



**HAL**  
open science

# Modélisation et caractérisation des supercondensateurs à couche double électrique utilisés en électronique de puissance

Farid Belhachemi

► **To cite this version:**

Farid Belhachemi. Modélisation et caractérisation des supercondensateurs à couche double électrique utilisés en électronique de puissance. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Institut National Polytechnique de Lorraine - INPL, 2001. Français. NNT: . tel-00095893

**HAL Id: tel-00095893**

**<https://theses.hal.science/tel-00095893>**

Submitted on 18 Sep 2006

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Institut National Polytechnique de Lorraine

ECOLE DOCTORALE "Informatique-Automatique-Electrotechnique-Electronique-Mathématiques"  
Département de Formation Doctorale "Electrotechnique-Electronique"

---

# THESE

*présentée à*

**L'Institut National Polytechnique de Lorraine**

En vue de l'obtention du titre de

**DOCTORAT de l'INPL**

Spécialité : Génie Electrique

*par*

**BELHACHEMI Farid**

Ingénieur de l'Institut d'Electronique et d'Electrotechnique  
de "Sidi Bel Abbes", Algérie



**MODELISATION ET CARACTERISATION DES SUPER-  
CONDENSATEURS A COUCHE DOUBLE ELECTRIQUE  
UTILISES EN ELECTRONIQUE DE PUISSANCE**

---



Soutenue publiquement le 19 décembre 2001 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury

Président	:	J.M. KAUFFMANN
Rapporteurs	:	G. COQUERY P. LEMOIGNE
Examineurs	:	M. AMIET B. DAVAT P. DESPREZ S. RAËL

## **Modélisation et caractérisation des supercondensateurs à couche double électrique utilisés en électronique de puissance**

### **RESUME**

L'objectif principal de ce travail de thèse est la modélisation et la caractérisation des supercondensateurs à couche double électrique en vue de leur intégration en électronique de puissance. Une étude bibliographique a permis de faire le bilan des technologies développées et des applications potentielles, d'expliquer le principe de fonctionnement et la physique assez particulière de ces dispositifs et surtout de dégager un modèle théorique équivalent, tenant compte des différents phénomènes liés aux caractéristiques de la couche double électrique et aux procédés et matériaux entrant dans la fabrication de ces composants. En se basant sur cette théorie, nous avons pu élaborer un modèle équivalent de supercondensateurs, avec pour objectif un degré de complexité ne pénalisant ni la fidélité (précision du modèle), ni l'accessibilité (détermination et mesure des paramètres du modèle), ni l'exploitation (utilisation et intégration du modèle dans les outils et supports de simulation). Une procédure expérimentale bien déterminée a été établie pour l'identification des paramètres du modèle et un travail expérimental et de simulation conséquent a permis de valider le modèle proposé. En outre, les supercondensateurs étant principalement dédiés au stockage de l'énergie, le modèle développé est proposé comme un outil de dimensionnement énergétique. L'intérêt serait d'éviter un "mauvais" dimensionnement de sources d'énergie à supercondensateurs que des utilisateurs auront à réaliser dans le cadre de leurs travaux et applications.

**MOTS-CLES** Supercondensateurs Modélisation  
Couche double électrique Caractérisation  
Ligne de transmission Etude énergétique

## **Modelling and characterisation of electric double layer supercapacitors used in power electronics**

### **ABSTRACT**

The purpose of this thesis is the modelling and the characterisation of electric double-layer supercapacitors in view of their integration in power electronics. In first, a bibliographical study has allowed to make the statement of developed technologies and potential applications, to explain the principle and the physics of these devices and especially to establish a theoretical model which take in consideration the different phenomena linked to the electric double-layer characteristics and to processes and materials used in supercapacitors manufacturing. From this theory, we have elaborated an accurate electric model for supercapacitors. The degree of complexity of the model was selected in a manner that it will not penalise neither fidelity (model precision), neither accessibility (determination and measurement of the model parameters), nor exploitation (use and integration of the model in simulation tools and supports). A well defined experimental procedure has been established for parameters extraction and an important work of experimentation and simulation has allowed to validate the proposed model. Moreover, knowing that energy storage is the principal function attributed to supercapacitors, this model is proposed like an energetical sizing tool. The interest is to avoid a "bad" sizing of supercapacitor power sources that users will have to realise in the framework of their future works and applications.

**KEY WORDS** Supercapacitors Modelling  
Electric double layer Characterisation  
Transmission line Energetical study

# **TABLE DES MATIERES**

## Table des matières

<b><u>Introduction générale</u></b> .....	5
<b><u>Chapitre 1 : Généralités sur les supercondensateurs</u></b> .....	9
<b>Introduction</b> .....	9
<b>1.1 : Technologie des supercondensateurs</b> .....	9
1.1.1 : Principe .....	9
1.1.2 : Catégories des supercondensateurs – Electrodes .....	12
<i>1.1.2.1 Supercondensateurs à stockage d'énergie électrostatique</i> .....	13
<i>1.1.2.2 Supercondensateurs à stockage d'énergie électrochimique</i> .....	14
1.1.3 : Electrolyte .....	15
1.1.4 : Séparateur .....	16
1.1.5 : Techniques d'assemblage .....	16
<i>1.1.5.1 Technique employée par Matsushita-Panasonic</i> .....	17
<i>1.1.5.2 Technique employée par Maxwell</i> .....	18
<b>1.2 : Etat de l'art – Performances</b> .....	19
1.2.1 : Premières productions .....	19
1.2.2 : Etat actuel .....	19
1.2.3 : Perspectives – Technologies en développement .....	23
1.2.4 : Conclusion .....	24
<b>1.3 : Applications potentielles des supercondensateurs</b> .....	24
1.3.1 : Informatique et télécommunication .....	25
1.3.2 : Alimentations de secours .....	25
1.3.3 : Secteur automobile .....	26
1.3.4 : Autres .....	27
<b>Conclusion</b> .....	28
<b><u>Chapitre 2 : Modélisation des supercondensateurs à couche double électrique</u></b> .....	31
<b>Introduction</b> .....	31
<b>2.1 : Théorie de la couche double électrique</b> .....	34

2.1.1 : Modèle de Helmholtz .....	34
2.1.2 : Modèle de Gouy et Chapman – Couche diffusée .....	35
2.1.2.1 Potentiel et champ électriques .....	36
2.1.2.2 Charge totale stockée .....	39
2.1.2.3 Capacité surfacique .....	40
2.1.2.4 Conclusion .....	41
2.1.3 : Modèle de Stern .....	42
2.1.4 : Conclusion .....	43
<b>2.2 : Outils de modélisation des supercondensateurs</b> .....	<b>44</b>
2.2.1 : Modèle théorique .....	44
2.2.2 : Modèle à constantes réparties .....	46
2.2.2.1 Représentation quadripolaire et matrice caractéristique .....	48
2.2.2.2 Impédance impulsionnelle - Réponse à une excitation en courant .....	49
2.2.2.3 Impédance indicielle - Réponse à un échelon de courant .....	50
2.2.2.4 Conclusion .....	52
2.2.3 : Modèles à constantes localisées .....	52
2.2.3.1 Modèle simplifié de la ligne de transmission .....	53
2.2.3.2 Modèle comportemental de la ligne de transmission .....	54
<b>2.3 : Modèle comportemental à deux branches</b> .....	<b>55</b>
2.3.1 : Identification des paramètres du modèle .....	56
2.3.1.1 Banc de caractérisation .....	57
2.3.1.2 Paramètres de la branche principale .....	58
2.3.1.3 Paramètres de la branche lente .....	61
2.3.2 : Résultats .....	62
2.3.3 : Validation expérimentale .....	64
2.3.4 : Limites du modèle .....	66
<b>Conclusion</b> .....	<b>68</b>
<b><u>Chapitre 3 : Caractérisation des supercondensateurs à couche double électrique</u></b> .....	<b>71</b>
<b>Introduction</b> .....	<b>71</b>
<b>3.1 : Identification des paramètres du modèle</b> .....	<b>71</b>
3.1.1 : Banc de caractérisation .....	71
3.1.2 : Paramètres de la ligne de transmission .....	74
3.1.2.1 Résistance d'accès $R_1$ .....	75

3.1.2.2	Capacité totale de ligne $C$ .....	75
3.1.2.3	Résistance totale de ligne $R$ .....	77
3.1.3	Branches complémentaires .....	78
3.1.3.1	Paramètre de la branche $R_2C_2$ .....	79
3.1.3.2	Paramètre de la branche $R_3C_3$ .....	81
<b>3.2</b>	<b>Résultats, vérifications et validation expérimentale</b> .....	<b>82</b>
3.2.1	Résultats .....	83
3.2.2	Vérification des hypothèses .....	83
3.2.3	Vérification du modèle .....	85
3.2.4	Validation expérimentale du modèle .....	87
3.2.4.1	Excitations alternatives de courant .....	88
3.2.4.2	Charges à différents niveaux de courant .....	90
3.2.4.3	Essais en décharge à courant constant .....	91
3.2.5	Conclusion .....	93
<b>3.3</b>	<b>Compléments de caractérisation</b> .....	<b>93</b>
3.3.1	Autodécharge et courant de fuite .....	93
3.3.2	Inductance série .....	96
3.3.2.1	Equations de la décharge oscillante du supercondensateur .....	96
3.3.2.2	Cas où $z \ll 1$ et $r \ll l\omega$ .....	98
3.3.2.3	Résultats .....	99
3.3.3	Caractérisation harmonique .....	100
3.3.3.1	Impédance harmonique d'une ligne $RC$ de transmission .....	102
3.3.3.2	Influence harmonique d'un comportement capacitif secondaire localisé .....	105
3.3.3.3	Application .....	106
3.3.3.4	Conclusion .....	108
<b>Conclusion</b>	.....	<b>108</b>
<b><u>Chapitre 4 : Comportement énergétique des supercondensateurs</u></b>	.....	<b>111</b>
<b>Introduction</b>	.....	<b>111</b>
<b>4.1 : Stockage d'énergie par supercondensateurs</b>	.....	<b>111</b>
4.1.1	Généralités .....	111
4.1.2	Particularités .....	113
4.1.2.1	Effet de non-linéarité .....	113
4.1.2.2	Effet de ligne .....	116

---

<b>4.2 : Caractérisation énergétique des supercondensateurs</b> .....	118
4.2.1 : Mise en évidence de l'effet de ligne .....	118
4.2.2 : Comparaison entre résultats expérimentaux et simulés.....	121
4.2.3 : Comparaison avec le modèle à deux branches .....	122
4.2.4 : Comparaison entre deux supercondensateurs.....	124
<b>4.3 : Performances d'un organe de stockage 12 V</b> .....	127
<b>Conclusion</b> .....	130
<b><u>Conclusion générale</u></b> .....	131
<b><u>Annexes</u></b> .....	133
Annexe 1 : Fonctions erf, erfc, $i^n$ erfc.....	133
Annexe 2 : Spécifications constructeurs.....	135
<b><u>Références bibliographiques</u></b> .....	141

# **INTRODUCTION GENERALE**

## Introduction générale

Les supercondensateurs ou supercapacités (en littérature anglo-saxonne supercapacitors, ultracapacitors et double layer capacitors) constituent une nouvelle génération de composants électrochimiques destinés au stockage d'énergie. Ces composants relativement nouveaux occupent une position véritablement intermédiaire entre les condensateurs électrolytiques et les accumulateurs électrochimiques en terme d'énergie et de puissance spécifiques. Leur intérêt réside dans l'énergie importante, contrairement aux condensateurs, qu'ils sont capables de stocker directement sous sa forme électrique, conservant ainsi la disponibilité immédiate de ladite énergie.

Dans un accumulateur électrochimique, l'énergie est stockée par réaction électrochimique réversible. Dans les condensateurs, le stockage d'énergie est électrostatique ne mettant en place que des déplacements de charges. La quantité d'énergie stockée dépend directement de la capacité du composant, laquelle est fonction de la surface des électrodes et de l'épaisseur du diélectrique.

Dans les supercondensateurs, en particulier la technologie au carbone, le stockage d'énergie est essentiellement électrostatique. La différence fondamentale avec les condensateurs réside dans l'absence de diélectrique. Le stockage d'énergie s'effectue par organisation de la distribution des ions de l'électrolyte au voisinage de la surface des électrodes, créant une zone dite "couche double électrique". En 1853, le physicien H. Helmholtz, à qui l'on doit le nom de couche double d'Helmholtz, observa, suite à l'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes plongées dans un électrolyte, que le courant ne circulait qu'au delà d'un certain seuil de tension. Il remarqua, qu'au même instant, des gaz s'échappaient au niveau des électrodes. En deçà de cette tension de décomposition, le comportement du système est principalement capacitif.

Toutefois, les propriétés intéressantes de cet interface, ont dû attendre le développement de matériaux poreux pour électrodes tel le charbon actif, pour voir apparaître les premiers condensateurs à couche double électrique vers la fin des années 70. Depuis, de plus en plus de scientifiques et industriels se sont impliqués dans le développement de cette technologie, entraînant une rapide et nette amélioration des caractéristiques de ces produits sur ces trente dernières années. Alors que les premiers produits se présentaient sous forme de petits composants principalement destinés à des applications de l'électronique de faible puissance, les produits actuels sont proposés

pour différents gammes de puissance avec des caractéristiques attrayantes. Les capacités affichées vont du farad aux milliers de farads, les courants de fonctionnement du milliampère aux centaines d'ampères, et les énergie et puissance spécifiques atteignent respectivement quelques Wh.kg<sup>-1</sup> et kW.kg<sup>-1</sup>. Des performances susceptibles d'être encore améliorées dans les années à venir, alors que de bonnes cyclabilité (> 100 000 cycles) et rendement du cycle charge-décharge (> 0,9) sont déjà obtenues.

En faible et moyenne puissances, on fait déjà appel aux supercondensateurs dans nombre d'équipements : caméscopes, magnétoscopes, rasoirs électriques, outillages portables, pour remplacer les accumulateurs. Dans l'automobile, afin de gérer de plus en plus de systèmes électroniques, la montée en puissance prévue dans les années à venir amène les fabricants à dissocier les circuits demandant des pics de puissance de ceux réclamant une énergie relativement constante. Les supercondensateurs sont envisagés pour compléter les batteries au plomb. Des solutions combinant supercondensateurs et autres sources primaires d'énergie sont aussi évaluées pour des applications telles que le véhicule électrique et les alimentations de secours (forte puissance). De nombreux autres secteurs d'activité sont concernés : médical, militaire, spatial...

En l'état actuel, les supercondensateurs constituent déjà un véritable challenge en matière d'innovation. Ils n'ont, toutefois, pas encore eu tout l'essor économique escompté. Ce retard, notamment en France, est dû principalement au temps d'adaptation des utilisateurs potentiels, plutôt qu'au niveau déjà élevé de leurs performances. Leur prix encore élevé est avant tout une question d'absence de marchés.

L'objectif principal de ce travail de recherche étant la caractérisation des supercondensateurs, nous avons commencé ce rapport de thèse en effectuant une étude bibliographique sur ces composants. Les points abordés au premier chapitre concernent ainsi l'état de l'art en terme des différentes technologies et des applications potentielles.

Dans un second chapitre, nous développons les outils théoriques et pratiques, nécessaires pour la compréhension du fonctionnement des supercondensateurs et pour leur caractérisation. Les diverses particularités du comportement électrique des supercondensateurs sont étudiées et analysées. Nous présentons, pour conclure ce chapitre, le modèle équivalent élaboré à partir de cette étude ainsi que le modèle précédemment disponible des Canadiens R. Bonert et L. Zubieta, dont nous soulignons le principe, les avantages et les limites.

Dans le troisième chapitre, qui présente une grande partie des travaux expérimentaux et de simulation, nous développons, dans une première section, les topologies des bancs de

caractérisation et les procédures d'identification des paramètres du modèle proposé. La seconde partie est consacrée, après présentation des résultats de caractérisation et vérification des hypothèses employées dans les procédures d'identification, à la vérification et la validation du modèle. Tous les travaux de simulation ont été effectués sur le logiciel Saber. Nous terminons ce chapitre par un complément de caractérisation concernant les courants de fuite, l'inductance série et autres phénomènes dont l'influence sur le comportement énergétique reste relativement secondaire. Finalement, les supercondensateurs étant en premier lieu des dispositifs de stockage d'énergie, nous avons consacré le dernier chapitre à l'étude de leur comportement énergétique. Nous y soulignons les particularités de ce comportement et les conséquences en terme de dimensionnement.

# **CHAPITRE 1**

## **GENERALITES SUR LES SUPERCONDENSATEURS**

## Chapitre 1

### Généralités sur les supercondensateurs

#### Introduction

L'évolution rapide des technologies, ces dernières décennies, a conduit à envisager de nouvelles solutions pour la mise en œuvre des sources d'énergie. Les moyens classiques de stockage d'énergie électrique sont d'une part les piles ou accumulateurs, qui permettent une autonomie relativement élevée, mais sont de puissances spécifiques modérées, et d'autre part les condensateurs réputés pour leur forte puissance spécifique mais n'autorisant pas des autonomies de fonctionnement suffisantes pour développer des applications nécessitant un peu d'énergie. Il existe donc un manque, en termes de moyen de stockage d'énergie de forte puissance, qui est situé entre les batteries et les condensateurs. Dans ce contexte, les supercondensateurs ont d'abord été développés par des entreprises japonaises vers la fin des années 70, pour des applications de l'électronique du signal. L'idée fut ensuite reprise aux Etats Unis et en Europe à partir du milieu des années 80, pour des applications de l'électronique de puissance, dans le cadre de recherches militaires, et l'on assiste depuis quelques années à une orientation marquée vers les applications civiles.

Nous abordons, dans la première partie de ce chapitre, les aspects technologiques associés à ces nouveaux composants. Dans le cadre de la même étude bibliographique, nous présentons les différents constructeurs et laboratoires de recherche impliqués dans la conception et la réalisation de supercondensateurs, les caractéristiques des principaux dispositifs commercialisés et prototypes développés en laboratoire, et les applications potentielles. Nous concluons ce chapitre en comparant les performances des supercondensateurs à celles des dispositifs les plus utilisés, à savoir batteries et condensateurs.

#### 1.1 Technologie des supercondensateurs

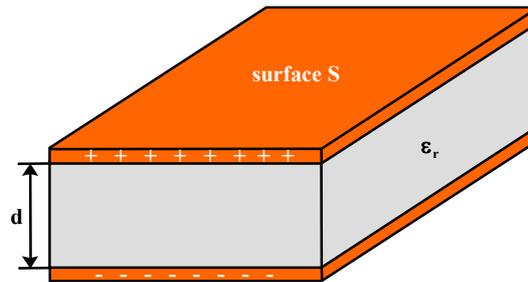
##### 1.1.1 Principe

L'expression de la capacité  $C$  d'un condensateur dont les armatures en regard sont planes

(figure 1.1) est classiquement donnée par :

$$C = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \frac{S}{d} \quad (1.1),$$

avec  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide,  $\varepsilon_r$  la permittivité relative du diélectrique, S la surface de chaque électrode et d l'épaisseur du diélectrique.



**Figure 1.1** : Condensateur plan

L'énergie emmagasinée, proportionnelle au carré de la différence de potentiel V entre les électrodes, s'exprime par :

$$E = \frac{1}{2} \cdot C \cdot V^2 \quad (1.2),$$

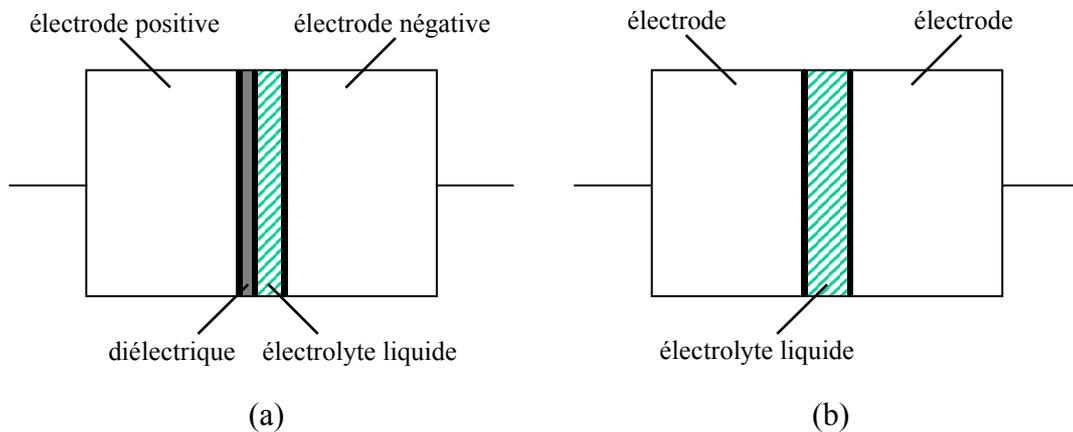
la capacité C étant constante. Les relations (1.1) et (1.2) montrent qu'il existe deux approches permettant d'accroître la capacité d'un tel dispositif, et par là-même la quantité d'énergie stockée :

- la première porte sur l'utilisation de diélectriques possédant une permittivité relative élevée et une tension de service importante,
- la seconde, à l'origine du développement des supercondensateurs, est basée sur l'accroissement du rapport S/d par le recours à des diélectriques très minces et à des armatures gravées présentant d'importantes surfaces [1].

Les condensateurs électrolytiques offraient jusqu'à présent les plus fortes capacités, typiquement quelques millifarads, obtenus par dépôt d'une couche très mince de diélectrique (film d'oxyde d'aluminium dans le cas de condensateurs électrolytiques à aluminium) sur l'électrode positive gravée. L'électrode négative ne sert, quant à elle, que de liaison entre l'électrolyte et le circuit extérieur.

La technologie des supercondensateurs a révolutionné la famille des condensateurs. Avec des

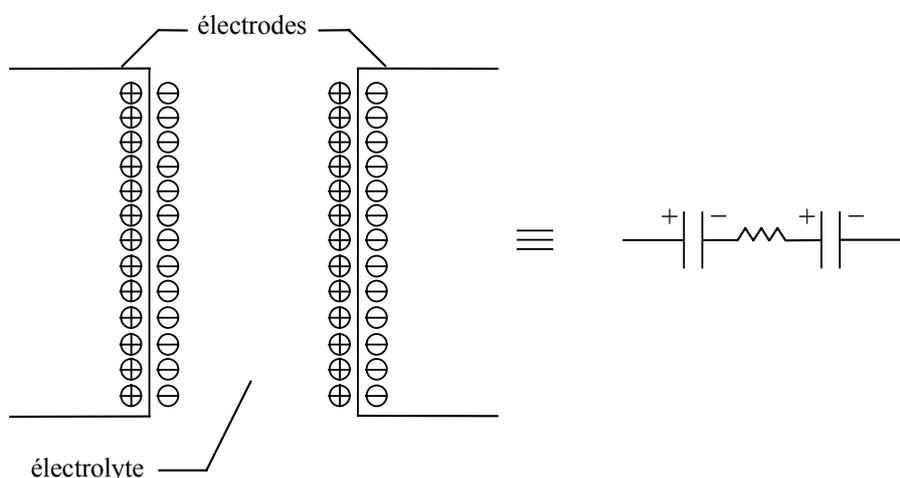
capacités atteignant les milliers de farads, elle dépasse largement toute autre technologie. La différence fondamentale avec la technologie électrolytique réside dans l'absence apparente de couche diélectrique (figure 1.2).



**Figure 1.2 :** Condensateur électrolytique (a) et supercondensateur (b)

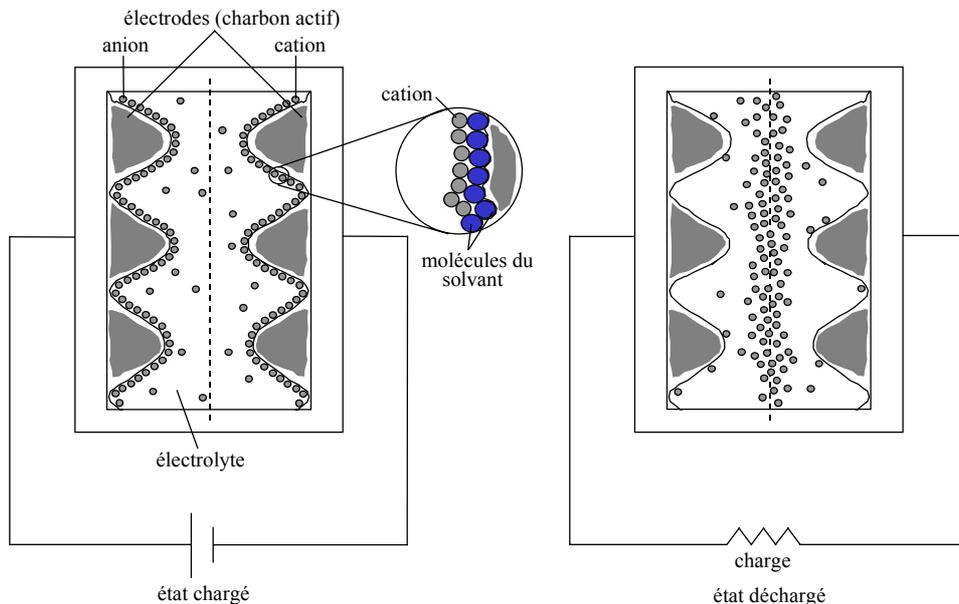
En effet, le principe de base des supercondensateurs repose sur les propriétés capacitives de l'interface entre conducteur électronique solide et conducteur ionique liquide, propriétés découvertes par le physicien Hermann von Helmholtz en 1853 [2]. Le stockage d'énergie s'effectue par distribution des ions de l'électrolyte, au voisinage de la surface de chaque électrode, sous l'influence électrostatique de la tension appliquée. Il se crée ainsi aux interfaces une zone de charge d'espace appelée couche double électrique, d'épaisseur limitée à quelques nanomètres. Quant à la fonction diélectrique, elle est assurée par les molécules du solvant de l'électrolyte [3].

Un supercondensateur peut donc être schématisé par deux capacités représentatives des charges stockées, connectées en séries par le biais d'une résistance associée à l'électrolyte (figure 1.3, contrairement au condensateur électrolytique où l'effet capacitif n'est développé qu'à l'anode).



**Figure 1.3 :** Principe de développement des supercondensateurs

Pour exploiter au mieux les potentialités de cette couche double électrique en termes d'énergie spécifique et de capacité volumique, il convient d'accroître la surface de contact entre électrode et électrolyte sans augmenter outre mesure le volume total de l'ensemble. On a recours pour ce faire à des matériaux d'électrodes poreux de très grande surface spécifique, comme le charbon actif qui présente des surfaces spécifiques supérieures à  $1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  (figure 1.4).



**Figure 1.4 :** Structure interne des supercondensateurs à couche double électrique

Notons donc deux caractéristiques importantes des supercondensateurs, conséquences du principe de stockage d'énergie électrostatique par couche double électrique : leur réversibilité en tension, bien que ces dispositifs soient fournis avec un sens de polarisation, et leur faible tenue en tension, limitée à quelques volts (par cellule élémentaire), suivant la nature du solvant électrolytique. L'énergie spécifique des supercondensateurs, typiquement de  $5 \text{ Wh.kg}^{-1}$ , reste néanmoins nettement supérieure à celle des condensateurs électrolytiques classiques, conséquence de valeurs de capacité extrêmement élevées. Toutefois, pour la plupart des applications d'électronique de puissance, cette limitation sévère en tenue en tension rend incontournables la mise en série et les différents problèmes associés (équilibrage, mise en parallèle, ...).

### 1.1.2 Catégories de supercondensateurs - Electrodes

On peut classer les supercondensateurs en deux groupes suivant la nature des électrodes [4] :

- supercondensateurs à stockage d'énergie électrostatique : technologie d'électrodes au charbon actif,
- supercondensateurs à stockage d'énergie électrochimique : technologie d'électrodes aux

oxydes métalliques ou aux polymères conducteurs.

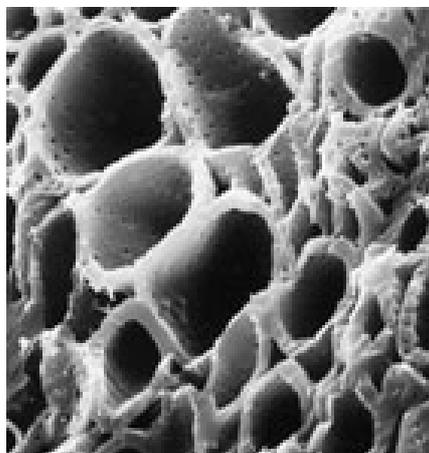
Pour de plus amples informations, le lecteur pourra consulter l'ouvrage de B.E. Conway [5] ainsi que les références répertoriées dans les deux sous-sections suivantes.

### 1.1.2.1 Supercondensateurs à stockage d'énergie électrostatique

Actuellement, la technologie la plus répandue est celle au charbon actif, dont les surfaces spécifiques dépassent  $1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , et atteignent  $3000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  [6, 7]. Ces supercondensateurs fonctionnent selon un principe du type électrostatique : l'électricité est stockée par accumulation d'ions dans la couche double électrique existant à l'interface électrode-électrolyte. L'absence de véritables réactions chimiques permet une excellente réversibilité, et donc une durée de vie, théoriquement infinie, de plus de 100 000 cycles en pratique. Citons deux autres particularités de ces supercondensateurs :

- le stockage d'énergie principalement électrostatique leur confère une puissance spécifique potentiellement élevée, typiquement d'un seul ordre de grandeur inférieure à celle des condensateurs électrolytiques,
- le faible coût des procédés de fabrication et surtout de la matière première.

Le charbon actif est obtenu par calcination et activation de matières hydrocarbonées comme le bois de pin. Il existe deux types d'activation : physique ou chimique. Dans le premier cas, les produits végétaux sont broyés, concassés et carbonisés à  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . L'activation est réalisée par un mélange de vapeur d'eau et de gaz carbonique  $\text{CO}_2$ . Le charbon obtenu est relativement exempt d'impuretés et présente une porosité peu distribuée. Dans le second cas, une sciure de bois de pin est imprégnée avec de l'acide orthosympathique et puis chauffée à haute température. Ces charbons ont une distribution de porosité importante (figure 1.5).



**Figure 1.5 :** Structure microscopique d'une électrode au charbon actif  
(porosité de type cylindrique)

D'autres technologies sont basées sur l'utilisation de tissu de carbone (supercapacités Maxwell). C'est un produit ayant comme précurseur des fibres polymères ayant subi une calcination et une activation physique, avec dans certains cas une co-activation chimique. Cette dernière se fait au moyen de produits comme des hydroxydes de terres rares ou de nickel, qui en réagissant avec le carbone créent une porosité particulière (figure 1.6). Les surfaces spécifiques sont dans ce cas aussi importante, typiquement de  $2000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Ces produits présentent des porosités bien supérieures aux charbons actifs, une meilleure conductivité électronique avec moins d'impuretés. Les procédés de fabrications restent toutefois onéreux.



**Figure 1.6** : Structure microscopique d'une électrode en tissu activé

Notons à ce niveau que, même si la surface spécifique de ces matériaux est relativement élevée, seule une fraction de cette surface, celle accessible aux ions de l'électrolyte, est utile. En effet les ions peuvent être trop grands pour accéder à la microporosité (pores de taille inférieure à 2 nanomètres). De plus, la porosité peut être plus ou moins fermée par la présence de liants ou d'autres impuretés. Ainsi pour une surface spécifique de  $1500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , la surface utile pourra n'être que de  $60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Les capacités spécifiques observées restent tout de même élevées, de l'ordre de  $120 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$  à  $180 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$  en milieu aqueux (acide sulfurique), et de  $60 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$  à  $100 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$  en milieu organique.

### ***1.1.2.2 Supercondensateurs à stockage d'énergie électrochimique***

Cette technologie utilise des matériaux d'électrodes permettant d'obtenir une interface électrode-électrolyte pseudo-capacitive. Deux types de matériaux sont utilisés [8, 9] :

- les oxydes métalliques conducteurs électroniques,
- les polymères conducteurs électroniques.

Concernant les oxydes métalliques, il est impératif que ceux-ci ne se dissolvent pas dans le milieu électrolytique, ce qui limite le nombre de candidats possibles. On utilise principalement l'oxyde de ruthénium ou l'oxyde d'iridium en milieu acide sulfurique [10]. Cette technologie est relativement onéreuse, aussi bien au niveau de la matière première qu'à celui des procédés de fabrication. En outre, le comportement électrique de ces supercondensateurs est complexe.

Quant aux polymères conducteurs électroniques, tels que le polypyrrole [11], le polythiophène ou la polyaniline, ils permettent d'obtenir des capacités spécifiques élevées, de l'ordre de  $200 \text{ F.g}^{-1}$  et pouvant atteindre  $400 \text{ F.g}^{-1}$ . De nombreux problèmes restent cependant à résoudre, eu égard notamment à la stabilité en température, ainsi qu'à une puissance et une cyclabilité limitées.

### 1.1.3 Electrolyte

La puissance maximale que peut fournir une source d'énergie électrique dépend directement de sa résistance interne. Dans le cas des supercondensateurs, cette dernière est composée de deux termes, l'un associé à la conduction électronique et donc dépendant de la qualité électrique des électrodes, et l'autre associé à la conduction ionique. Ce second terme, dans lequel intervient la conductivité de l'électrolyte, ainsi que l'aptitude des ions à migrer plus ou moins aisément dans la porosité de l'électrode jusqu'à la couche double, est par conséquent essentiellement lié aux caractéristiques de l'électrolyte, telles que :

- la concentration en porteurs de charge libres (fonction de la solubilité du sel dans le solvant, et du taux de dissociation du sel),
- la mobilité de ces porteurs (fonction de la viscosité du solvant et de la taille effective des ions en solution),
- la solvation des ions,
- la valence des ions.

Rappelons de plus que la densité d'énergie des supercondensateurs dépend fortement de leur tenue en tension, paramètre étroitement lié à la stabilité électrochimique du solvant électrolytique. C'est le second critère, majeur, guidant le choix des électrolytes utilisés dans la fabrication des supercondensateurs. Ainsi trouve-t-on deux types d'électrolyte pour supercondensateurs [12, 13] :

- les électrolytes aqueux, tels que l'acide sulfurique ou la potasse,
- les électrolytes organiques, tels que le carbonate de propylène.

Les électrolytes aqueux furent historiquement les premiers employés pour la réalisation industrielle des supercondensateurs, en raison de leur excellente conductivité ionique (de l'ordre de  $1 \text{ S.cm}^{-1}$ ).

Les dispositifs associés présentent des puissances spécifiques élevées, typiquement de quelques  $\text{kW.kg}^{-1}$ . De plus, les ions sont de taille relativement faible (1 à 2 nanomètres) et accèdent facilement à la microporosité de la matière active de l'électrode. Aussi observe-t-on des capacités plus élevées en milieu aqueux qu'en milieu organique (pour lequel les ions, de taille généralement plus importante, voient une surface effective plus faible). En revanche, la tenue en tension des supercondensateurs à électrolyte aqueux est limitée à 1,2 V, tension d'électrolyse de l'eau (ceci d'une manière analogue aux condensateurs classiques pour lesquels la tension de service est limitée par le claquage du diélectrique). Par conséquent, l'énergie spécifique de ces dispositifs est faible, typiquement de  $1 \text{ Wh.kg}^{-1}$ . En outre, la nature corrosive de l'électrolyte aqueux impose des restrictions dans le choix des matériaux d'électrode.

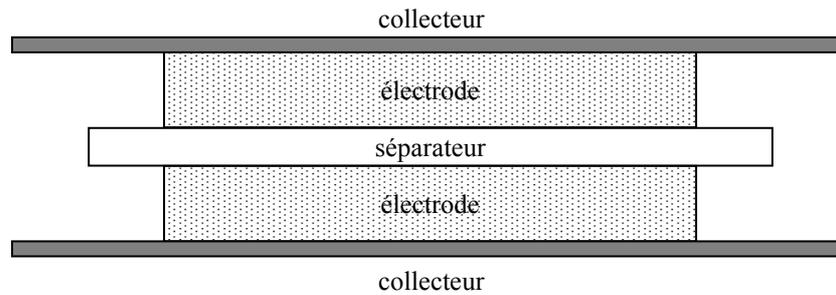
L'utilisation d'électrolytes organiques a eu pour but l'obtention de tensions de polarisation, sans effets faradiques, plus importantes : jusqu'à 4 V, voire 5 V pour certains électrolytes. La densité d'énergie, de l'ordre de  $5 \text{ Wh.kg}^{-1}$ , est donc considérablement accrue. Cependant, la conductivité ionique de ces composés étant médiocre (elle dépasse difficilement  $0,03 \text{ S.cm}^{-1}$ ), le gain en tension de service ne se traduit que par une augmentation modérée de la puissance spécifique. Plusieurs travaux, tels que ceux présentés par G. Herlem et al [14], sont actuellement menés pour améliorer la conductivité des électrolytes organiques.

#### **1.1.4 Séparateur**

La construction des supercondensateurs fait également intervenir une membrane isolante poreuse, donc conductrice ionique, séparant les deux électrodes imprégnées d'électrolyte. Généralement, on utilise des séparateurs en plastique permettant d'obtenir des épaisseurs et des porosités variables. D'autres matériaux sont aussi employés, comme le polypropylène, le celgard ou le papier cellulosique avec fibres polymères de renfort. Élément indispensable pour le fonctionnement correct des supercondensateurs, le séparateur introduit un terme supplémentaire, dépendant de son taux de porosité, dans la résistance totale du composant [15].

#### **1.1.5 Techniques d'assemblage**

La figure 1.7 montre les différents constituants d'un supercondensateur. On y trouve, outre les éléments déjà mentionnés, des collecteurs métalliques (généralement en aluminium) servant d'amenées de courant pour la matière active. La puissance spécifique du produit final dépendra de la qualité du contact collecteur-électrode.



**Figure 1.7 :** Constitution de base d'un supercondensateur

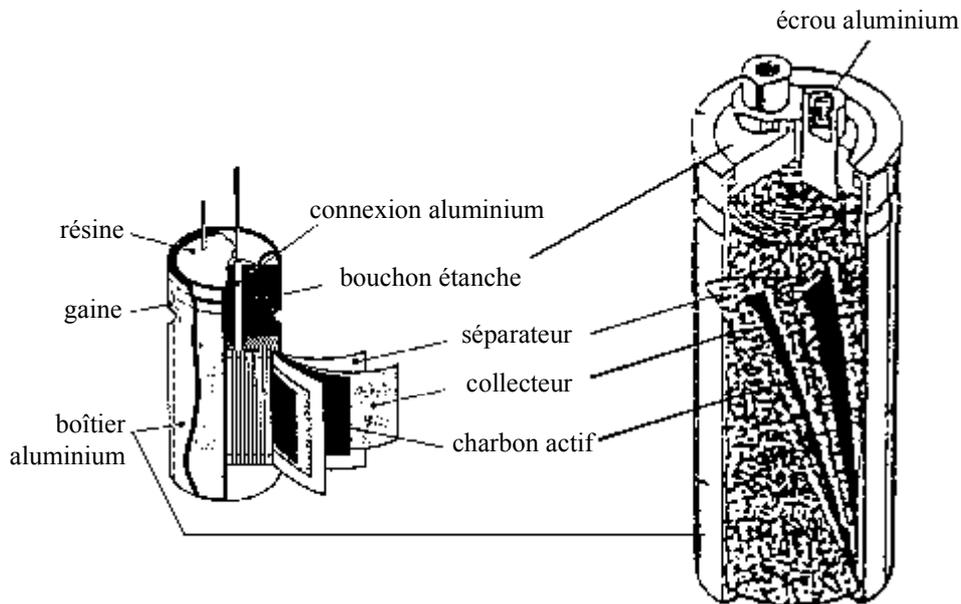
Les premières productions de supercondensateurs présentaient des puissances spécifiques modérées, certes déjà supérieures à celles des accumulateurs, mais largement inférieures à celles des condensateurs électrolytiques, conséquence de la piètre qualité du contact collecteur-électrode. Par la suite, l'utilisation de nouvelles technologies a permis de réduire considérablement la résistance totale associée aux électrodes et d'obtenir des puissances spécifiques comparables à celles des condensateurs électrolytiques [16]. Actuellement, la technologie de supercondensateurs la plus intéressante est celle combinant charbon actif et électrolyte organique. Plusieurs procédés, visant à optimiser le rapport coût de production-surface de carbone activé par unité de poids et de volume, sont en concurrence pour la réalisation des électrodes [17]. Les techniques d'assemblage sont tout aussi variées. Nous présentons dans ce qui suit deux techniques, prônées par deux sociétés phares dans la fabrication des supercondensateurs, à savoir Matsushita-Panasonic (bobinage) et Maxwell (empilement). De plus amples informations concernant ces deux constructeurs et leurs produits sont présentées dans les références [18] à [22].

#### ***1.1.5.1 Technique employée par Matsushita-Panasonic***

Pour la réalisation de ses supercondensateurs (figure 1.8), Matsushita utilise :

- des électrodes en charbon actif,
- des collecteurs en aluminium,
- un séparateur en polypropylène,
- un électrolyte organique liquide.

Les collecteurs sont plongés dans une barbotine, constituée de poudre de charbon actif en suspension dans un système de liants et de solvants organiques, puis chauffés à 150 °C pour former la couche de matière active sur les collecteurs. Ces électrodes sont ensuite bobinées avec le séparateur et séchées à 150 °C pendant 12 heures afin d'éliminer les résidus d'eau. Après imprégnation par électrolyte, la cellule est placée dans une gaine en caoutchouc puis dans un boîtier cylindrique en aluminium, des connexions ayant été auparavant soudées aux électrodes.

