

Projet ABHYS

Appel à projets Stock-E 2007

Thierry Brousse,
Université de Nantes
Institut des Matériaux Jean Rouxel (UMR-CNRS 6502)

Le projet ABHyS

Titre: ABHyS (Aqueous Based Hybrid Supercapacitor)

Partenaires :

- **Thierry Brousse (coordinateur – partenaire 1)**
- **Laboratoire de Génie des Matériaux et Procédés Associés, école polytechnique de l'Université de Nantes, LGMPA EA2664**
- **Encarnacion Raymundo-Piñero (partenaire 2)**
- **Centre de Recherche sur la Matière Divisée, CRMD UMR 6619**
- **Patrice Simon (partenaire 3)**
- **Centre Inter-Universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux, Université Paul Sabatier, CIRIMAT UMR-CNRS 5085**
- **Frédéric Favier (partenaire 4)**
- **Institut Charles Gerhardt - Equipe Agrégats, Interfaces et Matériaux pour l'Energie (IGCM) UMR 5253 CNRS/UM2/UM3/ENSCM**
- **Philippe Azais (partenaire 5)**
- **batScap - Quimper**

Date de début du projet : 01/12/2007 Date de fin du projet : 30/11/2010

Budget total : 2406 k€

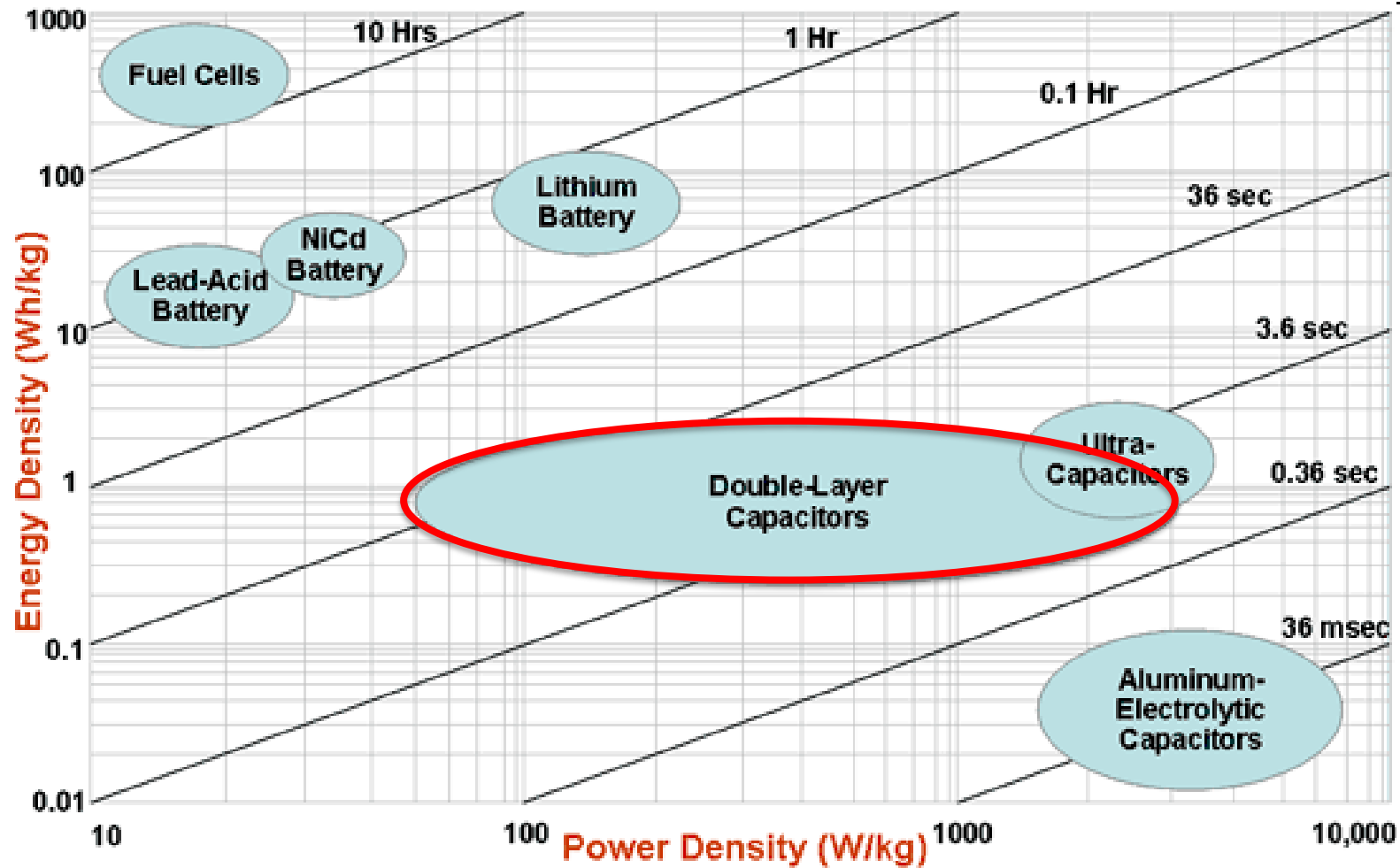
Aide accordée : 900 k€

Labellisation par un ou des pôle(s) de compétitivité : pôle ID4Car (P d L)

STOCK-E



Rappel du contexte et des enjeux



Source US Defence Logistics Agency

STOCK-E



Rappel du contexte et des enjeux

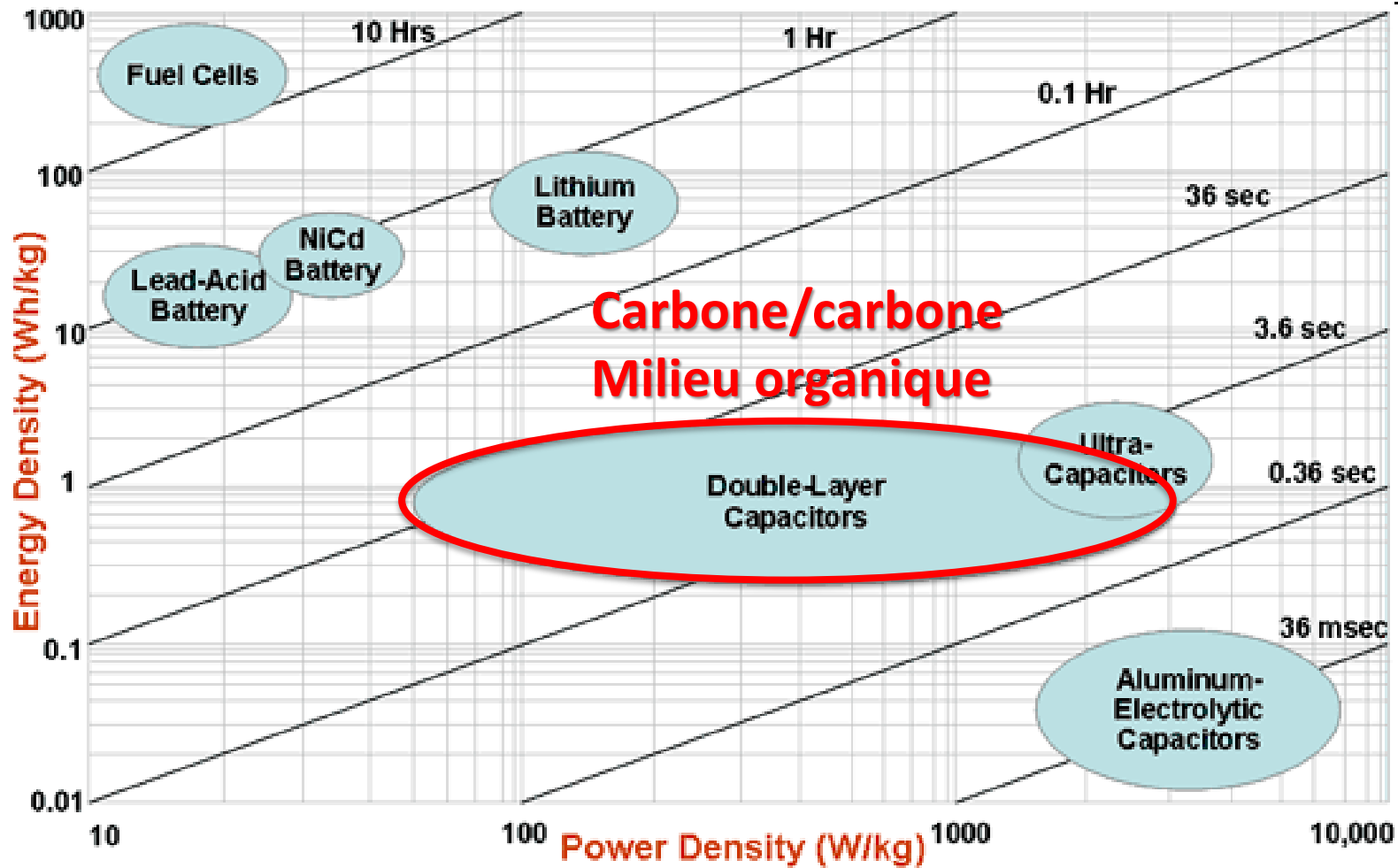


Utilisation de plus en plus intense de supercondensateurs dans une large gamme d'applications: puissance spécifique, durabilité

