the electrolytic double-layer". *Zeitschrift für Elektrochemie*, 1924, vol. 30, p 508-516.
- [23] Grahame O., "Differential Capacity of Mercury in aqueous Sodium Fluoride Solutions. I. Effect of Concentration at 25°C". *Journal of the American Chemical Society*, 1954, vol. 76(19), p 4819-4823.
- [24] Bockris J. O'M., Devanathan A. V., Muller K., "On the Structure of Charged Interfaces". *Proceedings of the Royal Society*, 1963, vol. 274, p 55-79.
- [25] Webb P. A., "Introduction to Chemical Adsorption Analytical Techniques and their Applications to Catalysis". *MIT Technical Publications*, 2003, 12 p.
- [26] Foo K. Y., Hameed B. H., "A short review of activated carbon assisted électrosorption process: An overview, current stage and future prospects". *Journal of Hazardous Materials*, 2009, vol. 170(2-3), p 552-559.
- [27] Conway B. E., Birss V., "The role and utilization of pseudo-capacitance for energy storage by supercapacitors". *Journal of Power Sources*, 1997, vol. 66(1-2), p 1-14.
- [28] Naoi K., Simon P., "New Materials and New Configurations for Advanced Electrochemical Capacitors". *The Electrochemical Society's Interface*, 2008, vol. 17(1), p. 34-37.
- [29] Conway B. E., Gileadi E., "Kinetic theory of pseudo-capacitance and electrode reactions at appreciable surface coverage". *Transactions of the Faraday Society*, 1962, vol. 58(1), p. 2493-2509.
- [30] Miller J. R., "Electrochemical capacitor thermal management issues at high-rate cycling". *Electrochimica Acta*, 2006, vol. 52(1), p. 1703-1708.
- [31] Guillemet P., Scudeller Y., Brousse T., "Multi-level reduced thermal modelling of electrochemical capacitors". *Journal of Power Sources*, 2006, vol. 157(1), p. 630-640.
- [32] Heikes R. R., Ure R. W. Jr., "Thermoelectricity: Science and Engineering". *Interscience Publication Incorporated*. New York, 2003, p. 3-5.
- [33] Newman J., "Thermoelectric Effects in Electrochemical Systems". *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1995, vol. 34(1), p. 3208-3216.
- [34] Joubert D., "Étude microcalorimétrique associée à la charge et à la décharge électrochimique des matériaux hydrurables". *Thèse*, Paris VI, 1998.
- [35] Galliero G., "Thermodiffusion dans les fluides de Lennard-Jones par dynamique moléculaire". *Thèse*, Bordeaux I, 2003.
- [36] Mansour M. A., El-Anssary N. F., Aly A. M., "Effects of chemical reaction and thermal stratification on MHD free convective heat and mass transfer over a vertical stretching surface embedded in a porous media considering Soret and Dufour numbers". *Chemical Engineering Journal*, 2008, vol. 145(1), p. 340-345.
- [37] Davarzani H., Chastanet J., Marcoux M., Quintard M., "Theoretical determination of effective Thermodiffusion coefficients, application to the description of mass transfer in porous media". *8th International Meeting on Thermodiffusion, Lecture Notes*. 2008, p. 161-254.
- [38] Zheng F., "Some basic matters on the heat effects at electrode-electrolyte interfaces". *Thermochimica Acta*. 2011, vol. 516(1), p. 1-7.