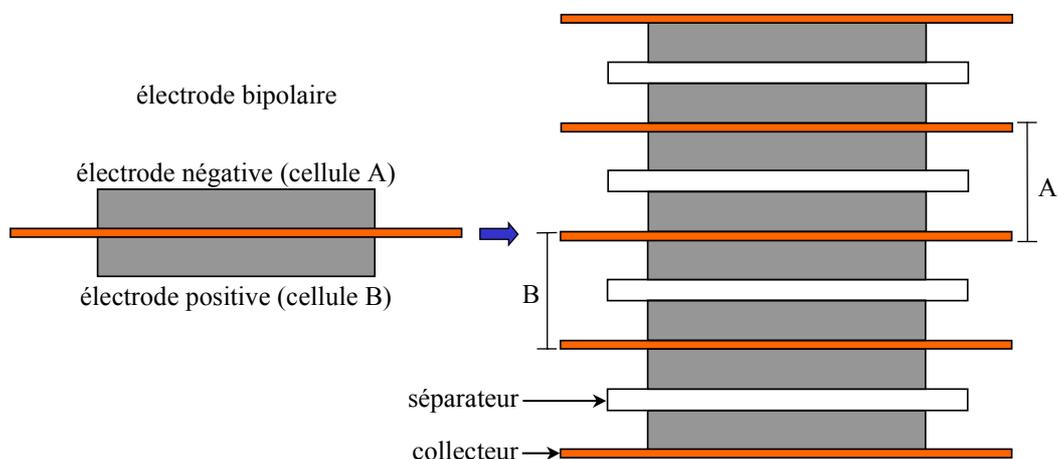


**Figure 1.8** : Supercondensateurs fabriqués par Panasonic

(a) : série Gold Capacitors, (b) : séries Power Capacitors et Energy Capacitors

### 1.1.5.2 Technique employée par Maxwell

Le fabricant américain Maxwell utilise, dans la réalisation des supercondensateurs, les mêmes éléments de base que Matsushita (carbone activé, électrolyte organique) avec des procédés de fabrication et une technique d'assemblage totalement différents. Les électrodes sont à base de tissu activé obtenu à partir de tissu en lin et de charbons brûlés puis activés, procédé de réalisation assez onéreux. Le supercondensateur est réalisé par la mise en série de cellules adjacentes séparées par le collecteur de courant, comme l'indique la figure 1.9. Cette disposition est dite bipolaire, car la cellule de base est constituée de deux électrodes de polarité différente. Le composant final présente une forme prismatique.



**Figure 1.9** : Electrode bipolaire et supercondensateur de Maxwell

## 1.2 Etat de l'art - Performances

Nous mettons en lumière, dans cette partie, l'historique du développement industriel des supercondensateurs, les sociétés ayant une activité avérée dans ce domaine et les performances des dispositifs réalisés.

### 1.2.1 Premières productions

Décrits pour la première fois dans un brevet datant des années 50, les supercondensateurs n'ont été commercialisés qu'à la fin des années 70 par les entreprises japonaises NEC et Matsushita, pour des applications ne nécessitant que de faibles énergies. Ils se présentaient sous la forme de petits composants destinés principalement à la sauvegarde de mémoire, avec une énergie spécifique relativement faible, moins de  $0,5 \text{ Wh.kg}^{-1}$ . La technologie utilisée est basée sur l'emploi du charbon actif comme matériau d'électrode, associé à de l'acide sulfurique (NEC) ou un électrolyte organique (Matsushita).

L'intérêt de ces composants réside dans l'absence de maintenance par rapport à des solutions à base d'accumulateurs, conséquence de leur très grande durée de vie. Notons de plus qu'ils permettent une durée de sauvegarde dix fois plus longue que celle obtenue avec un condensateur. Les caractéristiques des principaux supercondensateurs de ce type sont résumées figure 1.10 [23].

<i>Constructeur (dénomination)</i>	Matsushita (Gold Capacitor)	NEC (Super Capacitor)	Elna / Asahi Glass (Dynacap)
<i>Matériau d'électrode</i>	charbon actif	charbon actif	charbon actif
<i>Electrolyte</i>	organique	acide sulfurique	organique
<i>Tension nominale</i>	1,8 V - 5,5 V	3,5 V - 11 V	2,4 V - 6,3 V
<i>Capacité</i>	0,022 F - 22 F	0,022 F - 2,2 F	0,033 F - 2,2 F

**Figure 1.10** : Caractéristiques des premiers supercondensateurs commercialisés

### 1.2.2 Etat actuel

Au début des années 90 sont apparus des supercondensateurs de performances plus élevées, pour

applications industrielles de puissance. Issus de la technologie carbone-électrolyte organique, et commercialisés par Matsushita sous l'appellation Power Capacitors, les densités d'énergie et de puissance de ces dispositifs sont respectivement de  $2 \text{ Wh.kg}^{-1}$  et  $1,2 \text{ kW.kg}^{-1}$ . Les caractéristiques fournies par le constructeur [24] sont résumées figure 1.11.

Matsushita a en outre développé une autre série de supercondensateurs baptisée Energy Capacitors, avec des capacités atteignant 4000 F. L'inconvénient de ces produits est leur résistance interne élevée, de  $0,1 \Omega$  à  $0,5 \Omega$ , qui limite leur puissance spécifique.

<i>Tension nominale</i>	<i>Capacité</i>	<i>Volume</i>	<i>Résistance série</i>	<i>Courant de court-circuit</i>
2,3 V	100 F	$54 \text{ cm}^3$	25 m $\Omega$	100 A
	470 F	$255 \text{ cm}^3$	2,5 m $\Omega$	400 A
	800 F	$255 \text{ cm}^3$	2,5 m $\Omega$	400 A
	1500 F	$610 \text{ cm}^3$	1,5 m $\Omega$	1200 A

**Figure 1.11** : Caractéristiques des supercondensateurs de la série Power Capacitors

Ces deux dernières années, les annonces pour des modèles de forte valeur de capacité et de haute densité d'énergie se sont succédées. Citons, à titre d'exemple, Asahi Glass avec des dispositifs spécifiés à  $5 \text{ Wh.kg}^{-1}$ , et JSB et Saft qui ont réalisé en 1997 des composants atteignant  $7 \text{ Wh.kg}^{-1}$ . Nous résumons figures 1.12 et 1.13 les caractéristiques des principaux dispositifs carbonés déjà développés [25].

<i>Constructeur</i>	<i>Energie spécifique (Wh.kg<sup>-1</sup>)</i>	<i>Puissance spécifique (kW.kg<sup>-1</sup>)</i>	<i>Tension par cellule élémentaire (V)</i>
EVANS	0,7		1
NEC/Tokin (Japon)	1,3	1,6	1 max.
Econd (Russie)	0,2	2,5	1 max.
TESMA (Russie)	10	0,8	0,9 à 1,8
Elit (Russie)	4	> 2	0,8 à 1,7
Alupower (Canada)	0,5		1,2 max.

**Figure 1.12** : Caractéristiques des principaux composants carbonés à électrolyte aqueux

<i>Constructeur</i>	<i>Energie spécifique (Wh.kg<sup>-1</sup>)</i>	<i>Puissance spécifique (kW.kg<sup>-1</sup>)</i>	<i>Tension par cellule élémentaire (V)</i>
Maxwell (USA)	3 à 4	5 à 9	2,3 (3 max.)
Polystor (USA)	0,7	> 10	2,75 max.
Redox (USA)	6	3	3 max.
Panasonic (Japon)	3	3,5	2,3 (3 max.)
Asahi Glass (Japon)	3 à 5	1,5	2,5 (3 max.)
Kanebo / JSB (Japon)	6 à 7	2	2,5
Saft (France)	6,8	7,2	3 max.
Cap XX (Australie)	6	2	2,7 (3 max.)
Montena (Suisse)	3	3	2,3
Superfarad (Suède)	4		3 max.

**Figure 1.13 :** Caractéristiques des principaux composants carbonés à électrolyte organique

En revanche, un nombre moins important de sociétés en sont actuellement au stade de la production de volume. Citons à ce titre Maxwell et Siemens-Matsushita, dont les produits, de performances appréciables, sont pratiquement identiques (rachat par Siemens-Matsushita, devenu Epcos, de la licence Maxwell). Dans sa série baptisée Power cache, Maxwell propose différents modèles dont les caractéristiques sont résumées figure 1.14-a. Le plus gros composant de cette série était le PC7223 : capacité de 2700 F, tension nominale de 2,3 V, résistance série de 0,85 mΩ (figure 1.14-b).

<i>Tension nominale</i>	<i>Capacité</i>	<i>Volume</i>	<i>Résistance série</i>	<i>Courant de court-circuit</i>
2,3 V	4 F	1,84 cm <sup>3</sup>	300 mΩ	5 A
	10 F	3,34 cm <sup>3</sup>	600 mΩ	15 A
	100 F	35,6 cm <sup>3</sup>	15 mΩ	125 A
	1000 F	327,36 cm <sup>3</sup>	2 mΩ	1100 A
	2700 F	630,4 cm <sup>3</sup>	0,85 mΩ	1800 A

**Figure 1.14-a :** Caractéristiques des supercondensateurs de la série Power Cache

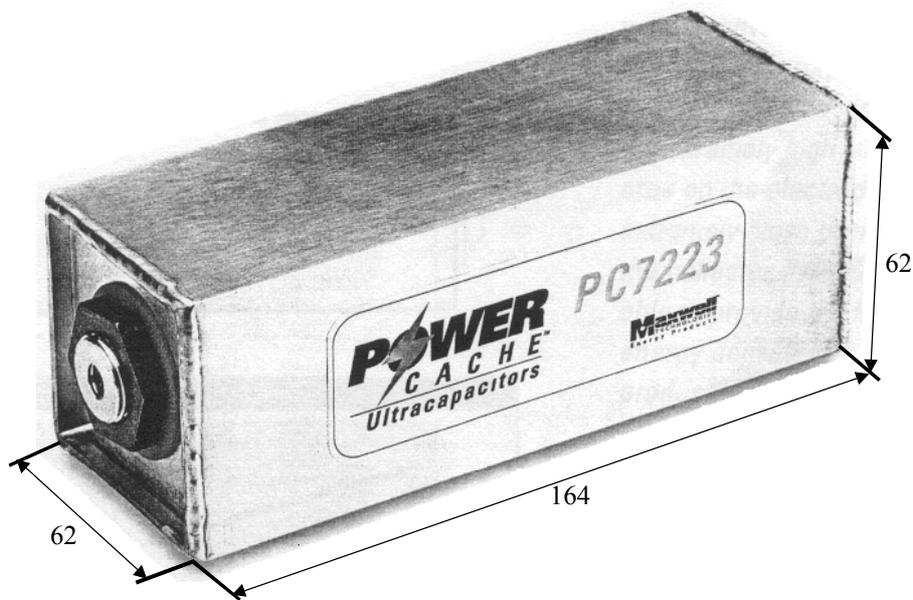


Figure 1.14-b : Supercondensateur PC7223 (dimensions en mm)

Ce modèle a été perfectionné pour mettre les deux bornes du même côté, et Maxwell propose actuellement à sa place le PC2500. Le modèle B49300 proposé par Siemens-Matsushita est quasi identique à ce dernier. Les performances de ces deux composants sont comparées dans le tableau de la figure 1.15 ci-après [26, 27].

	Capacité (F)	Tension nominale (V)	Courant nominal (A)	Résistance série (mΩ)
PC 2500	2500	2,3	400	0,9
B49300-F1276-S000	2700	2,3	400	1

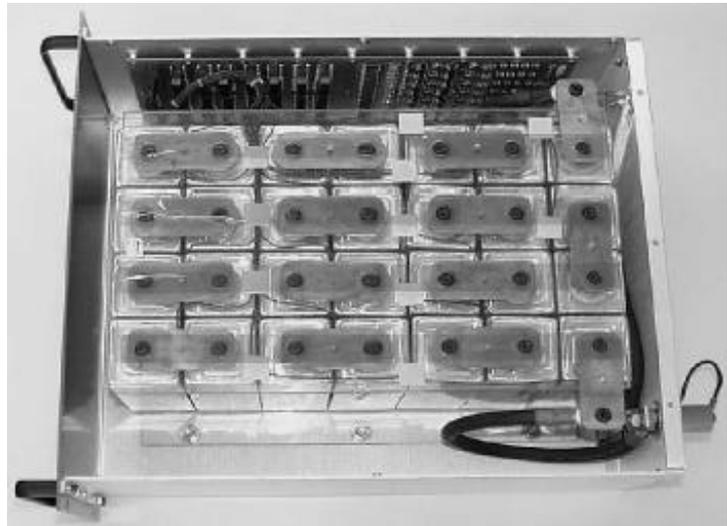


Figure 1.15 : Photos et caractéristiques des plus gros composants actuellement commercialisés

Siemens-Matsushita propose de plus des modules de puissance, réalisés par la mise en série de composants élémentaires tels que ceux cités ci-dessus, pouvant être directement intégrés dans des applications : le B48700 spécifié pour 450 F / 13,8 V et le B48710 pour 96 F / 56 V (figure 1.16, [27]). Leur courant de fonctionnement nominal est de 400 A.



(450 F / 13,8 V)



(96 F / 56 V)

**Figure 1.16** : Modules de puissance proposés par Siemens-Matsushita

### 1.2.3 Perspectives - Technologies en développement

Les supercondensateurs à électrodes carbonées sont encore perfectibles, et plusieurs travaux sont menés au sein de différentes sociétés, pour optimiser les électrodes et les électrolytes de ces composants. Le but est d'atteindre des énergies massiques de  $10 \text{ Wh.kg}^{-1}$  et plus, avec des puissances de l'ordre de  $5 \text{ kW.kg}^{-1}$ . Ainsi, en utilisant un charbon de très grande surface spécifique, supérieure à  $2400 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , et un boîtier composite, Alcatel Alstom Recherche a réalisé un prototype de laboratoire de  $12 \text{ Wh.kg}^{-1}$  [25].

Quant aux supercondensateurs à stockage d'énergie électrochimique, étant données les limitations associées, ils en sont toujours au stade de développement. La technologie à base d'oxydes métalliques, initialement développée dans les années 80 pour des applications militaires, reste étudiée par quelques sociétés tels que Evans (USA), Pinnacle Research Institute (USA) et Dornier (Allemagne). Nous résumons, figure 1.17, les performances obtenues.

Les dispositifs utilisant des polymères conducteurs électroniques suscitent, quant à eux, moins d'intérêt de la part des constructeurs. Toutefois, un prototype élaboré au Los Alamos National Laboratory (USA) affiche  $2 \text{ Wh.kg}^{-1}$  et  $0,5 \text{ kW.kg}^{-1}$  pour une tension nominale de 0,75 V.

<i>Constructeur</i>	<i>Energie spécifique (Wh.kg<sup>-1</sup>)</i>	<i>Puissance spécifique (kW.kg<sup>-1</sup>)</i>	<i>Tension par cellule élémentaire (V)</i>
P.R.I. (USA)	0,8	0,5	1 max.
Dornier (Allemagne)	1		1 max.

**Figure 1.17 :** Caractéristiques de quelques prototypes aux oxydes métalliques

### 1.2.4 Conclusion

Le premier point important se dégageant de cette étude est l'étendue mondiale et la rapidité de développement de cette nouvelle technologie. D'après une étude réalisée par la société Paumanok sur les composants passifs, le marché mondial des supercondensateurs a atteint 146 millions de dollars en 1997, à comparer aux 10,2 milliards de dollars pour les condensateurs. Elle prévoit que ce marché atteindra 362 millions de dollars en 2001, et 700 millions de dollars en 2006 [17].

De plus, cette étude montre que les performances actuelles des supercondensateurs ont atteint un niveau élevé, suffisant pour de nombreuses applications. Les handicaps majeurs restant à surmonter sont leur coût élevé et leur faible disponibilité, causes du retard, notamment en France, dans leur utilisation. Cela devrait cependant rapidement évoluer, car de plus en plus de marchés s'ouvrent à ces composants [28], et les applications actuelles, même si elles n'en sont qu'à leur début, touchent de nombreux domaines de l'électronique de puissance, comme en témoignent les exemples que nous présentons dans la partie suivante.

## 1.3 Applications potentielles des supercondensateurs

Dans les applications qui se précisent actuellement, les supercondensateurs sont utilisés en remplacement et surtout en complément des piles et accumulateurs électrochimiques afin d'assurer la fonction puissance qui leur fait défaut. On trouvera ces composants dans les systèmes nécessitant une importante énergie délivrée en un temps bref. Les principaux secteurs concernés par les supercondensateurs sont :

- l'informatique et la télécommunication pour les petits composants à faible énergie spécifique,
- les alimentations de secours et l'automobile concernant les composants à haute énergie et haute puissance spécifiques.

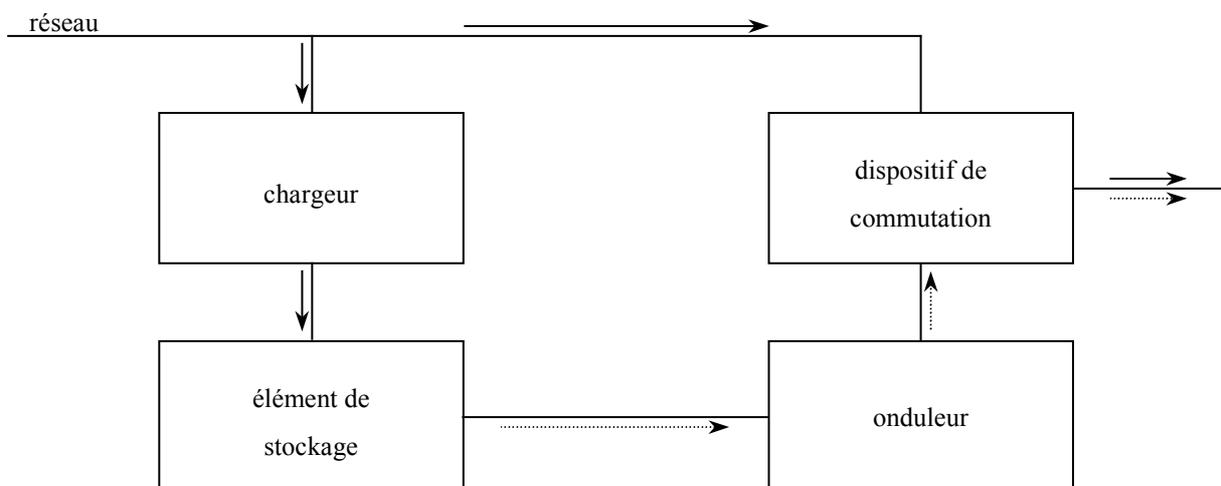
Bien d'autres applications sont envisageables, et ce dans de nombreux secteurs d'activités : médical (défibrillateur), industriel (robotique), militaire (canon électromagnétique).

### 1.3.1 Informatique et télécommunication

Le secteur des télécommunications porte un intérêt à ces composants dans les mémoires de sauvegarde en remplacement des batteries [29]. Les supercondensateurs présentent également un intérêt en complément des batteries dans la radiotéléphonie où l'on doit disposer d'énergie durant des temps très courts (1 ms) excluant l'utilisation de batteries à forte impédance [30]. De même, ils pourraient être exploités comme sauvegarde de mémoire en informatique [31]. Leurs principaux avantages en comparaison avec les générateurs électrochimiques sont leur robustesse, leur grande fiabilité, leur importante puissance spécifique et une durée de vie équivalente à celle des composants passifs auxquels on les associe [32, 33].

### 1.3.2 Alimentations de secours

En raison de l'augmentation de la densité d'énergie, les supercondensateurs pourraient pour des moyennes et faibles puissances (inférieure à 10 kW) remplacer efficacement les accumulateurs au plomb dans les alimentations de secours, schématiquement constituées d'un chargeur, d'un élément de stockage d'énergie (l'élément typique est l'accumulateur au plomb), d'un onduleur et d'un dispositif actionnant le passage automatique sur l'alimentation de secours en cas de défaillance du réseau (figure 1.18, [34]).

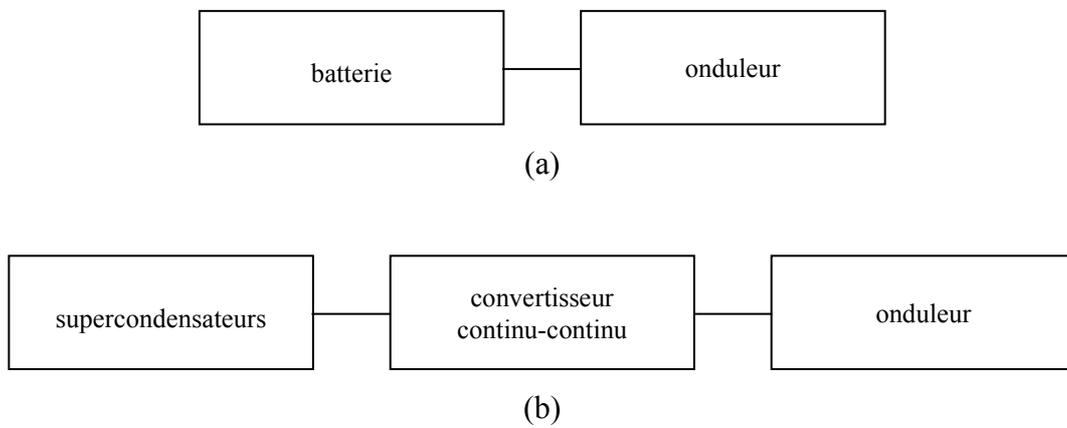


**Figure 1.18 :** Topologie d'une alimentation sans interruption

En forte puissance ( $>100$  kW), les dispositifs de stockage d'énergie comme les SMES sont

compétitifs avec les batteries, mais en faible puissance ( $< 10$  kW), les batteries constituent jusqu'à présent le meilleur élément de stockage d'énergie. Pour cette gamme de puissance, les nouveaux supercondensateurs peuvent remplacer les accumulateurs à plomb dont les inconvénients majeurs sont une durée de vie limitée (de deux à quatre années), des possibilités de défaillance brutale, un suivi difficile de leur état de charge et un coût de maintenance relativement élevé (le remplacement de la batterie coûte pratiquement 30 % du prix original de l'alimentation).

L'utilisation d'un banc de supercondensateurs nécessite toutefois de réguler, par une conversion continu-continu, la tension d'entrée de l'onduleur, afin de compenser la décharge des supercondensateurs (figure 1.19).



**Figure 1.19** : Circuit de secours avec :

(a) une batterie comme source d'énergie

(b) des supercondensateurs comme source d'énergie

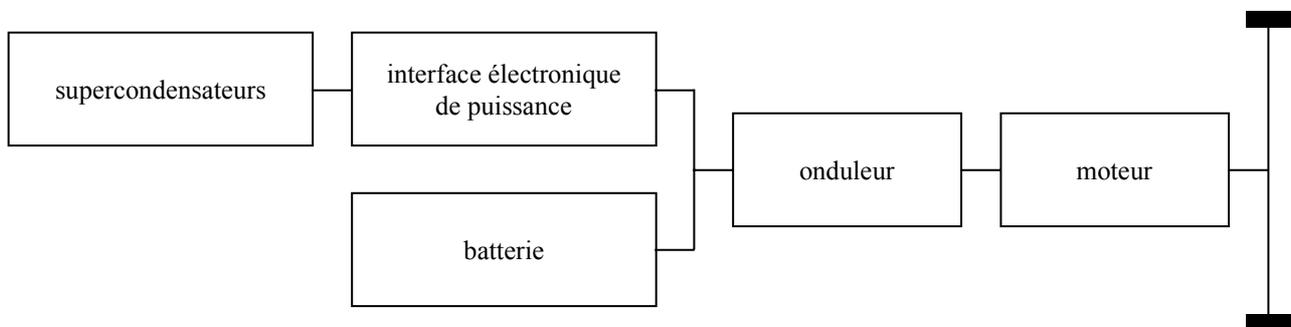
### 1.3.3 Secteur automobile

Le secteur automobile dans son ensemble, et le véhicule électrique en particulier, constitue un terrain fertile pour l'utilisation des supercondensateurs. Siemens-Matsushita et Saft estiment que ce secteur sera le premier marché véritablement de volume pour les supercondensateurs. Dans les véhicules à moteur thermique, on pourra trouver avantage à coupler un banc de supercondensateurs à la batterie de bord pour répondre aux appels de puissance de certains organes : démarreur, système de préchauffage des pots catalytiques, suspension active, direction assistée [35, 36].

Quant aux véhicules électriques, les sources d'énergie utilisées jusqu'à présent ne permettent pas d'atteindre un niveau de performances élevé. Les batteries de traction sont, dans ces conditions, dimensionnées en terme d'énergie indispensable pour l'obtention des performances souhaitées,

notamment en autonomie, et en terme de puissance de pointe nécessaire pour les phases d'accélération ou de dépassement, ce qui se révèle être une contrainte sévère et pénalisante. Les constructeurs de batteries n'étant pas très optimistes sur une évolution rapide des performances de leurs produits, il était intéressant de réfléchir à des solutions mettant en œuvre une source d'énergie auxiliaire.

Parmi les solutions technologiques possibles, celle faisant appel aux supercondensateurs paraît très intéressante, non seulement en raison des caractéristiques de ces composants dont nous avons fait mention auparavant, mais de surcroît parce que le stockage d'énergie est statique, et que ladite énergie est d'une part prête à l'emploi, et d'autre part aisément contrôlable par conversion électronique de puissance. La figure 1.20 montre une des configurations permettant l'intégration de supercondensateurs dans un véhicule électrique [37, 38, 39].



**Figure 1.20 :** Topologie d'une motorisation de véhicule électrique alimentée par source hybride à supercondensateurs

Les avantages apportés par les supercondensateurs sont nombreux : augmentation de la puissance disponible, de l'autonomie et de la durée de vie des batteries, récupération efficace de l'énergie au freinage, etc... Il faut tout de même garder à l'esprit que si cette utilisation demande une interface électronique pour gérer l'intervention des supercondensateurs, celle-ci a un rendement et un coût qui peuvent devenir un obstacle majeur.

### 1.3.4 Autres

Dans leurs articles [40, 41], S.A. Merryman et D.K. Hall proposent d'évaluer les performances et avantages apportés par les supercondensateurs dans le cadre d'une utilisation en complémentarité avec les batteries. L'application, qui relève du domaine des recherches spatiales, envisage la réalisation d'une source de puissance pour actionneurs électromécaniques, pour fusées de démarrage de navettes spatiales, actionneurs actuellement développés comme alternative aux actionneurs hydrauliques.

Le banc de supercondensateurs employé par les auteurs est constitué de composant 470 F / 2,3 V proposés par Panasonic (Matsushita) dans sa série baptisée Power Capacitors. 112 unités choisies parmi 120, sont mises en série pour atteindre le niveau de tension (300 V) imposé par la charge, les auteurs estimant que ces composants peuvent fonctionner sous une tension nominale de 2,7 V. Pour étudier la faisabilité et avantages du système, les auteurs proposent une comparaison des résultats obtenus dans les trois cas de figure possibles :

- source de puissance constituée uniquement par les batteries,
- source de puissance constituée uniquement par le banc supercondensateurs, le but étant de montrer l'aptitude du banc à couvrir à lui seul les transitoires de puissance imposés par la charge,
- source de puissance hybride, réalisée par mise en parallèle directe du banc de supercondensateurs et des batteries.

Ces essais ont montré que dans le troisième cas de figure, les batteries ne fournissent que 15 à 20 A au maximum, à comparer aux quelques 65 à 70 A fournis lorsqu'elles sont utilisées seules. Ceci réduit énormément les contraintes sur les batteries, et permet leur dimensionnement en fonction de la seule puissance moyenne consommée par la charge, les régimes transitoires étant dévolus au banc de supercondensateurs. Dans ces conditions, l'étude souligne un gain en poids de 59 % avec la source hybride, par rapport au cas pour lequel la source est constituée uniquement de batteries.

Un autre exemple d'application, envisageant l'utilisation des supercondensateurs en remplacement des batteries, est celui des conditionneurs de réseaux de type Statcon, pour lesquels on peut envisager une solution à base de supercondensateurs pour l'élément de stockage. S.M. Halpin et al. [42] ont étudié la faisabilité d'un tel système, dans le cas d'un réseau 13,8 kV - 500 kVA. Les auteurs se sont en particulier penchés sur le dimensionnement d'un l'élément de stockage permettant, pour une charge de 300 kW, de conserver la tension réseau dans une fourchette de tolérance de  $\pm 5\%$  durant la première seconde de coupure. Le banc de supercondensateurs qui en résulte, avec ses quelques  $4 \times 535$  capacités 470 F - 2,3 V, peut paraître démesuré (il est estimé, par les auteurs, à plus de 200000 US\$). L'effet de série, s'il se produit, est toutefois susceptible de le rendre compétitif avec la technologie micro-SMES.

## Conclusion

Les condensateurs constituent le seul moyen capable de stocker l'énergie directement sous forme

électrique. Tout autre dispositif de stockage d'énergie exige une transformation sous forme mécanique, chimique ou magnétique, laquelle transformation est souvent accompagnée de pertes et de réactions secondaires non désirées. En outre, le processus de transformation peut :

- altérer la disponibilité (rapidité de restitution) de l'énergie stockée,
- s'accompagner de bruits et mouvements inacceptables dans certaines applications,
- mal supporter les forts appels de courants et le fonctionnement en mode cyclique.

Par conséquent, l'intérêt de stocker l'énergie directement sous une forme électrique est considérable. Les premières tentatives, menées par quelques sociétés autour des condensateurs électrolytiques, ont été rapidement délaissées, essentiellement à cause de la faible énergie stockée, typiquement de  $0,01 \text{ Wh.kg}^{-1}$ . En revanche, les supercondensateurs, non seulement conservent la disponibilité immédiate de l'énergie stockée, conséquence de leur fonctionnement électrostatique, mais emmagasinent de surcroît une quantité d'énergie non négligeable, jusqu'à  $10 \text{ Wh.kg}^{-1}$ . De plus, leur capacité à supporter un nombre élevé de cycle, conjuguée au bon rendement observé sur le cycle charge-décharge, ouvrent de larges perspectives concernant leur utilisation.

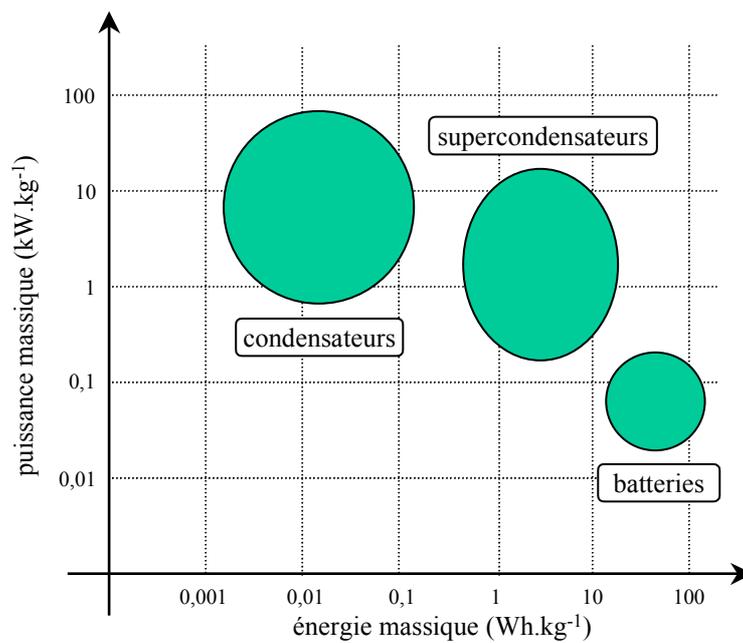
Les accumulateurs, stockant l'énergie par réactions chimiques réversibles, voient leur puissance spécifique limitée ( $200 \text{ W.kg}^{-1}$  pour les meilleurs), principalement par la cinétique de ces réactions. Les processus de charge et de décharge introduisent de plus une certaine irréversibilité dans les modifications chimiques des constituants, de sorte que la durée de vie des batteries est limitée à quelques milliers de cycles. En revanche, ils présentent des énergies spécifiques élevées, supérieures à  $100 \text{ Wh.kg}^{-1}$ .

Dans les condensateurs, le stockage d'énergie est électrostatique, et ne met donc en jeu que des déplacements de charges (ions et électrons). Il en résulte une puissance spécifique pouvant atteindre  $100 \text{ kW.kg}^{-1}$  et une durée de vie de l'ordre de  $10^5$  à  $10^6$  cycles. Leur énergie spécifique est en revanche très faible.

De par leur principe de fonctionnement et leur constitution, les supercondensateurs à couche double électrique se positionnent entre les accumulateurs électrochimiques et les condensateurs classiques : le stockage d'énergie y est essentiellement électrostatique, et ils présentent l'avantage de développer des capacités et des énergies spécifiques de loin supérieures à celles des condensateurs. Comparés aux accumulateurs qui favorisent la quantité d'énergie stockée, de  $10$  à  $100 \text{ Wh.kg}^{-1}$ , au détriment de la puissance, les supercondensateurs sont capables de fournir cent fois plus de puissance, avec bien sûr une énergie stockée moindre. La différence est également visible au niveau du nombre de cycles, les supercondensateurs ayant une durée de vie sensiblement identique à celle des condensateurs. La figure 1.21 présente une comparaison des propriétés de stockage des condensateurs, supercondensateurs et batteries, rendue plus visuelle sur la figure 1.22.

	<i>Condensateurs classiques</i>	<i>Supercondensateurs</i>	<i>Batteries</i>
Energie spécifique (Wh.kg <sup>-1</sup> )	< 0,1	1 à 10	20 à 100
Puissance spécifique (kW.kg <sup>-1</sup> )	1 à 100	0,5 à 10	0,05 à 0,2
Durée de vie (cycles)	> 10 <sup>5</sup>	> 10 <sup>5</sup>	500 à 2000
Durée de décharge nominale	10 <sup>-6</sup> à 10 <sup>-3</sup> secondes	1 à 30 secondes	0,3 à 3 heures
Durée de charge nominale	10 <sup>-6</sup> à 10 <sup>-3</sup> secondes	1 à 30 secondes	1 à 5 heures

**Figure 1.21 :** Tableau comparatif



**Figure 1.22 :** Schéma comparatif

# **CHAPITRE 2**

## **MODELISATION DES**

## **SUPERCONDENSATEURS A**

## **COUCHE DOUBLE ELECTRIQUE**

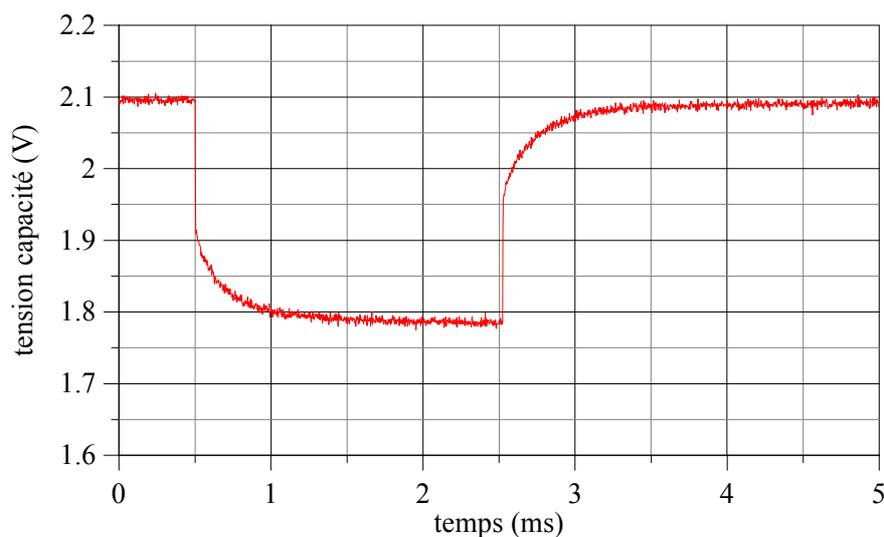
## Chapitre 2

### Modélisation des supercondensateurs à couche double électrique

#### Introduction

Modéliser un nouveau système crée un outil efficace quant à la compréhension de son fonctionnement et l'analyse, par la suite, de ses performances dans différents environnements. Dans cette direction, nous présentons au chapitre 2, les différentes approches, théoriques et pratiques, qui ont permis la confection d'un modèle équivalent de supercondensateurs, avec pour objectif principal un degré de complexité ne pénalisant ni la fidélité (précision du modèle), ni l'accessibilité (détermination et mesure des paramètres du modèle), ni l'exploitation (utilisation et intégration du modèle dans les outils et supports de simulation, tel que le logiciel SABER).

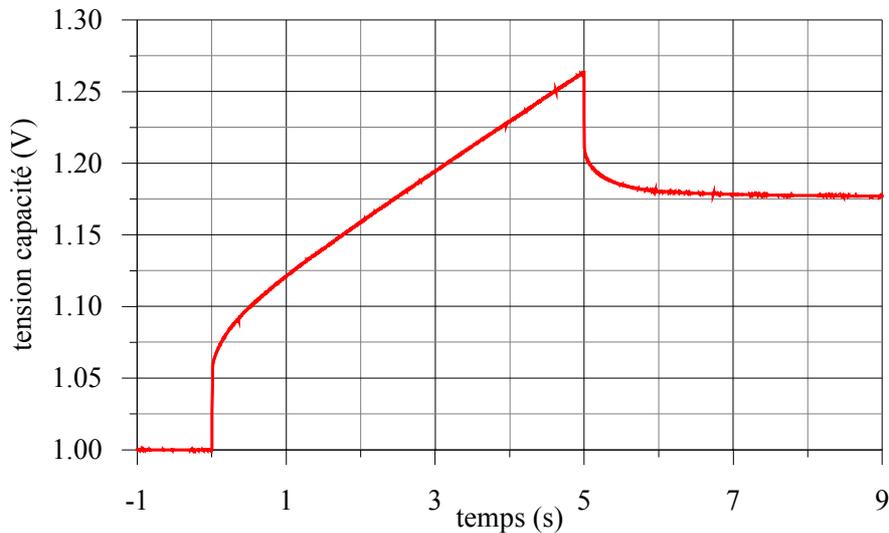
Le modèle "RLC" série, modèle usuel des condensateurs, pourtant proposé par nombre de publications [40, 43, 44, 45] et spécifications "constructeurs", n'est guère à même de décrire correctement le comportement électrique des supercondensateurs, comme le montrent les figures qui suivent. La figure 2.1 représente la réponse en tension d'un supercondensateur 10 F (composant Panasonic-Matsushita série Gold Capacitors AL), lors d'une décharge impulsionnelle à courant constant (courant de décharge : 3,5 A, durée de la décharge : 2 ms).



**Figure 2.1** : Décharge impulsionnelle d'un supercondensateur 10 F

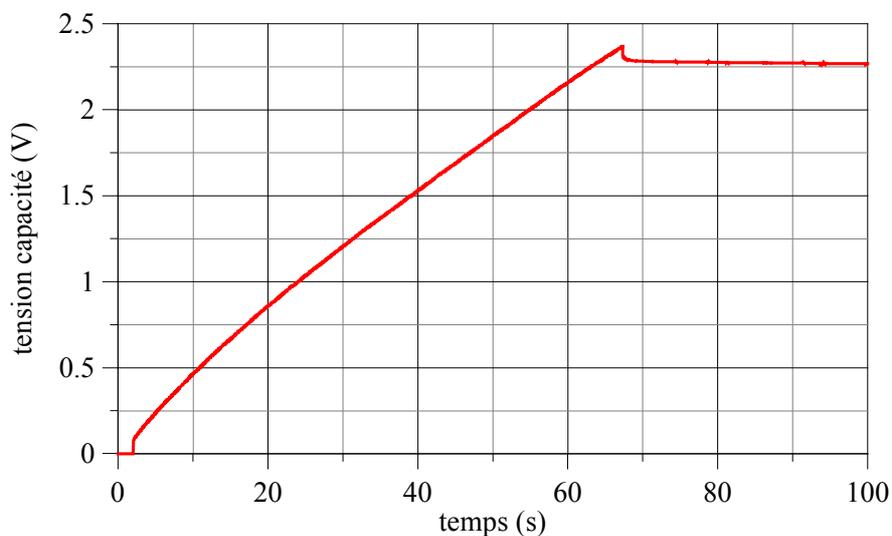
La figure 2.2, relative à un supercondensateur PC7223 (2700 F, 2,3 V) de la société Maxwell,

montre l'évolution de la tension dans le cas d'une charge partielle à courant constant. Première particularité des supercondensateurs, leur comportement électrique, durant les temps courts, est loin d'être purement résistif. En particulier, on observe un comportement du type ligne de transmission.



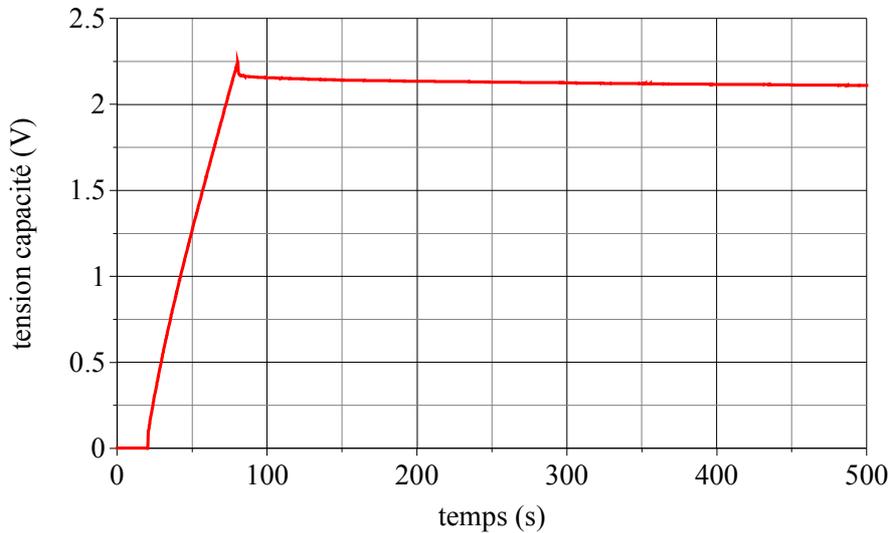
**Figure 2.2** : Charge partielle à courant constant d'un supercondensateur PC7223  
(courant de charge : 100 A, durée de la charge : 5 s)

La figure 2.3 représente un essai de charge complète du supercondensateur PC7223 à courant constant de 100 A. On notera la variation de la pente de tension durant la charge, et par conséquent une seconde particularité des supercondensateurs : la capacité varie avec la tension à ses bornes, ce qui implique une dépendance non-linéaire de la charge stockée vis à vis du potentiel électrique, une énergie stockée variant plus que quadratiquement avec la tension appliquée, et dans le cas d'une association série de composants, une contre-réaction intrinsèque à la dispersion des caractéristiques.