STOCK-E



Rappel du contexte et des enjeux

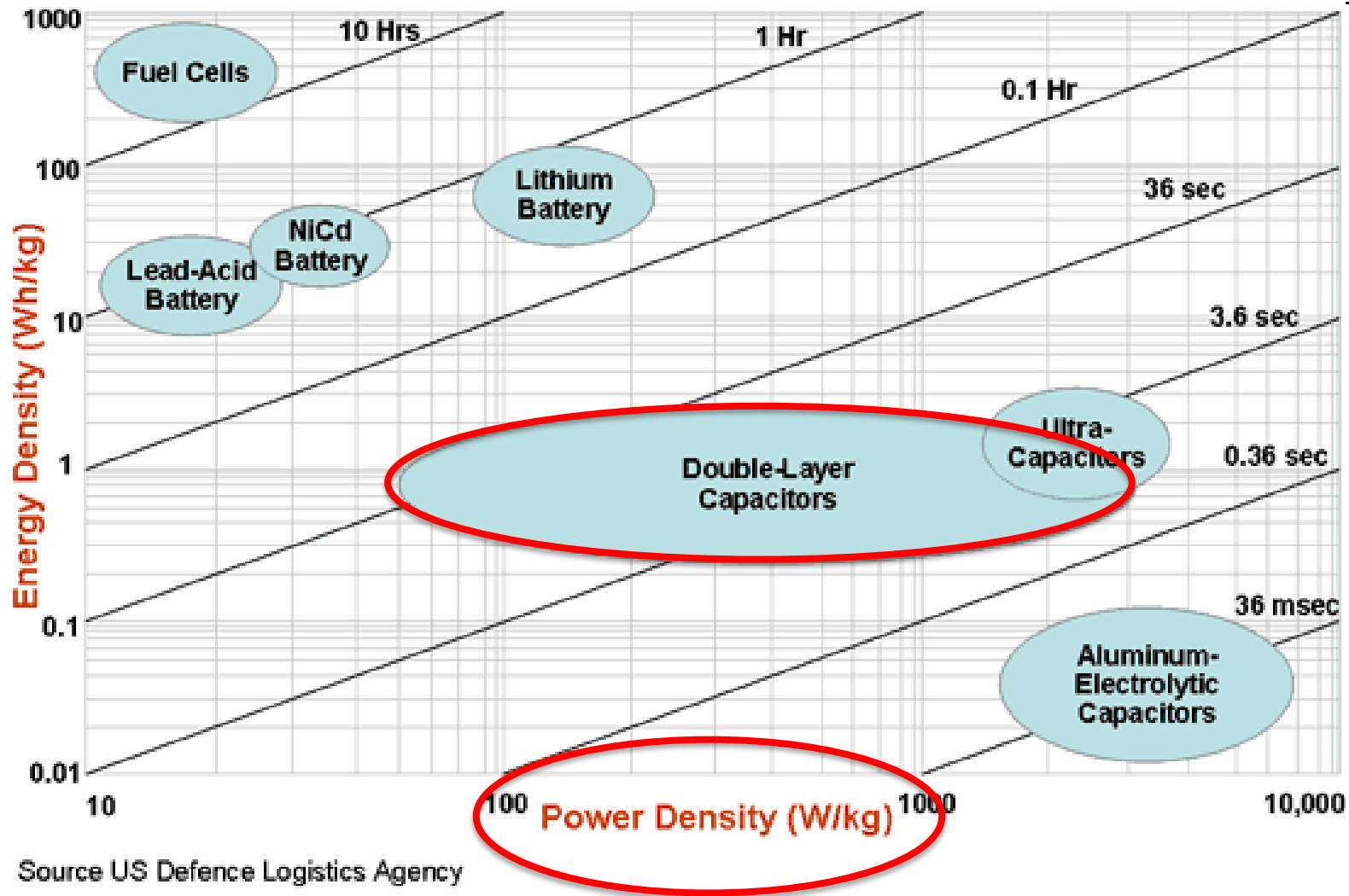


Source US Defence Logistics Agency

STOCK-E



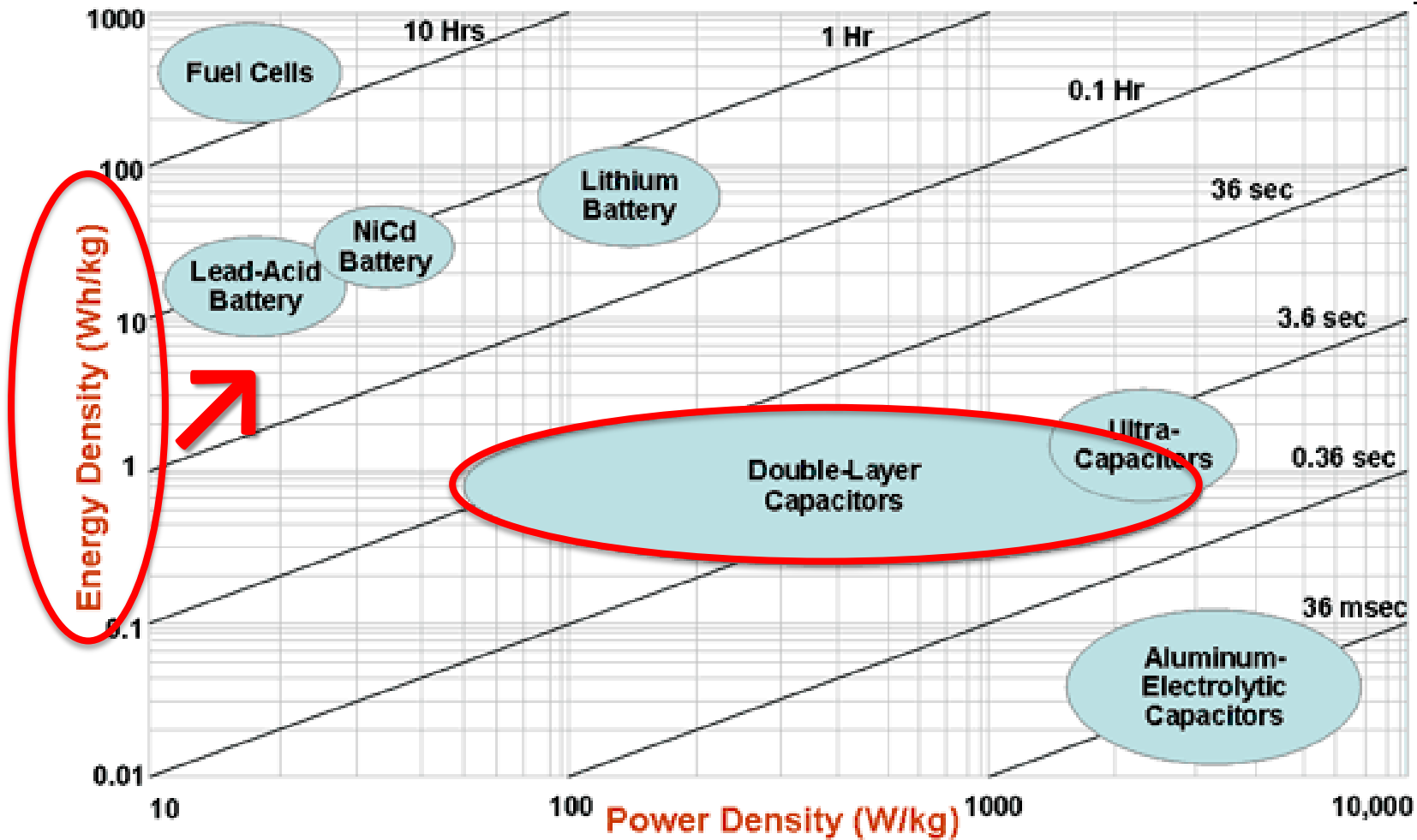
Rappel du contexte et des enjeux



STOCK-E



Rappel du contexte et des enjeux

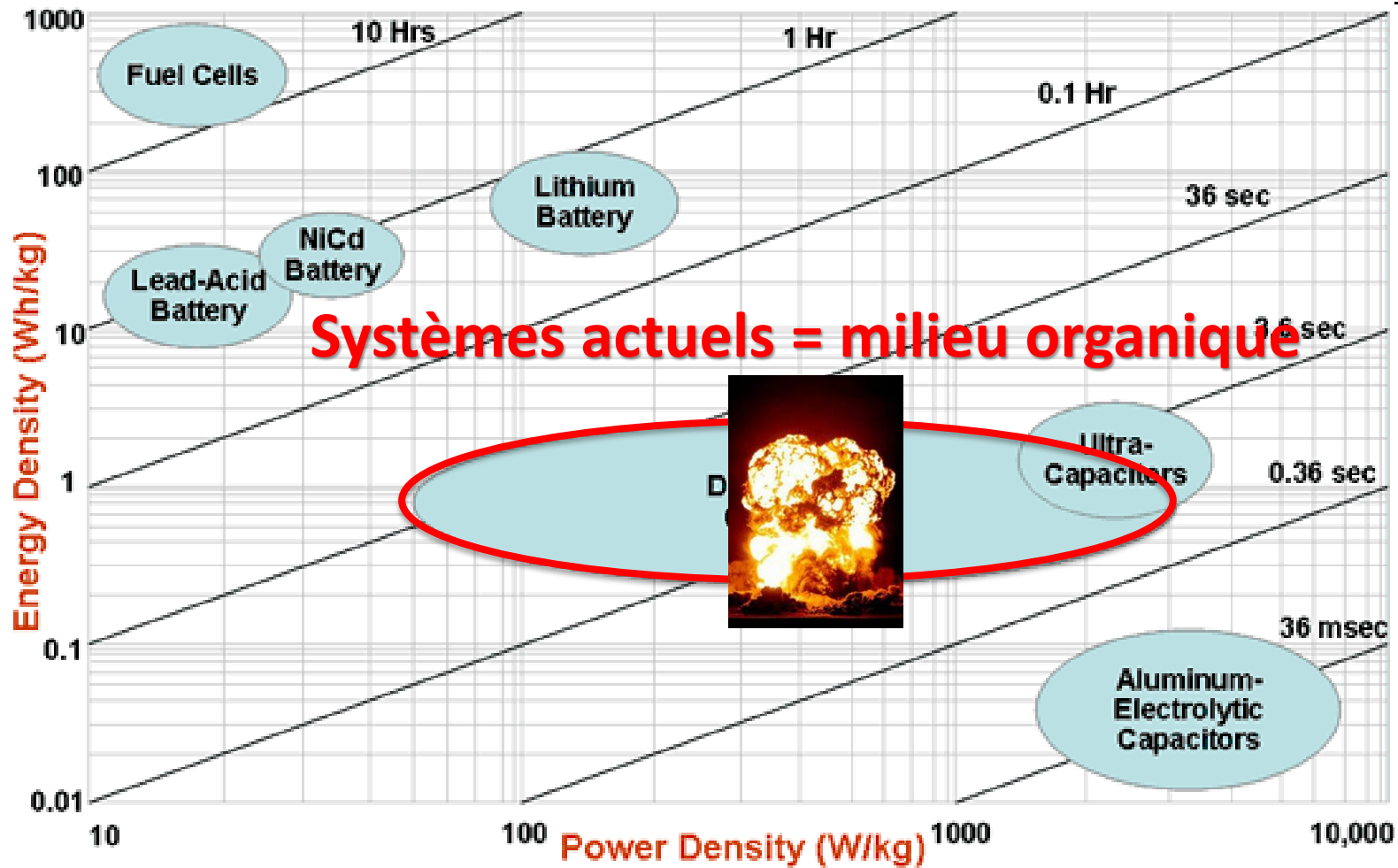


Source US Defence Logistics Agency

STOCK-E



Rappel du contexte et des enjeux

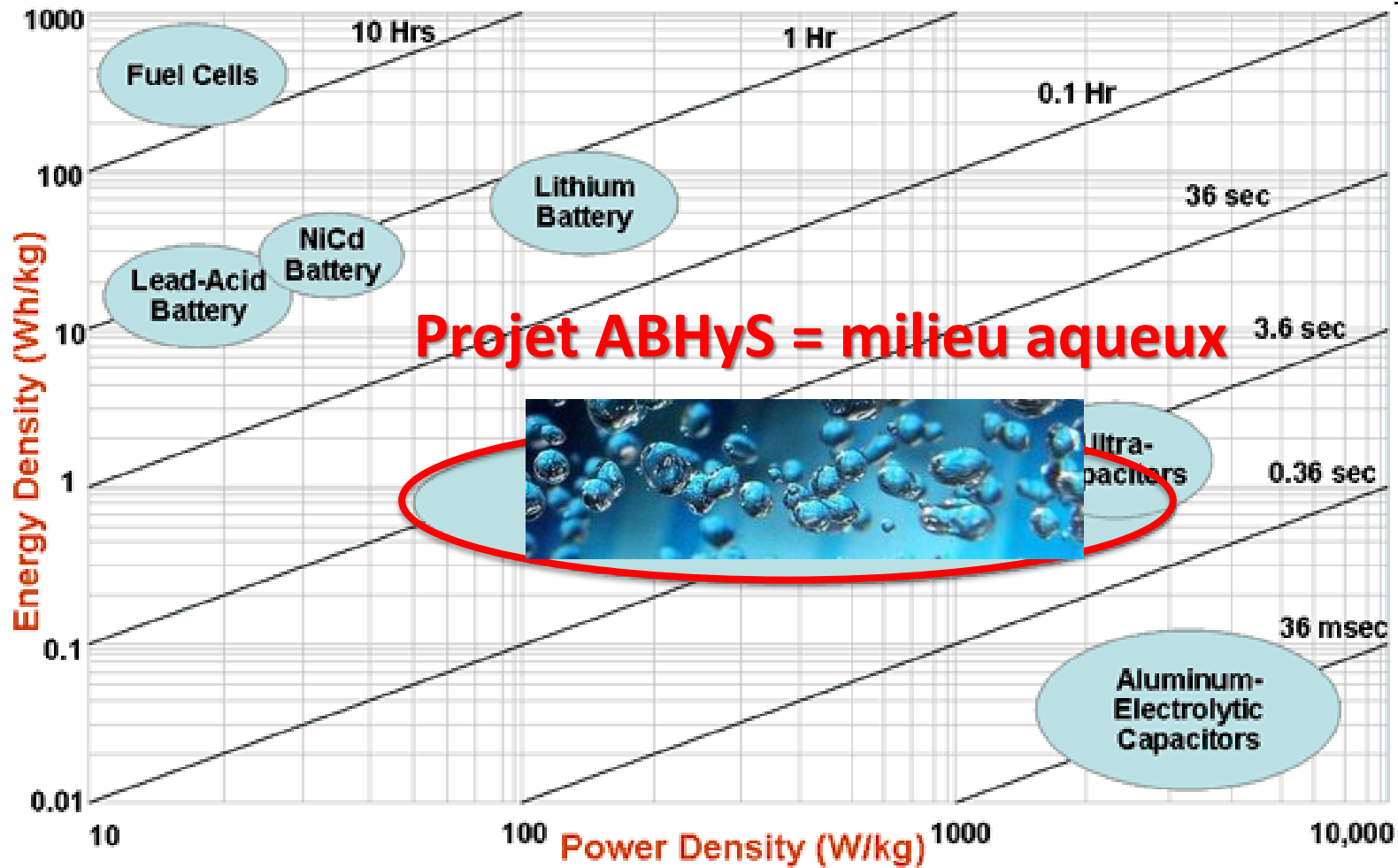


Source US Defence Logistics Agency

STOCK-E



Rappel du contexte et des enjeux

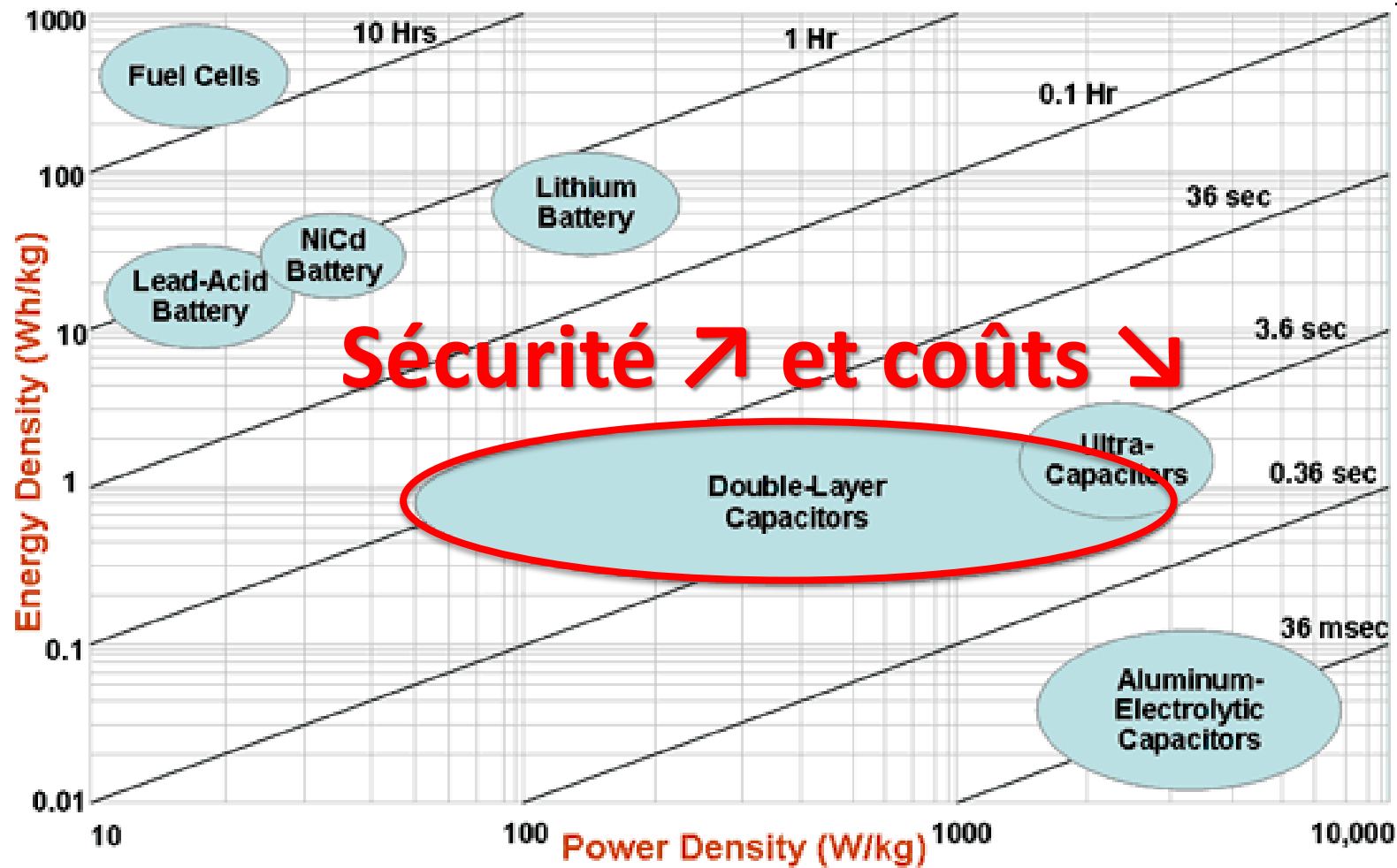


Source US Defence Logistics Agency