- [39] Stoller M. D., Park S., Zhu Y, et al., "Graphene-Based Ultracapacitors". *Nano letters*, 2008, 8(10), p. 3498-3502.
- [40] Rodríguez-Reinoso F., Pastor A. C., Marsh H., et al. "Preparation of activated carbone cloths from viscous rayon. Part II: physical activation processes". *Carbon*, 2000, 38(3), p. 379-395.
- [41] Lillo-Ródenas M. A., Juan-Juan J., Cazorla-Amorós D., et al., "About reactions occuring during chemical activation with hydroxides". *Carbon*, 2004, 42(7), p. 1371-1375.
- [42] Zdravkow B. D, Čermák J. J., Šefara M., "Pore Classification in the characterization of porous materials: A perspective". *Central European Journal of Chemistry*, 2007, 5(2), p. 385-395.
- [43] Rodriguez-Reinoso F., Molina-Sablio M., "Textural and chemical characterization of microporous carbons". *Advances in Colloid Interface Science*, 1998, 76-77(1), p. 271-294.
- [44] Pandolfo A. G., Hollenkamp A. F., "Carbon properties and their role in supercapacitors". *Journal of Power Sources*, 2006, 157(1), p. 11-27.
- [45] Braun A., Bärtsch A. F., Schnyder B., et al., "X-ray scattering and adsorption studies of thermally oxidized glassy carbon". *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1999, 260(1), p. 1-14.
- [46] Zhang Y., Iijima S., "Controllable method for fabricating single-wall carbon nanotubes by using ultrafine gold particles". *Applied Physics Letters*, 2000, 77(1), p. 966-968.
- [47] Chen J. H., Li D. Z., Wang S. X., et al., "Electrochemical characterization of carbon nanotubes as electrode in electrochemical double-layer capacitors". *Carbon*, 2002, 40(1), p. 1193-1197.
- [48] Amade R., Jover E., Caglar B., et al., "Optimization of MnO₂/vertically aligned carbon nanotube composite for supercapacitor application". *Journal of Power Sources*, 2011, 13(1), p. 5779-5783.
- [49] Brunauer S., Emmett P. H., Teller E., "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers". *Journal of the American Chemical Society*, 1938, 60(2), p. 309-319.
- [50] Barrett E. P., Joyner L. G., Halenda P. P., "The determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms". *Journal of the American Chemical Society*, 1951, 73(1), p. 373-380.
- [51] Chmiola J., Yushin G., Gogotsi Y., et al., "Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer". *Science*, 2006, 313(5794), p. 1760-1763.
- [52] Raymundo-Piñero E., Kierzek K., Machnikowski J., Béguin F., "Relationship between the nanoporous texture of activated carbons and their capacitance properties in different electrolytes". *Carbon*, 2006, vol. 44(12), p. 2498-2507.
- [53] Wu N. L., Wang S. Y., "Conductivity percolation in carbon-carbon supercapacitor electrodes". *Journal of Power Sources*, 2002, 110(1), p. 233-236.
- [54] Hahn M., Würsig A., Gallay R., et., "Gas evolution in activated carbon/propylene carbonate based double-layer capacitors". *Electrochemistry Communications*, 2005, 7(9), p. 925-930.
- [55] Lin R., Huang P., Ségalini J., et al., "Solvent effect on the ion adsorption from ionic liquid electrolyte into sub-nanometer carbon pores". *Electrochimica Acta*, 2009, vol. 54(27), p. 7025-7032.