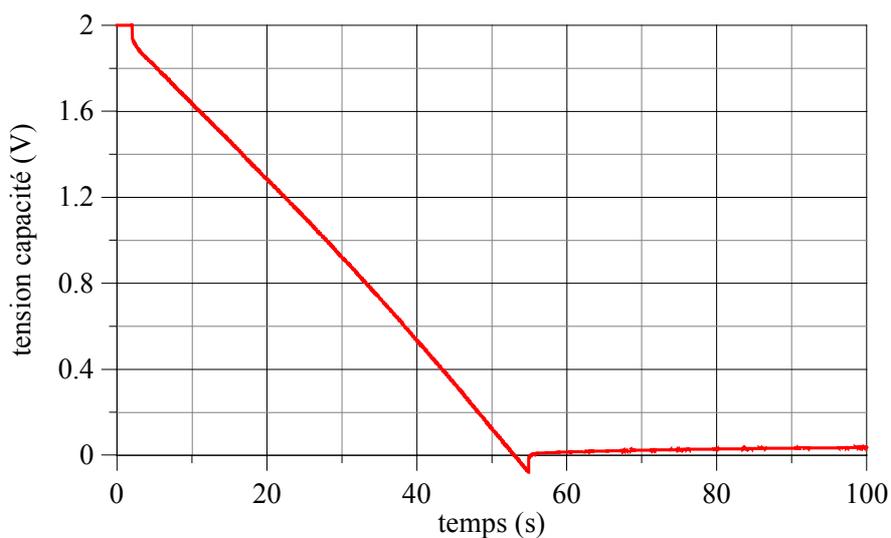
**Figure 2.3** : Charge complète à courant constant (100 A) d'un supercondensateur PC7223

Sur la figure 2.4 nous représentons la réponse en tension lors d'un essai identique au précédent (charge complète à courant constant du supercondensateur PC7223), avec dans ce cas, une durée d'observation plus longue après l'interruption de la charge. On remarque, à partir de cet instant, une décroissance de la tension, vraisemblablement causée par un phénomène interne de redistribution des charges stockées.



**Figure 2.4 :** Charge à courant constant (100 A) d'un supercondensateur PC7223 et redistribution des charges après l'arrêt de la charge

Dans le cas d'une décharge, figure 2.5, ce même phénomène se traduit cette fois par une croissance de la tension après l'arrêt de la décharge.



**Figure 2.5 :** Décharge complète à courant constant (100 A) d'un supercondensateur PC7223

Les autres composants testés, tels que les 10 F et 800 F de Panasonic, font montre de phénomènes

similaires, phénomènes mettant en défaut le modèle "RC" et soulevant la complexité du comportement électrique des supercondensateurs.

La modélisation correcte des supercondensateurs ne peut s'obtenir qu'en s'appuyant sur la physique des phénomènes régissant le stockage de charges, et donc en premier lieu sur les caractéristiques de la couche double électrique. Nous exposons dans la première partie de ce chapitre, tout en respectant l'ordre chronologique, les différentes études réalisées autour de la couche double électrique, les modèles physiques et les conclusions qui en découlent.

Les seconde et troisième sections de ce chapitre sont consacrées à l'élaboration, proprement dite, d'un modèle équivalent pour supercondensateurs. Nous commençons par introduire le modèle théorique, modèle tenant compte à la fois des caractéristiques de la couche double électrique et de la constitution des supercondensateurs, pour arriver, moyennant certaines hypothèses et considérations, à la définition d'un modèle simplifié et pratique, modèle que nous nous attachons à caractériser, vérifier et valider dans le chapitre suivant.

## **2.1 Théorie de la couche double électrique**

La couche double électrique est restée un pôle d'intérêt et d'activités de la société électrochimiste durant une centaine d'année, avant d'en trouver des applications technologiques substantielles telles que les supercondensateurs. Elle constitue actuellement la principale direction suivie dans le développement des supercondensateurs. Ainsi, une analyse de la nature et la structure de cette couche double électrique s'impose, pour la compréhension du fonctionnement des supercondensateurs employant cette technologie. Pour ce faire, nous exposons, dans ce qui suit, les trois principales approches physiques de la couche double électrique, à savoir :

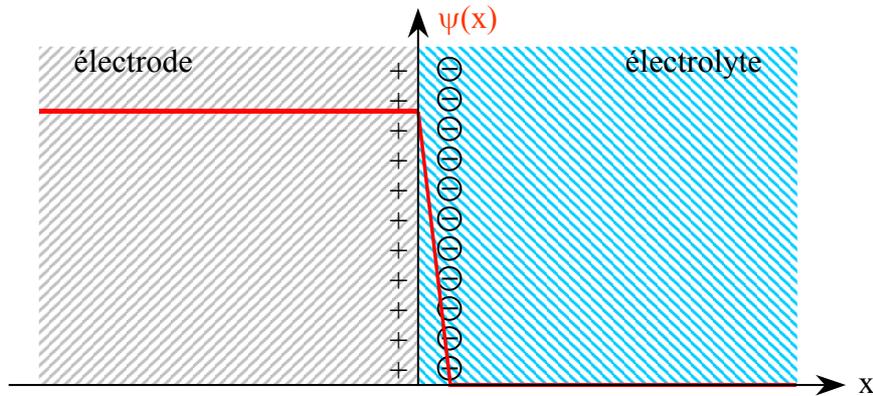
- l'approche de Helmholtz (1853),
- l'approche de Gouy et Chapman (1910 et 1913),
- l'approche de Stern (1924).

On trouvera de plus amples explications sur ces études dans les ouvrages [5], [46], [47], [48] et [49].

### **2.1.1 Modèle de Helmholtz**

Helmholtz fut le premier à étudier la nature capacitive de l'interface entre un conducteur

électronique solide et un conducteur ionique liquide, interface qu'il modélisa par deux répartitions superficielles de charges, comme dans un condensateur classique, l'une de nature électronique côté électrode, l'autre de nature ionique et de signe opposé côté électrolyte.



**Figure 2.6 :** Modèle de la couche double électrique d'après Helmholtz

La capacité surfacique  $C^*$  de la couche double électrique, ainsi modélisée, est donnée par :

$$C^* = \frac{\varepsilon}{d} \quad (2.1),$$

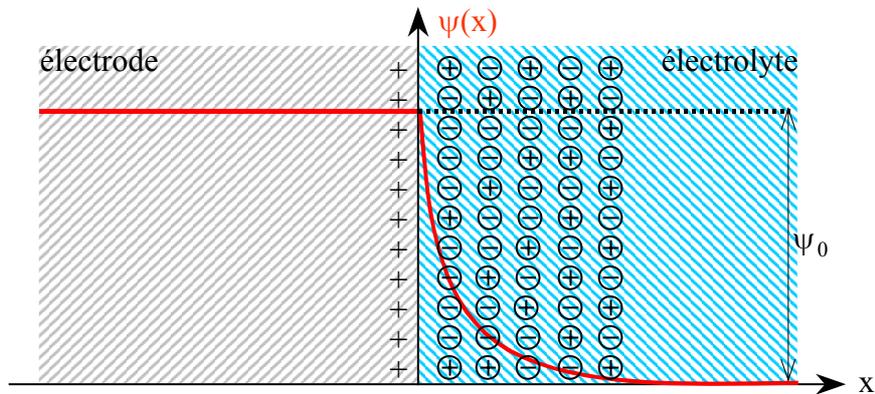
expression dans laquelle  $\varepsilon$  représente la permittivité diélectrique du solvant, et  $d$  l'épaisseur de la couche double électrique, assimilable dans le cas présent au diamètre moléculaire du solvant. Ainsi obtient-on théoriquement, pour un électrolyte aqueux ( $\varepsilon_r = 78$ ,  $d = 0,2$  nm), une capacité surfacique de  $340 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ , laquelle valeur est supérieure de plus d'un ordre de grandeur à celles observées expérimentalement, typiquement comprises entre  $10 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$  et  $30 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ . En outre, ce modèle ne rend nullement compte de la variation de la capacité avec la tension appliquée.

Le problème majeur de l'approche de Helmholtz réside dans l'hypothèse de localisation des charges au voisinage immédiat de l'interface, hypothèse certes légitime côté électrode, eu égard à la grande densité d'électrons libres dans les métaux (approximativement un électron par atome), mais plus guère concevable dans l'électrolyte.

### 2.1.2 Modèle de Gouy et Chapman - Couche diffusée

Gouy interpréta, en 1910, le comportement capacitif de la couche double électrique en tenant compte du phénomène de distribution des charges (ions) dans le volume de la phase liquide. En effet, à cause des forces d'interaction entre les différents ions et de l'agitation thermique, la charge

qui apparaît dans l'électrolyte, à l'interface électrode-électrolyte, ne peut être que diffusée, d'où l'appellation de couche double diffusée.



**Figure 2.7 :** Modèle de la couche double électrique d'après Gouy

La formulation mathématique de la couche diffusée de Gouy fut établie par Chapman en 1913, formulation basée sur le traitement conjoint de l'équation de Poisson et de la statistique de Boltzmann, à savoir ici la probabilité de présence d'un ion de valence  $z$  en un point de l'espace, compte tenu de l'agitation thermique. Nous donnons, ci-après, un bref aperçu de cette formulation, ainsi que quelques ordres de grandeur associés.

### 2.1.2.1 : Potentiel et champ électrique

Dans l'hypothèse d'un profil unidirectionnel de champ, caractérisé par une variable d'espace  $x$  (référéncée par rapport à l'interface électrode-électrolyte), et en notant  $n$  et  $p$  les concentrations respectivement en anions et en cations dans l'électrolyte,  $n_0$  leur concentration commune à l'équilibre thermodynamique (anions et cations sont supposés être de même valence),  $q$  la charge élémentaire,  $k$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température et  $\psi$  le potentiel électrique (référéncé quant à lui par rapport au potentiel de la zone neutre de l'électrolyte), on a :

$$\begin{cases} n(x) = n_0 \cdot \exp\left(\frac{z \cdot q \cdot \psi(x)}{k \cdot T}\right) \\ p(x) = n_0 \cdot \exp\left(-\frac{z \cdot q \cdot \psi(x)}{k \cdot T}\right) \end{cases} \quad (2.2).$$

Loin de l'interface ces concentrations sont identiques, mais à l'interface, dans le cas d'une électrode positive (figure 2.7), la concentration en anions est prédominante. Il en résulte, dans l'électrolyte,

une charge d'espace  $\rho$  de la forme :

$$\rho(x) = -2 \cdot z \cdot q \cdot n_0 \cdot \text{sh}\left(\frac{z \cdot q \cdot \psi(x)}{k \cdot T}\right) \quad (2.3).$$

L'expression (2.3) établit une première relation entre le potentiel  $\psi(x)$  et la densité de charges  $\rho(x)$ . La seconde relation est déduite de l'équation de Poisson :

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon} \quad (2.4),$$

laquelle, après intégration entre l'interface et une abscisse positive quelconque, permet d'établir l'expression du champ électrique comme suit :

$$E^2(x) = \frac{4 \cdot q \cdot u_T \cdot n_0}{\varepsilon} \left( \text{ch}\left(\frac{z\psi(x)}{u_T}\right) - 1 \right) \quad (2.5),$$

$u_T$  étant l'unité de potentiel thermodynamique ( $u_T = k.T/q$ ). En utilisation une des transformations usuelles sur les fonctions hyperboliques, à savoir :

$$\text{sh}^2(x) = \frac{1}{2} (\text{ch}(2x) - 1) \quad (2.6),$$

on peut donner à l'expression du champ électrique une forme allégée :

$$E(x) = \sqrt{\frac{8 \cdot q \cdot u_T \cdot n_0}{\varepsilon}} \cdot \text{sh}\left(\frac{z\psi(x)}{2u_T}\right) \quad (2.7).$$

Il reste alors à déterminer le profil de potentiel  $\psi(x)$ , ce que l'on réalise en revenant à la définition du champ électrique. On obtient de la sorte l'expression de la fonction réciproque de  $\psi(x)$ , expression qui s'écrit, en notant  $\psi_0$  le potentiel électrique à l'interface électrode-électrolyte :

$$x = - \int_{\psi_0}^{\psi} \frac{dv}{\sqrt{\frac{8 \cdot q \cdot u_T \cdot n_0}{\varepsilon} \cdot \text{sh}\left(\frac{zV}{2u_T}\right)}} \quad (2.8),$$

soit donc :

$$x = \frac{2u_T}{z} \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon}{8 \cdot q \cdot u_T \cdot n_0}} \cdot \left( \ln \left( \operatorname{th} \left( \frac{z\psi_0}{4u_T} \right) \right) - \ln \left( \operatorname{th} \left( \frac{z\psi}{4u_T} \right) \right) \right) \quad (2.9).$$

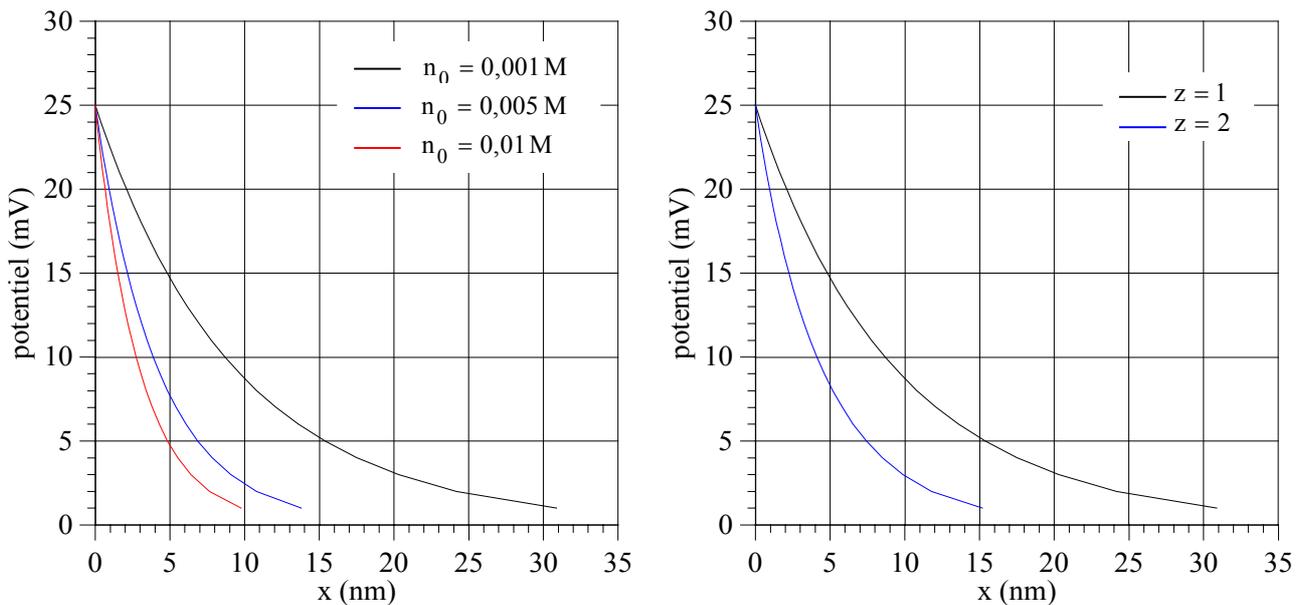
On en déduit enfin les expressions du profil de potentiel  $\psi(x)$  :

$$\psi(x) = \frac{4u_T}{z} \cdot \operatorname{argth} \left( \operatorname{th} \left( \frac{z\psi_0}{4u_T} \right) \cdot \exp \left( -\frac{z}{2u_T} \sqrt{\frac{8 \cdot q \cdot u_T \cdot n_0}{\varepsilon}} \cdot x \right) \right) \quad (2.10),$$

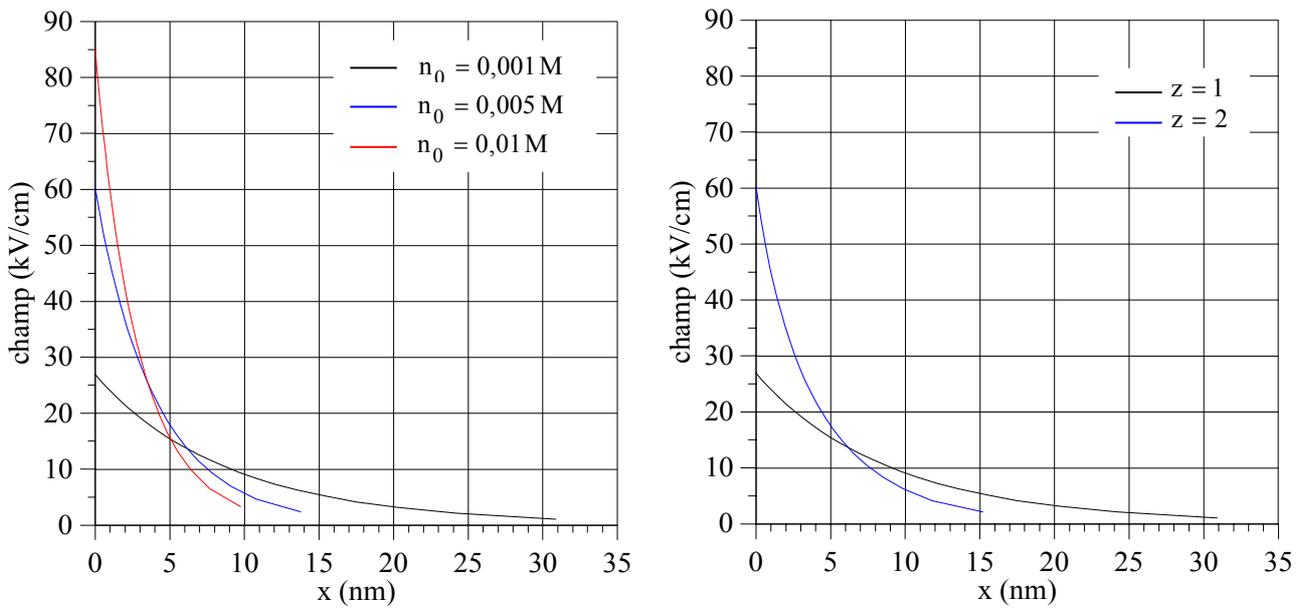
ou encore :

$$\psi(x) = \frac{2u_T}{z} \cdot \ln \left( \frac{1 + \operatorname{th} \left( \frac{z\psi_0}{4u_T} \right) \cdot \exp \left( -\frac{z}{2u_T} \sqrt{\frac{8 \cdot q \cdot u_T \cdot n_0}{\varepsilon}} \cdot x \right)}{1 - \operatorname{th} \left( \frac{z\psi_0}{4u_T} \right) \cdot \exp \left( -\frac{z}{2u_T} \sqrt{\frac{8 \cdot q \cdot u_T \cdot n_0}{\varepsilon}} \cdot x \right)} \right) \quad (2.11).$$

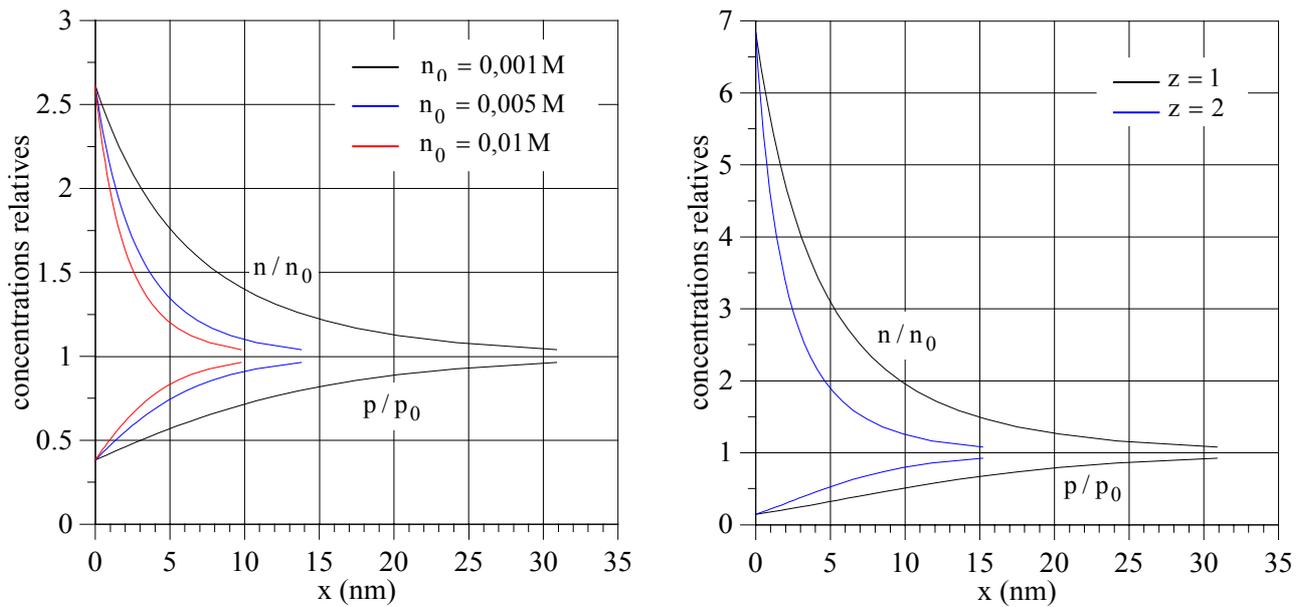
Nous présentons ci-après les profils théoriques de potentiel, de champ et de concentrations ioniques, pour une valeur de potentiel d'interface de 25 mV, un électrolyte aqueux ( $\varepsilon_r = 78$ ), et une température de 25 °C ( $u_T = 26$  mV).



**Figure 2.8** : Profils de potentiel  
(à gauche :  $z = 1$ , à droite :  $n_0 = 0,001$  M)



**Figure 2.9 : Profils de champ**  
(à gauche :  $z = 1$ , à droite :  $n_0 = 0,001\text{ M}$ )



**Figure 2.10 : Profils de charges**  
(à gauche :  $z = 1$ , à droite :  $n_0 = 0,001\text{ M}$ )

### 2.1.2.2 : Charge totale stockée

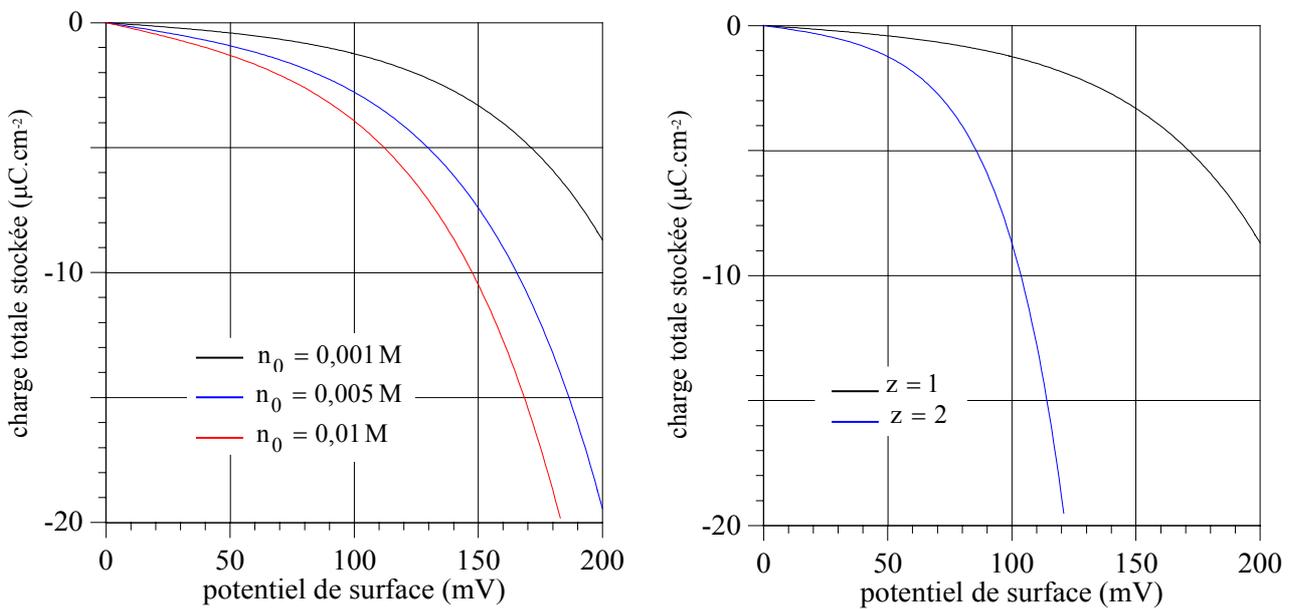
La charge totale (par unité de surface) stockée dans l'électrolyte s'obtient en intégrant l'équation de Poisson entre l'interface et l'abscisse pour laquelle la neutralité électrique est retrouvée (c'est à dire, mathématiquement, l'infini). Elle s'exprime alors en fonction du champ électrique  $E(0)$  à l'interface par :

$$Q_d^* = -\varepsilon \cdot E(0) \quad (2.12),$$

ce qui conduit plus explicitement à :

$$Q_d^* = -\sqrt{8 \cdot q \cdot u_T \cdot n_0 \cdot \varepsilon} \cdot \operatorname{sh}\left(\frac{z\psi_0}{2u_T}\right) \quad (2.13).$$

Nous présentons figure 2.11 l'évolution de la charge stockée en fonction du potentiel de surface, pour un électrolyte aqueux et une température de 25 °C.



**Figure 2.11** : Charge totale stockée  
(à gauche :  $z = 1$ , à droite :  $n_0 = 0,001 \text{ M}$ )

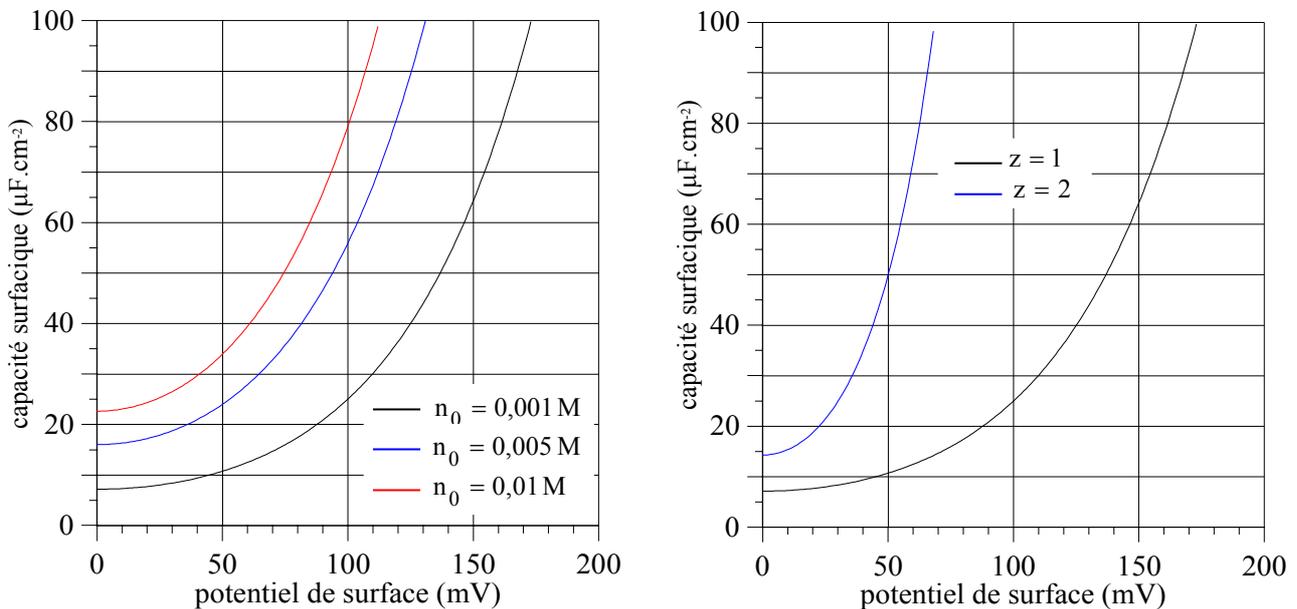
### 2.1.2.3 : Capacité surfacique

En dérivant cette charge par rapport au potentiel de surface  $\psi_0$ , on obtient la capacité surfacique du dispositif électrode-électrolyte :

$$C_d^* = z \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot q \cdot n_0 \cdot \varepsilon}{u_T}} \cdot \operatorname{ch}\left(\frac{z\psi_0}{2u_T}\right) \quad (2.14),$$

expression faisant clairement apparaître la dépendance de la capacité associée à la couche double électrique vis à vis de l'électrolyte (valence des ions, permittivité du solvant, concentration ionique),

de la tension appliquée et de la température. Nous présentons figure 2.12 l'évolution de la capacité surfacique en fonction du potentiel de surface pour un électrolyte aqueux et une température de 25 °C.



**Figure 2.12 : Capacité surfacique**  
(à gauche :  $z = 1$ , à droite :  $n_0 = 0,001$  M)

#### 2.1.2.4 : Conclusion

Les figures 2.8 à 2.12 schématisent les différentes constatations que l'on peut établir à partir de la formulation de Chapman. La figure 2.8 montre bien la variation non-linéaire de type exponentiel du potentiel à travers la couche double électrique, variation dont la rapidité dépend fortement des caractéristiques de l'électrolyte (valence des ions, permittivité du solvant, concentration ionique). La figure 2.11 indique la variation de la charge stockée en fonction du potentiel de surface, pour différentes valeurs de concentrations et de valences. Notons que dans le cas d'électrolytes dilués, pour une valence d'ions unitaire, et pour les faibles valeurs du potentiel (inférieures à 50 mV), la variation de la charge stockée est quasiment linéaire, d'où une capacité de la couche double électrique quasi-constante. Dans les autres cas, la capacité varie fortement avec le potentiel de surface.

Toutefois, il ressort de la figure 2.12 que le modèle de Gouy et Chapman surestime la capacité associée à la couche double électrique, sauf dans le cas d'électrolytes dilués, et uniquement pour les faibles valeurs de potentiel. A cela, plusieurs raisons :

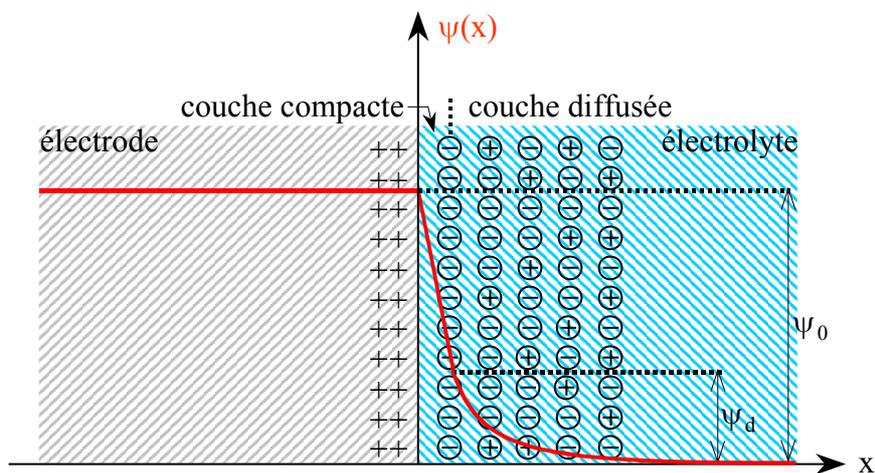
- une équation de Boltzmann, basée sur la seule énergie électrostatique  $z.q.\psi(x)$ , hypothèse qui

néglige l'interaction entre les différents ions, dont l'effet est d'autant plus important que la concentration de l'électrolyte est élevée,

- une permittivité relative du solvant supposée constante, ce qui va à l'encontre d'estimations effectuées en solution aqueuse, estimations qui ont mis en évidence une variation de ce paramètre d'une valeur comprise entre 6 et 8 dans la première couche de molécules d'eau, à la surface de l'électrode, à sa valeur volumique de 78, après une distance de 1 à 2 nm,
- enfin et surtout, des ions traités comme des charges ponctuelles, sans dimension, et donc infiniment proche pour certains de l'interface.

### 2.1.3 Modèle de Stern

Stern améliora en 1924 la théorie de Gouy et Chapman, en tenant compte des dimensions des ions et des molécules de solvant dans l'électrolyte. Ainsi, lors de la formation de la couche double électrique, ces ions n'existent qu'à partir d'une certaine distance de la surface de l'électrode. Ses travaux le menèrent à diviser la couche double électrique en deux zones distinctes. La première appelée couche compacte, ou encore couche de Helmholtz, est constituée d'ions adsorbés à la surface de l'électrode. La seconde correspond à la couche diffusée telle que l'ont définie Gouy et Chapman.



**Figure 2.13 :** Modèle de la couche double électrique d'après Stern

Ces deux couches se présentent en série, de sorte que la capacité surfacique totale  $C^*$  associée à la couche double électrique s'exprime par :

$$\frac{1}{C^*} = \frac{1}{C_c} + \frac{1}{C_d} \quad (2.15).$$

La capacité  $C_c^*$ , associée à la couche compacte, est de même nature que celle préconisée par Helmholtz. Quant à la capacité  $C_d^*$  de la couche diffusée, elle reste régie par l'équation 2.14, à condition de substituer  $\psi_d$ , dit potentiel de la couche externe de Helmholtz, à  $\psi_0$ . Aussi n'interviendra-t-elle de façon significative, dans la capacité totale de la couche double électrique, qu'aux faibles valeurs de potentiel, pour lesquelles elle demeure inférieure ou du même ordre de grandeur que  $C_c^*$ . Sa contribution devient rapidement négligeable au-delà de quelques unités thermodynamiques pour  $\psi_d$ , et d'autant plus rapidement que l'électrolyte est concentré.

#### 2.1.4 Conclusion

Le modèle de Stern fut par la suite approfondi, notamment par les études de Grahame (1947) sur le comportement capacitif d'une électrode au mercure en milieu électrolyte aqueux. Ses travaux, qui l'amènèrent à développer explicitement le concept d'électrode idéalement polarisable (électrode dont l'influence sur un électrolyte est purement électrostatique), mirent en lumière :

- la faible influence de la capacité de la couche diffusée sur la capacité totale de la couche double électrique, dans le cas d'électrolytes concentrés,
- l'indépendance du comportement capacitif de la couche compacte vis à vis de la concentration ionique de l'électrolyte,
- l'importance, en revanche, de la nature des ions (en particulier leur taille et leur polarité) sur le comportement capacitif de la couche compacte.

De fait, les anions étant généralement beaucoup moins hydratés que les cations, ils forment une couche compacte d'épaisseur plus faible, de sorte que l'on observe des valeurs de capacité d'anode supérieures à celles de cathode.

Enfin, il convient de préciser que les approches de Helmholtz, Gouy et Chapman, et Stern, de nature purement électrostatique, ne tiennent aucunement compte des interactions chimiques pouvant exister entre l'électrode et l'électrolyte. A ce titre d'ailleurs, Grahame avait utilisé pour ses expériences des solutions aqueuses de fluorure de sodium, de soude, ou de sulfate de sodium, lui permettant d'obtenir, pour son électrode au mercure, un comportement proche de l'électrode idéalement polarisable sur une large plage de potentiel ([-0,9 V , 0,23 V]). En pratique, et notamment pour les systèmes carbonés, il se produit des réactions faradiques, liées :

- à la décomposition du solvant,
- à l'interaction chimique (oxydo-réduction) entre l'électrode et les ions de l'électrolyte,
- à l'oxydation ou à la réduction d'impuretés présentes tant dans l'électrode que dans

l'électrolyte.

Il en résulte un léger comportement pseudo-capacitif, ainsi qu'un phénomène d'autodécharge.

## 2.2 Outils de modélisation des supercondensateurs

### 2.2.1 Modèle théorique

Le développement des supercondensateurs à couche double électrique ou de type pseudo-capacitif, et l'amélioration de leurs performances, trouvent leur essence dans l'élaboration de matériaux présentant de larges surfaces dans de très faibles volumes et masses. Fabriqués à partir de poudres ou de fibres de charbon actif, d'hydroxyde de terres rares, ou de polymères conducteurs, ces matériaux ont permis d'obtenir des capacités de plusieurs centaines de farads dans des volumes assez réduits.

Ainsi, un supercondensateur se compose, schématiquement, de deux électrodes poreuses imprégnées d'électrolyte, connectées chacune à un collecteur métallique, et séparées l'une de l'autre par une membrane isolante poreuse (pour assurer la conduction ionique).

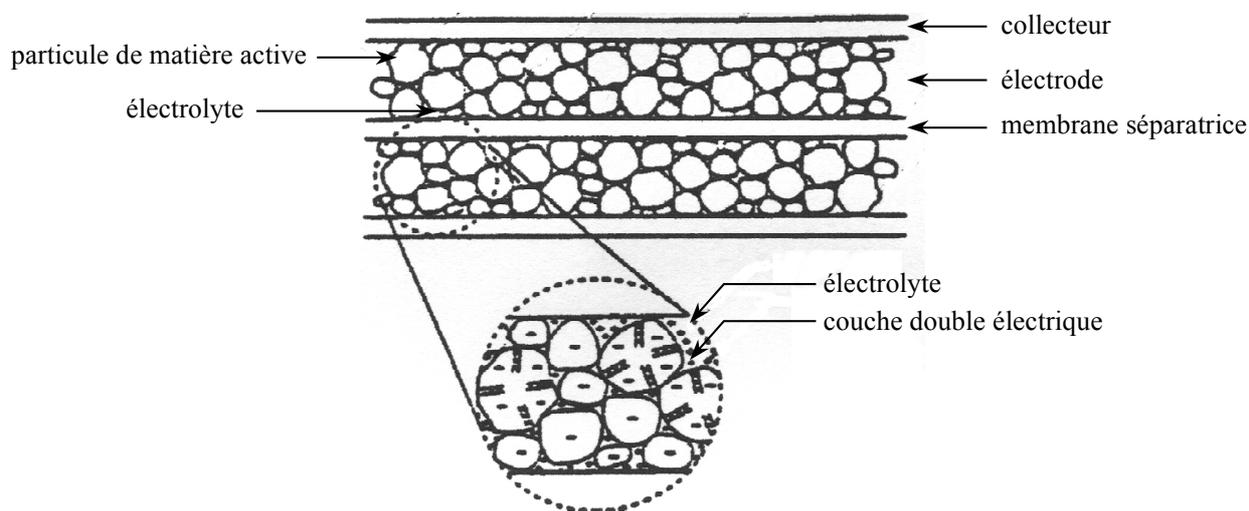
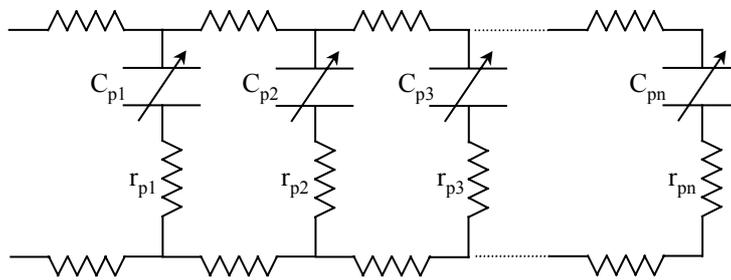


Figure 2.14 : Vue schématique d'un supercondensateur

Une autre particularité des supercondensateurs apparaît alors, liée à la structure poreuse des électrodes et à la nature volumique que cela leur confère : l'interface électrode-électrolyte est, par construction, distribuée dans l'espace. De sorte que le stockage de charges associé à la couche double électrique peut être modélisé, non pas par une unique capacité non-linéaire éventuellement

résistive, mais par un réseau complexe de capacités non-linéaires, interconnectées entre elles par des résistances d'accès aux pores, comme schématisé figure 2.15.



**Figure 2.15** : Modèle théorique de l'électrode

Les différentes résistances représentées ci-dessus dépendent de nombre de paramètres, tels que :

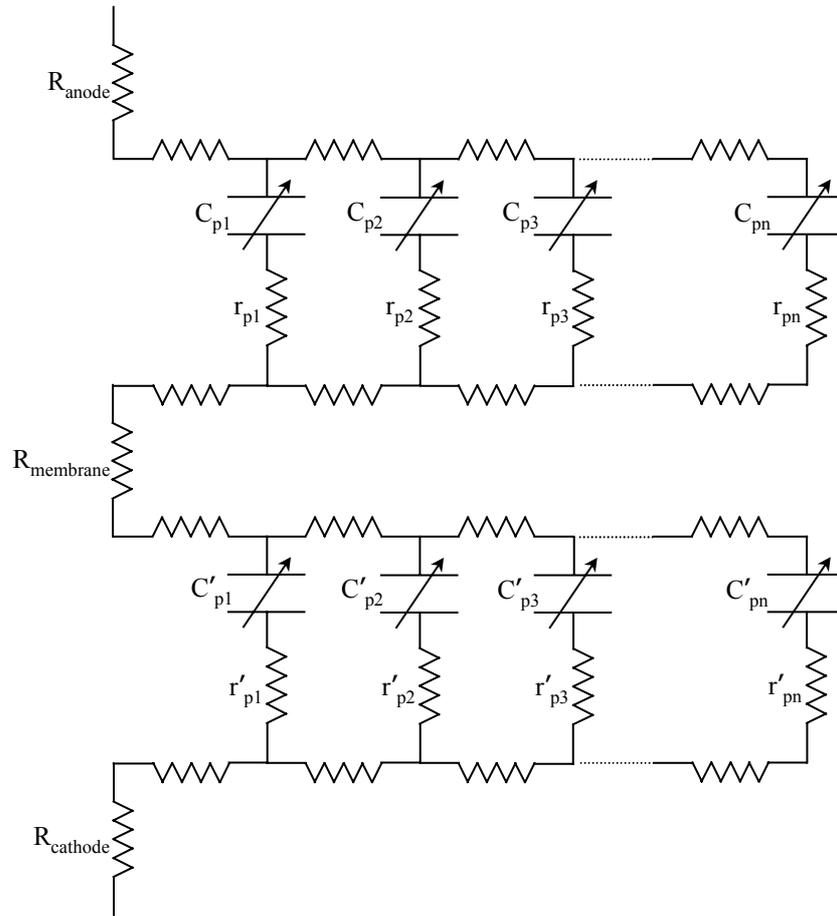
- la résistivité des matériaux d'électrode,
- la résistivité de l'électrolyte, fonction de la concentration en porteurs de charges libres (déterminée en grande partie par la solubilité du sel dans le solvant, et par le taux de dissociation du sel) et de la mobilité desdits porteurs (laquelle dépend de la taille effective des ions en solution, et donc de la solvation),
- la taille des pores, qui influe notamment sur la qualité du contact électrique entre particules de matière active, et sur la concentration ionique locale de l'électrolyte, dans le cas de pores aux dimensions voisines de celle de la couche diffusée,
- la technologie d'assemblage (imprégnation des électrodes, qualité des contacts collecteur-électrode).