STOCK-E



Rappel du contexte et des enjeux

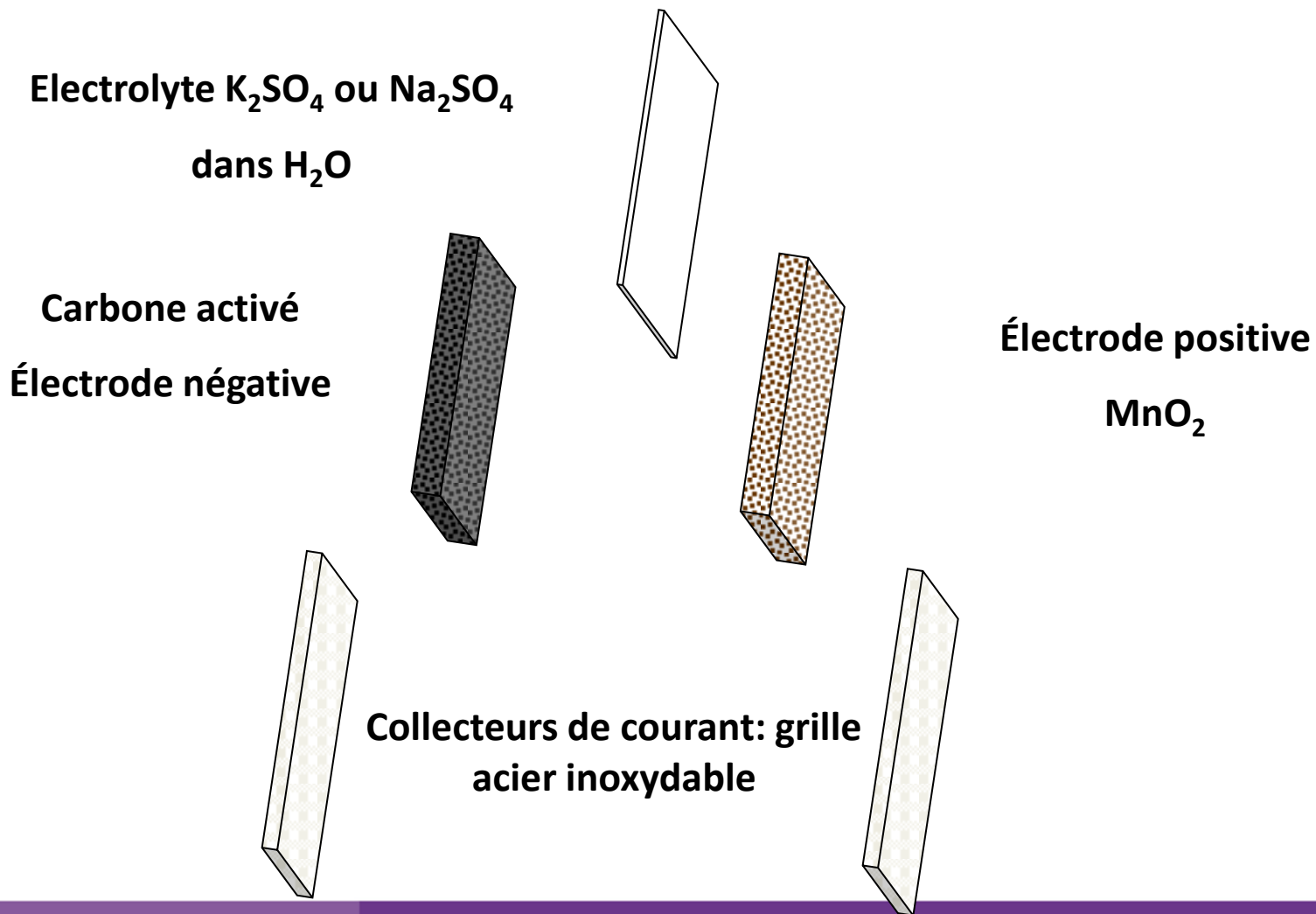


Source US Defence Logistics Agency

STOCK-E



Rappel du contexte et enjeux



STOCK-E



Objectifs et positionnement du projet

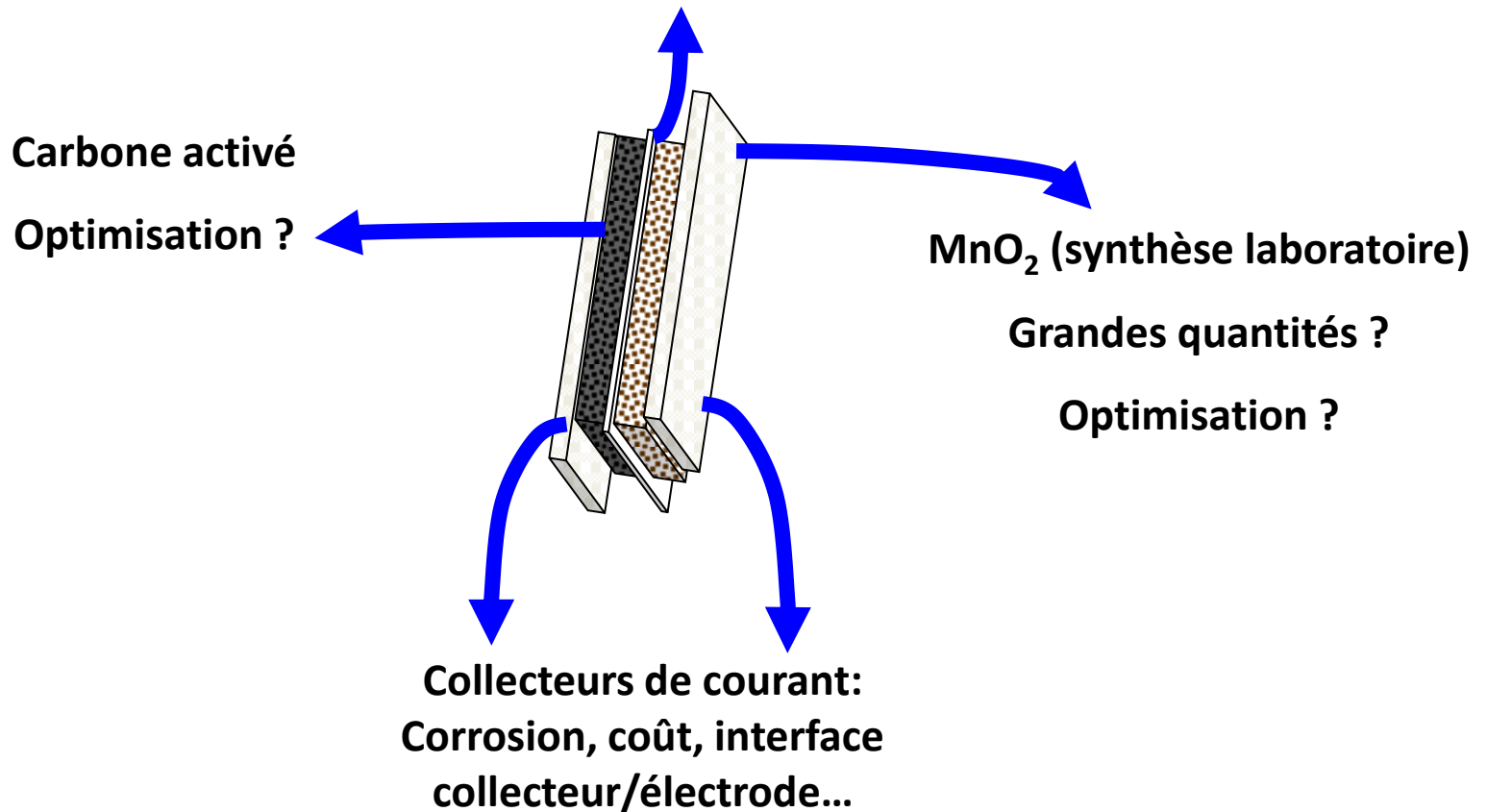
- ❑ Dispositif carbone/ MnO_2 proposé en 2002
 - Performances modestes
- ❑ Performances visées pour le système ABHyS = performances des dispositifs commerciaux actuels:
 - 5 Wh/kg et 5 kW/kg
 - Cyclabilité d'au moins 10^5 cycles
 - Compatibilité environnementale au moins équivalente à celle du dispositif C/ MnO_2 actuel
 - Coût...