- [56] Mosqueda H., Crosnier O, Athouël L, "Electrolyte for hybrid carbon-MnO₂ electrochemical capacitors". *Electrochimica Acta*, 2010, vol. 55(25), p. 7479-7483.
- [57] Ue M., Takeda M., Takehara M., et al., "Electrochemical Properties of Quaternary Ammonium Salts for Electrochemical Capacitors". *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, vol. 144(8), p. 1684-1688.
- [58] Diaw M., Chagnes A., Carré B., et al., "Mixed ionic liquid as electrolyte for lithium batteries". *Journal of Power Sources*, 2005, vol. 146(1-2), p. 682-684.
- [59] Mc Ewen A. B., Ngo H. L., LeCompte K., et al., "Electrochemical Properties of Imidazolium Salt Electrolytes for Electrochemical Capacitor Applications". *Journal of the Electrochemical Society*, 1999, vol. 146(5), p. 1687-1695.
- [60] Pell W. G., Conway B. E., N. Marincic, "Analysis of non-uniform charge-discharge and rate effects in porous carbon capacitors containing sub-optimal electrolyte concentrations". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2000, vol. 491(1) p. 9-21.
- [61] Pascot C., "Analyse électrothermique multi-échelle des supercondensateurs aux carbones pour le stockage de l'énergie". *Thèse*, Université de Nantes, 2009.
- [62] Fievet P., Szymczyk A., "Characterisation of electrical properties of membrane pore walls". *Comptes Rendus Chimie*, 2003, vol. 5(6-7), p. 492-505.
- [63] Linden D., Reddy T. B., "Handbook of batteries (3rd edition)". Mac Graw-Hill, New York, 2002.
- [64] Bélanger D., Brousse T., Long J. W., "Manganese Oxides: Battery Materials Make the Leap to Electrochemical Capacitors". *The Electrochemical Society Interface*, Spring 2008.
- [65] Brousse T., Toupin M., Dugas R. et al., "Crystalline MnO₂ as Possible Alternatives to Amorphous Compounds in Electrochemical Supercapacitors", *Journal of The Electrochemical Society*. 2006, vol. 153(12), p. 2171-2180.
- [66] Li L., King D. L., "Synthesis and Characterization of Silver Hollandite and Its Application in Emission Control". *Chemistry of Materials*, 2005, vol. 17(1), p. 4335-4343.
- [67] Vetter K. J., "Electrochemical Kinetics: Theoretical and Experimental Aspects". *Academic Press*. New York, 1967, p. 97-103.
- [68] Saito Y., Kanari K., Takano K., Masusa T., "A calorimetric study on a cylindrical type lithium secondary battery by using a twin-type heat conduction calorimeter". *Thermochimica Acta*, 1997, vol. 296(1), p. 75-85.
- [69] Etzel K. D., Bickel K. R., Schuster R. "A micro calorimeter for measuring heat effects of electrochemical reactions with submonolayer conversions", *Review of Scientific Instruments*, 2010, vol. 81(3), n°034101.
- [70] Leodes C. T., "Control and dynamic systems, advances in theory and applications: multidimensional systems. Signal Processing and Modeling Techniques". *Academic Press Incorporated*, 2003, 441 p.
- [71] Pascot C., Dandeville Y., Scudeller Y., et al. "Calorimetric measurements of the heat generated by a Double-Layer Capacitor cell under cycling". *Thermochimica Acta*, 2010, vol. 510(1-2), p. 53-60.
- [72] Parker W., Jenkins W. J., Butler C. P., Abbott G. L., "Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity and thermal conductivity". *Journal of Applied Physics*, 1961, vol. 32(9), p. 1679-1684.
- [73] Scudeller Y., Bardou J. P., "Simultaneous measurement of the thermal conductivity and diffusivity of small size elements: application to the

- characterization of integrated circuit package samples". *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1991, vol. 34(3), p. 673-680.
- [74] Carslaw H. S., Jaeger J. C., "Conduction of Heat in Solids". *Oxford Science Publication*, 1948, 520 p.
- [75] Brousse T., Taberna P.L., Crosnier O., et al., "Long-term cycling behaviour of asymmetric activated carbon/MnO₂ aqueous electrochemical supercapacitor", *Journal of Power Sources*. 2007, vol. 173(1), p. 633-641.
- [76] Guillemet P., Brousse T., Crosnier O., et al., "Modelling Pseudo-capacitance of Manganese dioxide". *Electrochimica Acta*, 2012, vol. 67(1), p. 41-49.
- [77] Pillay B., Newman J. "The Influence of Side Reactions on the performance of Electrochemical Double-Layer Capacitor". *Journal of The Electrochemical Society*, 1996, vol. 143(6), p. 1806-1814.
- [78] Schiffer J., Linzen D., Sauer D. U. et al., "Heat generation in double layer capacitors", *Journal of Power Sources*. 2006, vol. 160(1), p. 765-772.
- [79] Horvath A. L., "Handbook of aqueous electrolyte solutions: physical properties, estimation and correlation methods". *Ellis Horwood series in physical chemistry*, 1985, 631 p.
- [80] Kjelstrup S., Olsen E., Qian J, "The Peltier Heating of aluminium, oxygen and carbon-carbon dioxide electrodes", *Electrochimica Acta*. 2001, vol. 46(1), p. 1041-1150.
- [81] Nakajima H., Nohira T., Ito Y, "The single electrode Peltier heats of Li⁺/Li, H₂/H⁺ and Li⁺/Pd-Li couples in molten LiCl-KCl systems", *Electrochimica Acta*. 2004, vol. 49(27), p. 4987-4991.
- [82] Maeda Y., Kumagai T., "Electrochemical Peltier heat in the polypyrrole-electrolyte system", *Thermochimica Acta*. 1995, vol. 267(1), p. 139-148.
- [83] Posey F. A., Morozumi T., "Theory of Potentiostatic and Galvanostatic Charging of the Double Layer in Porous Electrodes". *Journal of The Electrochemical Society*, 1966, vol. 113(2), p. 176-184.
- [84] Verbrugge M. W., Liu P., "Microstructural Analysis and Mathematical Modeling of Electric Double-Layer Supercapacitors". *Journal of The Electrochemical Society*, 2005, vol. 152(5), p. 79-87.
- [85] Bard A. J., Faulkner L. R., "Electrochemical methods: fundamentals and applications". *John Wiley and Sons*, 2001, 856 p.
- [86] De Levie R., "On Porous Electrodes in Electrolyte Solutions". *Electrochimica Acta*, 1963, vol. 8(1), p. 751-780.