Le modèle théorique du supercondensateur, représenté figure 2.16 [2, 40, 50], fait apparaître, en plus des deux électrodes, les résistances associées aux collecteurs métalliques, ainsi que la résistance de la membrane de séparation, résistance dépendant essentiellement de la porosité de cette membrane et de la résistivité de l'électrolyte. Ce modèle rend compte par nature des différents phénomènes associés au stockage de charge dans les supercondensateurs, à savoir :

- la non-linéarité du stockage de charges,
- un comportement électrique de type ligne de transmission, aisément observable lors d'essais de charges ou de décharges partielles,
- la redistribution interne de la charge stockée, phénomène identifiable, après une opération de charge ou de décharge, par une évolution sensible de la tension aux bornes du dispositif.

On pourra éventuellement le compléter de résistances équivalentes de fuite si l'on souhaite considérer le phénomène d'autodécharge, ainsi que d'une inductance série pour décrire le

comportement électrique "HF" des supercondensateurs, et rendre compte par conséquent de l'existence d'une résonance série (point que nous aborderons dans le chapitre suivant).



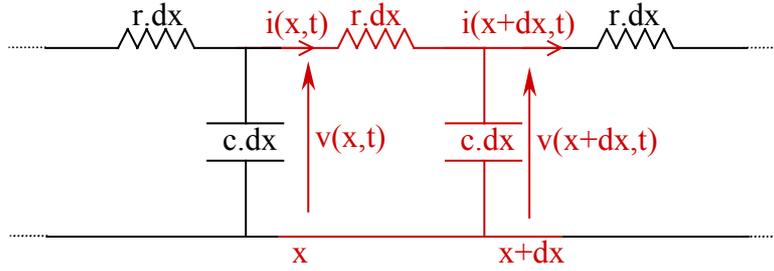
**Figure 2.16 :** Modèle théorique du supercondensateur

Cependant, le nombre théoriquement élevé de branches rend impossible la détermination des différents paramètres, de sorte qu'il s'avère en pratique peu exploitable pour l'utilisateur lambda de supercondensateurs, qui ne dispose guère que de moyens de caractérisation externe. Aussi lui préférons-nous des versions simplifiées dont nous présentons le développement ci-après, et qui serviront de base à l'élaboration d'un modèle comportemental précis.

### 2.2.2 Modèle à constantes réparties

Comme souligné dans la section précédente, la structure poreuse des électrodes confère aux supercondensateurs un comportement électrique particulier, de type "ligne RC de transmission", dont les implications sont nombreuses et pour le moins essentielles, comme nous le verrons par la suite. Aussi nous attarderons-nous quelque peu sur la modélisation analytique de la ligne de transmission linéaire, pour les enseignements que l'on peut en tirer. Nous présentons figure 2.17 le

modèle d'une ligne caractérisée par une résistance linéique  $r$  et une capacité linéique  $c$ .



**Figure 2.17 :** Ligne à constantes réparties

Le système d'équations aux dérivées partielles régissant l'évolution de la tension et du courant le long d'une telle ligne s'écrit :

$$\begin{cases} \frac{\partial v(x, t)}{\partial x} = -r \cdot i(x, t) \\ \frac{\partial i(x, t)}{\partial x} = -c \cdot \frac{\partial v(x, t)}{\partial t} \end{cases} \quad (2.16).$$

En dérivant les équations de ce système par rapport à la variable d'espace, et en supposant  $r$  et  $c$  constantes, on aboutit à l'équation dite "des télégraphistes", à savoir :

$$\frac{\partial^2 v(x, t)}{\partial x^2} = rc \cdot \frac{\partial v(x, t)}{\partial t} \quad (2.17),$$

ainsi qu'à une relation du même type pour le courant :

$$\frac{\partial^2 i(x, t)}{\partial x^2} = rc \cdot \frac{\partial i(x, t)}{\partial t} \quad (2.18).$$

L'équation (2.17) est à rapprocher, par le biais de ce qu'il est convenu d'appeler analogie thermo-électrique, de l'équation instationnaire unidimensionnelle de la conduction de la chaleur dans un milieu homogène, isotrope, sans source interne, et à propriétés thermo-physiques (conductivité thermique, masse volumique, chaleur massique) constantes. Aussi trouve-t-on dans nombre d'ouvrages de thermique, tels que celui de Carslaw et Jaeger [51], ou de De Vriendt [52], des développements portant sur la résolution de cette équation. Certains auteurs [53, 54, 55], s'intéressant aux systèmes multicouches, ont introduit la notion de matrices caractéristiques des

couches dans un formalisme vectoriel emprunté à la théorie des quadripôles. Le principe de la méthode, appliqué à la ligne à constantes réparties, fait l'objet de la section suivante.

### 2.2.2.1 : Représentation quadripolaire et matrice caractéristique

Considérons une ligne à constantes réparties caractérisée par :

- une longueur  $e$ ,
- une résistance linéique  $r$  constante
- une capacité linéique  $c$  constante,
- un profil initial uniforme de tension le long de la ligne (courant de fuite négligé).

On note :

$v(x,t)$  : tension (ou écart de tension, si le profil initial est non-nul) à l'instant  $t$  en  $x$ ,

$\bar{v}(x,s)$  : transformée de Laplace de  $v(x,t)$ ,

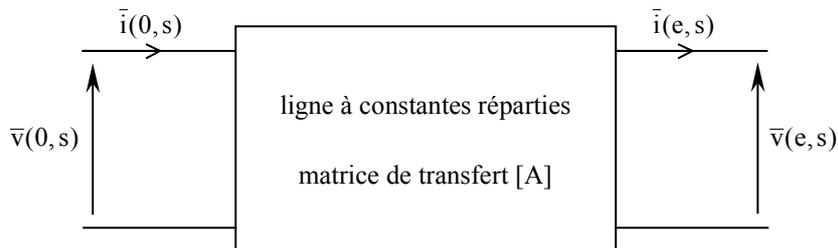
$i(x,t)$  : courant à l'instant  $t$  en  $x$ ,

$\bar{i}(x,s)$  : transformée de Laplace de  $i(x,t)$ .

L'objectif de la représentation quadripolaire de la ligne (figure 2.18) est d'exprimer, dans l'espace de Laplace, les grandeurs d'entrée en fonction de celles de sortie sous la forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} \bar{v}(0,s) \\ \bar{i}(0,s) \end{pmatrix} = [A] \begin{pmatrix} \bar{v}(e,s) \\ \bar{i}(e,s) \end{pmatrix} \quad (2.19),$$

$[A]$  désignant la matrice de transfert, dite caractéristique par les thermiciens, de la ligne.



**Figure 2.18** : Représentation quadripolaire de la ligne à constantes réparties

La forme de  $[A]$  s'établit en écrivant les équations de la ligne dans l'espace de Laplace, ce qui donne pour la tension :

$$\frac{\partial^2 \bar{v}(x,s)}{\partial x^2} = \frac{s}{\alpha} \cdot \bar{v}(x,s) \quad (2.20),$$

et pour le courant :

$$\bar{i}(x,s) = -\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \bar{v}(x,s)}{\partial x} \quad (2.21).$$

La quantité  $\alpha$ , qui vaut ici  $1/rc$  et dont l'unité s'exprime en  $m^2 \cdot s^{-1}$ , quantité à rapprocher de la diffusivité thermique, caractérise la vitesse de diffusion des signaux dans la ligne. L'intégration des équations (2.20) et (2.21) conduit au système suivant :

$$(\forall x \in [0, e]) \begin{cases} \bar{v}(x,s) = B \cdot e^{-mx} + B' \cdot e^{mx} \\ \bar{i}(x,s) = \frac{m}{r} \cdot (B \cdot e^{-mx} - B' \cdot e^{mx}) \\ m^2 = \frac{s}{\alpha} \end{cases} \quad (2.22),$$

de sorte qu'en exprimant les constantes d'intégration en fonction des courant et tension en  $x=0$ , on établit la matrice de transfert comme suit :

$$[A] = \begin{bmatrix} \text{ch}(me) & \frac{r}{m} \cdot \text{sh}(me) \\ \frac{m}{r} \cdot \text{sh}(me) & \text{ch}(me) \end{bmatrix} \quad (2.23).$$

Dès lors, connaissant la condition aux limites en  $x = e$ , on peut en déduire, au moins dans l'espace de Laplace, la réponse de la ligne à une excitation quelconque en entrée.

### 2.2.2.2 : Impédance impulsionnelle - Réponse à une excitation en courant

Pour un supercondensateur modélisé par une ligne à constantes réparties, le courant de sortie du quadripôle est nul, ce qui correspond à une condition aux limites en  $x = e$  de type Neumann homogène (impédance de charge infinie). La relation (2.19) peut alors se simplifier, en introduisant l'impédance impulsionnelle  $\bar{Z}_{\text{imp}}(s)$  du système, comme suit :

$$\begin{cases} \bar{v}(0,s) = \bar{Z}_{\text{imp}}(s) \cdot \bar{i}(0,s) \\ \bar{Z}_{\text{imp}}(s) = \frac{r}{m \cdot \text{th}(me)} \end{cases} \quad (2.24).$$

Un développement en série de  $\coth(me)$  permet d'établir :

$$\bar{Z}_{\text{imp}}(s) = r \cdot \sqrt{\frac{\alpha}{s}} \cdot \left( 1 + 2 \sum_{n=1}^{+\infty} \exp\left(-2ne \cdot \sqrt{\frac{s}{\alpha}}\right) \right) \quad (2.25),$$

expression ayant pour transformée inverse la fonction suivante :

$$Z_{\text{imp}}(t) = r \cdot \sqrt{\frac{\alpha}{\pi t}} \cdot \left( 1 + 2 \sum_{n=1}^{+\infty} \exp\left(-\frac{n^2 e^2}{\alpha t}\right) \right) \quad (2.26).$$

En notant  $R$  la résistance totale de la ligne ( $R = r \cdot e$ ),  $C$  sa capacité totale ( $C = c \cdot e$ ) et  $\tau$  sa constante de temps ( $\tau = R \cdot C$ ), l'impédance impulsionnelle s'écrit :

$$Z_{\text{imp}}(t) = \frac{1}{C} \cdot \sqrt{\frac{\tau}{\pi t}} \cdot \left( 1 + 2 \sum_{n=1}^{+\infty} \exp\left(-n^2 \frac{\tau}{t}\right) \right) \quad (2.27).$$

Cette impédance permet de déterminer la réponse du système à une excitation quelconque en courant, par la convolution suivante :

$$v(0, t) = \int_0^t Z_{\text{imp}}(u) \cdot i(0, t - u) \cdot du \quad (2.28).$$

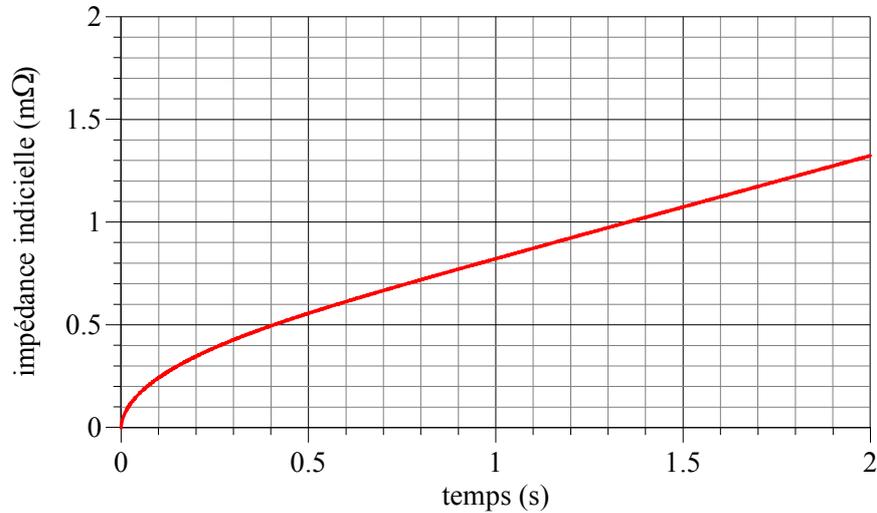
### 2.2.2.3 : Impédance indicielle - Réponse à un échelon de courant

La réponse indicielle du système s'établit en calculant la primitive de  $Z_{\text{imp}}(t)$  s'annulant en 0, ou plus simplement la transformée inverse de  $\bar{Z}_{\text{imp}}(s)/s$ . On obtient, pour un échelon d'amplitude  $I$  :

$$\begin{cases} v(0, t) = Z_{\text{ind}}(t) \cdot I \\ Z_{\text{ind}}(t) = \frac{t}{C} \cdot \sqrt{\frac{4\tau}{\pi t}} \cdot \left( 1 + 2\sqrt{\pi} \sum_{n=1}^{+\infty} \text{ierfc}\left(n \sqrt{\frac{\tau}{t}}\right) \right) \end{cases} \quad (2.29),$$

où  $\text{ierfc}$  est l'intégrale première de la fonction complémentaire d'erreur  $\text{erfc}$  (cf. annexe 1). Nous présentons figure 2.19 l'évolution temporelle de l'impédance indicielle  $Z_{\text{ind}}$  d'une ligne de transmission caractérisée par une capacité totale de 2000 F et une résistance totale de 1 mΩ. Cette

courbe fait clairement apparaître, dans les premiers instants, une variation non-linéaire, plus rapide que la loi linéaire, de  $Z_{ind}$  en fonction du temps, phénomène que l'on retrouve expérimentalement sur les réponses en tension des supercondensateurs à un échelon de courant.

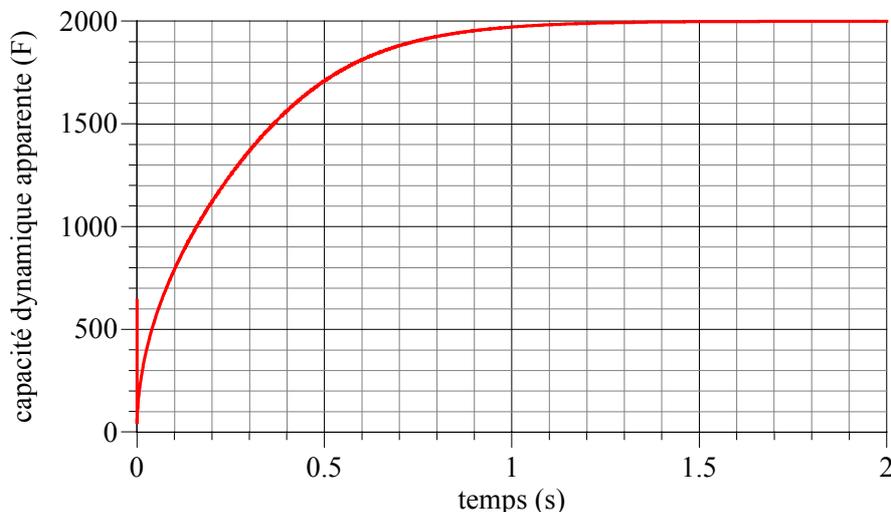


**Figure 2.19** : Impédance inductive d'une ligne de transmission ( $C=2000$  F,  $R=1$  mΩ)

De même, la capacité dynamique apparente  $C_{app}$  de la ligne, donnée ici par l'inverse de la pente de l'impédance inductive, c'est à dire par :

$$C_{app}(t) = \frac{1}{Z_{imp}(t)} \quad (2.30),$$

quantité représentative de la capacité accessible de la ligne, est non seulement dépendante du temps, mais de surcroît inférieure ou égale à la capacité totale de la ligne, ce qu'illustre la figure ci-dessous.



**Figure 2.20** : Capacité dynamique apparente d'une ligne de transmission ( $C=2000$  F,  $R=1$  mΩ)

Ces remarques ne sont certes pas anodines : elles traduisent, en anticipant quelque peu sur la suite de ce mémoire, une probable distinction à faire, quant aux supercondensateurs, entre énergie stockée et énergie disponible.

#### **2.2.2.4 : Conclusion**

Il convient d'appréhender le modèle à constantes réparties comme un outil de réflexions et d'analyses. De fait, sa formulation analytique en facilite grandement l'usage, et il est fidèle, au moins dans leurs principes et leurs conséquences, aux phénomènes inhérents à la structure poreuse des électrodes de supercondensateurs.

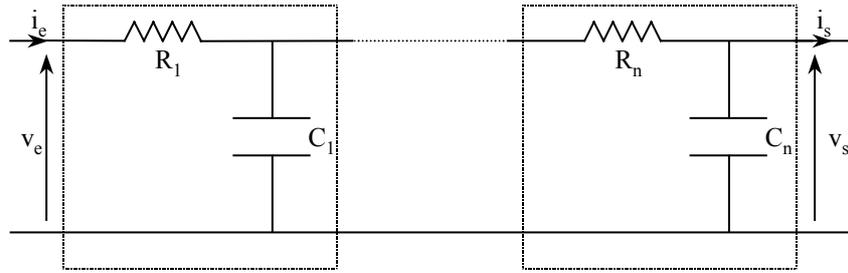
En revanche, comme outil d'évaluation absolue, il souffre d'un certain nombre d'imprécisions. En premier lieu, la capacité linéique de la ligne est supposée constante (hypothèse sans laquelle la résolution analytique serait, à n'en point douter, autrement plus ardue), ce qui est contraire aux propriétés capacitives de la couche double électrique. En second lieu, on ne peut technologiquement guère compter sur l'hypothèse "d'homogénéité" des électrodes dans leur épaisseur, et en conséquence sur une distribution uniforme de la capacité et de la résistance le long de la ligne. Pas plus d'ailleurs que sur l'hypothèse "d'homogénéité" des électrodes dans les deux autres dimensions.

#### **2.2.3 Modèles à constantes localisées**

Nous usons sciemment, dans le titre de cette section, du pluriel. Car s'il existe bien évidemment, pour décrire plus ou moins fidèlement le comportement d'une ligne à constantes réparties, une infinité de représentations à constantes localisées, il existe surtout au moins deux façons d'y parvenir. Toutes deux répondent certes de la même philosophie, soit donc modéliser la nature distribuée de la ligne par un schéma équivalent d'ordre supérieur à l'unité, directement exploitable par les logiciels standards de simulation électrique. La différence d'approche se situe à la source, suivant que l'on connaît ou non les paramètres de la ligne. Nous distinguerons donc deux types de modèles :

- le modèle simplifié de la ligne de transmission, pour lequel les paramètres sont calculés au moyen des données de base liées à la ligne, et de la discrétisation qu'on en a faite,
- le modèle comportemental de la ligne de transmission, reposant sur une identification expérimentale des paramètres, assortie d'hypothèses portant sur les différentes constantes de temps du système.

Ces deux modèles donnent lieu à un schéma équivalent se présentant sous la forme d'une chaîne de  $n$  cellules RC, comme représenté ci-dessous.



**Figure 2.21** : Modèle général d'une ligne à constantes localisées

La matrice de transfert de la ligne s'écrit alors :

$$[A] = \prod_{i=1}^n [A_i] \quad (2.31),$$

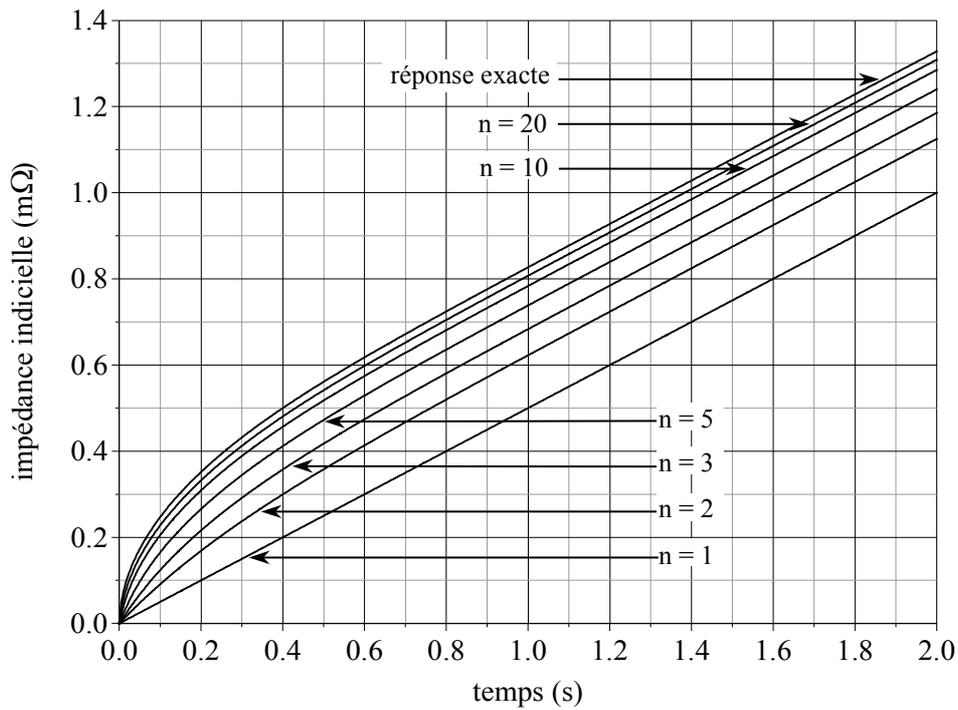
expression dans laquelle  $[A_i]$  représente la matrice de transfert du quadripôle  $i$ .

### 2.2.3.1 : Modèle simplifié de la ligne de transmission

La résistance totale  $R$  et la capacité totale  $C$  de la ligne étant supposées connues, on discrétise cette dernière en  $n$  cellules identiques, que l'on affecte des paramètres suivants :

$$(\forall i \in \mathcal{N}_n) \left\{ \begin{array}{l} R_i = \frac{R}{n} \\ C_i = \frac{C}{n} \end{array} \right. \quad (2.32).$$

Cette simplification n'est bien évidemment pas sans effet sur la précision de la ligne de transmission. En résumé, elle fournit un modèle d'autant plus précis (c'est à dire proche du modèle théorique et de sa formulation analytique) et lourd en temps de calcul que la discrétisation employée est fine. A ce titre, nous proposons figure 2.22 une comparaison entre d'une part l'impédance indicelle exacte (relation (2.29)) d'une ligne de transmission de capacité totale 2000 F et de résistance totale 1 m $\Omega$ , et d'autre part les impédances indicelles obtenues par discrétisation en  $n$  cellules RC identiques, pour  $n \in \{1, 2, 3, 5, 10, 20\}$ . Précisons, dans ce dernier cas, que les réponses représentées sont associées à la tension aux bornes de la première capacité  $C_1$  du modèle. Outre le fait qu'il ressort clairement de cette figure que la précision du modèle à constantes localisées croît avec la finesse de la discrétisation adoptée, on notera l'importante différence de comportement capacitif entre une ligne RC de transmission et une simple cellule RC.

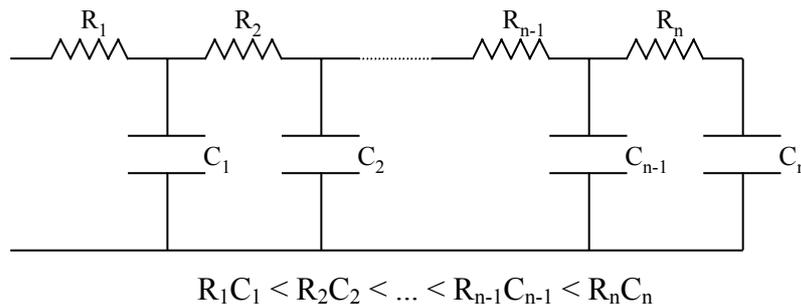


**Figure 2.22 :** Impédances inductives exacte et approchées par n cellules RC d'une ligne de transmission (capacité totale : 2000 F, résistance totale : 1 mΩ)

Le modèle simplifié de la ligne de transmission présente un double intérêt, en ceci qu'il est aisément implantable dans les logiciels de simulation des circuits électriques, et peut au besoin rendre compte sans difficulté majeure d'un comportement capacitif non-linéaire, tel que celui de la couche double électrique.

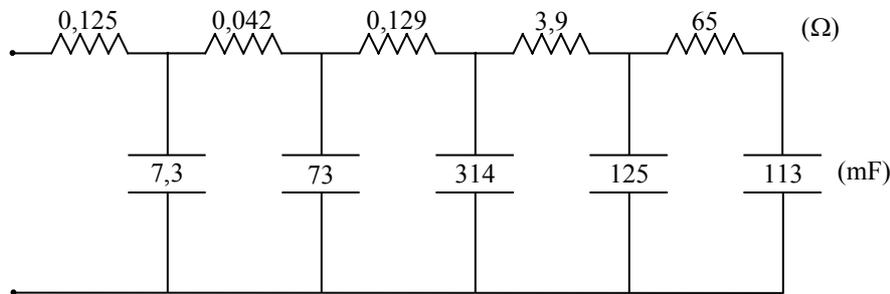
### 2.2.3.2 : Modèle comportemental de la ligne de transmission

La modélisation comportementale de la ligne de transmission consiste schématiquement à décrire le comportement du système par étape successive dans l'échelle des durées d'observation. On obtient, comme précédemment, une décomposition de la ligne en cellules RC (figure 2.23), à ceci près que les constantes de temps desdites cellules sont, par essence, différentes les unes des autres.



**Figure 2.23 :** Modèle comportemental de la ligne de transmission

J.R. Miller [30], et A.F. Burke [56], décrivent ainsi le comportement des supercondensateurs au moyen de cinq cellules RC. La figure 2.24 montre, pour illustration, le circuit équivalent établi pour un supercondensateur de signal (fourni par Westvaco Corporation et spécifié à 0,64 F).



**Figure 2.24** : Modèle de J.R. Miller d'un supercondensateur 0,64 F

Dans leurs travaux de caractérisation, la détermination des paramètres, tels que ceux indiqués ci-dessus, est réalisée grâce à une approximation, basée sur la méthode des moindres carrés, de la réponse fréquentielle du supercondensateur testé. Leur méthode conduit évidemment à une multitude de circuits équivalents possibles.

Autre approche d'importance, et à laquelle nous consacrons la section suivante, celle élaborée par R. Bonert et L. Zubieta [57, 58]. Basée sur des considérations énergétiques, elle conduit à un modèle à deux cellules, premier véritable modèle de supercondensateurs à usages électroniques de puissance.

## 2.3 Modèle comportemental à deux branches

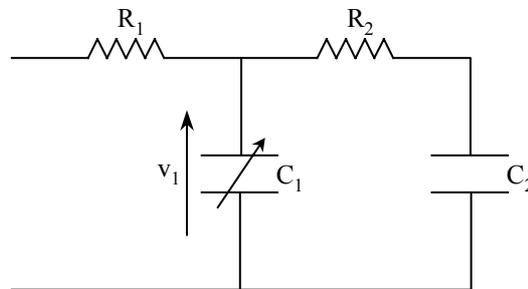
Le modèle que nous présentons dans cette section, modèle établi dans son principe par R. Bonert et L. Zubieta [57, 58], repose sur la partition de l'énergie électrostatique des supercondensateurs en deux :

- une énergie rapidement stockée ou disponible,
- une énergie lentement stockée ou disponible,

et comporte par conséquent deux cellules (figure 2.25) :

- la première, dite principale, rend compte de l'évolution de l'énergie durant les événements de charge ou de décharge, et correspond aux premières cellules RC d'un modèle à constantes réparties,

- la deuxième, dite lente, vient en complément de la première pour décrire la redistribution interne de l'énergie après lesdits événements, et correspond aux dernières cellules RC d'un modèle à constantes réparties.



**Figure 2.25 :** Modèle à deux branches de supercondensateurs

Comme le montre la figure ci-dessus, et de façon à tenir compte, d'une part de la nature distribuée de la charge stockée, d'autre part de la non-linéarité physique des capacités développées par les interfaces électrode-électrolyte, la capacité de la branche principale est choisie variable en fonction de la tension à ses bornes. Par ailleurs, et dans un souci de simplicité, la loi de variation adoptée est linéaire :

$$C_1(v_1) = C_0 + C_v \cdot v_1 \quad (2.33).$$

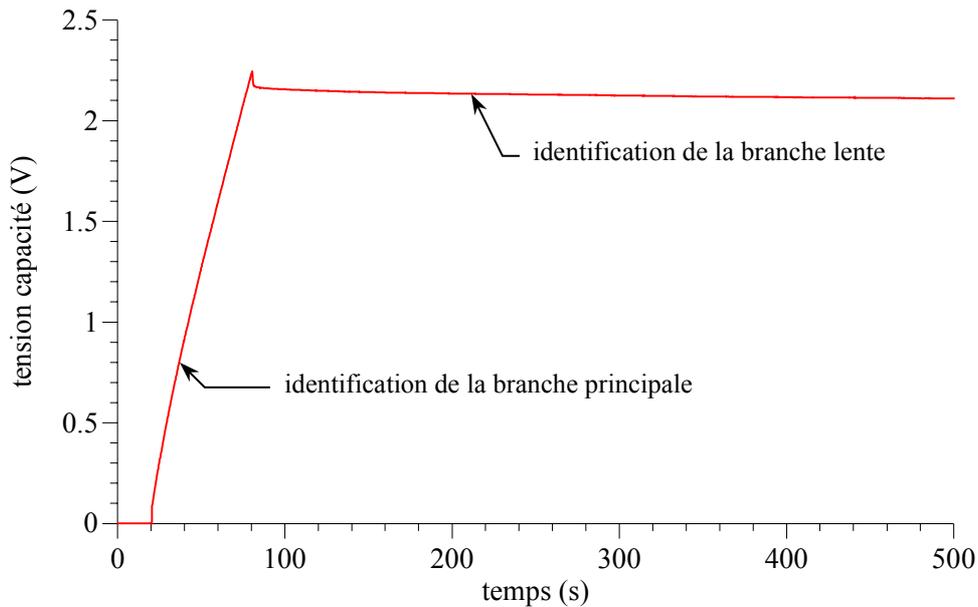
La capacité  $C_2$  de la branche lente devrait théoriquement répondre du même choix, mais nous verrons qu'une capacité constante, bien plus aisée à identifier, suffit amplement pour décrire le phénomène de redistribution interne de l'énergie. Au demeurant, il peut être fait appel à une troisième branche pour une précision accrue dans les temps très longs.

Nous présentons brièvement dans ce qui suit, la procédure d'identification des paramètres du modèle ainsi que les hypothèses associées, quelques résultats de validation expérimentale et les limites de cette modélisation.

### 2.3.1 Identification des paramètres du modèle

Contrairement à la méthode employée par J.R. Miller, la procédure d'identification des paramètres du modèle suit une logique précise conduisant à un circuit équivalent unique. Les paramètres de la branche principale  $R_1$  et  $C_1$ , et de la branche lente  $R_2$  et  $C_2$ , sont déterminés au moyen d'un unique essai, à savoir une charge complète à courant constant du supercondensateur testé, préalablement

déchargé. La procédure d'identification est basée sur l'analyse des variations de tension aux bornes du supercondensateur, durant ledit essai. La première phase de la réponse en tension du composant, phase de charge proprement dite, permet de calculer les paramètres de la branche principale. Après l'arrêt de la charge, la redistribution interne de la charge stockée, entre la branche principale et la branche lente, conduit à une évolution de la tension aux bornes du composant, dont l'analyse fournit les paramètres de la branche lente.



**Figure 2.26** : Principe d'identification des paramètres du modèle

Cette procédure d'identification est basée sur l'hypothèse que les deux branches possèdent des constantes de temps largement distinctes ( $R_2.C_2 \gg R_1.C_1$ ), de sorte que pendant la phase de charge, la branche lente reste quasiment inactive. Toutefois, et de manière à éviter toute influence significative de la branche lente lors de la charge, celle-ci doit s'opérer à courant élevé, de l'ordre de grandeur du courant nominal du dispositif. D'où la nécessité de développer un banc de caractérisation de quelques centaines d'ampères nominaux pour l'étude du comportement électrique des supercondensateurs de puissance.

### 2.3.1.1 : Banc de caractérisation

Nous avons donc conçu et réalisé un banc d'essais, dimensionné pour 300 A nominaux, et basé sur la mise en œuvre d'une structure de conversion statique d'énergie de type "quatre quadrants" contrôlée en courant. La dynamique de la boucle de courant, théoriquement de 1 ms (pour son temps de réponse à un échelon de consigne) en fonctionnement linéaire, est en pratique limitée par l'inductance (0,5 mH) à  $2 \text{ A.ms}^{-1}$  par unité de tension d'alimentation (encore ne s'agit-il là que d'une

estimation, ne tenant pas compte des chutes de tension aux bornes des interrupteurs), soit donc, par exemple,  $24 \text{ A.ms}^{-1}$  pour une alimentation par batterie 12 V. Nous la considérerons comme infiniment plus élevée que la dynamique de stockage, de sorte que seront supposés équivalents, eu égard à l'évolution de la charge stockée, échelon de consigne et échelon de courant.

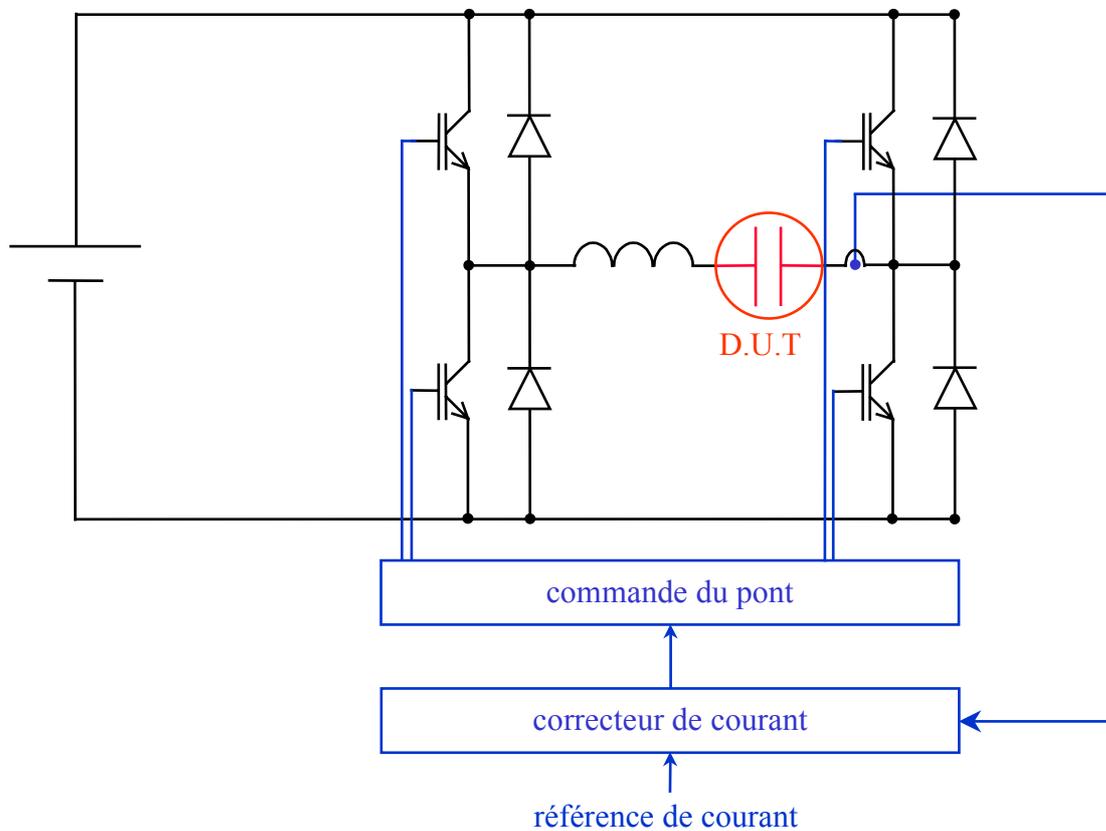


Figure 2.27 : Schéma de principe du banc de caractérisation

### 2.3.1.2 : Paramètres de la branche principale

Comme déjà dit, les paramètres de la branche principale sont identifiés au moyen de la réponse en tension du composant durant la phase de charge à courant constant. La branche lente étant supposée inactive durant cette phase, le modèle équivalent prend la forme représentée la figure 2.28.

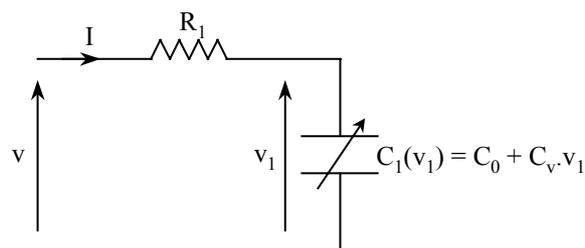
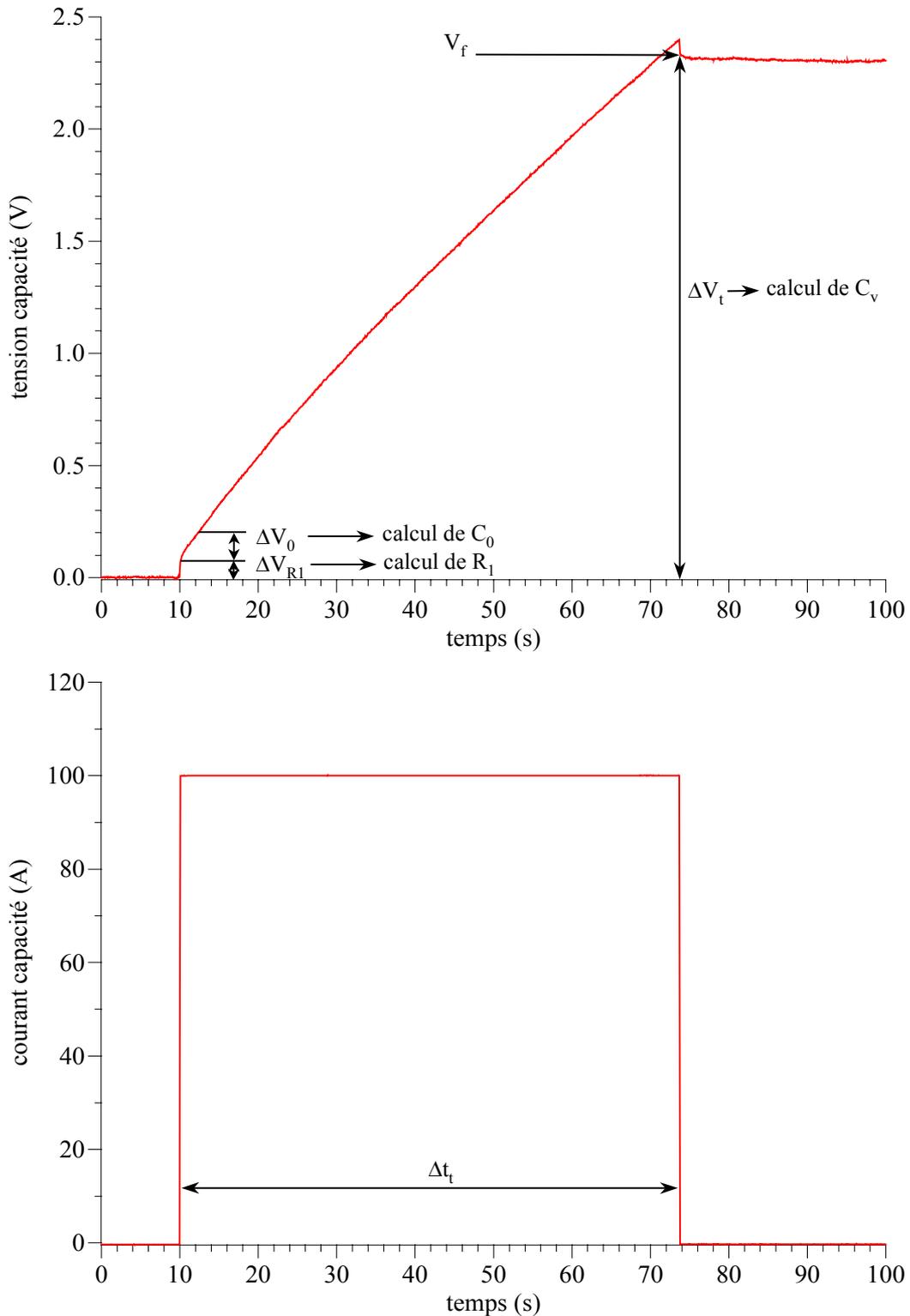


Figure 2.28 : Modèle équivalent durant la phase de charge

Dès lors, la résistance  $R_1$  est déterminée à partir de la variation initiale de tension,  $C_0$  et  $C_v$  au moyen respectivement de la pente initiale de la réponse en tension et de la charge totale stockée. La procédure d'identification est schématisée figure 2.29, de même que les notations dont nous userons.



**Figure 2.29** : Schéma de principe d'identification des paramètres de la branche principale – Notations

### Identification de $R_1$

L'échelon de courant se traduit par un échelon de chute ohmique de tension aux bornes du supercondensateur, donné par :

$$\Delta V_{R1} = R_1 \cdot I \quad (2.34),$$

$I$  étant l'amplitude de l'échelon de courant. D'où une détermination relativement immédiate de la résistance d'accès au supercondensateur, modélisée par  $R_1$ .

### Identification de $C_0$

La loi d'évolution temporelle de  $v_1$ , tension aux bornes de la capacité  $C_1$ , est régie, en notant  $q$  la charge stockée dans  $C_1$ , par le système suivant :

$$\begin{cases} I = \frac{dq}{dt} \\ dq = C_1(v_1) \cdot dv_1 \end{cases} \quad (2.35),$$

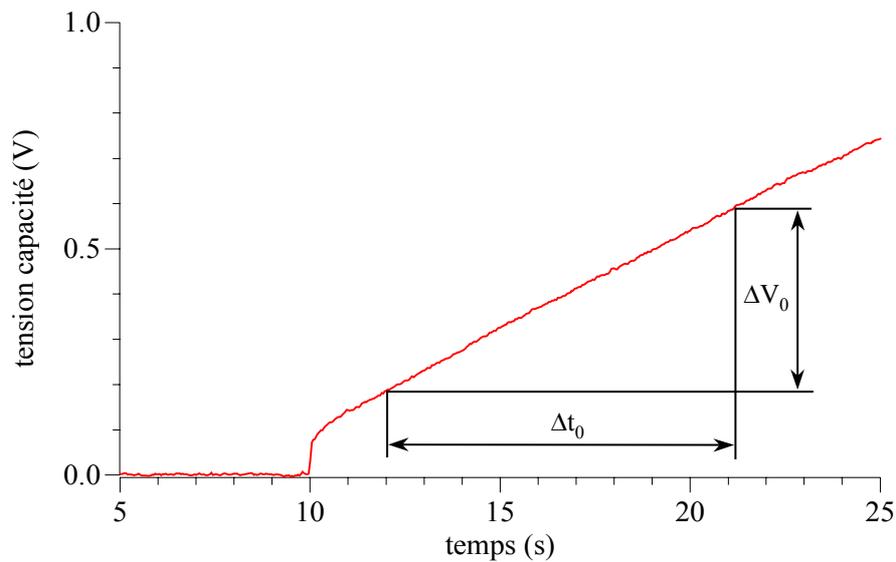
d'où il résulte, pour  $v_1$  en fonction de  $I$  :

$$\frac{dv_1}{dt} = \frac{I}{C_1(v_1)} \quad (2.36).$$

On en déduit alors l'expression de  $C_0$  en fonction de la pente initiale de  $v_1$ , et donc,  $I$  étant constant, en fonction de celle de  $v$  :

$$C_0 = \frac{I}{\frac{dv}{dt}(0)} \quad (2.37).$$

Cette expression permet l'identification de  $C_0$ , la tension  $v$  étant directement accessible à la mesure. En pratique, on approxime la pente initiale de  $v$  par une quantité  $\Delta V_0/\Delta t_0$  choisie, comme indiqué figure 2.30, au proche voisinage de l'instant initial, c'est à dire immédiatement après le transitoire électrique lié à la dynamique de réponse de la boucle de courant.