STOCK-E



Défis scientifiques et technologiques

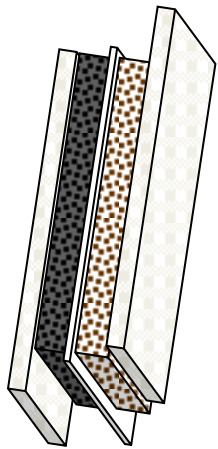
Electrolyte: conductivité ionique, température de fonctionnement (-10°C +90°C)



STOCK-E

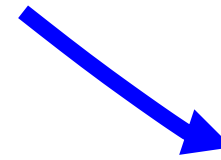
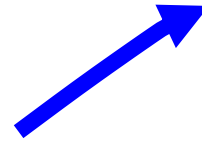


Défis scientifiques et technologiques



Dispositif: comportement électrothermique ?

Performances



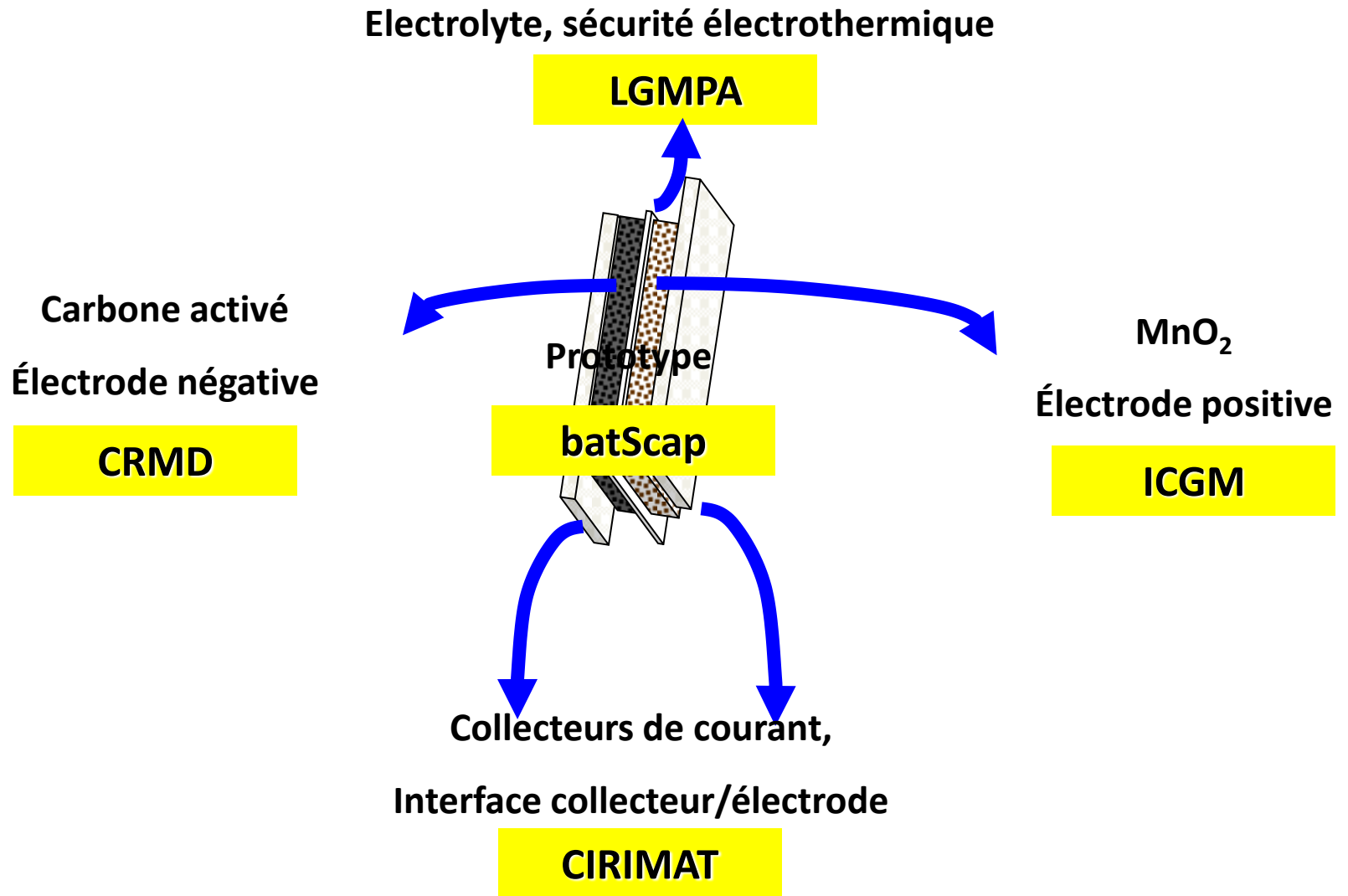
Dimensionnement d'une cellule
Réalisation de prototypes (1-10F)

Performances

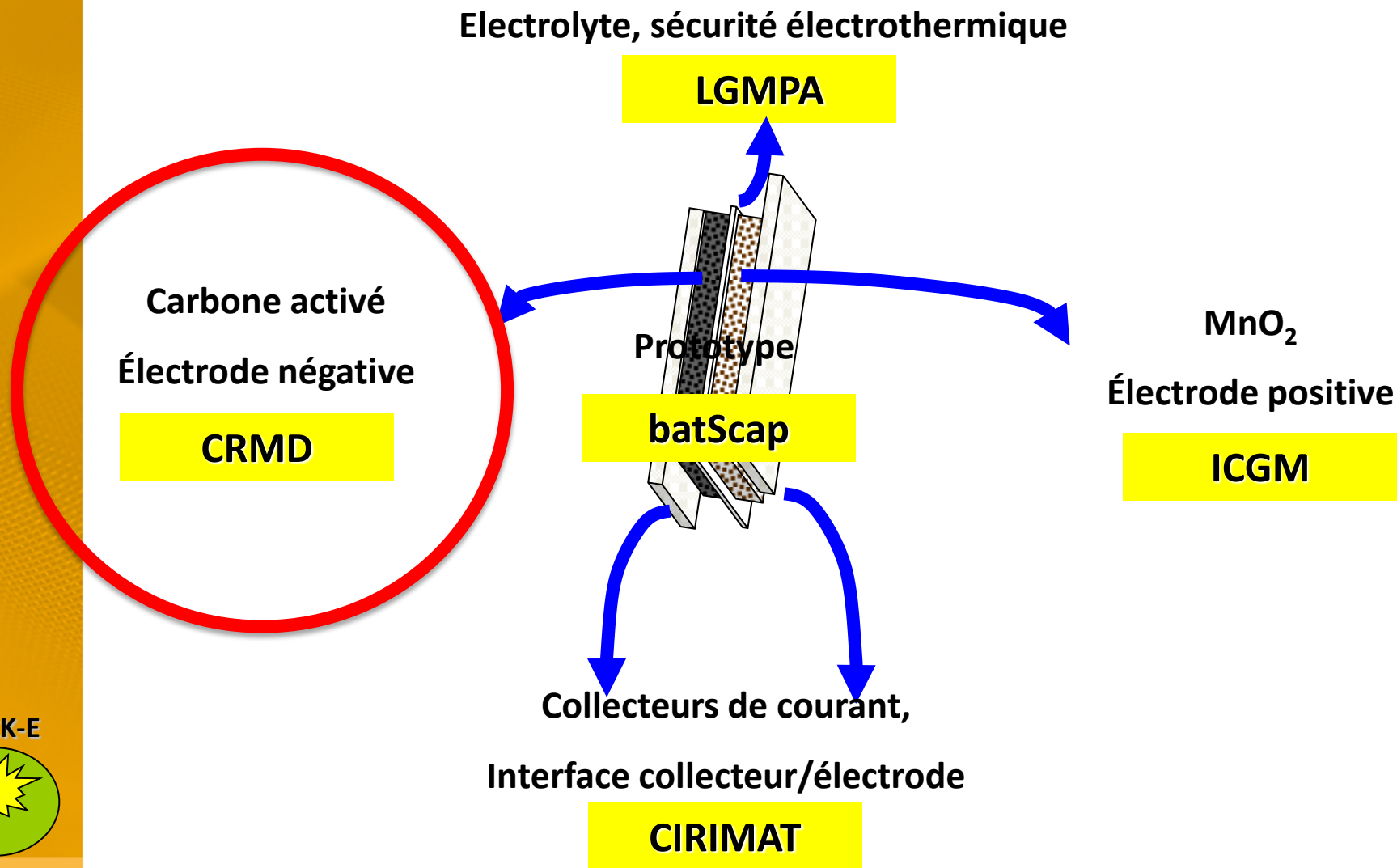
STOCK-E



Défis scientifiques et technologiques



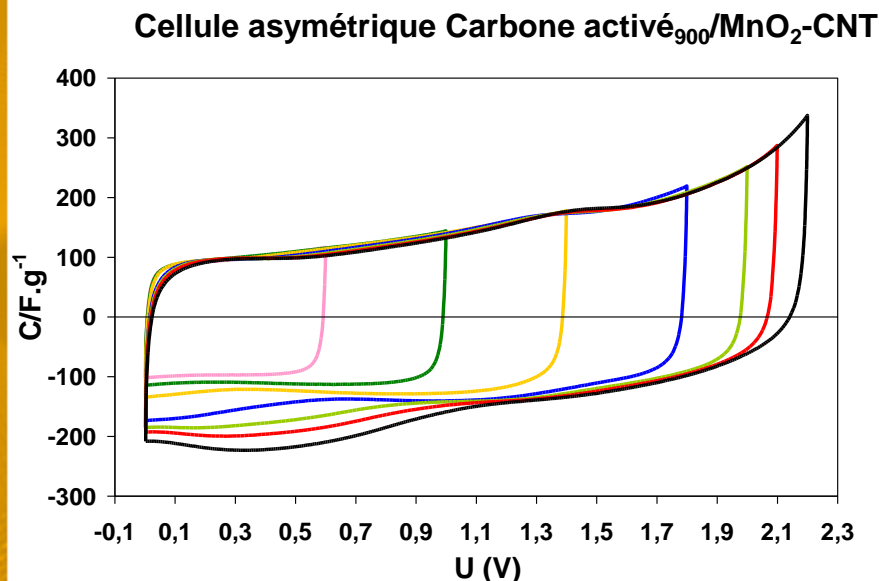
Quelques faits marquants



STOCK-E



Identification de carbones nanoporeux pour cellules asymétriques de grande capacité