Analyse thermique et électrochimique des supercondensateurs carbone-MnO₂ en milieu aqueux

Résumé en français :

Cette thèse a pour but de caractériser le fonctionnement de supercondensateurs asymétriques à base de carbone activé et de dioxyde de manganèse (C-MnO₂) dans un électrolyte aqueux de sulfate de potassium. Un dispositif calorimétrique a été conçu spécialement pour réaliser des mesures thermiques (échauffement et puissance dissipée au cours du temps) et électriques (courant et tension au cours du temps, durées des charges et de décharges, capacité électrique) sur des supercondensateurs C-MnO₂ de petite taille en fonction de plusieurs paramètres de fonctionnement : densité de courant, plage de potentiel de cyclage et température ambiante. Les mesures ont montré des évolutions de puissance calorifique induites par les phénomènes de transport et de transfert des charges électriques dans l'électrolyte et sur les électrodes. Les énergies calorifiques impliquées dans l'adsorption des ions de l'électrolyte sur la surface du carbone et de l'intercalation des ions K⁺ dans MnO₂ ont été quantifiées. L'effet de la température sur la capacité électrique et le rendement énergétique de la cellule a été étudié. Les mesures électrochimiques et calorimétriques ont mis en évidence l'effet de la décomposition de l'électrolyte au delà de 1,5 V. Un modèle a été développé pour la simulation électrothermique de supercondensateurs C-MnO₂ de grande capacité électrique. Ce modèle a été établi à partir des mesures obtenues sur une cellule de petite taille. Les simulations, réalisées sur des dispositifs de 500 F et 1 700 F et prenant en compte les couplages thermo-électrochimiques, ont montré des hétérogénéités de température dans les cellules affectant le comportement électrochimique.

Mots-clés :

Supercondensateur, carbone, dioxyde de manganèse, pseudo-capacité, calorimétrie électrochimique, modèle de ligne de transmission, modélisation électrothermique.

Thermal and electrochemical analysis of carbone-MnO₂ supercapacitors in aqueous electrolyte

Abstract:

The aim of this work is to characterize the performance of asymmetric activated carbon and manganese dioxide based supercapacitor in a potassium sulphate aqueous electrolyte. A calorimetric device was designed specifically for thermal (heat and power dissipated over time) and electrical measurements (current and voltage over time, durations of charges and discharges, capacitance) on small size C-MnO₂ supercapacitors as a function of several parameters: current density, potential range of cycling and ambient temperature. Measurements showed dissipated heat induced by transport and transfer of electric charges in the electrolyte and the electrodes. The heat involved in the adsorption of ions from the electrolyte on the carbon surface and the intercalation of K⁺ ions in MnO₂ was quantified. Electrical capacity and energy efficiency of the cell were also studied. Electrochemical and calorimetric measurements have shown the consequences of electrolyte decomposition beyond 1.5 V. A model was developed for electrothermal simulation of C-MnO₂ supercapacitors. This model was established from measurements obtained on a small size cell. The simulations, performed on devices of 500 F and 1,700 F and taking into account the thermo-electrochemical coupling, showed temperature heterogeneities affecting the electrochemical behavior.

Keywords:

Supercapacitor, carbon, manganese dioxide, pseudo-capacitance, electrochemical calorimetry, transmission line model, finite elements model.