**Figure 2.30** : Mesure de la pente initiale de la réponse en tension

### Identification de $C_v$

Le système (2.35), intégré sur la durée totale  $\Delta t_t$  de la charge, permet d'établir deux expressions de la charge totale stockée  $Q_t$ . Ainsi obtient-on d'une part :

$$Q_t = I \cdot \Delta t_t \quad (2.38),$$

et d'autre part, en notant  $\Delta V_t$  l'élévation totale de tension aux bornes du composant (cf. figure 2.29) :

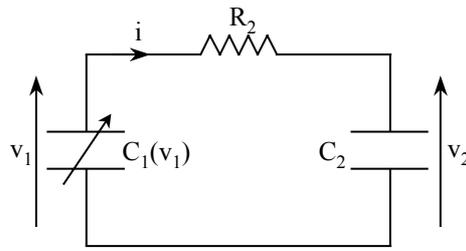
$$Q_t = C_0 \cdot \Delta V_t + \frac{1}{2} \cdot C_v \cdot \Delta V_t^2 \quad (2.39).$$

Les relations (2.38) et (2.39) permettent d'établir l'expression de  $C_v$  comme suit :

$$C_v = \frac{2}{\Delta V_t^2} (I \cdot \Delta t_t - C_0 \cdot \Delta V_t) \quad (2.40).$$

#### ***2.3.1.3 : Paramètres de la branche lente***

Une fois le courant de charge annulé, s'opère la redistribution interne de la charge stockée entre la branche principale et la branche lente. Durant cette phase, le schéma équivalent du supercondensateur se restreint à celui présenté figure 2.31.

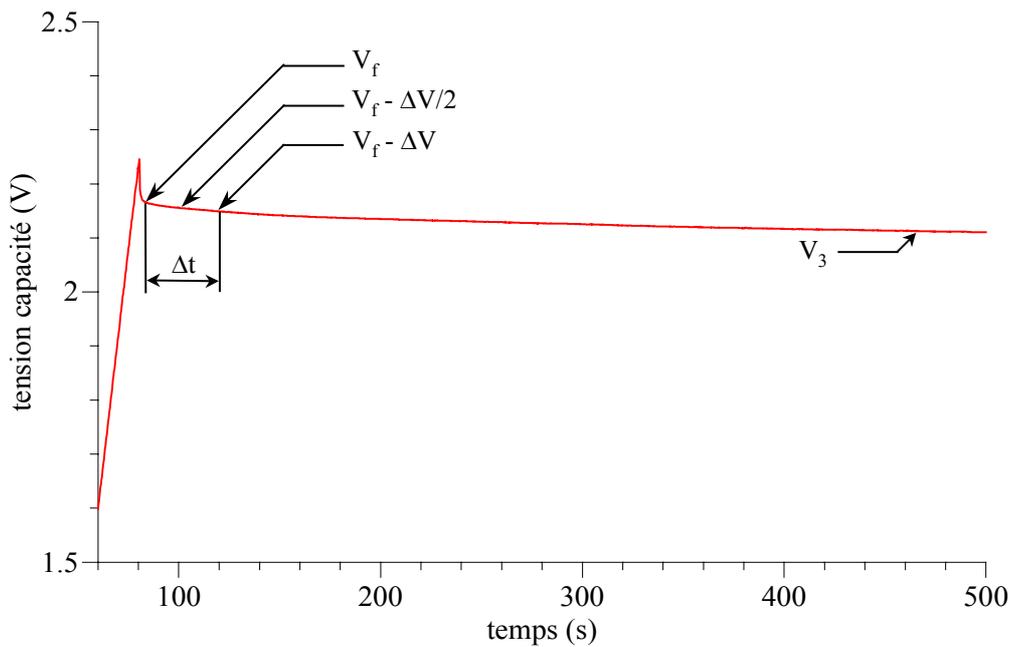


**Figure 2.31** : Modèle équivalent durant la phase de redistribution

Notons d'une part que la tension  $v_1$  se confond, durant la phase de redistribution, avec  $v$ , et qu'en conséquence elle est mesurable, d'autre part que les conditions initiales de cette phase s'écrivent :

- pour la capacité  $C_1$  :  $v_1(0) = V_f$  (cf. figure 2.29),
- pour la capacité  $C_2$  :  $v_2(0) = 0$ , conséquence d'une branche lente supposée inactive durant la phase de charge.

Les notations utilisées dans la procédure d'identification sont précisées figure 2.32.



**Figure 2.32** : Identification des paramètres de la branche lente - Notations

### Identification de $R_2$

La valeur initiale  $i(0)$  du courant circulant à travers le circuit est donnée par :

$$\begin{cases} i(0) = \frac{V_f}{R_2} \\ i(0) = -C_1 \cdot \frac{dv_1}{dt}(0) \end{cases} \quad (2.41).$$

Pour le calcul de  $R_2$ , on approxime la pente initiale observée sur  $v_1$  par une quantité  $\Delta V/\Delta t$  (cf. figure 2.32), et on évalue les termes  $i(0)$  et  $C_1$  pour le niveau médian de tension, à savoir  $V_f - \Delta V/2$ . De sorte que  $R_2$  s'exprime par :

$$R_2 = \frac{V_f - \Delta V/2}{C_1(V_f - \Delta V/2)} \cdot \frac{\Delta t}{\Delta V} \quad (2.42).$$

### Identification de $C_2$

La capacité  $C_2$  peut être calculée en fin de redistribution, ou plus exactement après une durée, généralement de plusieurs minutes, au-delà de laquelle la tension aux bornes du composant n'évolue plus que très lentement. Les tensions  $v_1$  et  $v_2$  aux bornes des capacités  $C_1$  et  $C_2$  sont alors supposées égales à une même valeur  $V_3$  (cf. figure 2.32), et l'équation de conservation de la charge stockée permet d'établir l'expression de  $C_2$  en fonction de  $Q_t$  et  $V_3$ . Ainsi obtient-on, pour un composant complètement déchargé avant test, la relation suivante :

$$C_2 = \frac{Q_t}{V_3} - (C_0 + \frac{1}{2} \cdot C_v \cdot V_3) \quad (2.43).$$

### **2.3.2 Résultats**

Nous avons appliqué la procédure d'identification du modèle à deux branches à différents types de supercondensateurs, mais nous ne présenterons, à titre d'exemple, que les résultats relatifs au supercondensateur Maxwell PC7223, dont nous rappelons ci-après les principales spécifications constructeur :

- capacité : 2700 F,
- résistance série : 0,85 m $\Omega$ ,
- tension de service : 2,3 V,
- courant nominal : 400 A.

L'extraction des paramètres du modèle à deux branches, effectuée sur la base d'un essai de charge complète à courant constant de 100 A, a donné :

- pour la branche principale :

$$R_1 = 0,8 \text{ m}\Omega,$$

$$C_0 = 2030 \text{ F},$$

$$C_v = 750 \text{ F}\cdot\text{V}^{-1},$$

- pour la branche lente :

$$R_2 = 1 \Omega,$$

$$C_2 = 150 \text{ F}.$$

Ces paramètres ont été mesurés à plusieurs reprises, afin de minimiser les erreurs de mesure. La valeur de la résistance d'accès  $R_1$  est proche de celle affichée par le constructeur. Elle est, pour ce composant, relativement faible, ce qui constitue une qualité primordiale pour son utilisation comme source de puissance.

La capacité statique équivalente  $C_s$  du supercondensateur peut être évaluée comme la valeur moyenne de  $C_1$  sur l'intervalle  $[0, V]$ ,  $V$  étant la tension aux bornes du composant :

$$C_s = C_0 + \frac{1}{2}C_v \cdot V \quad (2.44).$$

Pour les valeurs de  $C_0$  et  $C_v$  mentionnées plus haut, le calcul sur un intervalle de 2 V donne une capacité statique de 2780 F, voisine de la valeur spécifiée par le constructeur. Dans ces conditions, la constante de temps associée à la branche principale est de 2,2 s, celle associée à la branche lente est de 150 s. L'hypothèse avancée dans la procédure d'identification, concernant la distinction des constantes de temps des deux branches, se trouve donc justifiée.

Notons enfin que la capacité de la branche lente est loin d'être négligeable, de même non plus que l'énergie qu'elle stocke. Et cette énergie, ne pouvant être complètement récupérée que sur des temps longs, sera par conséquent inaccessible dans le cas de décharges rapides.

### 2.3.3 Validation expérimentale

Pour vérifier le modèle à deux branches, nous avons en premier lieu simulé l'essai utilisé pour l'identification des paramètres, en l'occurrence une charge complète à courant constant de 100 A, suivie de la phase de recombinaison interne des charges. Nous présentons, figures 2.33 et 2.34, une comparaison entre les résultats de simulation obtenus et la réponse expérimentale.

Nous présentons également, figure 2.35, deux autres essais de validation, toujours de charge complète, mais à des niveaux de courant différents :

- le premier, est un essai de charge à 10 A (charge lente),
- le second, est un essai de charge à 200 A (charge très rapide).

Ces figures montrent que le modèle à deux branches décrit correctement le comportement électrique du composant caractérisé. Un léger décalage apparaît cependant figure 2.35, dès que l'on sort de la fenêtre d'observation (500 s) utilisée pour l'identification des paramètres, et que l'on s'écarte du niveau de courant employé. Toutefois, ces essais restent de nature identique à celle de l'essai d'identification, à savoir une charge complète à courant constant du supercondensateur préalablement déchargé.

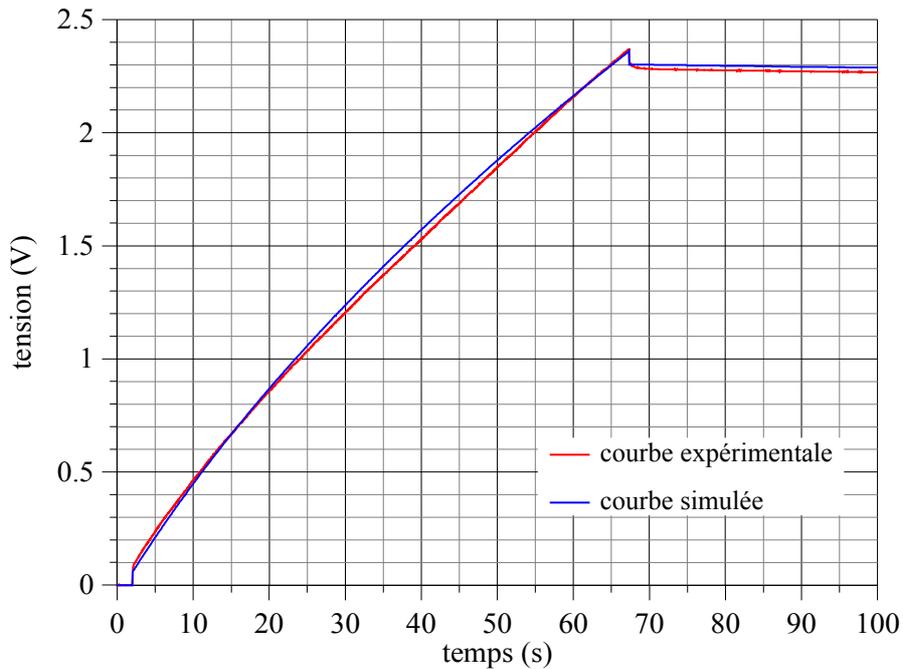


Figure 2.33 : Charge complète à 100 A du supercondensateur PC7223

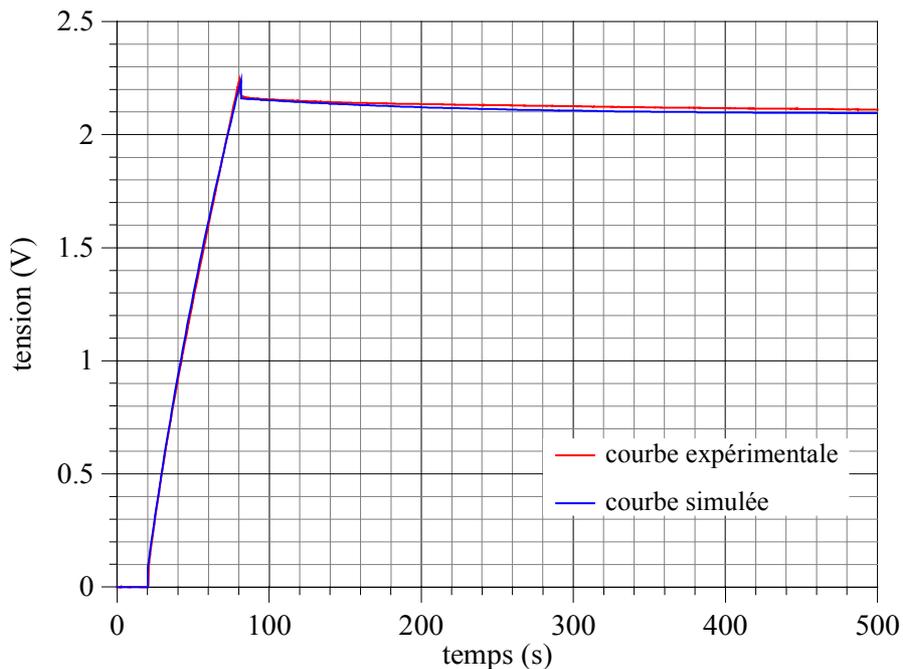


Figure 2.34 : Charge complète à 100 A du supercondensateur PC7223 et redistribution

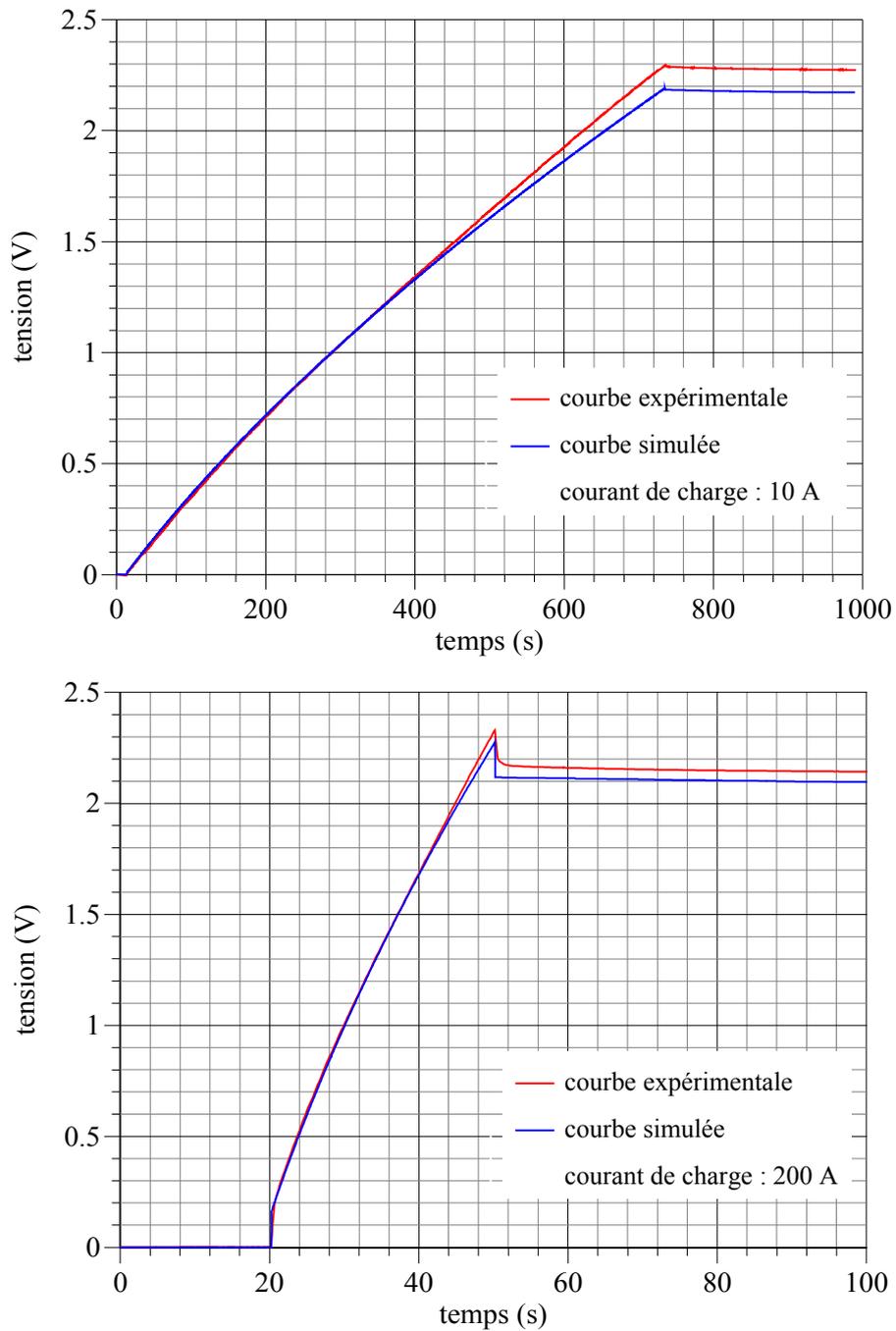
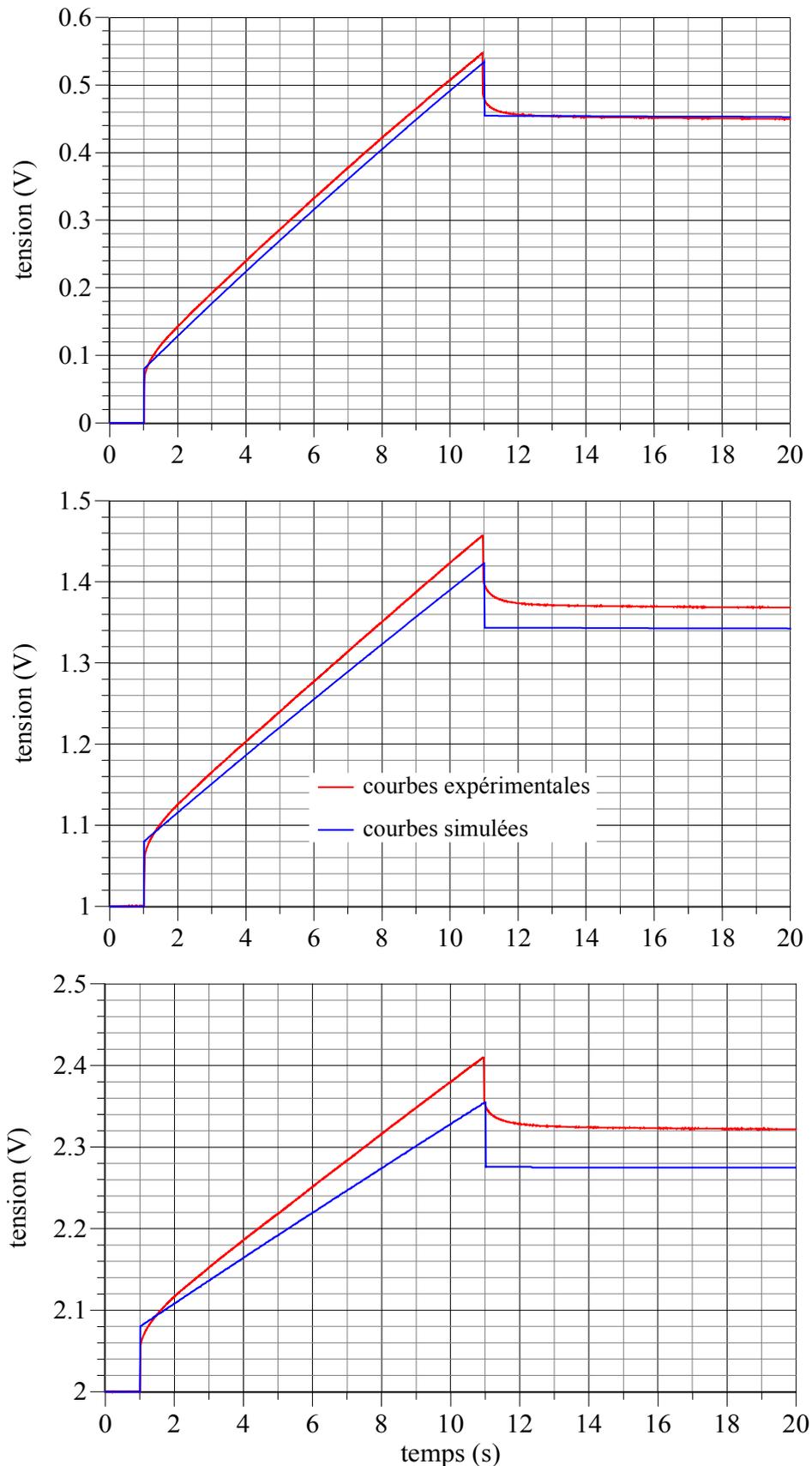


Figure 2.35 : Charges complètes du supercondensateur PC7223

### 2.3.4 Limites du modèle

Dès que les conditions de test s'écartent de celles utilisées pour la procédure d'identification, on constate une nette divergence entre la simulation et l'expérience, comme le souligne les deux exemples présentés ci-après. Le premier, figure 2.36, est relatif à des essais de charge partielle (courant de charge : 100 A, durée de charge : 10 s) effectués pour différents niveaux de tension initiale. On notera en particulier que les pentes de variation de la tension aux bornes du supercondensateur sont peu respectées par le modèle à deux branches, qui surévalue la capacité

dynamique du dispositif. A l'exception notable, toutefois, et pour cause, de l'essai effectué à 0 V de tension initiale, essai semblable à celui utilisé pour l'identification.



**Figure 2.36 :** Charges partielles du supercondensateur PC7223 (100 A, 10 s)

Le second exemple mettant en défaut le modèle à deux branches est relatif à un essai de décharge à courant constant de 100 A, le supercondensateur étant préalablement chargé à 2 V. On peut en effet à nouveau observer, figure 2.37, une surévaluation de la capacité dynamique du dispositif par le modèle, au moins dans les premiers instants de la décharge.

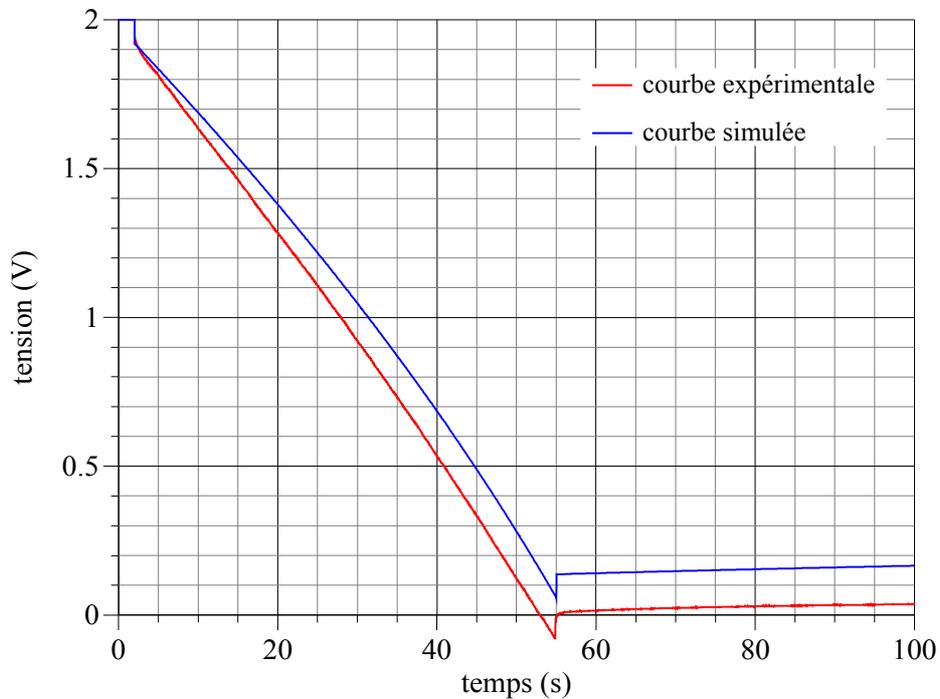


Figure 2.37 : Décharge complète à 100 A du supercondensateur PC7223

## Conclusion

Nous avons exposé dans ce chapitre les principes de stockage d'énergie dans les supercondensateurs à couche double électrique, principes qui débouchent sur deux propriétés fondamentales de la capacité de stockage de ce type de dispositifs :

- non-linéarité, conséquence de la nature même de la couche double électrique,
- distribution spatiale, conséquence de la structure poreuse des électrodes.

La modélisation comportementale des supercondensateurs se doit d'intégrer ces deux propriétés, pour une description fidèle non seulement du comportement électrique de ces composants, mais également et surtout, les supercondensateurs étant avant tout des dispositifs de stockage, de leur comportement énergétique.

De ce point de vue, le modèle à deux branches élaboré par R. Bonert et L. Zubieta est intéressant, et

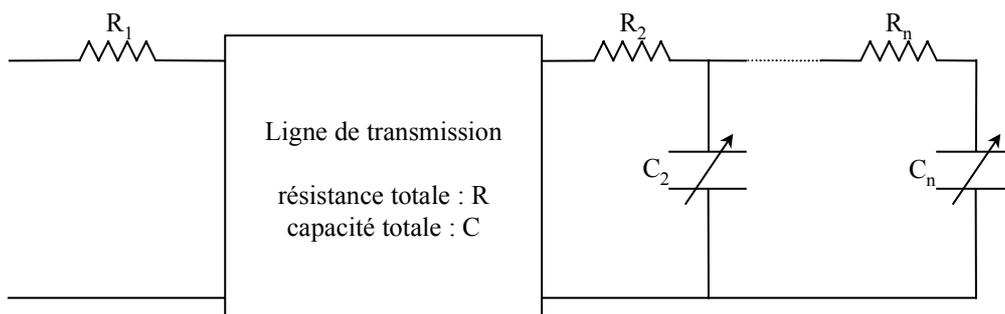
nous conserverons d'ailleurs son principe de partition de l'énergie, principe qui pose clairement la problématique de la disponibilité de l'énergie stockée dans les supercondensateurs. Toutefois, nous l'avons vu, ce modèle n'est pas satisfaisant, dans la mesure où la branche principale de stockage n'est constituée que d'une seule cellule. De fait, il a été expérimentalement mis en évidence à plusieurs reprises, en particulier figures 2.2 et 2.36 (que l'on pourra, à dessein, comparer à l'impédance inductive d'une ligne de transmission, dont nous avons donné un exemple figure 2.19), que le comportement capacitif des supercondensateurs dans les temps courts était nettement de nature distribuée. La capacité principale du modèle à deux branches s'en trouve par conséquent surévaluée, et ce bien sûr particulièrement dans les temps courts.

En outre, la loi de non-linéarité de la capacité principale n'est physiquement pas conforme à ce que peut donner la relation théorique (2.15), qui prévoit une variation de la capacité beaucoup plus forte aux faibles potentiels qu'aux potentiels plus élevés. Et la procédure même d'identification de cette loi de non-linéarité, procédure qui ne dissocie pas la non-linéarité physique liée à la couche double électrique de celle, purement temporelle, liée à l'effet de ligne, pourrait bien être source d'erreurs.

Le modèle que nous proposons, figure 2.38, vise à remédier aux limites du modèle à deux branches, par une fidélité accrue aux principes de stockage d'énergie dans les supercondensateurs. Il se compose :

- d'une ligne de transmission non-linéaire de résistance totale  $R$  et de capacité totale  $C$ , pour une description fine du comportement électrique et énergétique des supercondensateurs dans les temps courts,
- de quelques cellules "RC" pour appréhender les temps plus longs.

Les lois décrivant la variation des différentes capacités du modèle en fonction de la tension seront choisies linéaires par morceaux, pour une meilleure approche de la physique associée aux propriétés capacitives de la couche double électrique. En outre, la ligne de transmission sera discrétisée en un nombre fini de cellules, de façon à permettre l'implantation du modèle dans les logiciels usuels de simulation de circuits électriques (SABER, pour ce qui nous concerne) [59].



**Figure 2.38** : Modèle énergétique de supercondensateurs à couche double électrique

Le recours au qualificatif "énergétique" pour désigner notre modèle, plutôt qu'aux qualificatifs "électrique" ou "équivalent", n'est pas anodin. Trois raisons le motivent. En premier lieu, ce terme, qui place le composant supercondensateur dans un contexte d'utilisation, traduit mieux que tout autre notre souci. En second lieu, nous ne prétendons pas, par ce modèle, décrire complètement le comportement électrique des supercondensateurs. De fait, deux phénomènes au moins sont ignorés, à savoir l'autodécharge et une résonance série "HF". Enfin, on pourra se contenter dans de nombreux cas, dès lors que les aspects énergétiques sont secondaires, d'un modèle sommaire, de type RC série par exemple. En particulier pour la conception d'un principe de conversion statique permettant d'intégrer un organe de stockage à supercondensateurs dans un environnement électrique donné. Notre modèle se veut être un outil de dimensionnement énergétique.

# **CHAPITRE 3**

**CARACTERISATION DES**

**SUPERCONDENSATEURS A**

**COUCHE DOUBLE ELECTRIQUE**

## Chapitre 3

### Caractérisation des supercondensateurs à couche double électrique

#### Introduction

Nous développons, dans ce chapitre, les principes d'identification des différents paramètres du modèle énergétique proposé figure 2.38, principes basés sur l'analyse des réponses en tension du supercondensateur testé à différentes excitations en courant. Nous exposerons ensuite les résultats obtenus dans le cas du supercondensateur PC7223 (composant Maxwell 2700 F), résultats que nous nous proposons :

- en premier lieu de vérifier, en comparant expérience et simulation pour des essais analogues à ceux employés pour l'extraction des paramètres du modèle,
- en second lieu de valider, en comparant expérience et simulation pour des essais différents de ceux utilisés pour l'identification des paramètres.

Nous nous attacherons également à apporter un complément de caractérisation pour souligner certains phénomènes, tels que l'autodécharge, que notre approche énergétique ignore.

#### 3.1 Identification des paramètres du modèle

Les paramètres du modèle, à savoir :

- la résistance  $R_1$  d'accès à la ligne de transmission,
- la capacité totale  $C$  de la ligne de transmission,
- la résistance totale  $R$  de la ligne de transmission,
- les capacités  $C_i$  et résistances  $R_i$  des branches complémentaires,

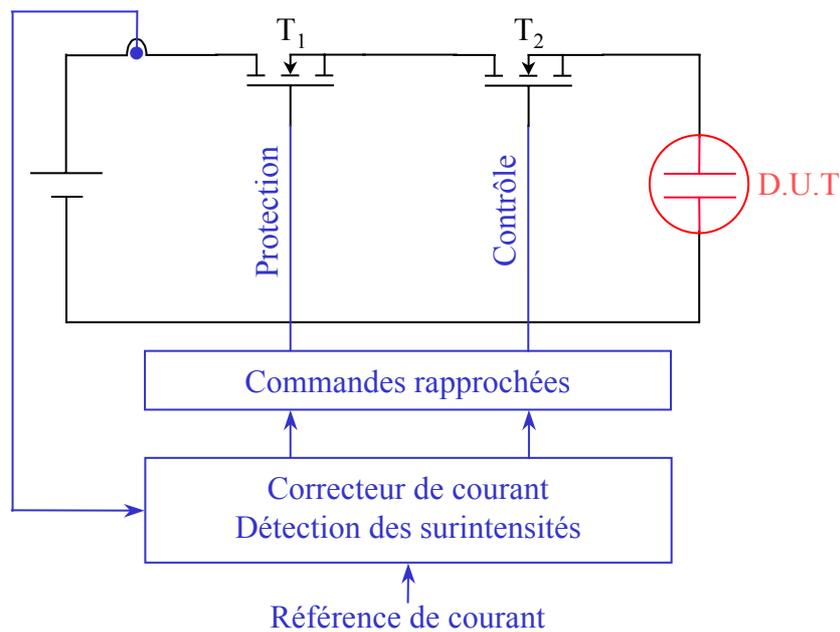
seront identifiés au moyen d'essais de charge partielle à courant constant, et des phases de redistribution interne de l'énergie qui suivent.

##### 3.1.1 Banc de caractérisation

La détermination précise de la ligne de transmission requiert un courant de charge "propre", pour

diminuer le bruit sur la tension mesurée, et présentant en outre un temps de montée le plus bref possible, de manière à dissocier correctement la variation de tension causée par  $R_1$  de celle induite par la ligne de transmission dans les temps courts. Il s'agit par conséquent de réaliser expérimentalement une excitation en courant voisine de l'échelon idéal. A ce titre, la première structure de test que nous avons utilisée (cf. figure 2.27) ne convient guère.

Nous avons donc conçu et réalisé un second banc de caractérisation de puissance dont le principe, présenté figure 3.1, repose sur la régulation en courant d'un transistor MOS fonctionnant en régime d'amplification.



**Figure 3.1** : Schéma de principe du banc de caractérisation

Le contrôle du courant est assuré, via un correcteur proportionnel intégral, par le transistor MOS noté  $T_2$  sur la figure ci-dessus, à condition toutefois que la tension à ses bornes soit suffisante, et que la source d'alimentation puisse débiter le courant désiré. On utilisera pour ce faire une batterie 12 V. Quant au transistor noté  $T_1$ , il sert de disjoncteur en cas d'accident.

Contrairement au premier banc développé, dont le contrôle en courant, assuré par une commande à découpage (MLI ou hystérésis), nécessitait une charge inductive qui en limitait la dynamique, les inductances série sont ici à proscrire. Et pour cause : le transistor  $T_2$  fonctionne, par principe, en source de courant. On peut donc obtenir des dynamiques de réponse relativement rapides, limitées en fait par la saturation des amplificateurs opérationnels (le contrôle est entièrement analogique) et, bien sûr, les critères usuels (stabilité, dépassement). Nous présentons figures 3.2 et 3.3, pour illustration, les formes d'onde de courant obtenues en réponse à un échelon de consigne.

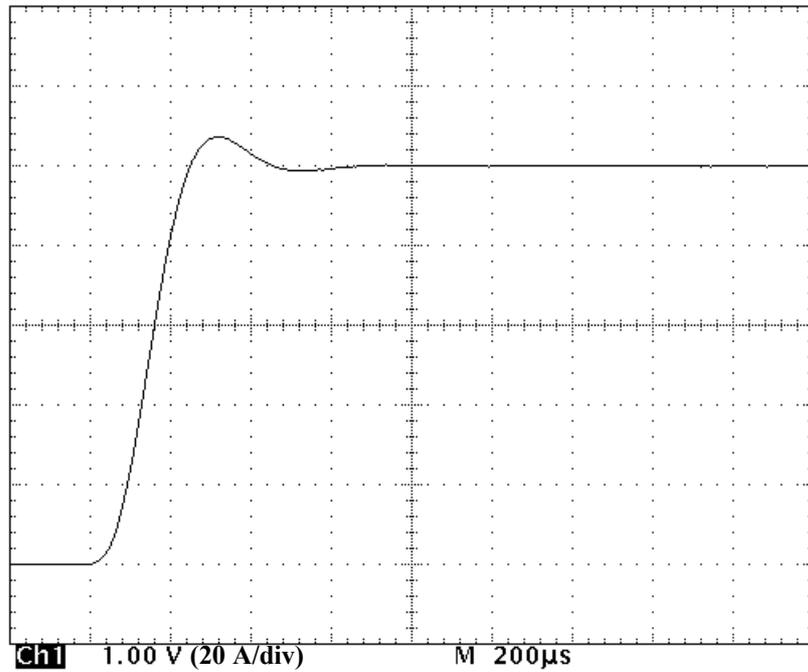


Figure 3.2 : Réponse à un échelon de consigne de 100 A

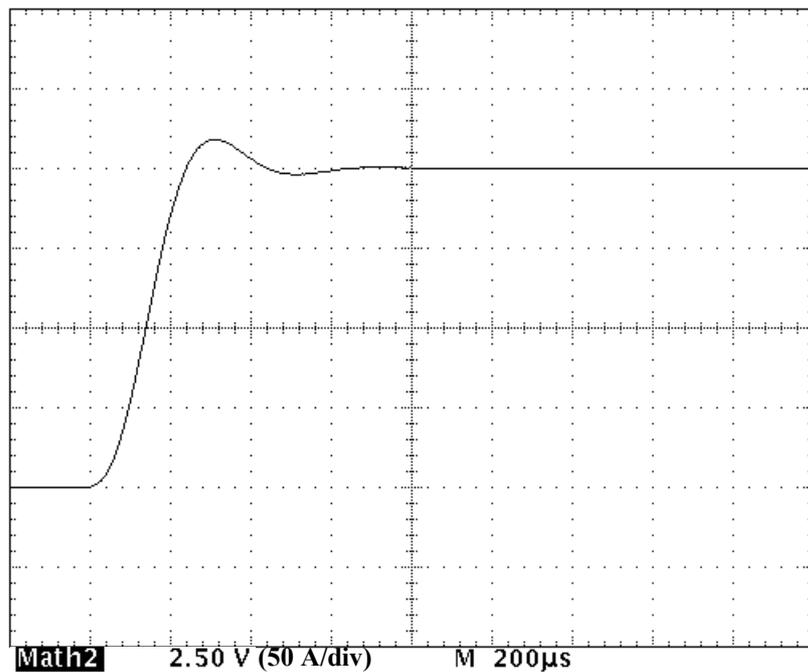


Figure 3.3 : Réponse à un échelon de consigne de 200 A

Eu égard à la caractérisation des supercondensateurs, ce banc procure par rapport à la structure à découpage, plusieurs autres avantages :

- absence, par principe, d'harmoniques liés au découpage, ce qui réduit grandement le niveau de bruit sur la tension aux bornes du dispositif testé, et facilite en conséquence l'analyse de son comportement électrique,
- fréquence de coupure élevée, de l'ordre de 100 kHz, ce qui autorise la détermination des

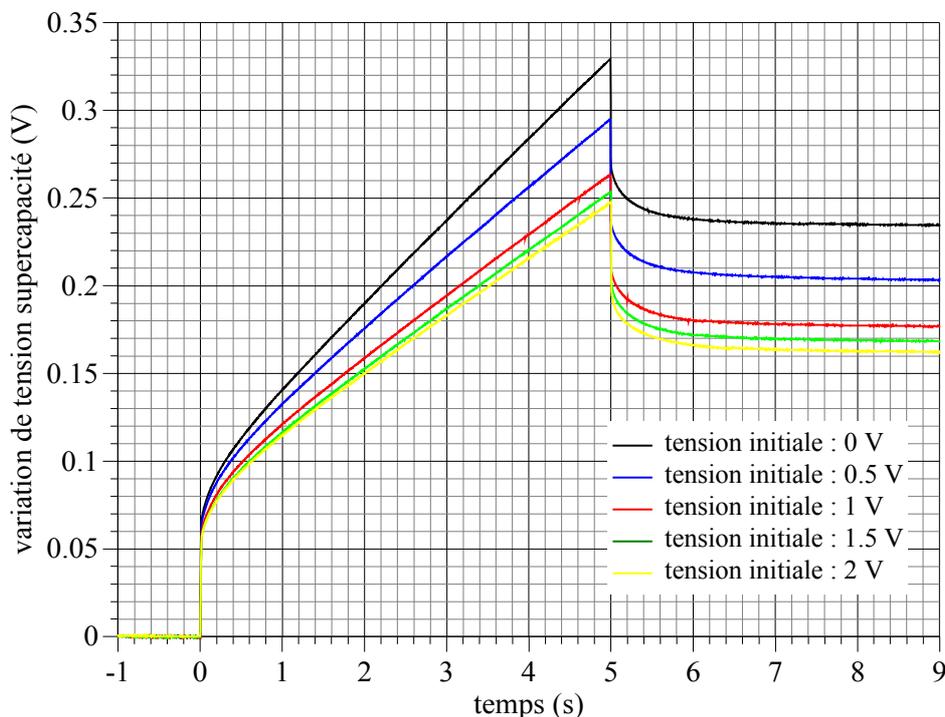
réponses fréquentielles des supercondensateurs, et en particulier l'analyse de leur comportement harmonique "HF",

- courant de court-circuit élevé, même à basse tension, avec par conséquent la possibilité d'effectuer sur un organe de stockage modeste (tenue en tension de 12 V) des décharges profondes à fort courant (plusieurs centaines d'ampères).

La limite principale de la structure de test utilisée est bien évidemment d'origine thermique. Notre banc actuel a un pouvoir de dissipation de 2,5 kW en régime thermique permanent (obtenu par mise en parallèle de deux systèmes indépendants contrôlés en courant, et par montage des dispositifs semiconducteurs sur plaque à eau), soit un courant nominal d'environ 200 A sous 12 V.

### 3.1.2 Paramètres de la ligne de transmission

Les trois paramètres de la ligne de transmission,  $R_1$ ,  $R$  et  $C$ , sont identifiés au moyen des réponses en tension du composant testé à des charges partielles de courte durée, effectuées à courant constant pour différents niveaux de tension initiale. La figure 3.4 montre, en exemple, les courbes de tension prélevées dans le cas d'un supercondensateur PC7223.



**Figure 3.4** : Réponse en tension du supercondensateur PC7223 à un créneau de courant (courant de charge 100 A, durée de charge 5 s)

Notons que ces relevés témoignent de façon manifeste d'une capacité dynamique apparente fonction du temps et de la tension appliquée.

### 3.1.2.1 : Résistance d'accès $R_1$

L'application du courant de charge se traduit par une variation de tension supercondensateur  $\Delta V_{R1}$  (figure 3.5), donnée par :

$$\Delta V_{R1} = R_1 \cdot I \quad (3.1),$$

$I$  étant l'amplitude du courant de charge. On en déduit dès lors aisément le paramètre  $R_1$ .