- Electrode négative: carbone traité à 900°C sous gaz (AC₉₀₀)
- Electrode Positive: Composite MnO₂/CNTs
- Capacité de l'électrode négative x3

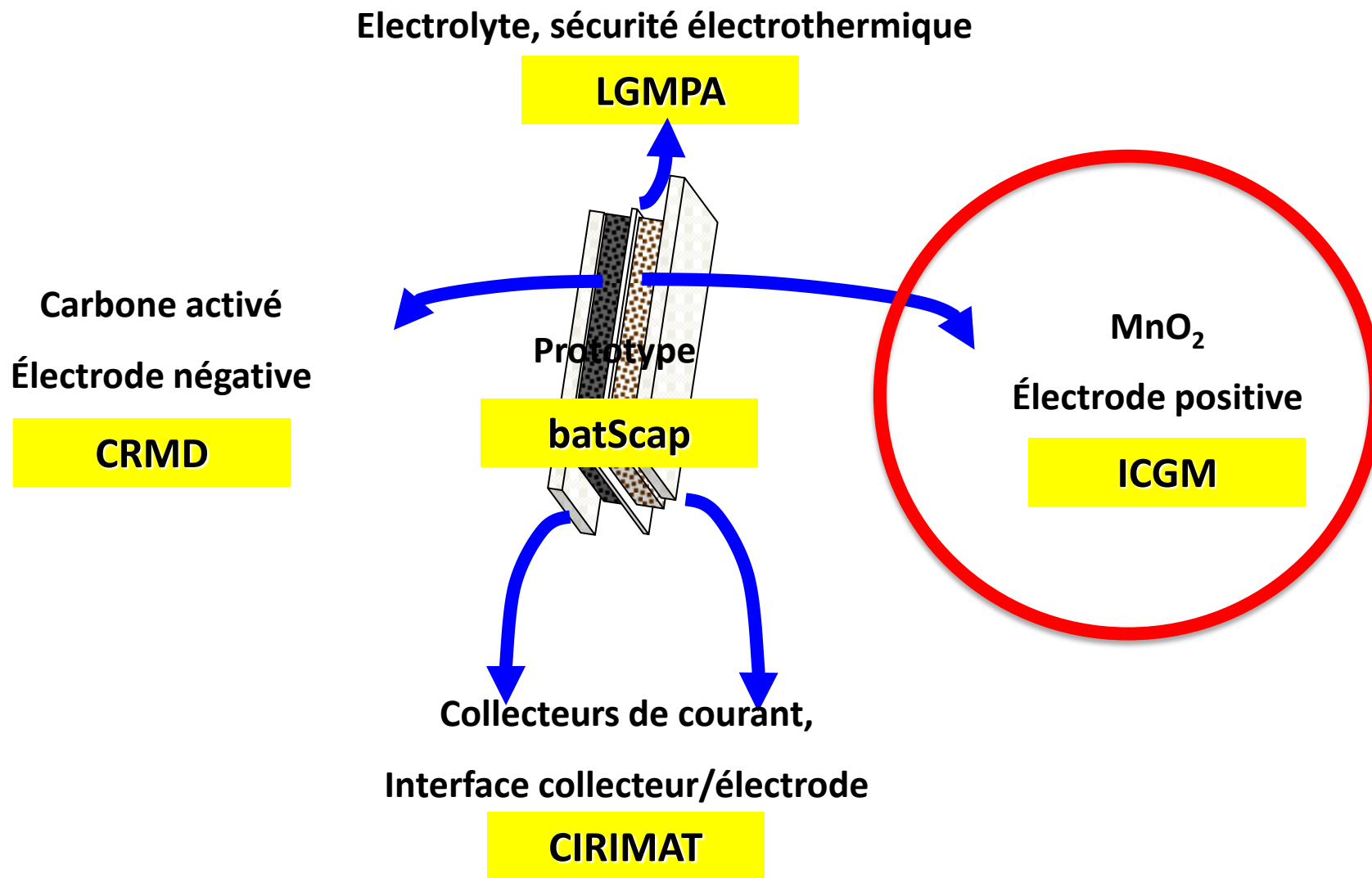
Performances de cellules asymétriques avec différents carbones nanoporeux

Carbones	U (V)	Cs (F.g ⁻¹)	η (%)	E (Wh.kg ⁻¹)
WW	1,9	82	96,8	10,2
XX	2,0	140	95,8	21,0
YY	2,0	153	98	21,2
ZZ	2,2	168	96,8	28,3

STOCK-E



Quelques faits marquants



STOCK-E

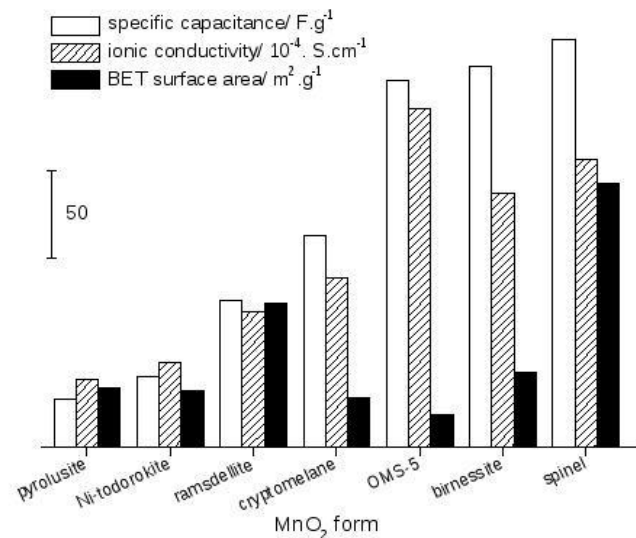
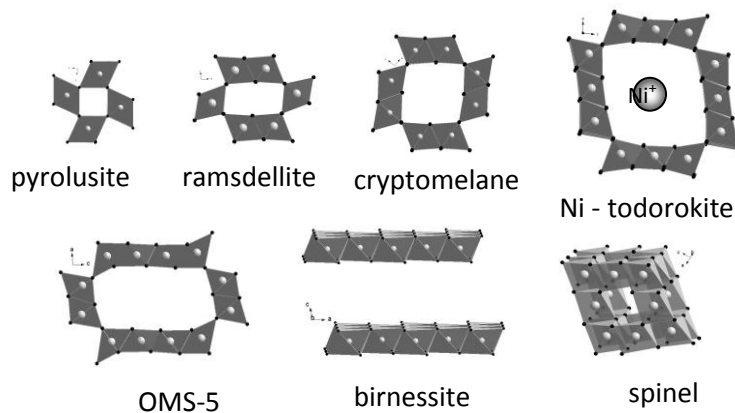


Screening des matériaux de type MnO_2

Synthèse de matériaux MnO_2 à cristallinité contrôlée

Partenaires impliqués: LGMPA, ICGM

Performances des allotropes de MnO_2



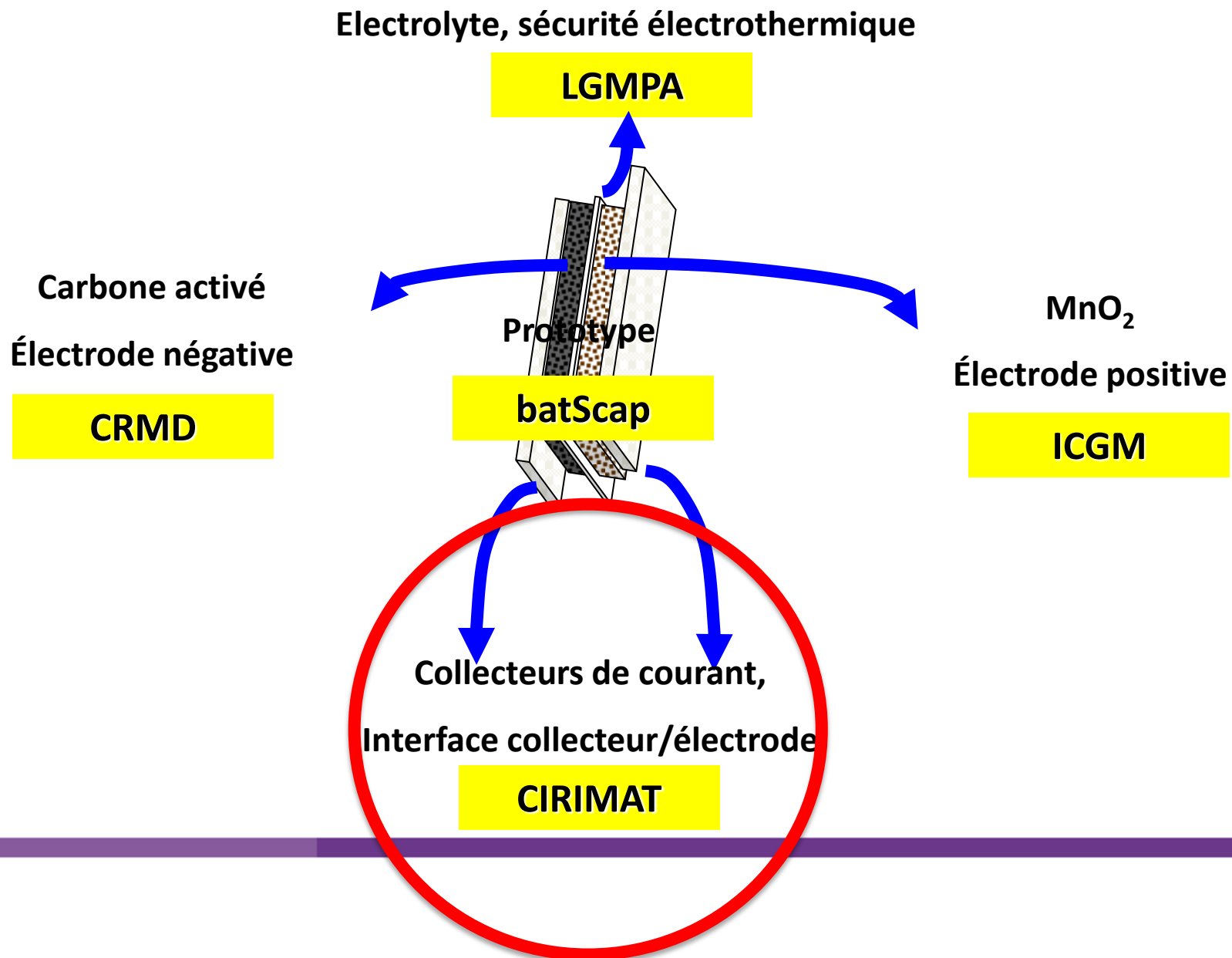
➤ Synthèse associant surface spécifique élevée et structure cristalline adéquate (insertion de cations)