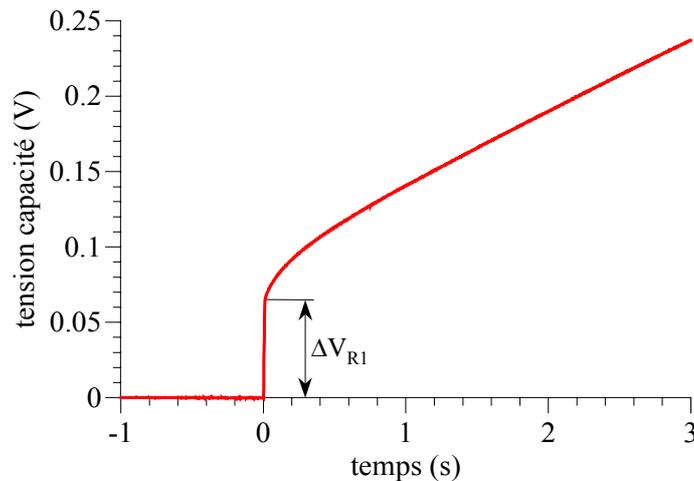


Figure 3.5 : Identification de la résistance  $R_1$  d'accès au supercondensateur

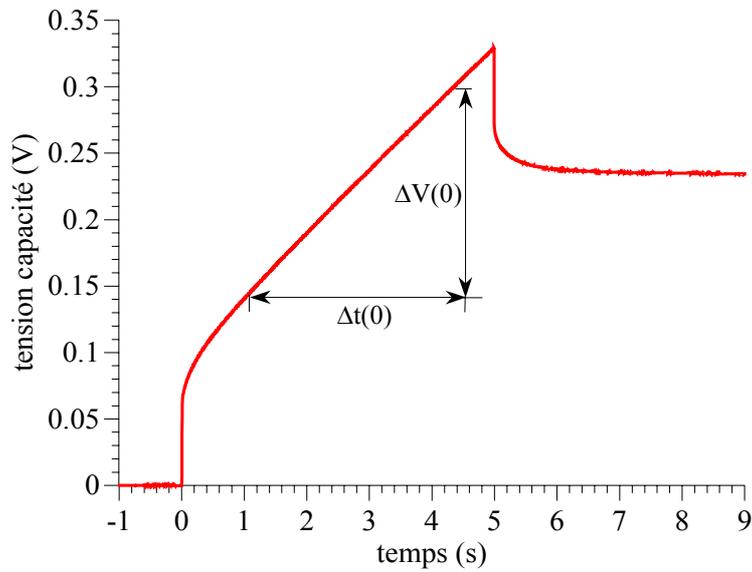
### 3.1.2.2 : Capacité totale de ligne $C$

La capacité totale  $C$  de la ligne de transmission et sa loi de variation en fonction de la tension, que nous avons définie comme étant linéaire par créneaux, sont déduites des essais de charge partielle en procédant comme décrit ci-après, les branches complémentaires sont supposées inactives durant ces essais.

Si l'on considère les valeurs de tension comprises entre 0 V et 0,5 V, l'expression de la capacité  $C$  est établie à partir des essais de charges effectués à  $V_{ini} = 0$  V et  $V_{ini} = 0,5$  V. Le premier essai, effectué à partir d'une tension initiale nulle, nous permet de calculer la valeur  $C(0)$  de la capacité par la relation :

$$C(0) = I \cdot \frac{\Delta t(0)}{\Delta V(0)} \quad (3.2),$$

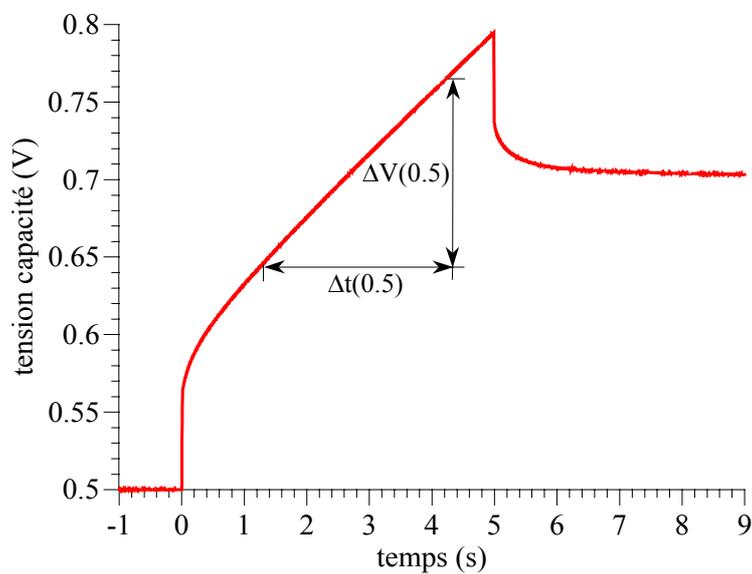
les notations étant précisées figure 3.6.



**Figure 3.6 :** Identification de la capacité de la ligne de transmission 0 V

La charge effectuée à partir d'une tension initiale de 0,5 V permet de calculer, de manière tout à fait analogue, la valeur de la capacité C au potentiel correspondant :

$$C(0,5) = I \cdot \frac{\Delta t(0,5)}{\Delta V(0,5)} \quad (3.3).$$

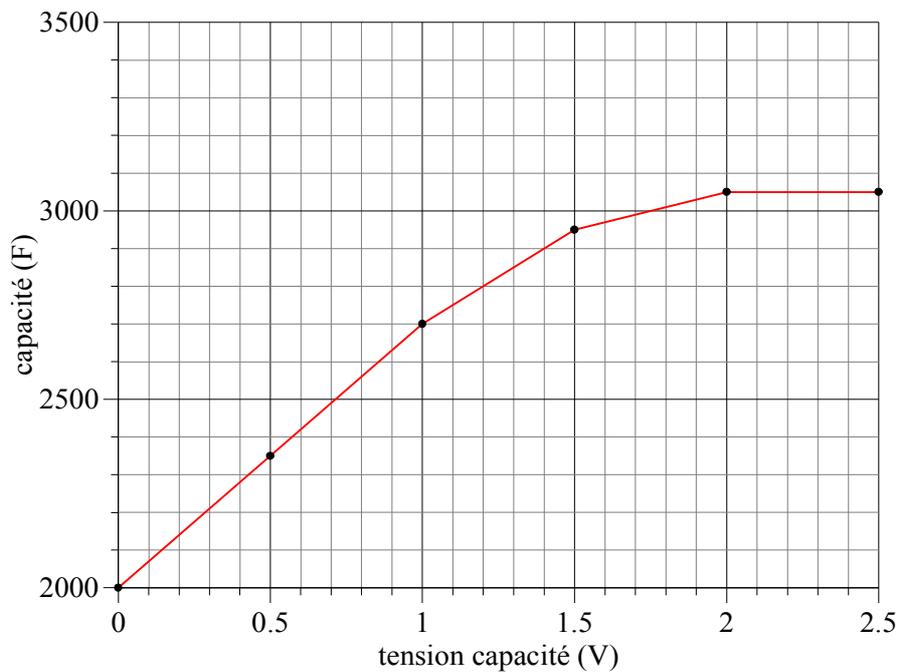


**Figure 3.7 :** Identification de la capacité de la ligne de transmission à 0,5 V

Finalement, l'expression de la capacité C pour la plage de tension [0 V, 0,5 V] s'écrit :

$$C(v) = C(0) + \frac{C(0,5) - C(0)}{0,5} \cdot v \quad (3.4).$$

En procédant ainsi par étapes successives et par fenêtre de 0,5 V, on établit l'expression, par essence empirique, de la capacité de la ligne de transmission jusqu'à la tension de service du supercondensateur, de l'ordre de 2,5 V. Sur la figure 3.8, nous avons représenté la courbe C(v) ainsi obtenue dans le cas d'un supercondensateur PC7223, laquelle courbe approche mieux, comme déjà souligné, la variation physique de la capacité du supercondensateur que la loi linéaire affectée à la capacité de la branche principale du modèle à deux branches.



**Figure 3.8 :** Evolution de la capacité de la ligne de transmission en fonction de la tension (cas du supercondensateur PC7223)

### 3.1.2.3 : Résistance totale de ligne R

Pour identifier la résistance totale R de la ligne de transmission, nous utilisons une approximation de l'impédance inductive de ligne dans les temps très courts, pour lesquels on admettra les hypothèses de linéarité et d'homogénéité, c'est à dire que l'on suppose que la relation (2.29) que nous rappelons ci-dessous :

$$Z_{\text{ind}}(t) = \frac{t}{C} \cdot \sqrt{\frac{4\tau}{\pi t}} \cdot \left( 1 + 2\sqrt{\pi} \sum_{n=1}^{+\infty} \text{ierfc} \left( n\sqrt{\frac{\tau}{t}} \right) \right) \quad (3.5),$$

est valable, au terme  $R_1$  près. Sachant que l'intégrale première  $\text{ierfc}$  de la fonction complémentaire d'erreur admet une limite nulle en  $+\infty$  (de même d'ailleurs que la fonction complémentaire d'erreur

erfc, et toute intégrale n<sup>ième</sup> i<sup>n</sup>erfc de cette fonction), on peut en déduire pour l'impédance inductive une loi de comportement en  $\sqrt{t}$  au voisinage de l'instant initial :

$$Z_{\text{ind}}(t) = \sqrt{\frac{4R}{\pi C}} \cdot \sqrt{t} \quad (3.6).$$

La réponse en tension s'écrit alors :

$$v(t) = R_1 \cdot I + \sqrt{\frac{4R}{\pi C}} \cdot I \cdot \sqrt{t} \quad (3.7),$$

de sorte qu'en mesurant la pente de cette réponse tracée en fonction de  $\sqrt{t}$ , et connaissant les valeurs du courant I et de la capacité C, on peut identifier la résistance totale R de la ligne de transmission.

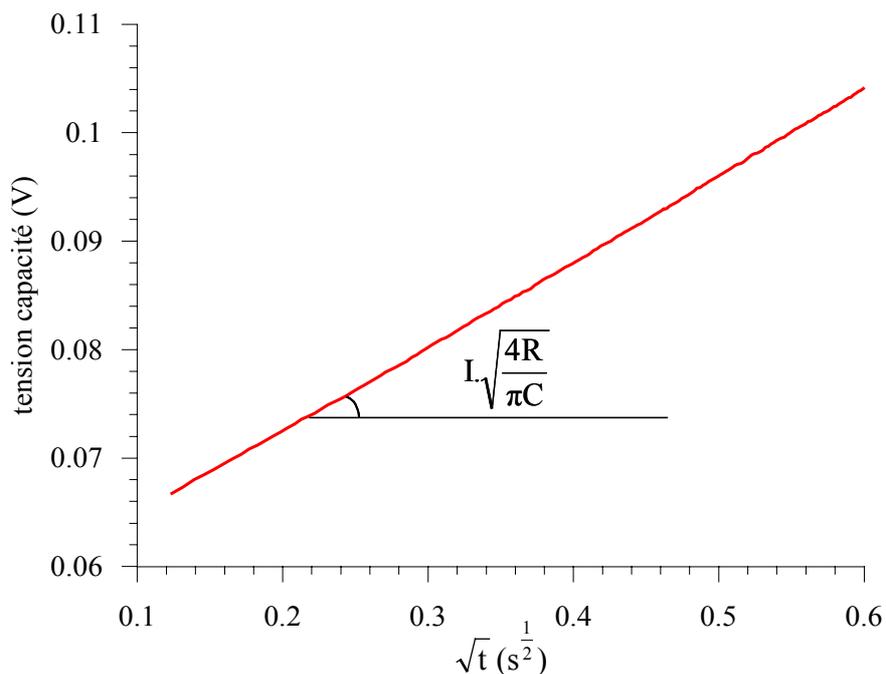


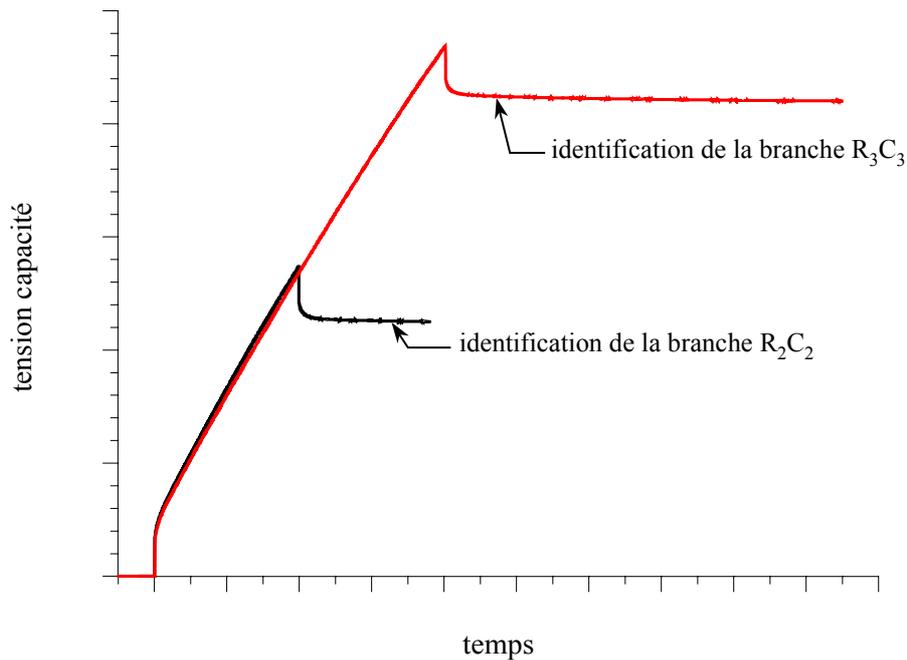
Figure 3.9 : Identification de la résistance totale de la ligne de transmission

### 3.1.3 Branches complémentaires

Le rôle des branches complémentaires est double : pallier les imprécisions introduites par la ligne de transmission dans les temps longs, et tenir compte de façon plus précise du phénomène de redistribution. Elles interviennent donc avec des constantes de temps supérieures à celle

caractéristique de la ligne de transmission. Leurs paramètres, résistances et capacités, sont déterminés selon une procédure semblable à celle utilisée pour l'extraction des paramètres de la branche lente du modèle à deux branches. Quelques modifications sont toutefois nécessaires, dans la mesure où l'on utilise plusieurs branches complémentaires.

La procédure d'identification est effectuée de manière incrémentale. Ainsi, la branche  $R_2C_2$  est identifiée durant la phase de redistribution qui suit un essai de charge partielle, comme représenté figure 3.10. La branche  $R_3C_3$  est identifiée à partir d'un essai de même type, mais avec des durées de charge et de redistribution plus longues.

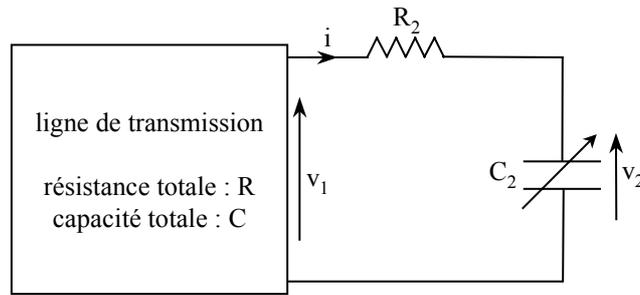


**Figure 3.10** : Principe d'identification des branches complémentaires

Il est évident que plus la fenêtre d'observation souhaitable pour une application donnée sera longue, et plus le nombre de branches à rajouter sera élevé. La procédure d'identification reste toutefois simple et ne fait que se répéter dans les fenêtres de temps considérées. Nous donnons ci-dessous un aperçu des calculs et hypothèses associés à l'identification des deux premières branches complémentaires.

### 3.1.3.1 : Paramètre de la branche $R_2C_2$

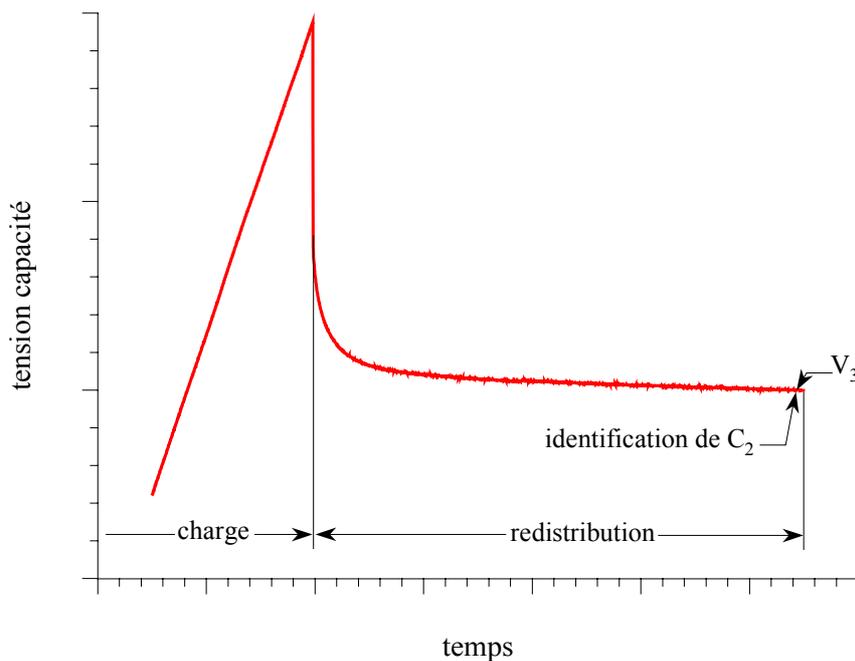
Pour l'identification de la première branche complémentaire, on suppose que les autres branches complémentaires, dont les constantes de temps sont plus élevées, n'interviennent pas. La redistribution s'effectue alors uniquement entre la ligne de transmission et la branche  $R_2C_2$ , de sorte que le modèle du supercondensateur se restreint au schéma représenté figure 3.11.



**Figure 3.11** : Modèle équivalent du supercondensateur durant la phase de redistribution (première branche complémentaire)

### Identification de $C_2$

La valeur de  $C_2$  est calculée une fois la phase de redistribution supposée terminée. A cet instant, la capacité  $C_2$  est alors considérée comme complètement chargée, de sorte que les tensions  $v_1$  et  $v_2$  sont égales à une même valeur  $V_3$ .



**Figure 3.12** : Principe d'identification de la capacité  $C_2$

La charge  $Q$  stockée par le supercondensateur durant la charge peut être calculée par :

$$Q = I \cdot \Delta t \quad (3.8),$$

$I$  étant le courant de charge et  $\Delta t$  la durée totale de charge. A l'issue de la phase de redistribution, et sous couvert de l'hypothèse de conservation de la charge,  $Q$  peut également s'écrire comme suit :

$$Q = \int_0^{V_3} C(v) \cdot dv + \int_0^{V_3} C_2(v) \cdot dv \quad (3.9),$$

soit donc, en notant  $C_s$  et  $C_{2s}$  les valeurs moyennes, sur l'intervalle de tension  $[0, V_3]$ , de la capacité  $C$  de la ligne de transmission et de la capacité  $C_2$  respectivement :

$$Q = C_s \cdot V_3 + C_{2s} \cdot V_3 \quad (3.10).$$

A partir de cette équation, on obtient pour  $C_{2s}$  :

$$C_{2s} = \frac{Q}{V_3} - C_s \quad (3.11).$$

Finalement, en adoptant pour  $C_2$  une loi de variation, en fonction de la tension, proportionnelle à celle de  $C$ , on obtient :

$$C_2(v) = \frac{C_{2s}}{C_s} \cdot C(v) \quad (3.12).$$

### Identification de $R_2$

La constante de temps  $\tau_2$  associée à la branche  $R_2C_2$  peut être exprimée par :

$$\tau_2 = R_2 \cdot C_{2s} \quad (3.13),$$

et la durée de la phase de redistribution par  $5\tau_2$ . D'où une détermination directe de  $R_2$  :

$$R_2 = \frac{t_{\text{redis}}}{5 \cdot C_{2s}} \quad (3.14).$$

### **3.1.3.2 : Paramètre de la branche $R_3C_3$**

Pour la branche considérée ici, la procédure d'identification est sensiblement la même que pour la branche précédente, à condition toutefois de procéder à un créneau de charge de durée suffisante (quelques fois la constante de temps  $\tau_2$ ). Les tensions aux bornes de la ligne et aux bornes de  $C_2$

sont alors peu différentes, et on supposera dès lors, pour simplifier, que la redistribution s'effectue entre le bloc ligne de transmission-branche  $R_2C_2$  d'une part, et la branche  $R_3C_3$  d'autre part. Cette hypothèse permet un calcul plus aisé de  $R_3$ .

### 3.2 Résultats, vérification et validation expérimentale

Nos travaux de caractérisation ont porté sur plusieurs séries de supercondensateurs émanant de constructeurs différents :

- supercondensateurs 10 F de chez Matsushita-Panasonic : composants de faibles dimensions, destinés aux applications de l'électronique de signal et spécifiés pour des courants de l'ordre de l'ampère,
- supercondensateurs 800 F de chez Matsushita-Panasonic : composants dédiés aux fortes puissances, pour lesquels le fabricant affiche un courant de court-circuit de 400 A et une résistance série de 2,5 m $\Omega$ ,
- supercondensateurs 2700 F de chez Maxwell (PC7223) : composants spécifiés pour un courant nominal de 400 A et une résistance série de 0,85 m $\Omega$  (0,5 m $\Omega$  à 1 kHz) et dont Maxwell a par la suite arrêté la production pour proposer en remplacement une nouvelle série, en l'occurrence la série PC2500,
- supercondensateurs 2500 F de chez Maxwell (PC2500) : composants dont les caractéristiques sont sensiblement identiques à celles des supercondensateurs PC7223,
- supercondensateurs 3500 F fabriqués par la Saft : ces composants, outre leur capacité très élevée, présentent une faible résistance série (0,6 m $\Omega$ ) et supportent des courants assez élevés, de l'ordre de 500 A.

Les spécifications constructeur pour ces différents composants sont fournies en annexe 2.

Le fait de tester différentes catégories et technologies de supercondensateurs nous a permis de confirmer les caractéristiques particulières du comportement électrique de ce type de composants, particularités plutôt liées au principe même de fonctionnement qu'aux technologies de fabrication. Ce travail était nécessaire, dans la mesure où nous voulions nous assurer du caractère général du modèle proposé. Toutefois, pour ne pas alourdir ce mémoire, nous ne présenterons les résultats de caractérisation que pour un seul type de supercondensateurs, à savoir le dispositif PC7223. Les figures relatives à la vérification et la validation du modèle, présentées dans cette section, ne concerneront donc que ce composant.

### 3.2.1 Résultats

Les procédures d'identification appliquées au supercondensateur 2700 F ont conduit aux résultats résumés figure 3.13. La résistance d'accès  $R_1$  vaut 0,5 m $\Omega$ .

	<b>ligne de transmission</b>	<b>branche <math>R_2C_2</math></b>	<b>branche <math>R_3C_3</math></b>
	$R = 1,1 \text{ m}\Omega$	$R_2 = 100 \text{ m}\Omega$	$R_3 = 1 \Omega$
	capacité C (F)	capacité $C_2$ (F)	capacité $C_3$ (F)
$v \in [0 \text{ V}, 0,5 \text{ V}]$	$C = 2000 + 700.v$	$C_2 = 90 + 30.v$	$C_3 = 31 + 11.v$
$v \in [0,5 \text{ V}, 1 \text{ V}]$	$C = 2350 + 700.(v-0,5)$	$C_2 = 105 + 30.(v-0,5)$	$C_3 = 36,5 + 11.(v-0,5)$
$v \in [1 \text{ V}, 1,5 \text{ V}]$	$C = 2700 + 500.(v-1)$	$C_2 = 120 + 22.(v-1)$	$C_3 = 42 + 8.(v-1)$
$v \in [1,5 \text{ V}, 2 \text{ V}]$	$C = 2950 + 200.(v-1,5)$	$C_2 = 131 + 5.(v-1,5)$	$C_3 = 46 + 3.(v-1,5)$
$v > 2 \text{ V}$	$C = 3050$	$C_2 = 133,5$	$C_3 = 51$

**Figure 3.13** : Paramètres identifiés sur un supercondensateur PC7223

Ces paramètres ont été mesurés à plusieurs reprises, afin de minimiser les erreurs de mesure. La valeur de la résistance d'accès est voisine de la donnée constructeur, surtout si l'on considère la valeur affichée à 1 kHz. De plus, le calcul de la valeur moyenne de C entre 0 V et 2,3 V, tension de fonctionnement du composant PC7223, donne approximativement 2700 F.

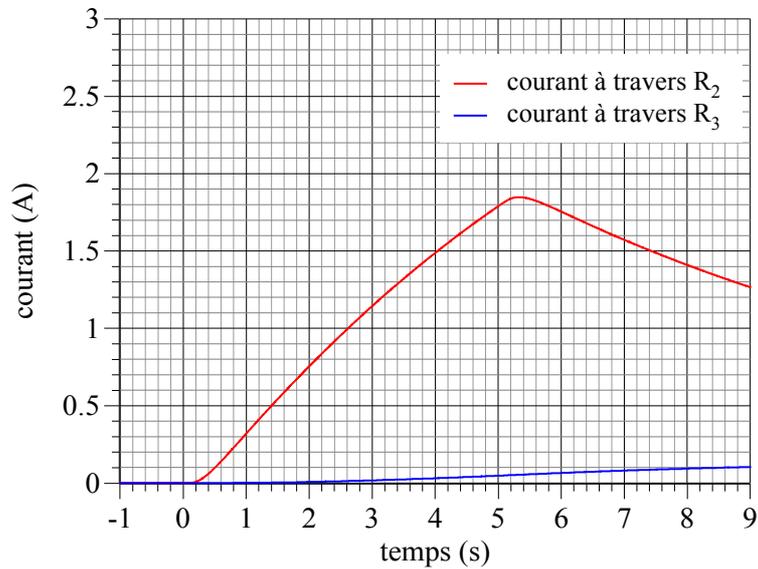
### 3.2.2 Vérification des hypothèses

Nous nous proposons ici de vérifier, par simulation, les hypothèses associées à la procédure d'identification des paramètres du modèle.

#### Hypothèse 1

Lors de l'identification des paramètres de la ligne de transmission (charges partielles à 100 A), nous avons supposé les autres branches complémentaires inactives, dans la mesure où les essais étaient de courte durée (5 secondes). La figure 3.14 représente les courants circulant à travers les

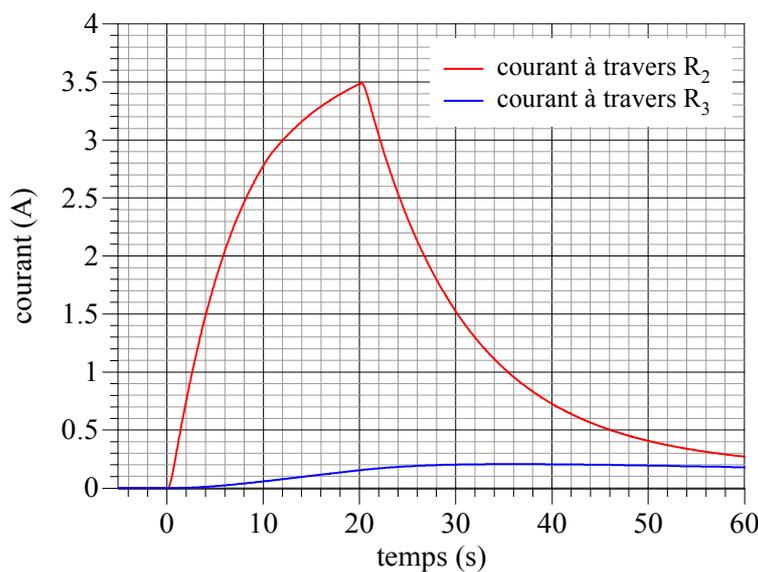
résistances  $R_2$  et  $R_3$ , autrement dit à travers les branches complémentaires du modèle. Avec une valeur maximale n'atteignant pas 2 % du courant de charge pour le courant circulant à travers  $R_2$  et un courant quasiment nul dans  $R_3$ , l'hypothèse avancée n'est donc pas erronée.



**Figure 3.14 :** Courants internes de redistribution (charge partielle : 100 A, 5 s)

### Hypothèse 2

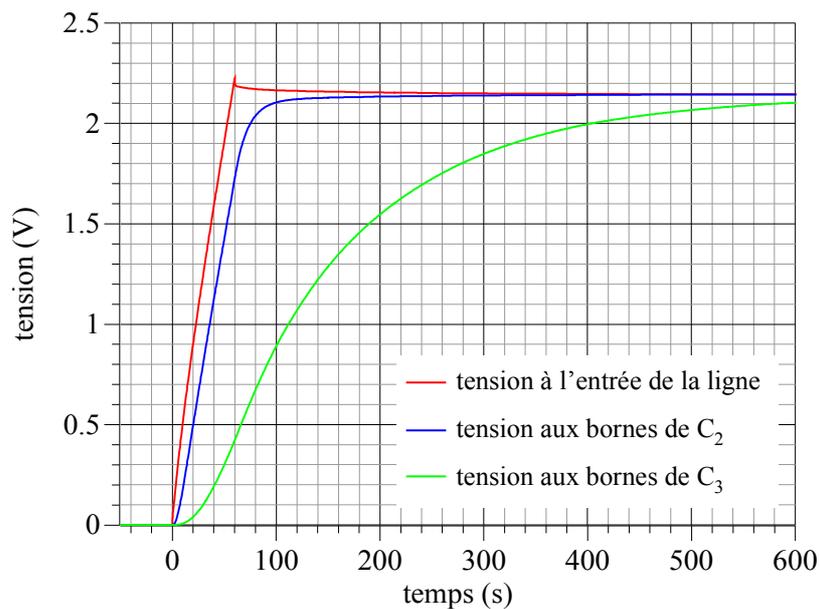
Les paramètres de la branche  $R_2C_2$  ont été identifiés sur la base d'une phase de redistribution de 40 s faisant suite à une charge partielle de 20 s à 100 A. Nous avons alors supposé la branche  $R_3C_3$  inactive. La figure 3.15 confirme cette hypothèse, puisque le courant circulant à travers  $R_3$  est effectivement relativement faible durant cet essai.



**Figure 3.15 :** Courants internes de redistribution (charge partielle : 100 A, 20 s)

### Hypothèse 3

Les paramètres de la branche  $R_3C_3$  ont été identifiés sur la base d'un essai de charge complète du dispositif à 100 A, avec une fenêtre d'observation de la phase de redistribution de l'ordre de 500 s. La capacité  $C_2$  était supposée complètement chargée à la fin de l'action de charge proprement dite, de sorte que la redistribution interne de l'énergie s'effectuait du bloc ligne de transmission-condensateur  $C_2$  vers la capacité  $C_3$ . Les courbes d'évolution des tensions, présentées figure 3.16, montrent que cette hypothèse est valide durant la majeure partie de la phase de redistribution.



**Figure 3.16 :** Evolution des tensions internes (charge complète à 100 A)

### Hypothèse 4

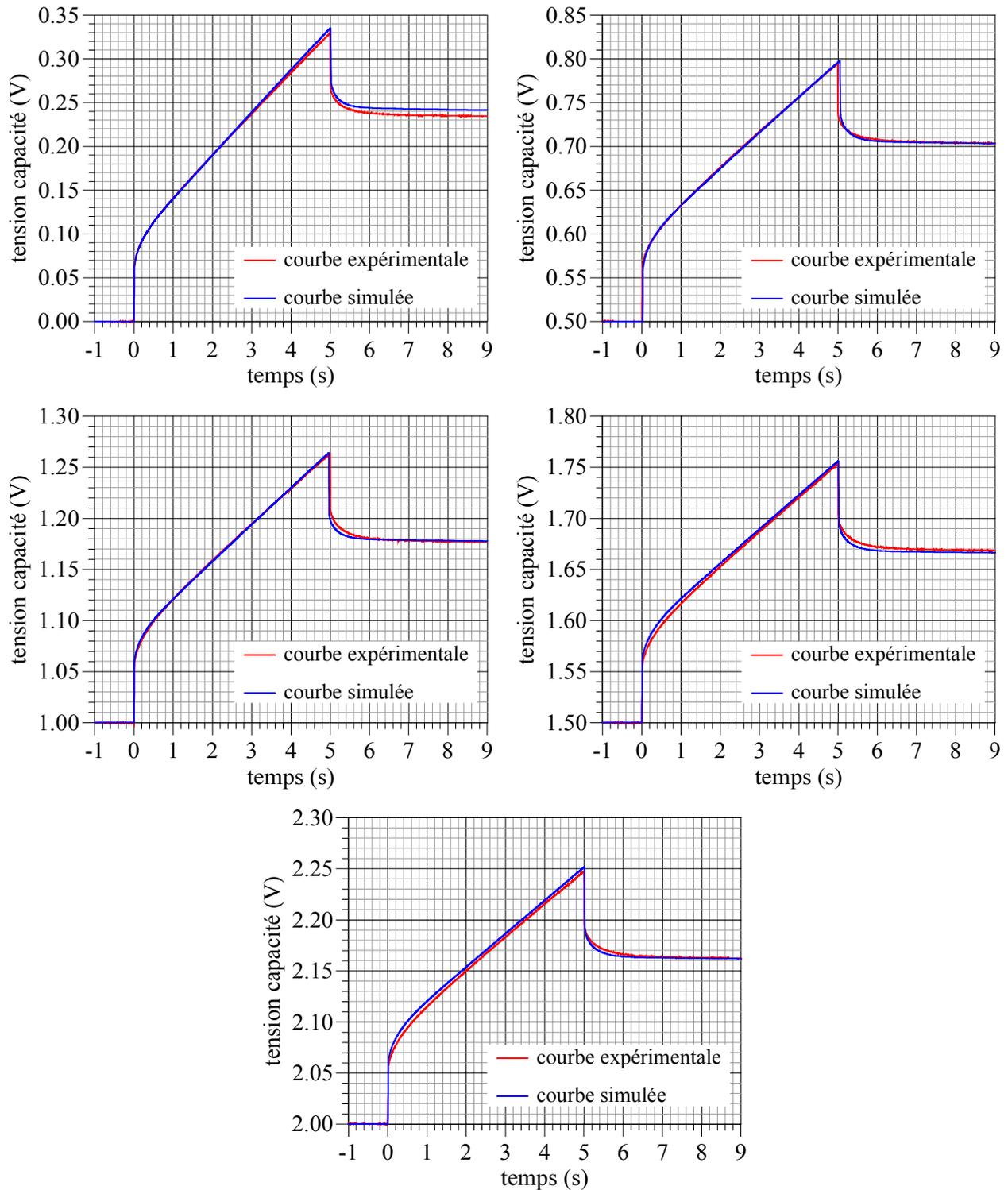
La dernière hypothèse supposait, aux instants d'identification des capacités  $C_2$  et  $C_3$ , la redistribution sensiblement terminée. Nous pouvons la vérifier figure 3.15 (instant d'identification de  $C_2$  : 60 s) par le faible niveau de courant de redistribution circulant à travers  $R_2$ , et figure 3.16 (instant d'identification de  $C_3$  : 600 s) par une tension aux bornes de  $C_3$  voisine de celles aux bornes de la ligne de transmission et de  $C_2$ .

#### 3.2.3 Vérification du modèle

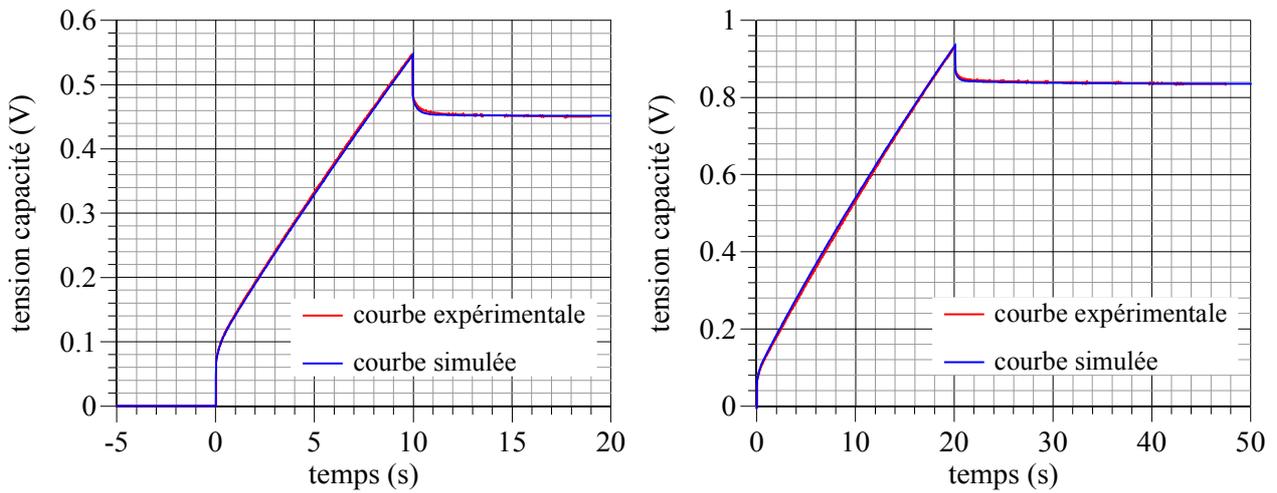
Avant de considérer la validation expérimentale du modèle, il convient de vérifier au préalable sa concordance avec les essais dont il est issu. On trouvera ainsi, figures 3.17, 3.18 et 3.19, une comparaison entre les réponses en tension expérimentales et simulées d'un supercondensateur

PC7223 soumis aux différents créneaux de courant utilisés pour son identification, avec :

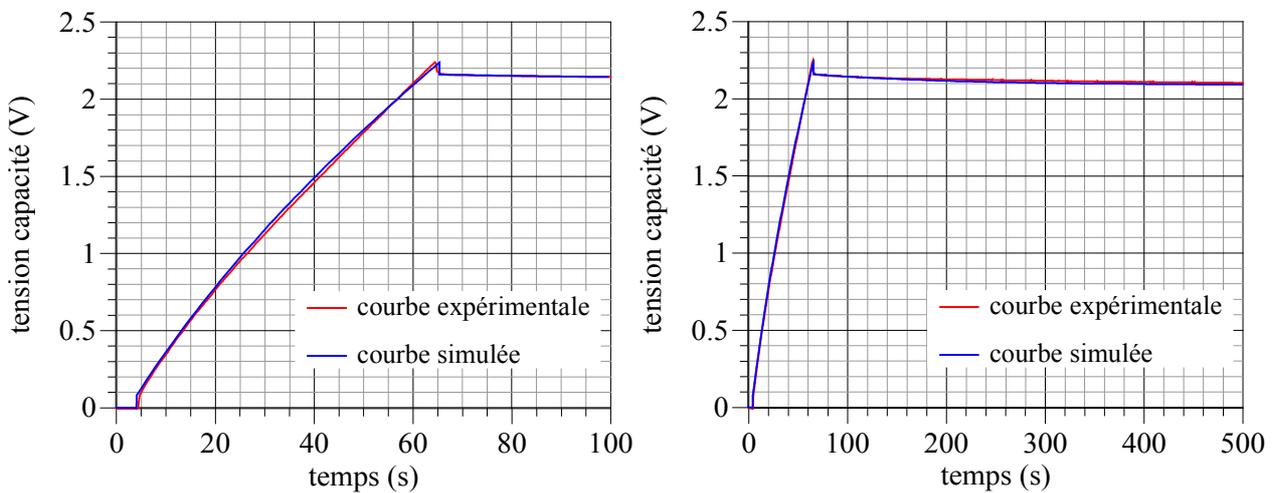
- figure 3.17 : charges partielles de courte durée (100 A, 5 s) effectuées pour différents niveaux de tension initiale,
- figure 3.18 : charges partielles (100 A, 10 s et 20 s) effectuées à tension initiale nulle,
- figure 3.19 : charge complète (100 A) effectuées à tension initiale nulle.



**Figure 3.17 :** Réponses en tension d'un composant PC7223 à des charges partielles de courte durée (100 A, 5 s)



**Figure 3.18** : Réponses en tension d'un composant PC7223 à des charges partielles de durées moyennes (100 A, 10 s et 20 s)



**Figure 3.19** : Réponse en tension d'un composant PC7223 à une charge complète (100 A)

Ces relevés témoignent non pas de l'aptitude de notre modèle à décrire le comportement électrique des supercondensateurs, mais simplement d'une identification correcte des paramètres.

### 3.2.4 Validation expérimentale du modèle

Nous avons procédé à différents essais expérimentaux sur les composants 2700 F, essais que l'on peut classer selon trois types :

- excitations alternatives de courant,
- charges à différents niveaux de courant,
- essais en décharge à courant constant,

l'objectif de chacun de ces types d'essais étant de tester la fidélité du modèle hors cadre expérimental ayant servi de base à son identification.

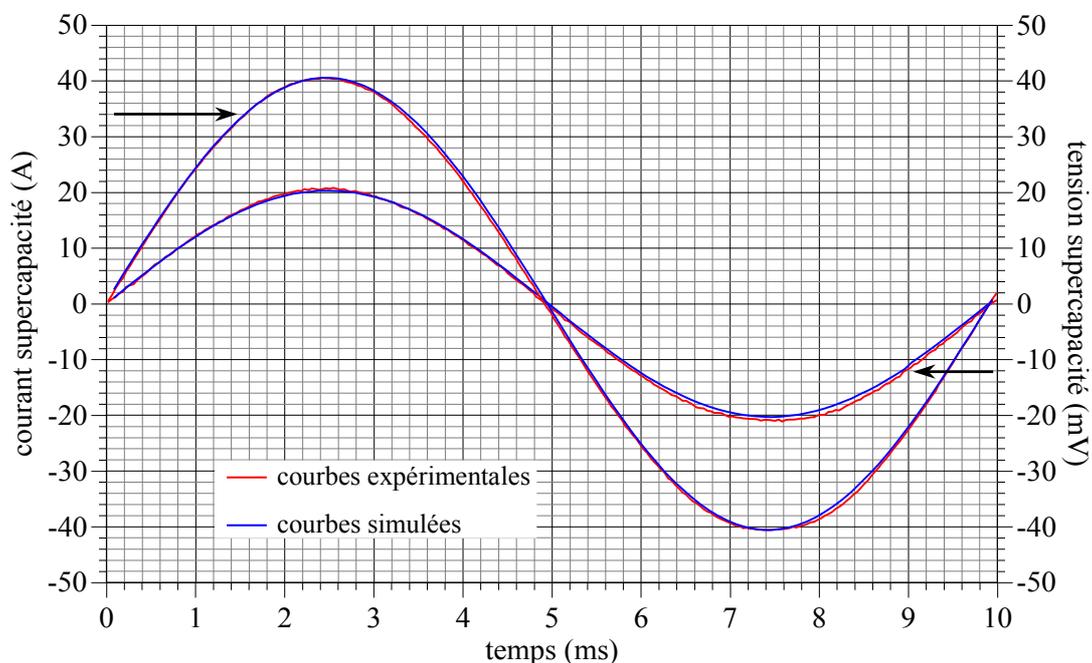
### 3.2.4.1 : Excitations alternatives de courant

L'essai consiste à soumettre le supercondensateur à une excitation sinusoïdale alternative de courant. Pour ce faire, on utilise :

- le banc expérimental présenté figure 3.1, banc qui, on l'aura remarqué, n'est pas réversible en courant,
- une référence de courant sinusoïdale strictement positive, obtenue au moyen d'un générateur de signaux,
- une inductance mise en parallèle sur le dispositif testé, pour absorber la composante moyenne du courant d'excitation.

La valeur moyenne de la tension aux bornes du composant testé, conséquence du courant moyen d'excitation (de l'ordre de 80 A) et de la résistance série de l'inductance, vaut 1,75 V.

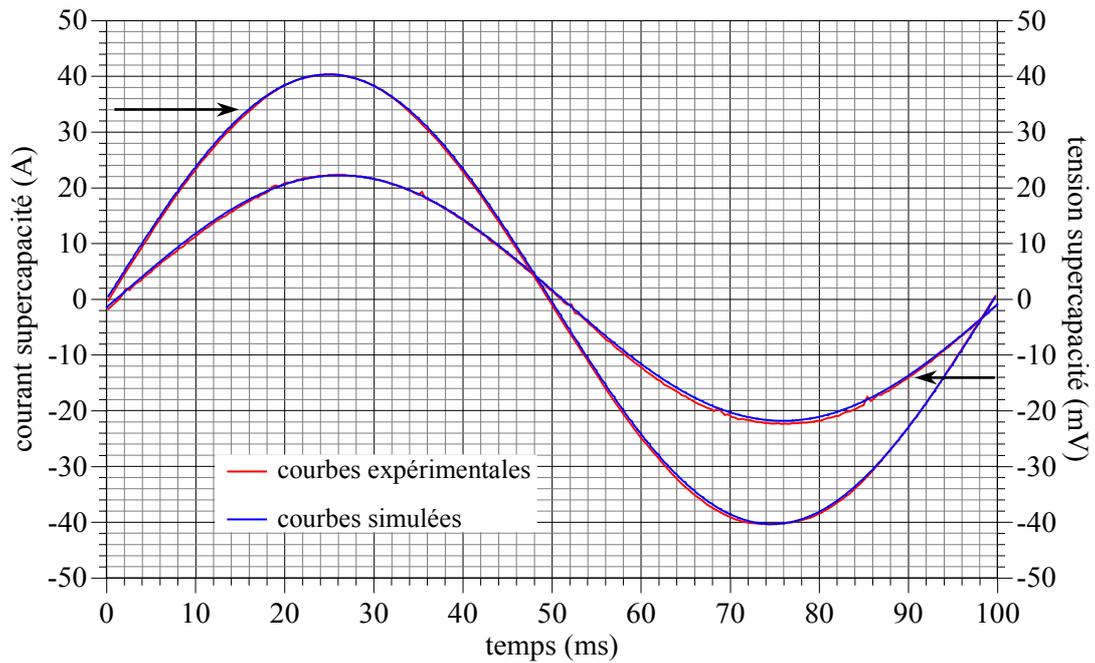
Nous présentons figure 3.20 une comparaison entre résultats expérimentaux et simulés, obtenus pour une fréquence d'excitation de 100 Hz. On notera, outre que le modèle reproduit fidèlement le comportement électrique du supercondensateur testé, que ledit comportement est essentiellement de nature résistive, et que l'on retrouve la valeur de 0,5 mΩ pour la résistance d'accès  $R_1$ .



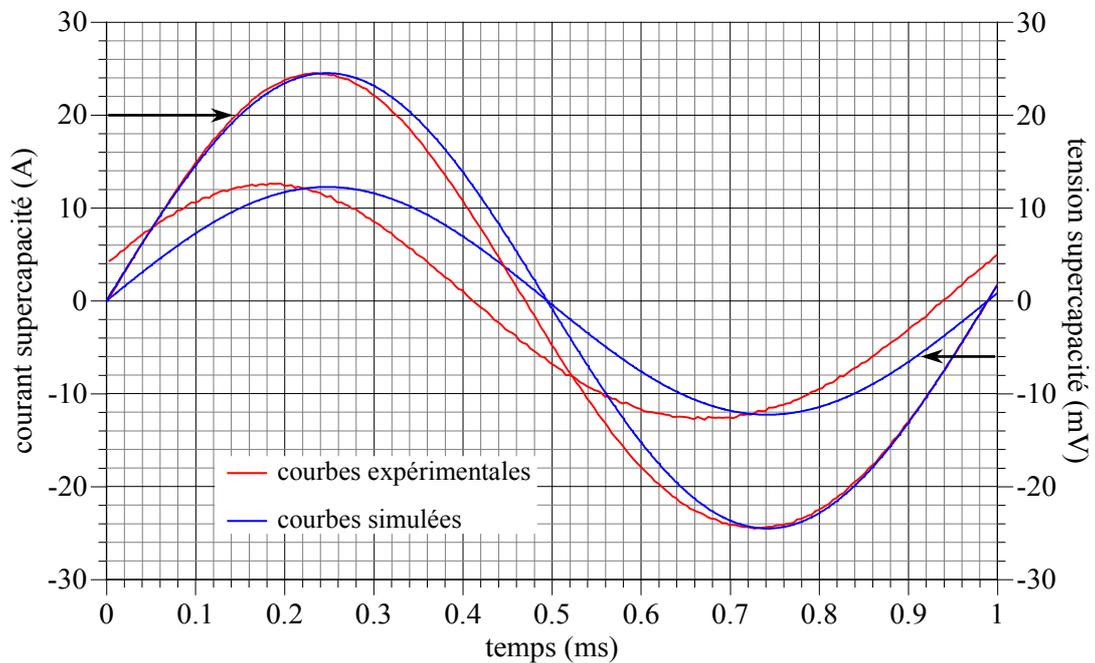
**Figure 3.20 :** Réponse en tension d'un composant PC7223 à une excitation sinusoïdale de courant (fréquence d'excitation : 100 Hz)

Figures 3.21 et 3.22, nous présentons des comparaisons similaires, relatives à une fréquence d'excitation de 10 Hz dans le premier cas (pour lequel la fidélité du modèle reste très correcte), et de

1 kHz dans le second (pour lequel le modèle est manifestement mis en défaut).



**Figure 3.21 :** Réponse en tension d'un composant PC7223 à une excitation sinusoïdale de courant (fréquence d'excitation : 10 Hz)

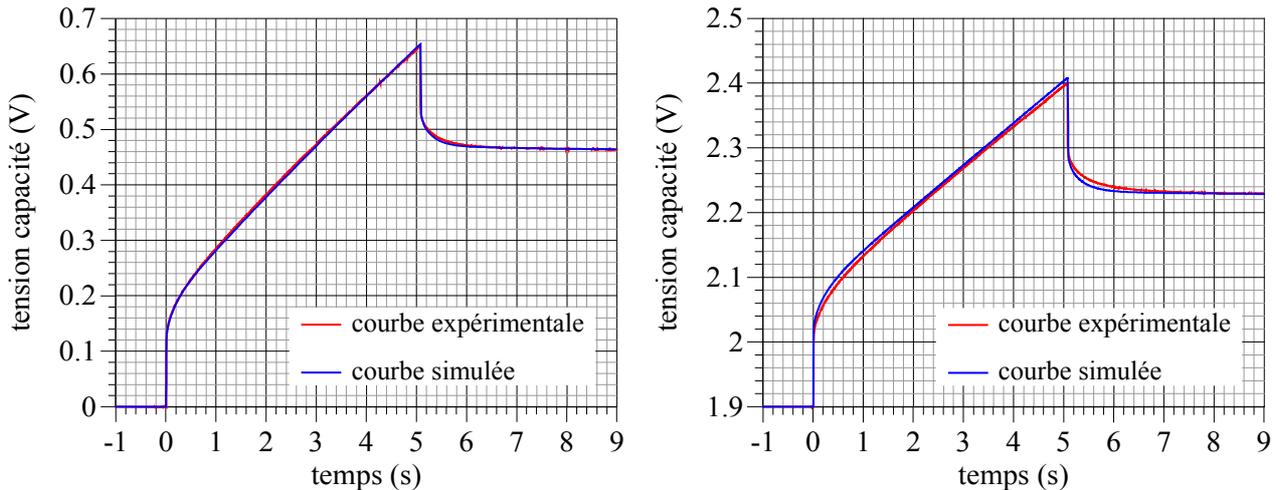


**Figure 3.22 :** Réponse en tension d'un composant PC7223 à une excitation sinusoïdale de courant (fréquence d'excitation : 1 kHz)

A fréquence élevée (c'est à dire typiquement au delà de 100 Hz pour le composant PC7223), notre modèle peut se réduire à une simple résistance, ce qui s'avère erroné en pratique, ne serait-ce que de par l'inévitable existence d'un terme inductif série.

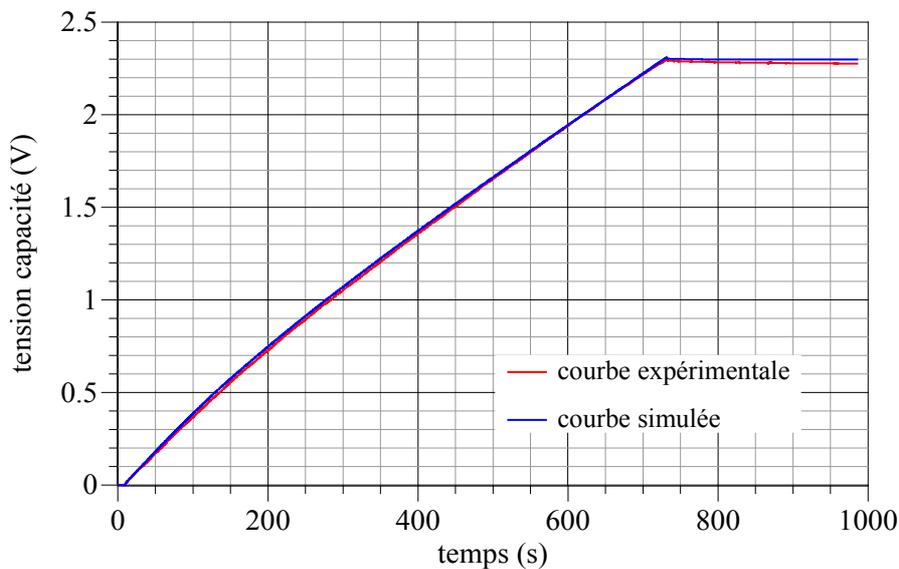
### 3.2.4.2 : Charges à différents niveaux de courant

Nous présentons ci-dessous une comparaison entre résultats expérimentaux et simulés dans le cas de charges partielles ou complètes réalisées à des niveaux de courant largement différents de celui utilisé pour l'identification des paramètres du modèle. La figure 3.23 est relative à des essais de charges partielles (courant de charge : 200 A, durée de charge : 5 s, tension initiale : 0 V et 1,9 V). Des tests effectués à partir de 0,5 V, 1 V et 1,5 V de tension initiale ont également validé le modèle.

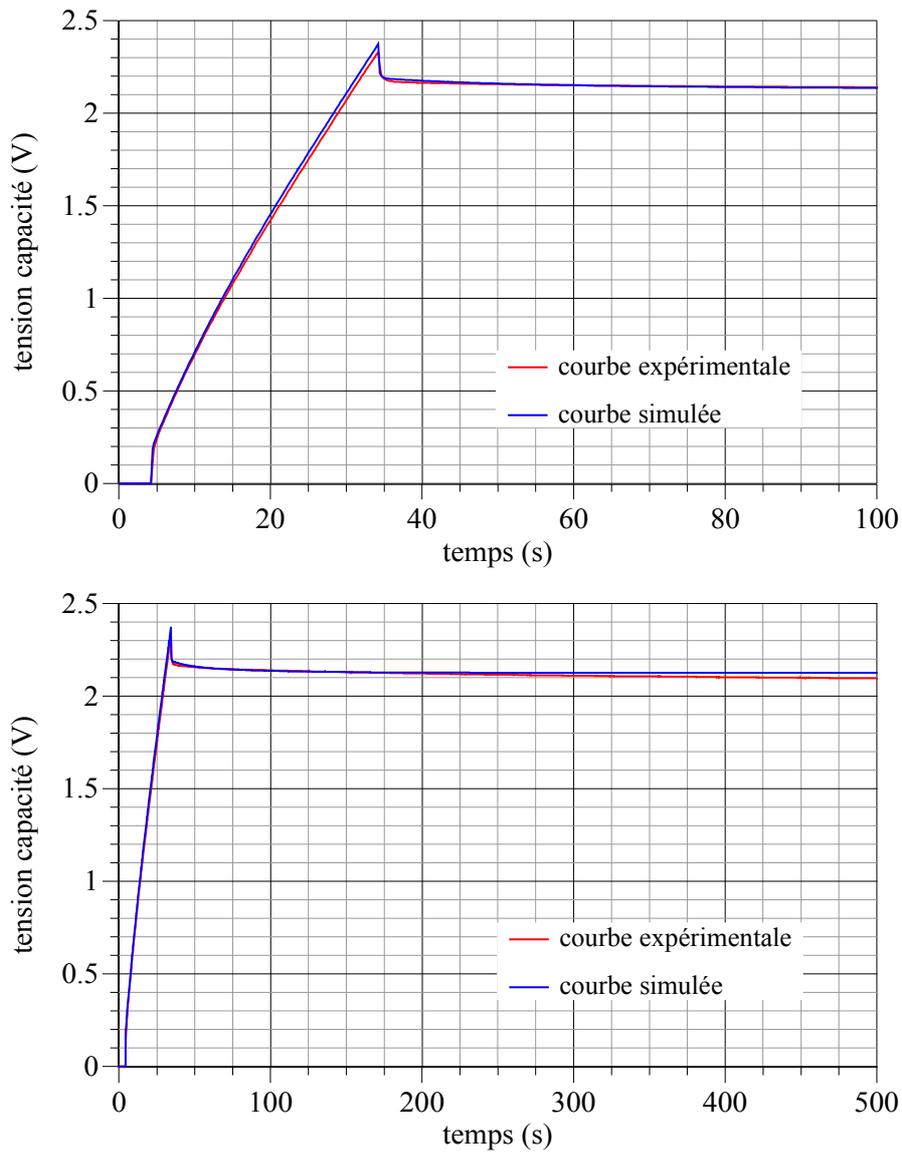


**Figure 3.23 :** Charges partielles à 200 A d'un composant PC7223

Les deux figures suivantes montrent les réponses en tension obtenues, expérimentalement et par simulation, lors de charges complètes à courant constant (10 A dans le cas de la figure 3.24, 200 A dans celui de la figure 3.25).



**Figure 3.24 :** Charge complète à 10 A d'un composant PC7223



**Figure 3.25 :** Charge complète à 200 A d'un composant PC7223

On remarquera en particulier que notre modèle reproduit de façon relativement fidèle les pentes de variation de la tension aux bornes du supercondensateur, et qu'en conséquence il se prête bien, au moins pour ce qui concerne la charge, à l'évaluation de la capacité dynamique apparente des supercondensateurs. Ce point précis faisait défaut au modèle à deux branches de R. Bonert et L. Zubieta, dès lors que l'on s'écartait notablement des conditions expérimentales utilisées pour l'identification.

#### **3.2.4.3 : Essais en décharge à courant constant**

Nous présentons dans cette section une validation expérimentale du modèle en régime de décharge. Les figures 3.26 et 3.27 sont relatives à des essais de décharges partielles, et la figure 3.28 à un essai de décharge complète. Dans tous les cas, la fidélité du modèle est relativement correcte.

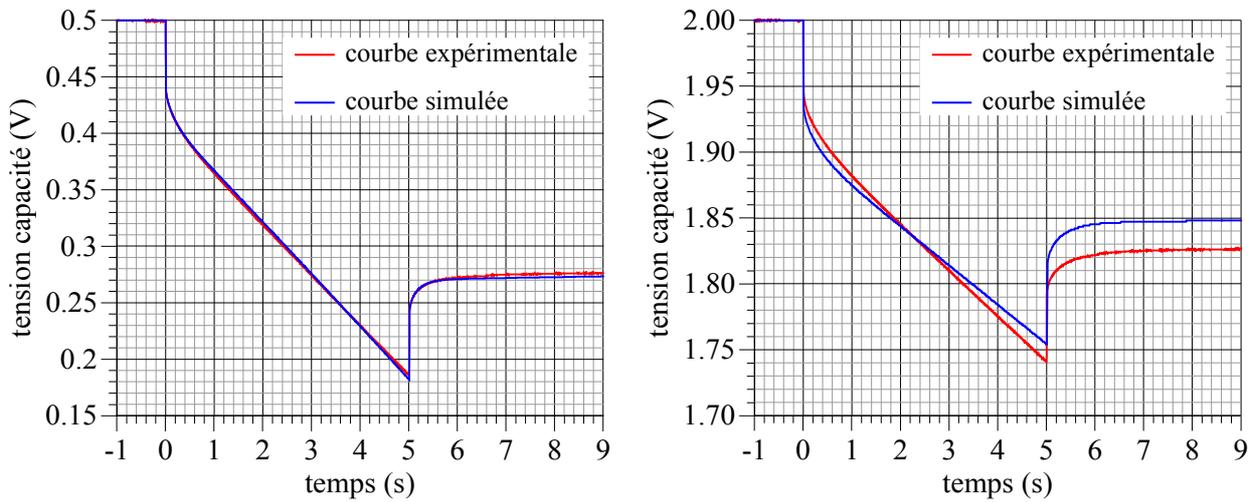


Figure 3.26 : Décharges partielles à 100 A d'un composant PC7223

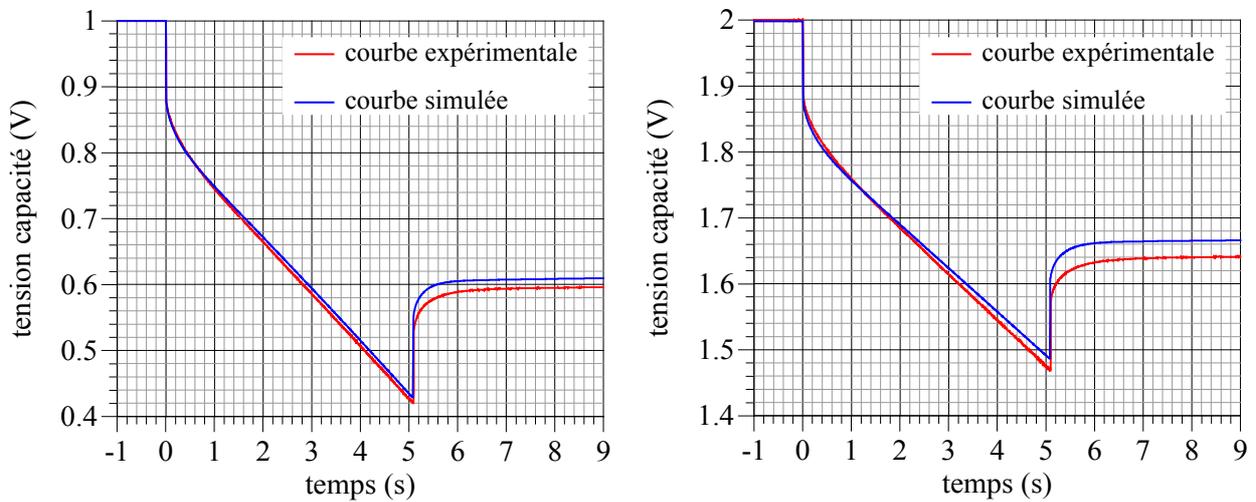


Figure 3.27 : Décharges partielles à 200 A d'un composant PC7223

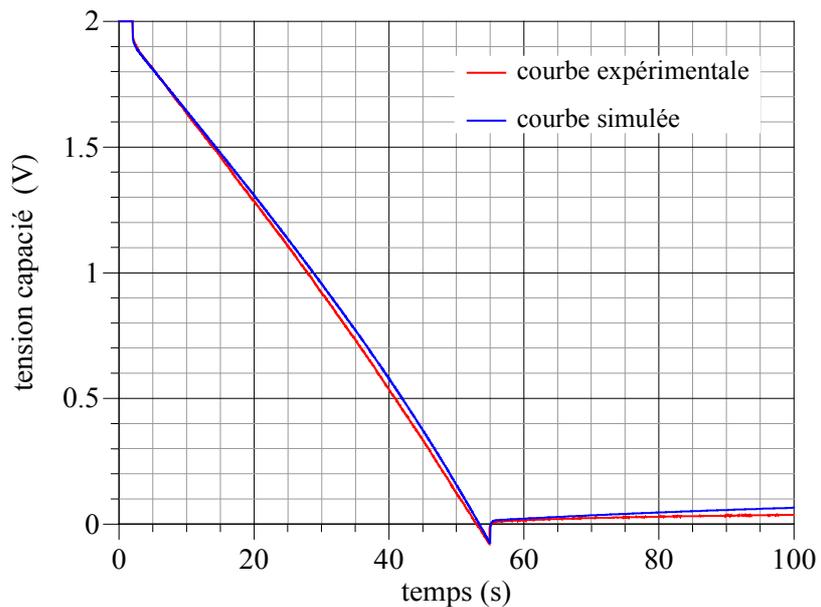


Figure 3.28 : Décharge complète à 100 A d'un composant PC7223

### 3.2.5 Conclusion

Le modèle que nous avons élaboré repose, à l'instar du modèle à deux branches de R. Bonert et L. Zubieta, sur la partition de l'énergie stockée dans les supercondensateurs. Mais le recours à une ligne de transmission pour décrire le comportement capacitif de la branche principale permet une fidélité accrue aux principes de stockage d'énergie dans les supercondensateurs à couche double électrique, et aux deux propriétés fondamentales qui en découlent, à savoir la non-linéarité et la distribution spatiale de la capacité de stockage.

Le résultat est une capacité dynamique apparente correctement évaluée, comme le montre les différents tests comparatifs présentés dans la section précédente.

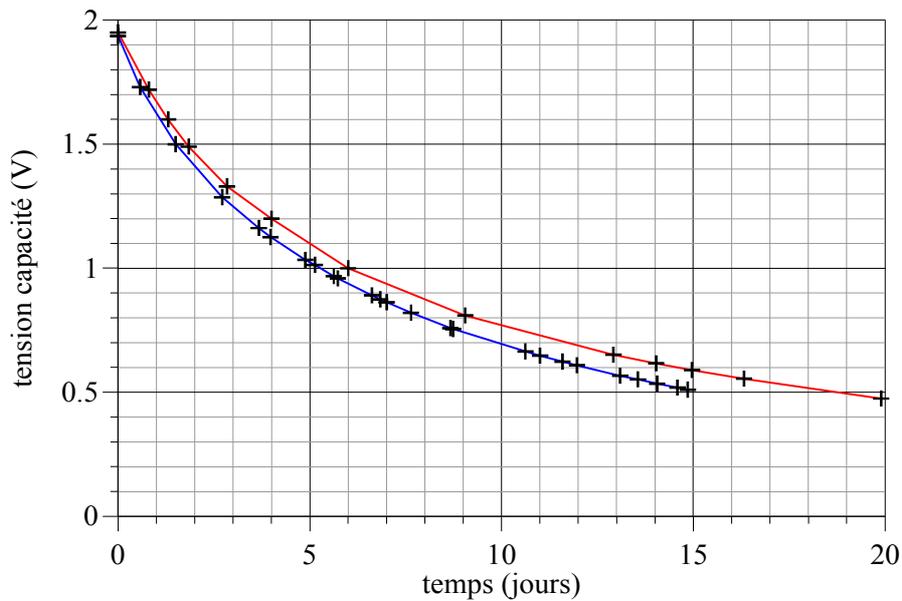
## 3.3 Compléments de caractérisation

### 3.3.1 Autodécharge et courant de fuite

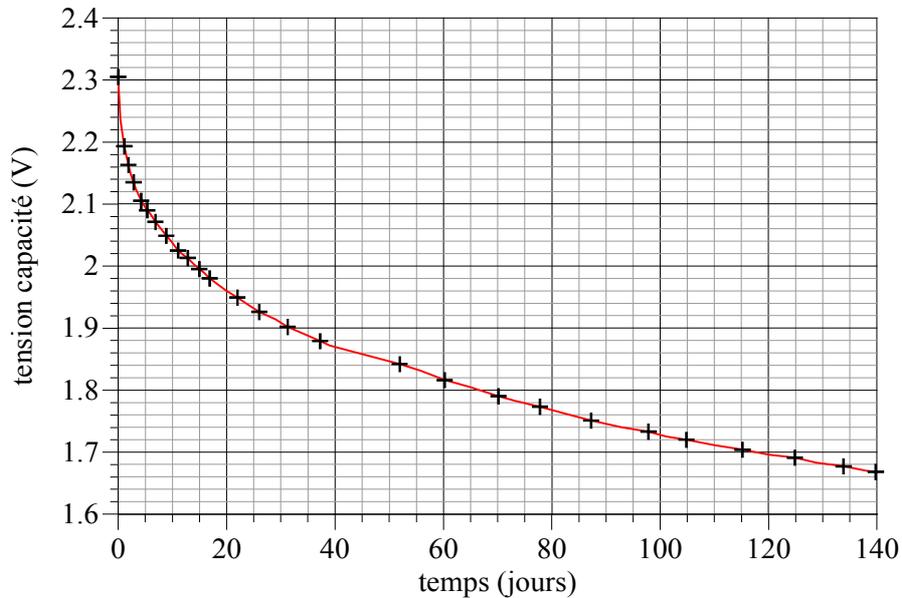
La nature des courants de fuite des supercondensateurs suscite encore quelques interrogations, mais les mécanismes prépondérants à l'origine de ces fuites sont liés d'une part à l'existence d'impuretés oxydo-réductrices dans l'électrolyte ou adsorbées à la surface des électrodes carbonées, impuretés pouvant donner lieu à des réactions faradiques irréversibles et limiter en conséquence la cyclabilité des supercondensateurs, et d'autre part à la décomposition de l'électrolyte (s'accompagnant généralement d'un dégagement gazeux) sous tension trop élevée [60]. Ces courants de fuite donnent lieu au phénomène dit d'autodécharge, c'est à dire à une consommation plus ou moins rapide de l'énergie stockée et à un retour progressif à l'état d'équilibre thermodynamique du système.

L'autodécharge est un paramètre d'importance majeure dans le cas d'une utilisation de l'élément de stockage comme source d'énergie primaire, dans la mesure où elle détermine la durée de maintien de l'énergie stockée. Et le déséquilibre en tension qu'elle génère à long terme dans les associations série de supercondensateurs justifie à lui seul la nécessité d'un dispositif d'équilibrage.

La façon la plus simple, et la plus couramment employée, de caractériser l'autodécharge d'un supercondensateur consiste à tracer sa courbe de décharge en circuit ouvert, le composant ayant été préalablement chargé au voisinage de sa tension de service. L'exercice n'est certes pas difficile, il peut en revanche, pour un dispositif de stockage digne de ce nom, s'avérer très long. Nous présentons, pour illustration, les courbes ainsi établies pour deux composants 800 F (figure 3.29) et un composant PC7223 (figure 3.30).

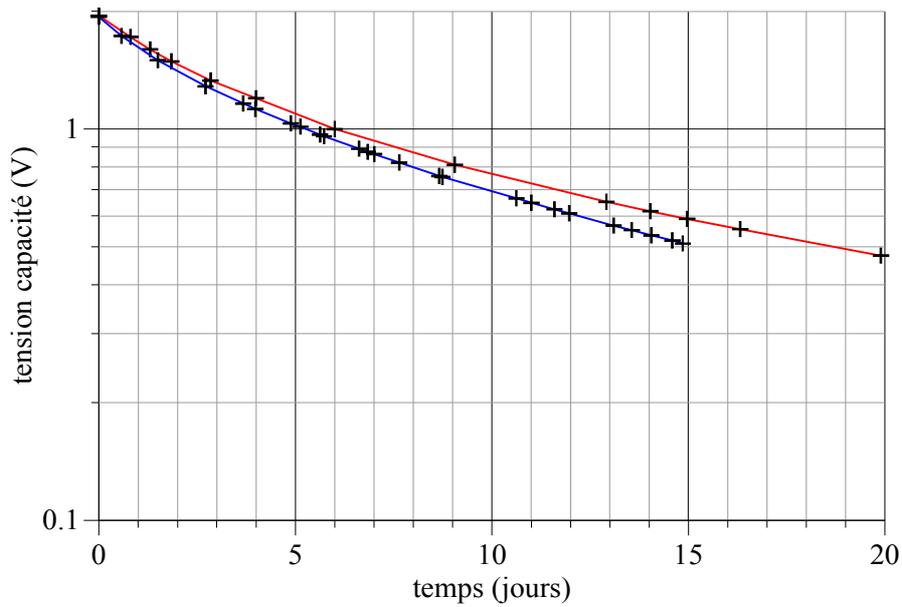


**Figure 3.29 :** Courbes d'autodécharge de deux supercondensateurs 800 F



**Figure 3.30 :** Courbe d'autodécharge d'un supercondensateur PC7223

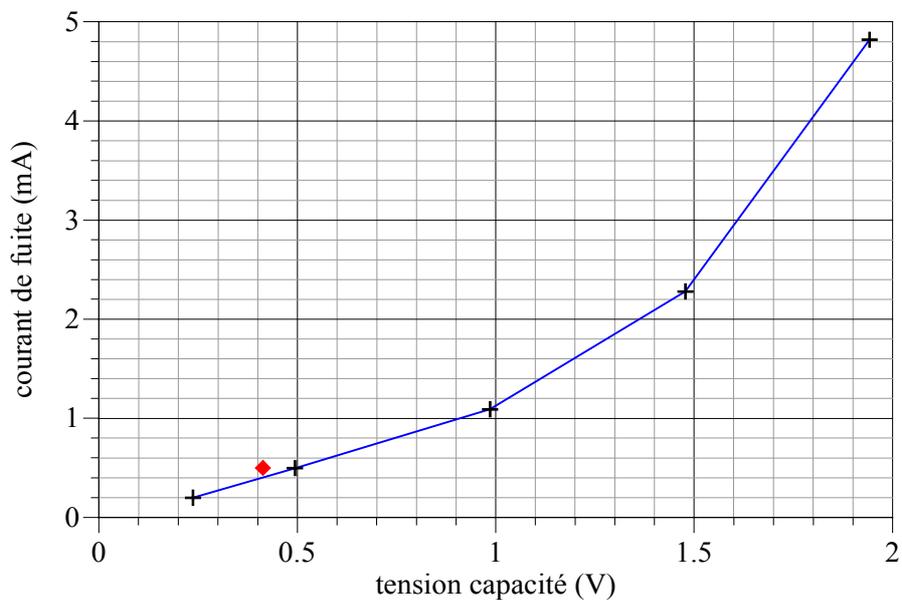
On peut déduire de ces courbes, outre la durée de maintien de la charge (et de l'énergie électrostatique associée), la non-linéarité du phénomène d'autodécharge. La tension joue de fait un rôle prépondérant dans l'activation des réactions faradiques à l'origine de l'autodécharge, de sorte que le courant de fuite croît généralement plus que linéairement avec la tension [5]. Ainsi, tracées avec une échelle logarithmique pour la tension, comme par exemple figure 3.31, les courbes d'autodécharge font montre d'une pente à l'origine supérieure, en valeur absolue, à celle obtenue à basse tension, ce qui suppose une résistance équivalente de fuite variant de façon décroissante avec la tension, et ce d'autant plus que la capacité de la branche principale est elle-même croissante avec la tension.



**Figure 3.31** : Courbes d'autodécharge de deux supercondensateurs 800 F

Ceci nous a amené à étudier l'évolution, en fonction de la tension, du paramètre physique régissant l'autodécharge, à savoir le courant de fuite. Une première méthode de caractérisation consiste à appliquer une tension aux bornes du composant via une résistance de mesure, autant que possible élevée (typiquement de  $1\text{ k}\Omega$ ). Il est possible, et même conseillé, d'accélérer préalablement la charge du composant (en utilisant une source de tension limitée en courant, et en court-circuitant la résistance de mesure). Chaque point de mesure nécessite alors une bonne semaine d'attente.

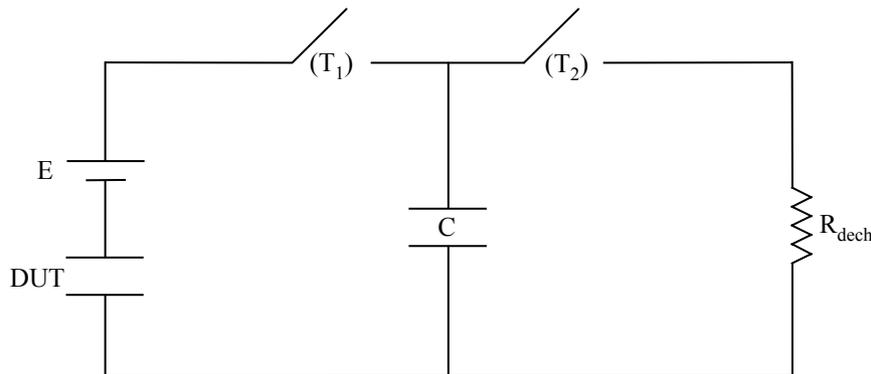
Une seconde méthode, élégante mais interminable, consiste à charger le composant à un niveau constant de courant destiné, en fin de charge, à compenser les fuites. Le point de mesure, présenté en rouge figure 3.32, a tout de même requis plus d'un mois de patience.



**Figure 3.32** : Courant de fuite d'un supercondensateur 800 F

### 3.3.2 Inductance série

Pour identifier la composante inductive des supercondensateurs, nous avons eu recours à un montage oscillant très faiblement amorti, présenté figure 3.33. Il s'agit, en bref, de générer une onde sinusoïdale de courant de fréquence suffisamment élevée (quelques centaines de kilohertz) pour donner lieu à des chutes inductives de tension significatives, et d'amplitude suffisamment faible (quelques ampères) pour pouvoir négliger les chutes résistives de tension.



**Figure 3.33** : Principe du banc de mesure de l'inductance série

La source de tension  $E$ , réalisée au moyen d'une batterie, a pour seul but d'accroître l'amplitude des ondulations de courant, pour une meilleure précision de la mesure de l'inductance série du composant testé. L'interrupteur ( $T_2$ ), dont les ordres de commande sont complémentaires à ceux de ( $T_1$ ), et la résistance de décharge  $R_{\text{dech}}$ , permettent de réinitialiser la tension aux bornes de la capacité  $C$ , de sorte que l'on peut effectuer plusieurs acquisitions des signaux désirés, en l'occurrence tension aux bornes du supercondensateur testé et courant le traversant, ceci durant la charge oscillante de  $C$ . La branche ( $T_2$ ,  $R_{\text{dech}}$ ) sert donc à une acquisition moyennée desdits signaux. Quant à la capacité  $C$ , dont la charge est commandée par l'interrupteur ( $T_1$ ), elle doit être suffisamment faible (quelques dizaines de nanofarads) pour générer une oscillation HF faiblement amortie.

#### 3.3.2.1 : Equations de la décharge oscillante du supercondensateur

Nous supposons, dans ce qui suit :

- que l'énergie prélevée au supercondensateur est négligeable,
- qu'en conséquence on peut modéliser ce composant par une source de tension  $V_0$ , une résistance série  $r$  et une inductance série  $l$ ,
- que le circuit peut, quant à lui, être modélisé par une source de tension  $E$ , un interrupteur

parfait, une capacité  $C$ , une inductance de charge  $L_{ch}$  et une résistance de charge  $R_{ch}$ .

En prenant pour instant initial celui de fermeture de  $(T_1)$ , et en notant  $R$  et  $L$  les résistance et inductance totales du circuit ( $R=r+R_{ch}$  et  $L=l+L_{ch}$ ), on établit la réponse en courant du système, schématisé figure 3.34, dans l'espace de Laplace comme suit :

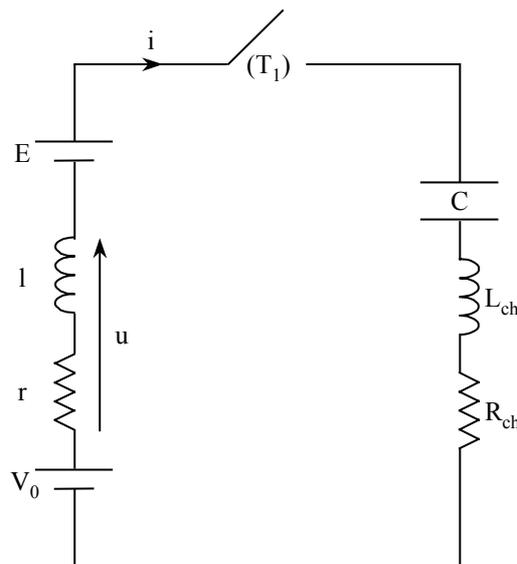
$$i(s) = \frac{C \cdot (E + V_0)}{1 + \frac{2z}{\omega_n} s + \frac{s^2}{\omega_n^2}} \quad (3.15),$$

avec :

$$\begin{cases} z = \frac{R}{2} \cdot \sqrt{\frac{C}{L}} \\ \omega_n = \frac{1}{\sqrt{LC}} \end{cases} \quad (3.16),$$

réponse qui s'inverse en :

$$\begin{cases} i(t) = \frac{C \cdot \omega_n \cdot (E + V_0)}{\sqrt{1 - z^2}} \cdot \exp(-z\omega_n t) \cdot \sin(\omega t) \\ \omega = \sqrt{1 - z^2} \cdot \omega_n \end{cases} \quad (3.17).$$



**Figure 3.34** : Schéma équivalent du banc de mesure de l'inductance série

La tension  $u$  aux bornes des éléments série du supercondensateur, tension accessible à la mesure (il

suffit pour cela d'ôter la composante continue  $V_0$  de la tension prélevée aux bornes du composant), s'écrit :

$$u(t) = -\left( r \cdot i(t) + l \cdot \frac{di}{dt} \right) \quad (3.18).$$

### 3.3.2.2 : Cas où $z \ll 1$ et $r \ll l\omega$

Si l'on suppose un coefficient d'amortissement très inférieur à l'unité, la fonction dérivée du courant s'écrit :

$$\frac{di}{dt} = C \cdot \omega_n^2 \cdot (E + V_0) \cdot \exp(-z\omega_n t) \cdot \cos(\omega_n t) \quad (3.19).$$

La suite des maxima est alors donnée par :

$$\left( \forall k \in \mathbb{N}^* \right) \begin{cases} I_k = I_1 \cdot \exp(-2\pi z(k-1)) \\ I_1 = C \cdot \omega_n \cdot (E + V_0) \cdot \exp\left(-z \frac{\pi}{2}\right) \end{cases} \quad (3.20).$$

De deux valeurs  $I_k$  et  $I_{k'}$  de maxima, on peut déterminer le coefficient d'amortissement comme suit :

$$z = \frac{\ln(I_k / I_{k'})}{2\pi(k'-k)} \quad (3.21).$$

Enfin, la tension  $u$ , qui s'exprime, si l'on suppose de plus  $r \ll l\omega$ , par :

$$u(t) = -l \cdot C \cdot \omega_n^2 \cdot (E + V_0) \cdot \exp(-z\omega_n t) \cdot \cos(\omega_n t) \quad (3.22),$$

voit sa suite de maxima régie par :

$$\left( \forall k \in \mathbb{N}^* \right) \left( U_k = l \cdot \omega_n \cdot I_k \cdot \exp\left(-z \frac{\pi}{2}\right) \right) \quad (3.23).$$

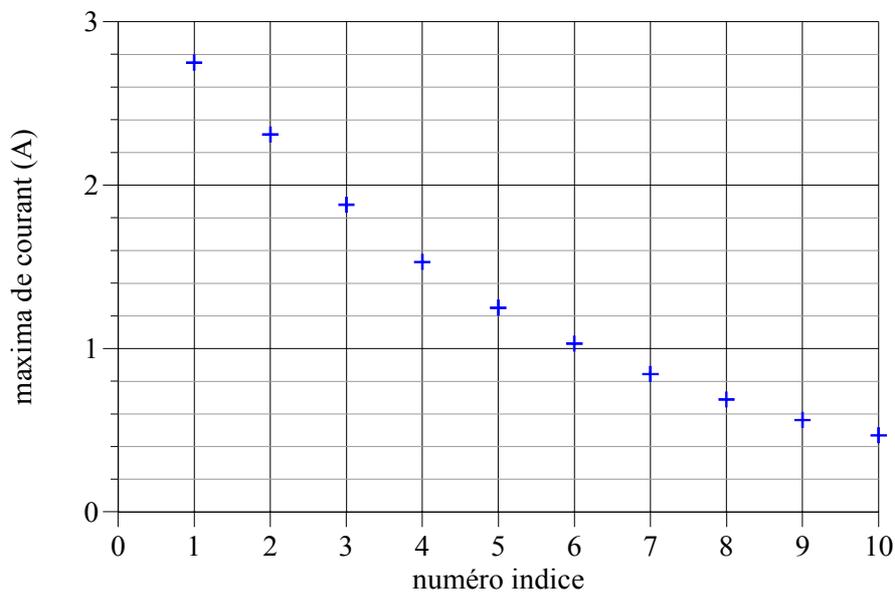
D'où la détermination de l'inductance série  $l$  par la mesure de  $(I_k)_{k \in \mathbb{N}^*}$ ,  $(U_k)_{k \in \mathbb{N}^*}$  et  $\omega_n$ .