➤ Capacité de l'électrode positive x2

STOCK-E

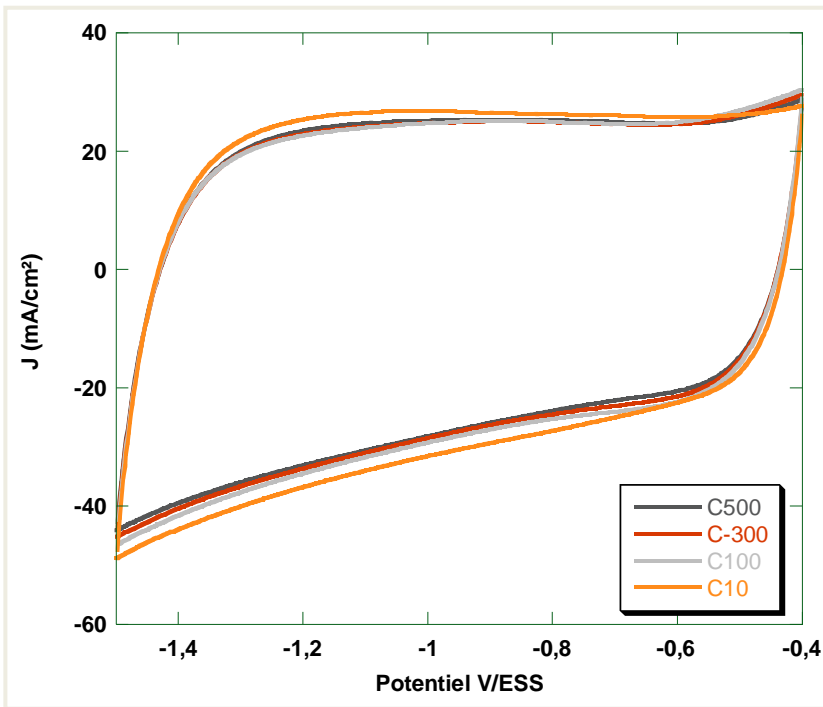


Quelques faits marquants

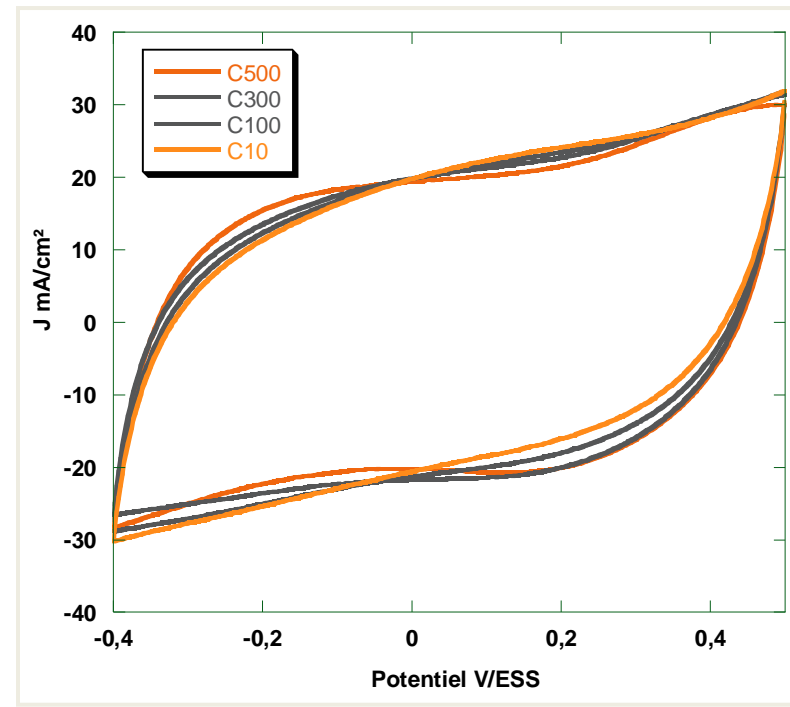


Solution innovante pour les collecteurs de courant

Comportement de l'électrode négative (carbone activé)



Comportement de l'électrode positive (MnO₂)



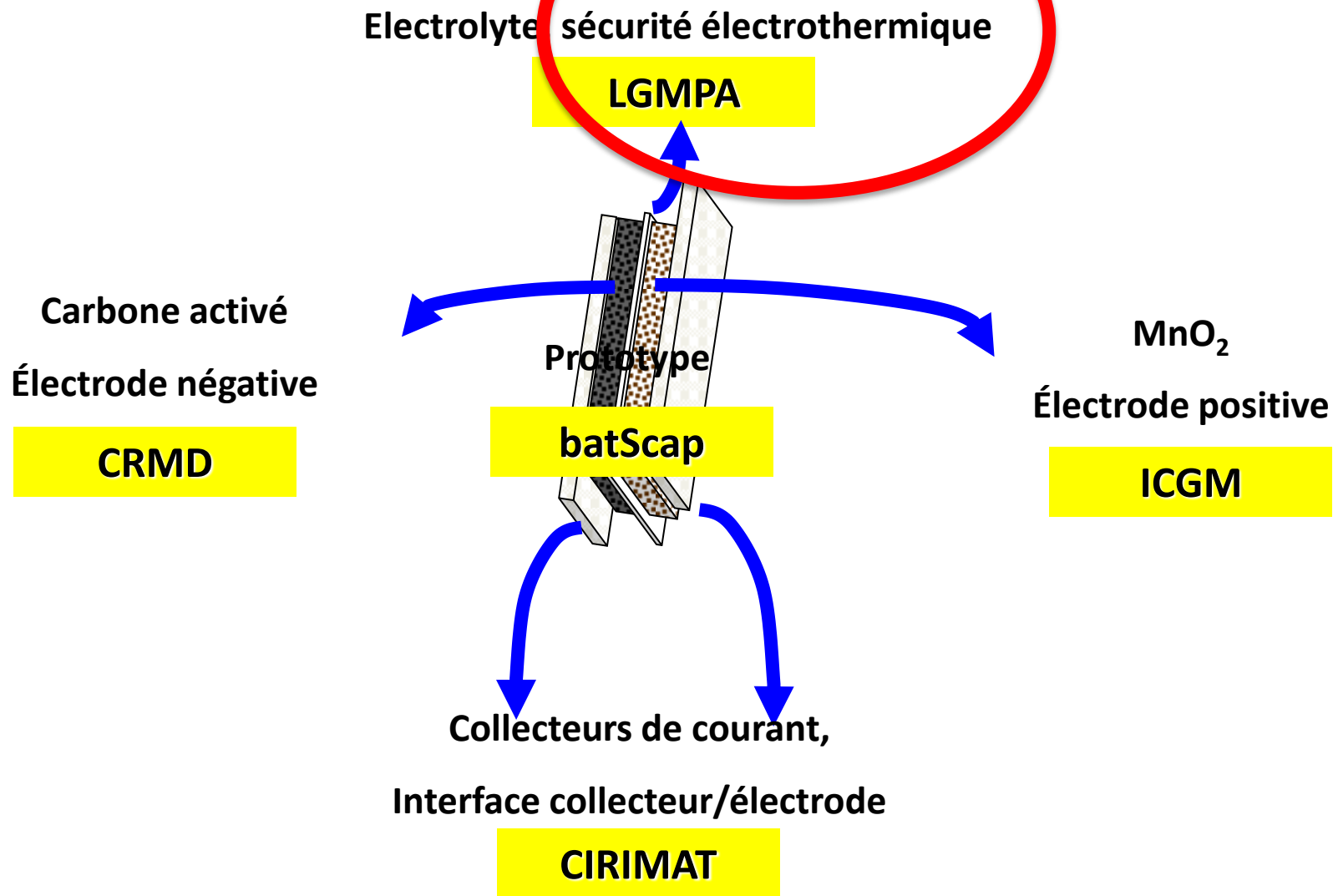
STOCK-E



Traitement de surface appliqué à des collecteurs de courant métalliques

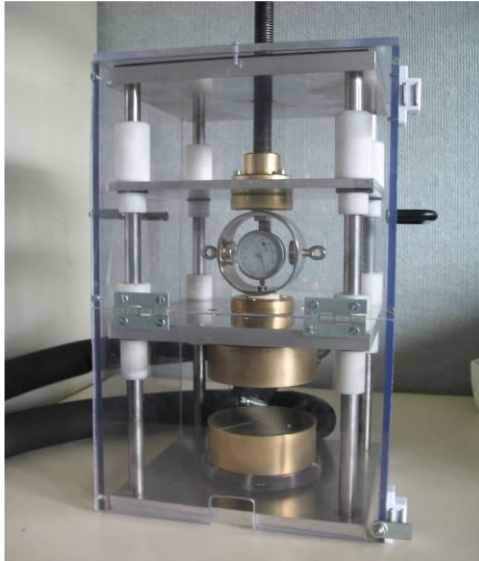
- validé pour l'électrode négative et pour l'électrode positive
- brevet en cours de dépôt

Quelques faits marquants

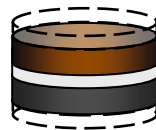
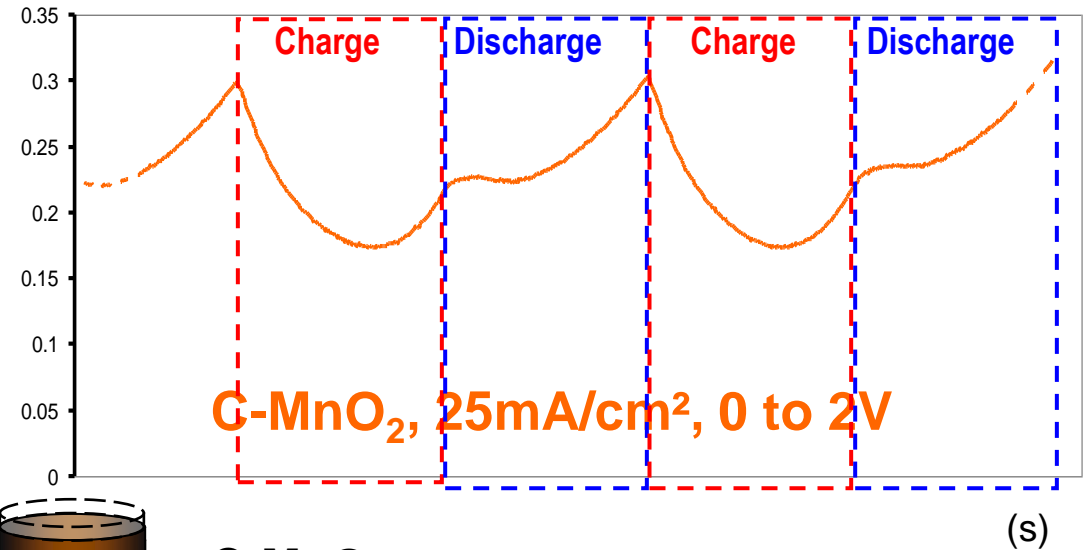


Développement d'outils de mesure électrothermique

Temperature (°C)



(20°C reference temperature)



C-MnO₂

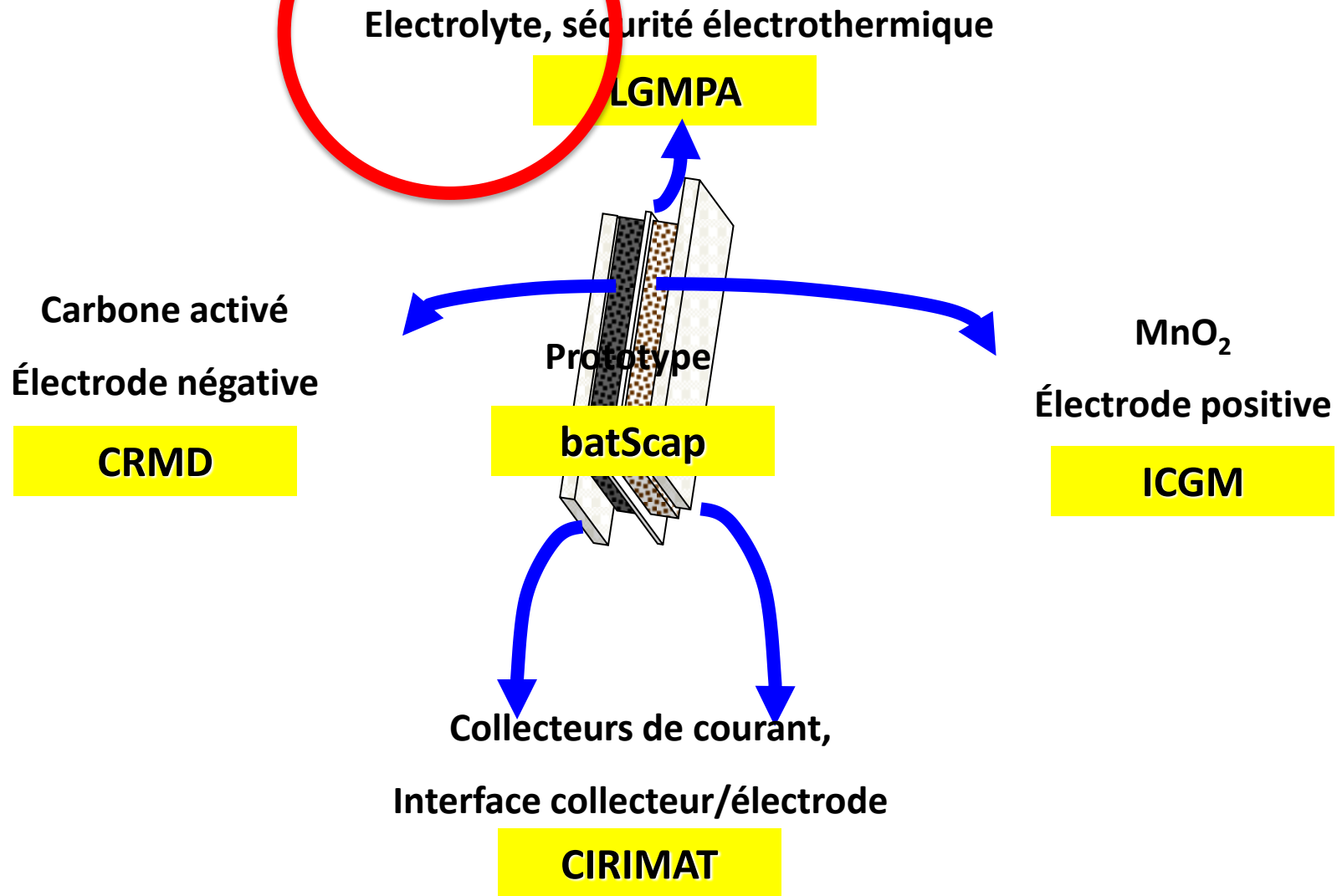
Dispositif unique, sensibilité en température x 20 par rapport aux systèmes antérieurs

- observation de phénomènes thermiques inédits
- modélisation électrothermique
- Demandes industrielles importantes

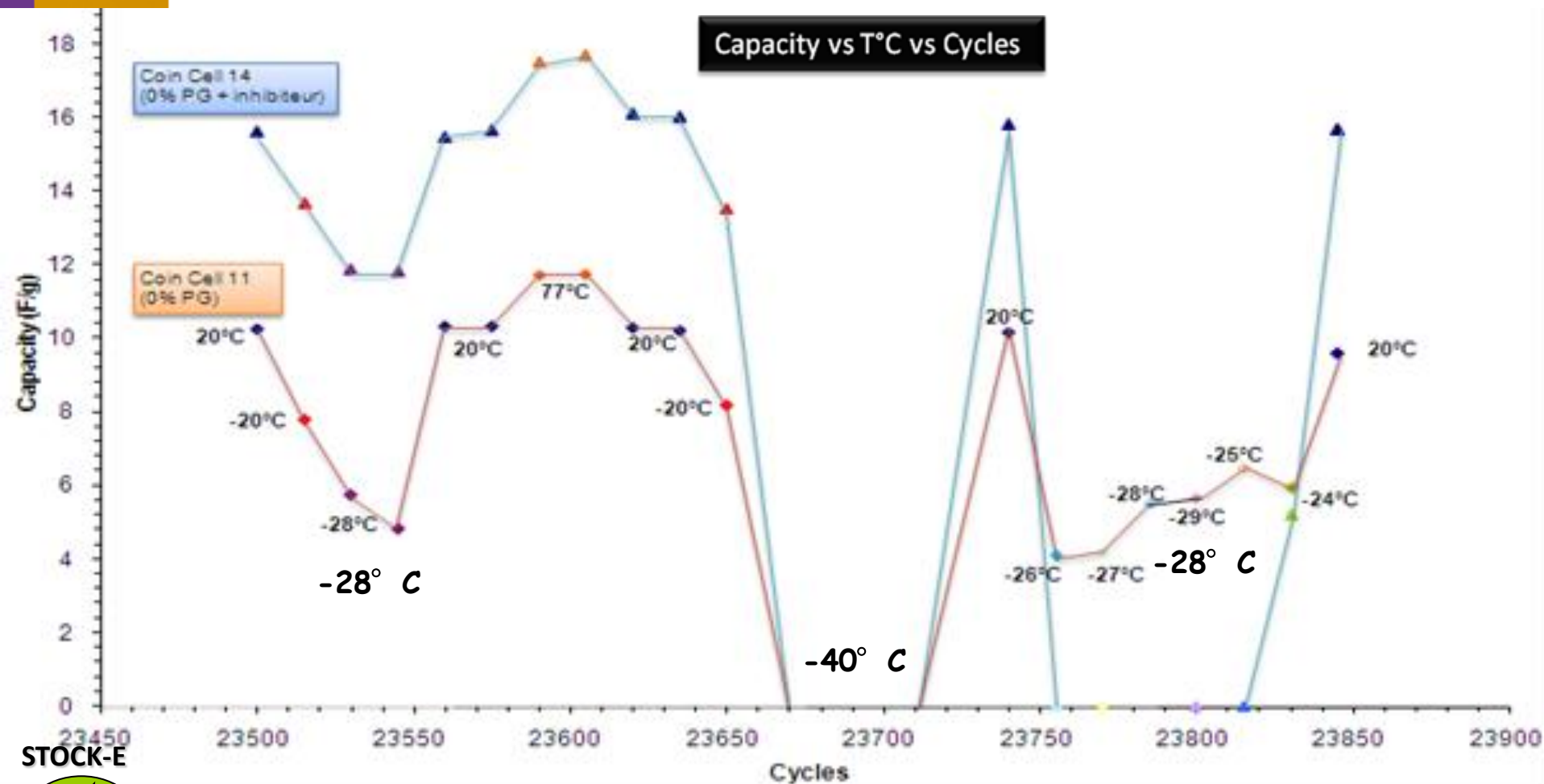
STOCK-E



Quelques faits marquants



Adaptation des électrolytes aqueux

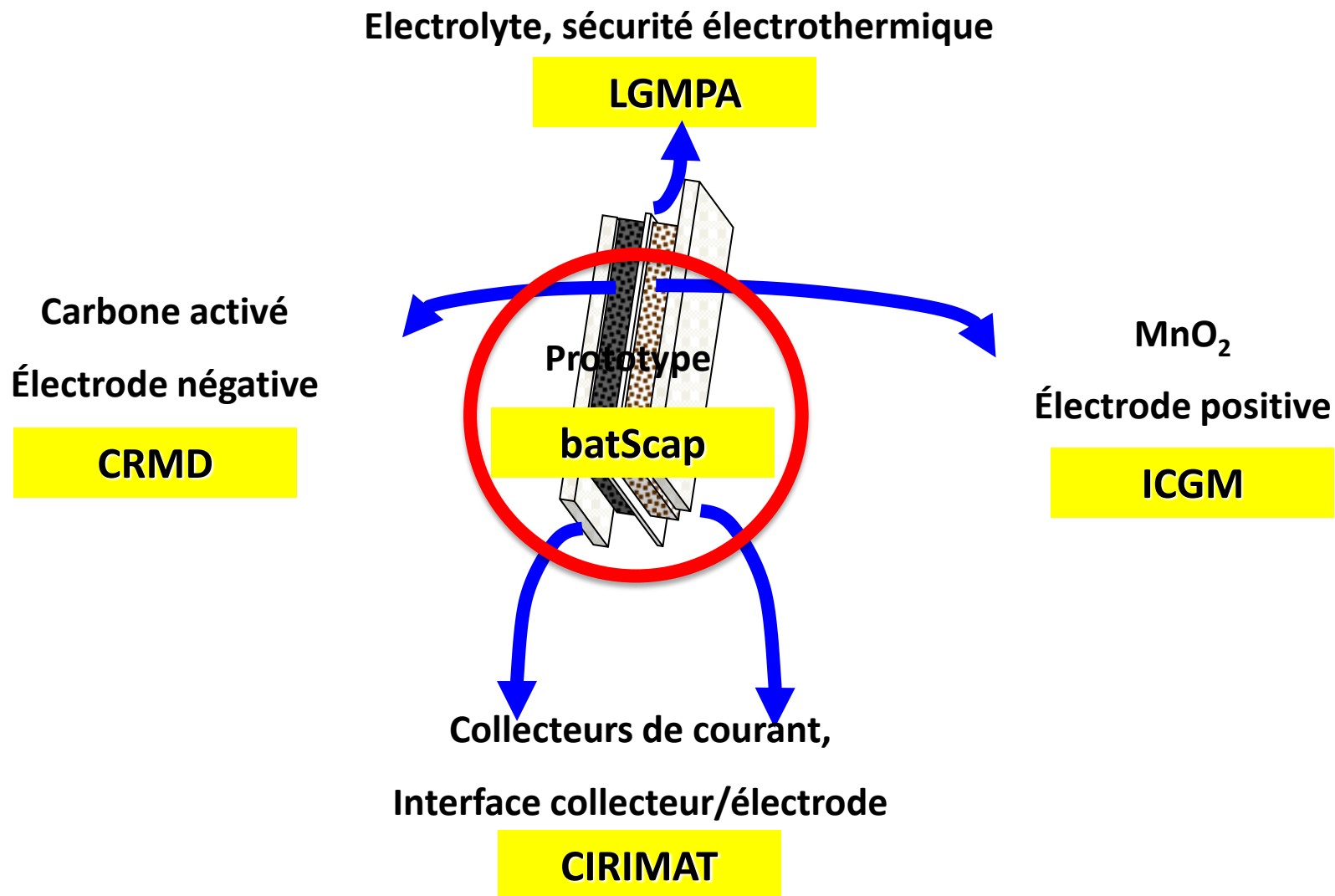


STOCK-E

Electrolyte aqueux conservé → sécurité

➤ Augmentation de la plage de température de fonctionnement

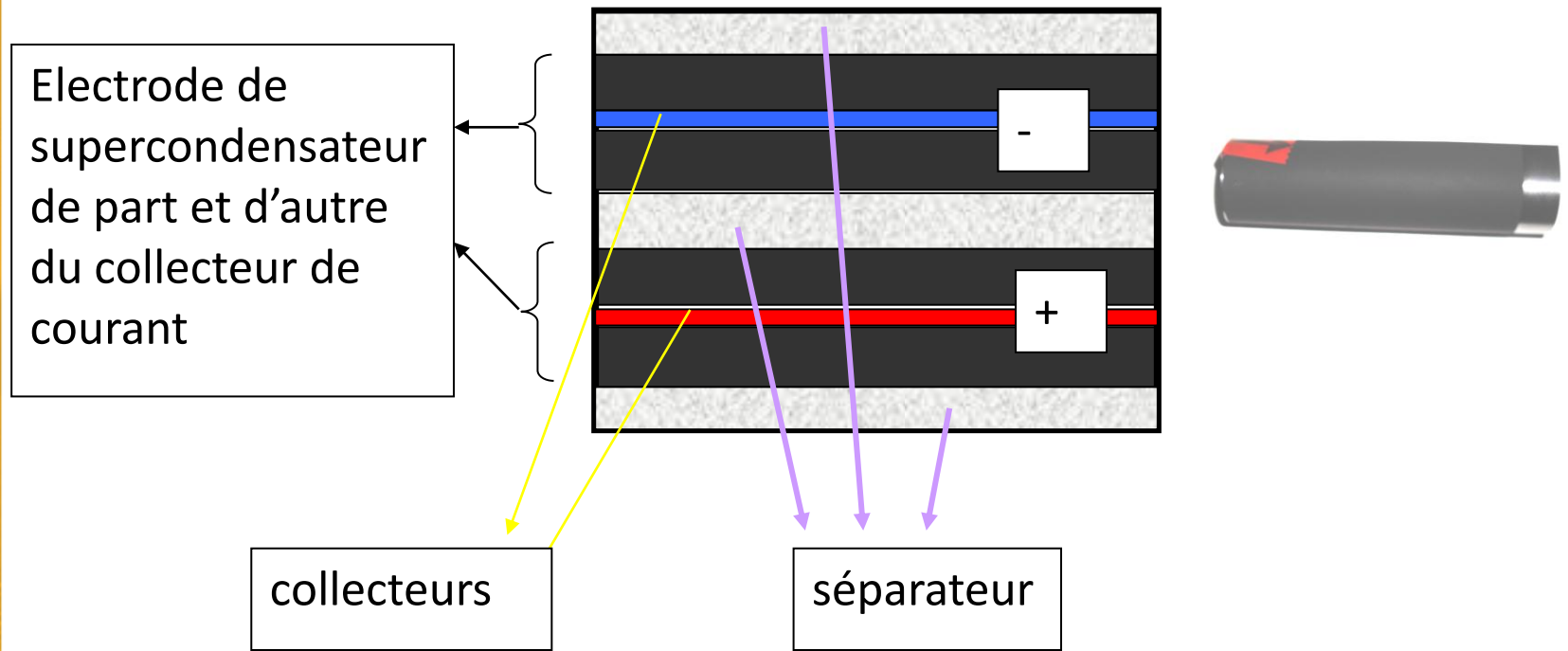
Quelques faits marquants



STOCK-E



Prototypage



- Design de l'architecture
- Utilisation de matériaux disponibles en quantité importante
 - **Electrodes réalisées après adaptation de la formulation**
 - **Tests en cellules**

STOCK-E



Conclusions et perspectives

Ce qui était prévu / ce qui a été réalisé

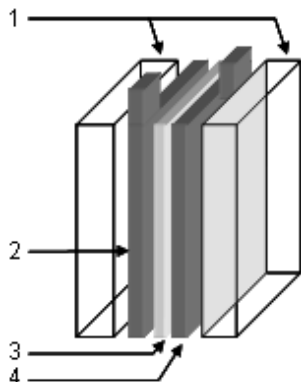


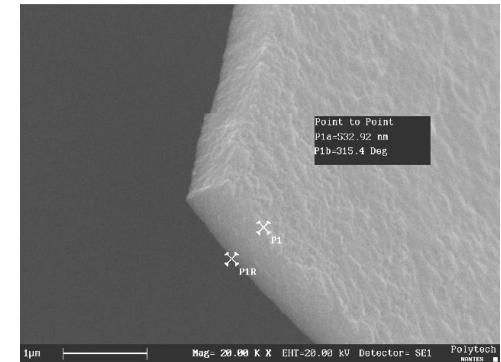
Figure 1: Supercondensateur hybride: (1) plaque en Téflon, (2) électrode positive composite à base de MnO_2 pressée sur un collecteur de courant en acier inoxydable 304 L, (3) séparateur cellulosique imprégné de K_2SO_4 0,5 M en milieu aqueux, (4) électrode négative à base de carbone activé pressée sur un collecteur de courant en acier inoxydable 304 L.

Dispositif	T_{min}/T_{max} (°C)	E_{cell} (V)	E_{max} (Wh/kg) dispositif	P_{max} (kW/kg) dispositif	Nombre de cycles	Environnement (électrolyte)	Coût (€/F)
Carbone/carbone	-30/+70	2,7	5,0	5,0	10^6	Inflammable nocif	Donnée confiden- tielle
Carbone/ MnO_2	-10/+90	2,0	3,8	2,0	10^3	Non inflammable et non toxique	Donnée confiden- tielle
C/ MnO_2 ABHYS	-28/+90	1,7	5,2	4,0	10^5 routine	Non inflammable et non toxique	Donnée confiden- tielle

Conclusions et perspectives (1)

Bilan sur la technologie développée

- Changement du collecteur de courant à grande échelle (innovation CIRIMAT)
- Synthèse des matériaux développés à grande échelle
- Intégration des nouveaux matériaux d'électrodes avec les nouveaux collecteurs de courant
- Architecture « industrielle » du dispositif
- Intérêt pour des micro-sources d'énergie ou des dispositifs transparents (non prévus initialement)



- Développement de la technologie « ABHyS » à travers d'autres applications dans le projet FlexCap (AAP PROGELEC 2011)

STOCK-E

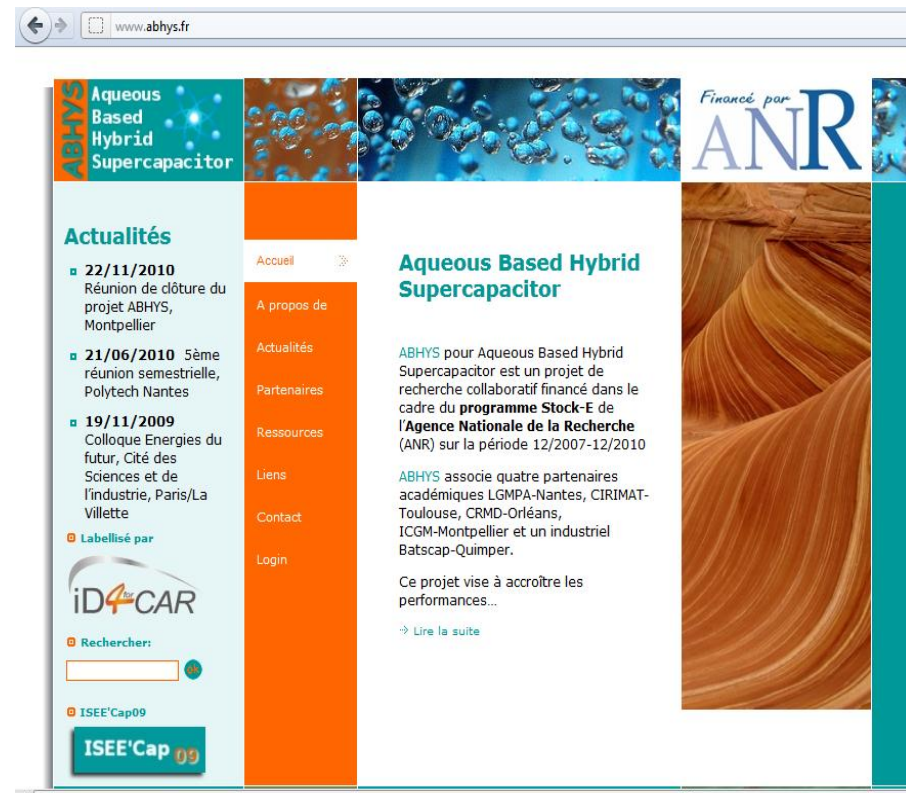


Conclusions et perspectives (2)

- Consortium très solide au niveau national/international
- 12 articles dans des revues internationales, 30 communications orales, 1 brevet en cours de dépôt
- Congrès ISEECap09 (édition 2011 à Poznan, Pologne, édition 2013 à Messine, Sicile)

- 5000 visites du site Web ABHYS (actuellement 300 visites/mois pour 20 en début de projet)

<http://www.abhys.fr/>



The screenshot shows the website www.abhys.fr. The main content area is titled 'Actualités' and lists three news items:

- 22/11/2010 Réunion de clôture du projet ABHYS, Montpellier
- 21/06/2010 5ème réunion semestrielle, Polytech Nantes
- 19/11/2009 Colloque Energies du futur, Cité des Sciences et de l'industrie, Paris/La Villette

The right sidebar features the text 'Financé par ANR' and 'Aqueous Based Hybrid Supercapacitor'. Below this, it states: 'ABHYS pour Aqueous Based Hybrid Supercapacitor est un projet de recherche collaboratif financé dans le cadre du programme Stock-E de l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) sur la période 12/2007-12/2010'. It also lists partners: 'ABHYS associe quatre partenaires académiques LGMPA-Nantes, CIRIMAT-Toulouse, CRMD-Orléans, ICGM-Montpellier et un industriel Batscap-Quimper'. The sidebar concludes with 'Ce projet vise à accroître les performances...' and a link 'Lire la suite'.

STOCK-E



Conclusions et perspectives (2)

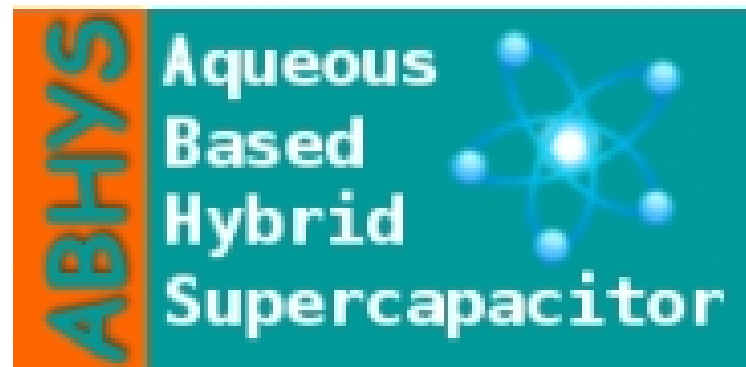
Bilan humain

- Moyens additionnels apportés par les laboratoires et par la Région Pays de la Loire
- 9 contractuels: 5 post-doctorants, 2 doctorants, 1 ingénieur, 1 assistant ingénieur
- 2 CDI entreprises (ingénieurs), 1 CDI recherche publique, 2 CDI recherche publique à l'étranger (Mexique, Tunisie), 4 CDD

STOCK-E



Merci de votre attention



<http://www.abhys.fr/>

Thierry.brousse@univ-nantes.fr

STOCK-E



Asymmetric electrochemical capacitors—Stretching the limits of aqueous electrolytes

Jeffrey W. Long, Daniel Bélanger, Thierry Brousse, Wataru Sugimoto, Megan B. Sassin, and Olivier Crosnier

Ongoing technological advances in such disparate areas as consumer electronics, transportation, and energy generation and distribution are often hindered by the capabilities of current energy storage/conversion systems, thereby driving the search for high-performance power sources that are also economically viable, safe to operate, and have limited environmental impact. Electrochemical capacitors (ECs) are a class of energy-storage devices that fill the gap between the high specific energy of batteries and the high specific power of conventional electrostatic capacitors. The most widely available commercial EC, based on a symmetric configuration of two high-surface-area carbon electrodes and a nonaqueous electrolyte, delivers specific energies of up to $\sim 6 \text{ Whkg}^{-1}$ with sub-second response times. Specific energy can be enhanced by moving to asymmetric configurations and selecting electrode materials (e.g., transition metal oxides) that store charge via rapid and reversible faradaic reactions. Asymmetric EC designs also circumvent the main limitation of aqueous electrolytes by extending their operating voltage window beyond the thermodynamic 1.2 V limit to operating voltages approaching $\sim 2 \text{ V}$, resulting in high-performance ECs that will satisfy the challenging power and energy demands of emerging technologies and in a more economically and environmentally friendly form than conventional symmetric ECs and batteries.