### 3.3.2.3 : Résultats

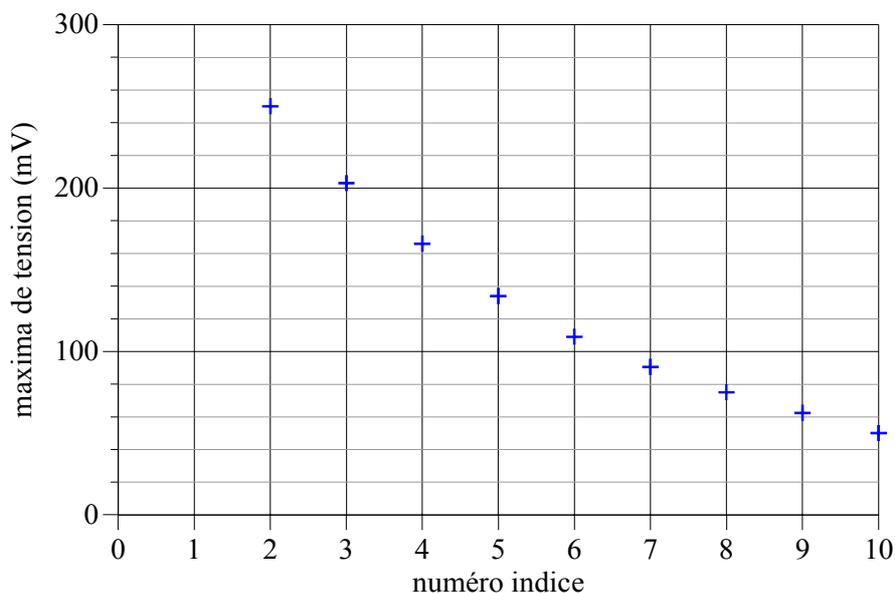
Les essais ont été réalisés avec :

- une batterie 12 V pour la source de tension E,
- des supercondensateurs préalablement chargés à 2 V,
- une capacité C de 47 nF.

Nous présentons figures 3.35 et 3.36 les courbes des maxima de courant et de tension obtenues, dans ces conditions, pour un composant 800 F, ainsi qu'un tableau synthétique (figure 3.37) des principaux résultats associés à la caractérisation HF des composants que nous avons testés.



**Figure 3.35 :** Courbes des maxima de courant (supercondensateur 800 F)



**Figure 3.36 :** Courbes des maxima de tension (supercondensateur 800 F)

	$z$ (%)	$f_n$ (kHz)	$l$ (nH)
composant 800 F	3,16	725	25
composant 2700 F	3,00	750	10

Figure 3.37 : Tableau récapitulatif de la caractérisation HF

### 3.3.3 Caractérisation harmonique

L'information contenue dans la réponse harmonique d'un dispositif n'est en soit pas plus riche que celle contenue dans la réponse indicielle. Son interprétation est en revanche généralement plus aisée, de même par conséquent que la compréhension des phénomènes physiques associés au comportement électrique du dispositif. Ainsi, dans le cas des supercondensateurs à couche double électrique, peut-on clairement mettre en évidence par la caractérisation harmonique un comportement de type ligne RC de transmission, comportement lié à la porosité des électrodes, et identifiable dans le plan de Nyquist par une réponse faisant apparaître à haute fréquence une asymptote oblique de pente théorique  $45^\circ$ , et à basse fréquence une asymptote verticale.

Nous en reportons, figure 3.38, une illustration issue de la référence [61], représentation dans le plan de Nyquist de l'impédance harmonique d'un supercondensateur 470 F/15 V de la société NEC.

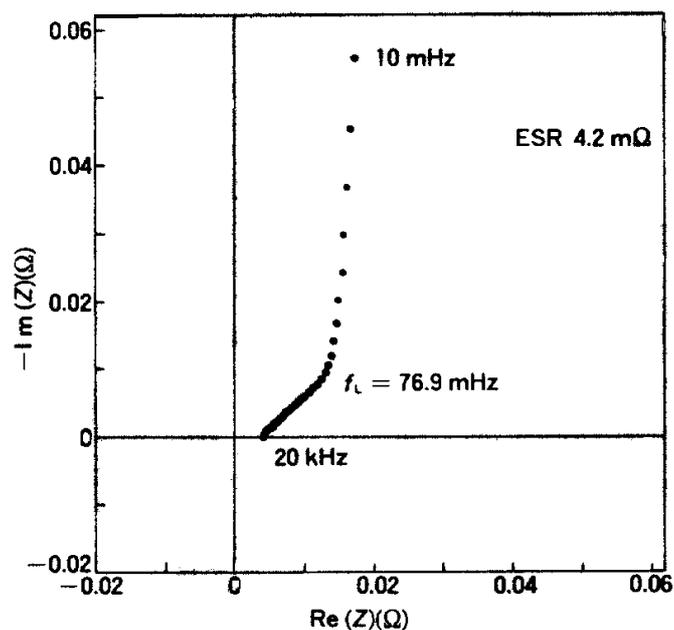


Figure 3.38 : Réponse fréquentielle d'un supercondensateur 470 F/15 V [61]

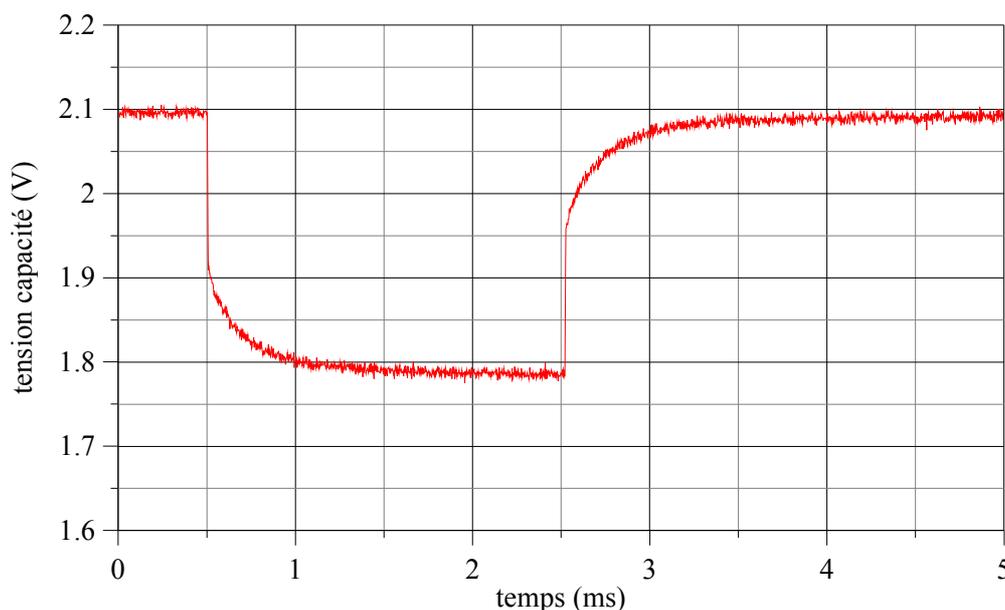
La caractérisation harmonique est donc un outil permettant d'identifier certains paramètres des supercondensateurs, tels que :

- la résistance série,
- l'inductance série,
- la capacité totale du dispositif, et la fréquence en dessous de laquelle l'accessibilité à cette capacité devient significative,

et plusieurs auteurs [56, 61, 62, 63] ont d'ailleurs utilisé cette méthode pour établir, à l'aide de logiciels de calcul, un schéma équivalent à plusieurs branches. Encore faut-il disposer d'un banc de test doté d'une certaine pureté spectrale et d'une puissance adaptée à l'objet caractérisé, ce sur une large bande de fréquence (typiquement sept à huit décades, du millihertz à quelques dizaines de kilohertz). Et le modèle obtenu n'est alors valable que pour une tension de polarisation...

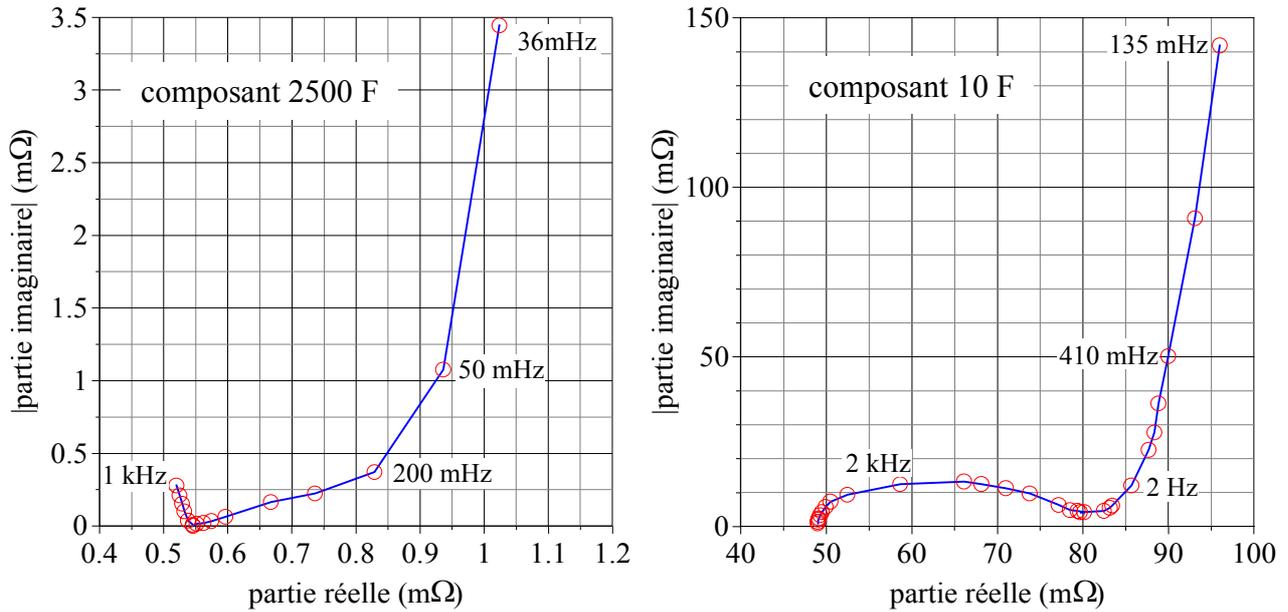
Certes, notre banc de caractérisation harmonique, décrit en section 3.2.4.1, possède certaines de ces qualités. La pureté spectrale n'en fait pas partie, on l'aura remarqué figure 3.22. En cause, la non-linéarité du transistor MOS pour de trop grandes variations autour du point de fonctionnement.

Notre propos ne sera donc pas ici la caractérisation harmonique comme outil d'identification, mais comme outil de mise en évidence de phénomènes particuliers. Car la réponse fréquentielle donnée figure 3.38 n'est pas généralisable à tout type de supercondensateurs à couche double électrique. Certains dispositifs font montre en effet, de façon visible, de deux résistances série (l'une qualifiée de "HF", et l'autre de "BF", par les constructeurs) et de deux comportements capacitifs. En témoigne d'ailleurs une courbe expérimentale présentée en début de second chapitre, courbe que nous reportons ci-après.



**Figure 3.39** : Décharge impulsionnelle à courant constant (3,5 A) d'un supercondensateur 10 F

Autre illustration, la représentation dans le plan de Nyquist de l'impédance harmonique d'un composant 2500 F, et d'un composant 10 F.



**Figure 3.40 :** Impédance harmonique de deux supercondensateurs

Nous développons, dans ce qui suit, une explication possible, la prudence étant de mise, d'une telle différence de comportement.

### 3.3.3.1 : Impédance harmonique d'une ligne RC de transmission

De façon générale, l'impédance harmonique  $\bar{Z}_{\text{harm}}$  d'un système s'exprime, dans le plan complexe, au moyen de son impédance impulsionnelle  $\bar{Z}_{\text{imp}}$  dans l'espace de Laplace. On a ainsi, en notant  $\omega$  la pulsation et  $i$  la racine carrée de l'unité d'argument  $\pi/2$  :

$$\bar{Z}_{\text{harm}}(i\omega) = \left( \bar{Z}_{\text{imp}}(s) \right)_{s=i\omega} \quad (3.24).$$

L'impédance harmonique d'une ligne de transmission, de résistance totale R et de capacité totale C, s'écrit donc, conformément à la relation 2.24 :

$$\bar{Z}_{\text{harm}}(i\omega) = \frac{R}{\sqrt{i\tau\omega} \cdot \text{th}(\sqrt{i\tau\omega})} \quad (3.25),$$

$\tau$  étant la constante de temps de la ligne ( $\tau = RC$ ). Dès lors, en utilisant les identités suivantes :

$$\begin{cases} \sqrt{ix} = \sqrt{x/2} \cdot (1+i) \\ \text{sh}(\sqrt{ix}) = \cos(\sqrt{x/2}) \cdot \text{sh}(\sqrt{x/2}) + i \cdot \sin(\sqrt{x/2}) \cdot \text{ch}(\sqrt{x/2}) \\ \text{ch}(\sqrt{ix}) = \cos(\sqrt{x/2}) \cdot \text{ch}(\sqrt{x/2}) + i \cdot \sin(\sqrt{x/2}) \cdot \text{sh}(\sqrt{x/2}) \end{cases} \quad (3.26),$$

ainsi que les identités usuelles des fonctions trigonométriques et hyperboliques, on établit l'expression de l'impédance harmonique de ligne comme suit :

$$\bar{Z}_{\text{harm}}(i\omega) = \frac{R}{\sqrt{8\tau\omega}} \cdot \frac{\text{sh}(\sqrt{2\tau\omega}) - i \cdot \sin(\sqrt{2\tau\omega})}{\text{sh}^2(\sqrt{\tau\omega/2}) + \sin^2(\sqrt{\tau\omega/2})} \cdot (1-i) \quad (3.27).$$

D'où il vient, pour les parties réelle et imaginaire :

$$\begin{cases} \text{Re}(\bar{Z}_{\text{harm}}(i\omega)) = \frac{R}{\sqrt{8\tau\omega}} \cdot \frac{\text{sh}(\sqrt{2\tau\omega}) - \sin(\sqrt{2\tau\omega})}{\text{sh}^2(\sqrt{\tau\omega/2}) + \sin^2(\sqrt{\tau\omega/2})} \\ \text{Im}(\bar{Z}_{\text{harm}}(i\omega)) = -\frac{R}{\sqrt{8\tau\omega}} \cdot \frac{\text{sh}(\sqrt{2\tau\omega}) + \sin(\sqrt{2\tau\omega})}{\text{sh}^2(\sqrt{\tau\omega/2}) + \sin^2(\sqrt{\tau\omega/2})} \end{cases} \quad (3.28),$$

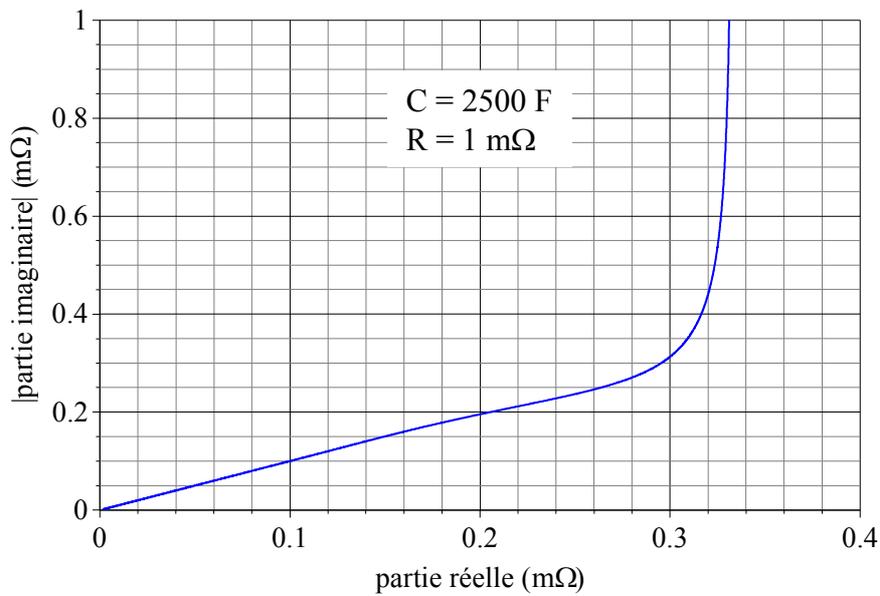
fonctions dont les comportements asymptotiques en 0 et  $+\infty$  s'écrivent :

$$\begin{cases} \lim_{\omega \rightarrow 0} \text{Re}(\bar{Z}_{\text{harm}}(i\omega)) = \frac{R}{3} \\ \lim_{\omega \rightarrow 0} \text{Im}(\bar{Z}_{\text{harm}}(i\omega)) = -\frac{1}{C\omega} \end{cases} \quad (3.29),$$

et :

$$\begin{cases} \lim_{\omega \rightarrow +\infty} \text{Re}(\bar{Z}_{\text{harm}}(i\omega)) = 0 \\ \lim_{\omega \rightarrow +\infty} \text{Im}(\bar{Z}_{\text{harm}}(i\omega)) = 0 \\ \lim_{\omega \rightarrow +\infty} \frac{\text{Re}(\bar{Z}_{\text{harm}}(i\omega))}{\text{Im}(\bar{Z}_{\text{harm}}(i\omega))} = -1 \end{cases} \quad (3.30).$$

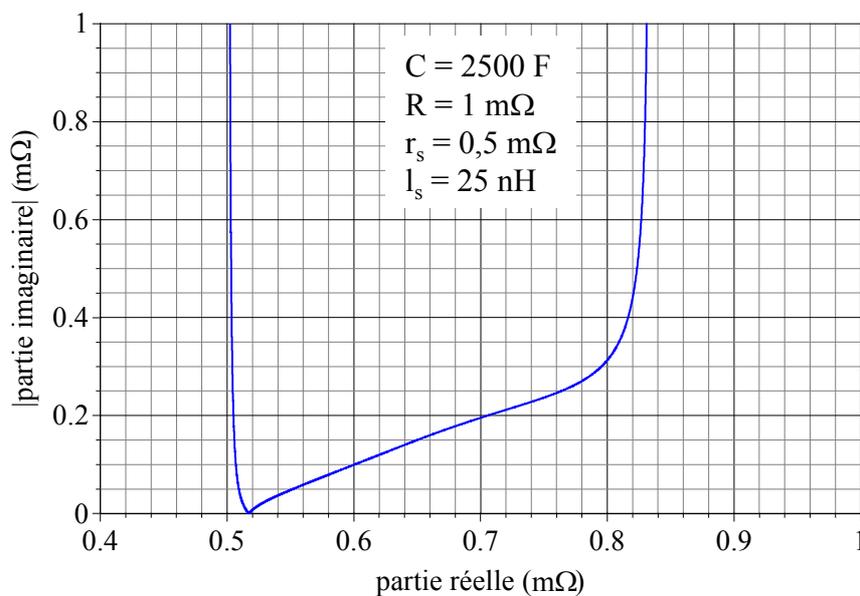
La représentation typique de l'impédance harmonique d'une ligne RC de transmission dans le plan de Nyquist fait donc apparaître, au voisinage de l'origine, une asymptote oblique de coefficient directeur 1, ainsi qu'une asymptote verticale d'abscisse le tiers de la résistance totale de ligne. Nous en donnons un exemple ci-après.



**Figure 3.41 :** Impédance harmonique d'une ligne RC de transmission

La prise en compte d'une résistance série  $r_s$  et d'une inductance série  $l_s$  modifie quelque peu cette caractéristique :

- introduction d'un comportement inductif dans les "hautes fréquences", et donc d'une asymptote verticale d'abscisse  $r_s$ , et d'une résonance série,
- translation de l'asymptote verticale "basses fréquences" (nouvelle abscisse :  $r_s + R/3$ ),
- diminution de la pente de l'asymptote oblique (mais peut-on encore parler d'asymptote?).



**Figure 3.42 :** Impédance harmonique d'une ligne RC de transmission avec éléments série

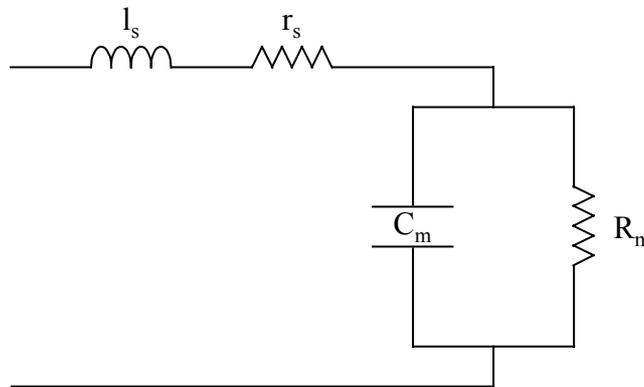
Ce comportement harmonique correspond relativement bien à celui observé expérimentalement sur les supercondensateurs de puissance. Il n'en demeure pas moins incomplet, si l'on admet que :

- la réponse harmonique du composant 10 F donnée figure 3.40 est typique de celle des supercondensateurs de signal,
- la principale différence entre supercondensateurs de puissance et supercondensateurs de signal est la taille,

hypothèses sur lesquelles repose ce qui suit.

### 3.3.3.2 : Influence harmonique d'un comportement capacitif secondaire localisé

Le dipôle le plus simple permettant de décrire le phénomène observé est constitué d'une capacité en parallèle avec une résistance. Considérons donc le circuit suivant, supposé être une modélisation "HF" discrète des supercondensateurs.



**Figure 3.43** : Modèle "HF" discret des supercondensateurs

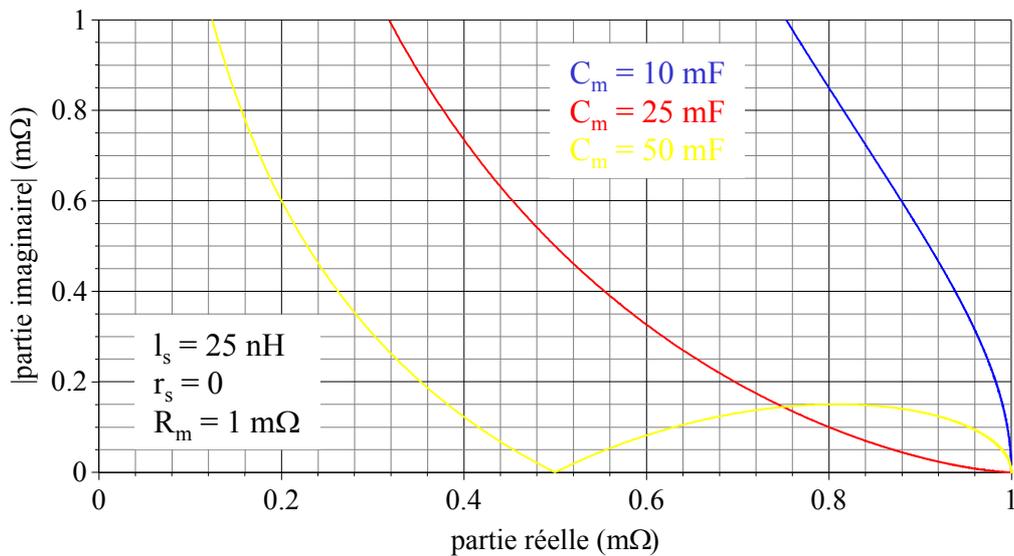
Les parties réelle et imaginaire de l'impédance harmonique d'un tel circuit sont données par :

$$\begin{cases} \operatorname{Re}(\bar{Z}_{\text{harm}}(i\omega)) = r_s + \frac{R_m}{1 + (R_m C_m \omega)^2} \\ \operatorname{Im}(\bar{Z}_{\text{harm}}(i\omega)) = l_s \omega - R_m \frac{R_m C_m \omega}{1 + (R_m C_m \omega)^2} \end{cases} \quad (3.31).$$

On établit alors aisément l'existence d'une résonance série conditionnée par :

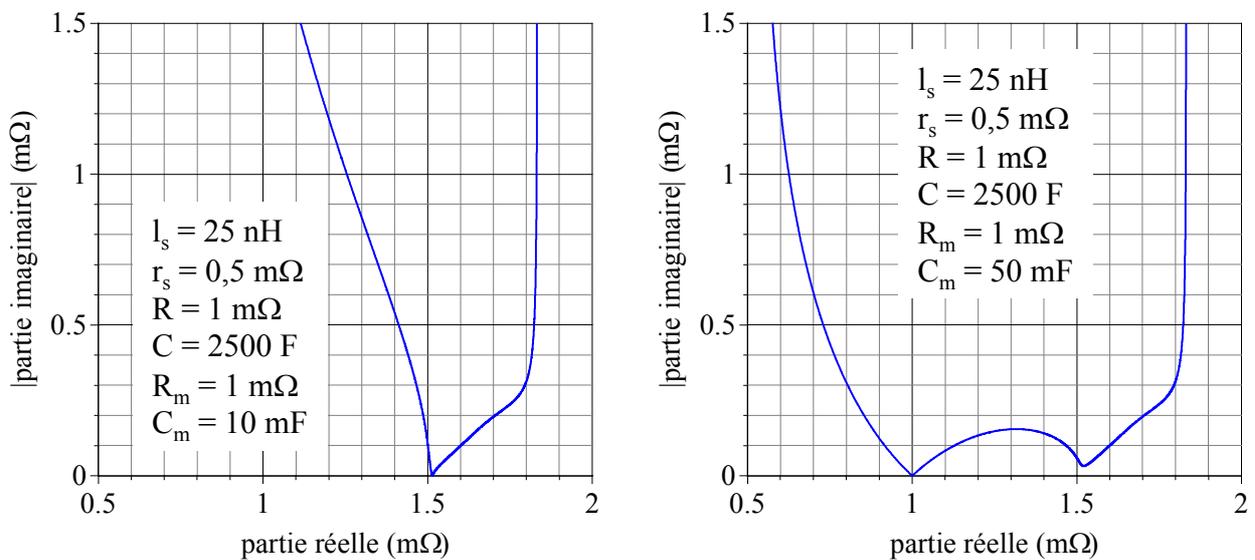
$$l_s < R_m^2 \cdot C_m \quad (3.32).$$

Dans le cas contraire, la partie imaginaire de l'impédance harmonique reste positive ou nulle. Par exemple, et à titre unique d'illustration, en prenant  $l_s = 25 \text{ nH}$  et  $R_m = 1 \text{ m}\Omega$ , la capacité  $C_m$  au dessus de laquelle il y a résonance série vaut  $25 \text{ mF}$ .



**Figure 3.44 :** Impédance harmonique du modèle "HF" discret

Si l'on intègre maintenant une ligne RC de transmission en série avec le schéma de la figure 3.43, on obtient les deux types de comportement harmonique observés expérimentalement, suivant que la relation (3.32) est vérifiée ou non.



**Figure 3.45 :** Impédance harmonique du modèle "complet"

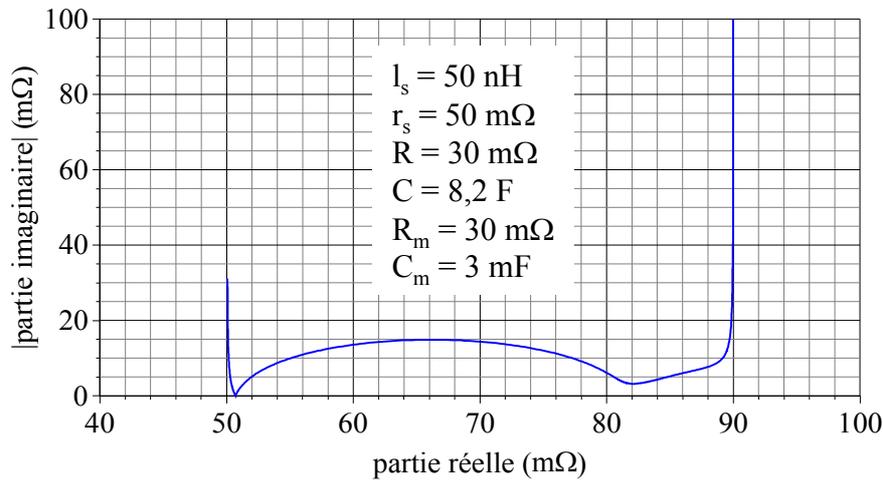
### 3.3.3.3 : Application

Prenons pour commencer le cas du composant 10 F, pour lequel nous avons identifié :

- une inductance série  $I_s$  de 50 nH,
- une résistance série "HF"  $r_s$  de 50 mΩ,
- une capacité totale de ligne  $C$  de 8,2 F (à 1 V de polarisation),

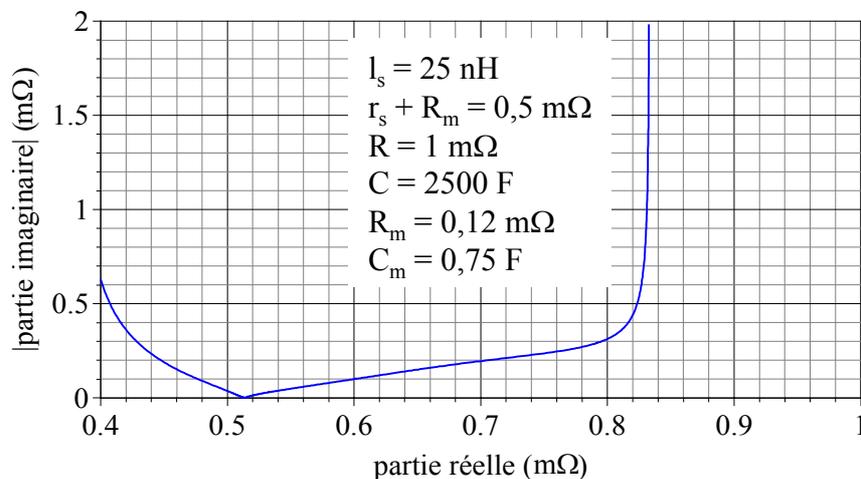
- une résistance totale de ligne R de 30 mΩ.

A l'aide de la figure 3.39, on peut évaluer la résistance  $R_m$  à 30 mΩ (soit une résistance série "BF" de 80 mΩ), et la capacité  $C_m$  à 3 mF. La quantité  $R_m^2 C_m$  vaut alors 2,7 μH, c'est à dire nettement plus que la valeur de  $l_s$ . L'impédance harmonique de ce composant (figure 3.46) fera donc clairement apparaître l'influence de dipôle  $R_m C_m$  parallèle.



**Figure 3.46 :** Impédance harmonique théorique du composant 10 F

On peut raisonnablement penser que  $C_m$  et  $1/R_m$  sont des fonctions croissantes de la taille du dispositif. En prenant une loi linéaire de variation, avec pour rapport de proportionnalité la quantité 2500/10, on obtient pour le composant 2500 F une résistance  $R_m$  de 0,12 mΩ et une capacité  $C_m$  de 0,75 F. Soit une quantité  $R_m^2 C_m$  de l'ordre de 10 nH. Pour des valeurs supérieures de  $l_s$ , il n'y a pas résonance série avec la capacité  $C_m$ , et l'on obtient alors (figure 3.47) une impédance harmonique typique de celle des supercondensateurs de puissance.



**Figure 3.47 :** Impédance harmonique théorique du composant 2500 F

### 3.3.3.4 : Conclusion

Pour valider cette explication, il faudrait en premier lieu en vérifier les hypothèses, et en particulier montrer que pour une technologie donnée, le type de comportement harmonique dépend de la taille du dispositif. En second lieu bien sûr, il s'agit de donner une signification physique au dipôle  $R_m C_m$  parallèle. Une première idée est de rattacher ce dernier à la membrane isolante poreuse de séparation, idée à notre avis guère compatible avec les ordres de grandeur obtenus sur  $C_m$ . Une autre idée est d'associer ce dipôle à la dynamique de formation de la couche double électrique. Un électrolyte, certes doté de charges mobiles, mais globalement neutre, peut assurer une certaine tenue en tension dans les "temps courts". La capacité  $C_m$  serait alors liée aux propriétés diélectriques des zones électriquement neutres de l'électrolyte, et la résistance  $R_m$  à la migration des ions dans les pores.

Tout ceci n'est que supposition, et pour aller plus loin dans ces deux voies, il nous faudrait disposer de structures particulières :

- structure de supercondensateur sans électrolyte, pour étudier le comportement capacitif de la membrane sèche,
- structure de supercondensateur sans charges ioniques, pour étudier celui du système poreux électrode/membrane/électrode imprégné uniquement de solvant,
- structure de supercondensateur à électrodes massives, avec ou sans charges ioniques, pour parfaire l'étude du comportement capacitif de la seule membrane.

Le phénomène observé sur les composants de signal, aussi intéressant soit-il, reste somme toute, quant aux dispositifs de puissance et d'un point de vue énergétique, relativement anecdotique. De fait, il ne se traduit essentiellement que par une résistance supplémentaire, incluse au demeurant dans la résistance d'accès  $R_1$  de notre modèle énergétique.

## Conclusion

Après la présentation générale de la technologie des supercondensateurs et de leur état de l'art mettant en avant l'étendue du développement de ces composants, abordée au premier chapitre, et après l'étude, chapitre deux, portant sur la physique des supercondensateurs, étude conclue par l'élaboration d'un modèle qualifié d'énergétique, car intégrant les différentes caractéristiques du stockage d'énergie dans les supercondensateurs, nous avons dans ce troisième chapitre exposé les procédures expérimentales permettant l'identification des paramètres du modèle, les bancs de

caractérisation conçus pour cela et le travail de simulation nécessaire pour la vérification et la validation. Avec un complément de caractérisation proposé dans la troisième partie du chapitre, nous souhaitons, à ce stade du travail, avoir atteint dans une grande partie nos objectifs de caractérisation et de modélisation.

Cependant, et ayant à l'esprit que les supercondensateurs sont avant tous des dispositifs de stockage d'énergie, il est nécessaire d'aborder, tel que c'est fait au chapitre suivant, cet aspect. Nous proposons ainsi au quatrième chapitre une étude du comportement énergétique des supercondensateurs, étude ayant pour objectif de montrer :

- grâce à un travail expérimental, les caractéristiques principales du comportement énergétique de ces dispositifs,
- grâce à un travail de simulation, l'inaptitude du modèle à deux branches et la relative fidélité du modèle que nous avons développé, quant à la description de ce comportement énergétique.

L'intérêt serait d'éviter un "mauvais" dimensionnement de sources d'énergie à supercondensateurs que des utilisateurs auront à réaliser dans le cadre de leurs travaux et applications.

# **CHAPITRE 4**

## **COMPORTEMENT ENERGETIQUE**

### **DES SUPERCONDENSATEURS**

## Chapitre 4

### Comportement énergétique des supercondensateurs

#### Introduction

Le niveau de maturité atteint par la technologie "supercondensateur" permet aujourd'hui d'envisager sérieusement la conception de sources hybrides d'énergie électrique basées sur l'utilisation de ces composants comme source auxiliaire de puissance, en complémentarité avec une source principale d'énergie. Ces sources hybrides, qui par principe combinent les avantages de deux technologies de stockage d'énergie, à savoir :

- pour la première, une énergie spécifique très élevée,
- pour la seconde, une puissance spécifique importante et disponible sur des durées appréciables,

permettent en particulier de dissocier les dimensionnement en puissance moyenne et en puissance transitoire. L'objectif visé est un gain substantiel en termes d'encombrement et de poids.

Après quelques notes mettant en avant les points forts d'un système de stockage à base de supercondensateurs, ainsi que ses inconvénients, nous nous intéresserons aux particularités et à la caractérisation du comportement énergétique de ces composants, pour souligner la nécessité d'une description fine reposant sur la physique associée au stockage d'énergie dans ce type de dispositifs [64, 65].

#### 4.1 Stockage d'énergie par supercondensateurs

##### 4.1.1 Généralités

Du principe même de stockage d'énergie dans les supercondensateurs découlent nombre d'avantages de cette technologie, avantages déjà amplement décrits, et que nous nous contenterons de rappeler ci-après :

- caractéristiques appropriées à la réalisation de sources compactes de puissance,
- stockage direct et statique,

- contrôle aisé de l'énergie stockée par conversion électronique de puissance,
- connaissance précise de l'état de charge,
- durée de vie théoriquement élevée.

Il convient toutefois de relativiser quelque peu ces propos. En premier lieu, l'énergie stockée par élément reste somme toute modérée, et n'est en outre pas toujours entièrement récupérable. Par exemple, une décharge à puissance imposée se verra limitée par :

- la puissance maximale délivrable par l'organe de stockage, fonction quadratique de l'état de charge,
- le courant nominal des dispositifs élémentaires,
- le rendement de récupération,

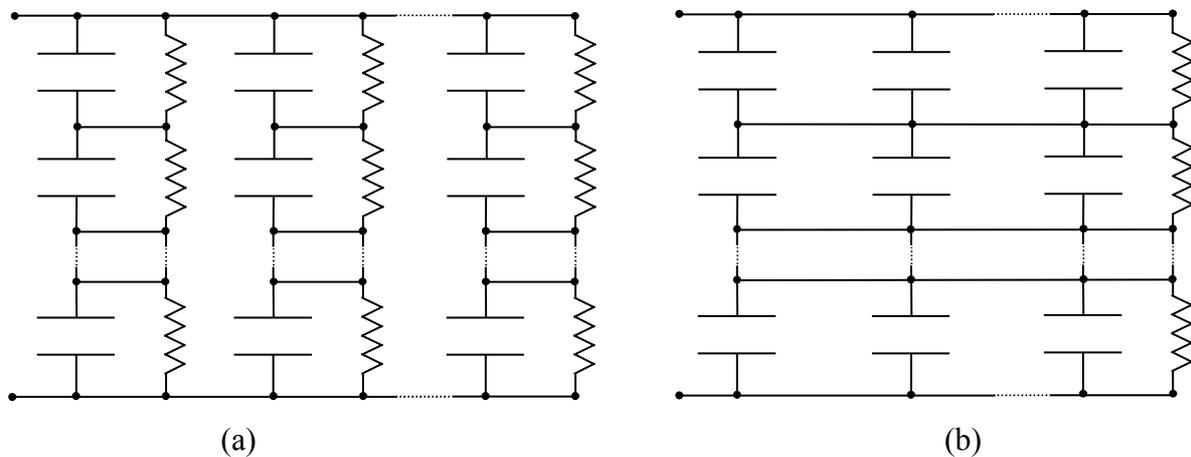
autant de paramètres qui conduiront à restreindre la profondeur de décharge, et par conséquent l'énergie recouvrable. De sorte que le respect d'un cahier des charges énergétique donné se traduira généralement par une augmentation substantielle de l'organe de stockage en volume, poids et coût.

En second lieu, il est clair que le principal handicap des supercondensateurs est leur faible tension de service, et qu'en conséquence la mise en série est de rigueur. L'utilisation de convertisseurs statiques, comme étage intermédiaire permettant d'adapter le niveau de tension de l'organe de stockage à celui d'un bus continu, et de gérer les flux d'énergie est certes une solution adéquate. Elle altère cependant le rendement global du système, et accroît ses volume, poids et coût. D'autre part, la durée de vie des supercondensateurs étant étroitement liée à la tension tenue, une surveillance individuelle et stricte de l'état de charge des composants associés en série doit impérativement être mise en oeuvre, de façon généralement à équilibrer l'organe de stockage en tension. Parmi les solutions possibles, on trouve :

- l'utilisation de résistances parallèles dites "stabilisatrices" (figure 4.1) [66], solution peu onéreuse, peut-être viable en faible puissance, mais assurément pas adaptée à l'équilibrage d'une association série de supercondensateurs de puissance,
- l'utilisation de circuits auxiliaires actifs [67, 68], solution que l'on peut rendre très efficace, au prix toutefois d'une complexité accrue des protocoles de charge et d'un surcoût non-négligeable,
- l'utilisation de sources individuelles de charge, solution certainement la plus techniquement performante, mais économiquement condamnée à ne rester qu'une idée.

Enfin, autres obstacles, et non des moindres, à l'utilisation des supercondensateurs pour le stockage d'énergie, leur prix (sensiblement un franc français le farad, auquel il faut ajouter le coût de mise en

oeuvre) et le cercle vicieux prix-volume de production-marché que la frilosité actuelle des agents économiques, tant utilisateurs potentiels que constructeurs, devant ce composant nouveau (et donc à l'avenir incertain) ne contribue pas à rompre.



**Figure 4.1 :** Equilibrage par résistances stabilisatrices

#### 4.1.2 Particularités

Le stockage de charges dans les supercondensateurs, comme souligné dans les chapitres précédents, répond d'une physique particulière associant les propriétés capacitives de la couche double électrique à une technologie exploitant au mieux ces propriétés. Le résultat macroscopique est une capacité dynamique apparente dépendant :

- de la tension de polarisation, non-linéarité liée à la nature même de la couche double électrique,
- du temps, et ce de façon explicite (c'est à dire hors toute considération de non-linéarité), conséquence directe de l'utilisation de matériaux d'électrodes poreux et de la distribution spatiale de la charge stockée que cela engendre.

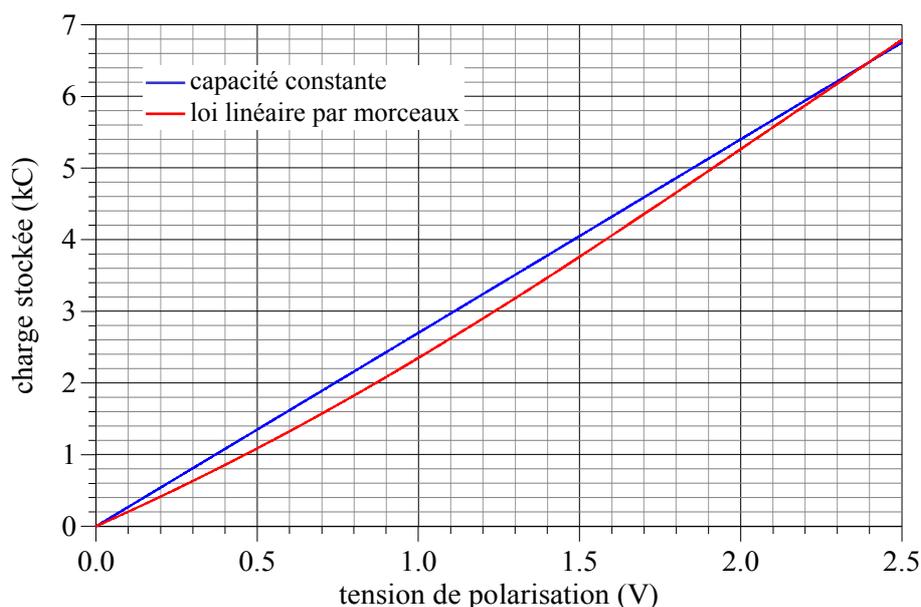
Ces deux propriétés ont, sur le comportement énergétique des supercondensateurs, une influence que nous analysons dans ce qui suit.

##### 4.1.2.1 : Effet de la non-linéarité

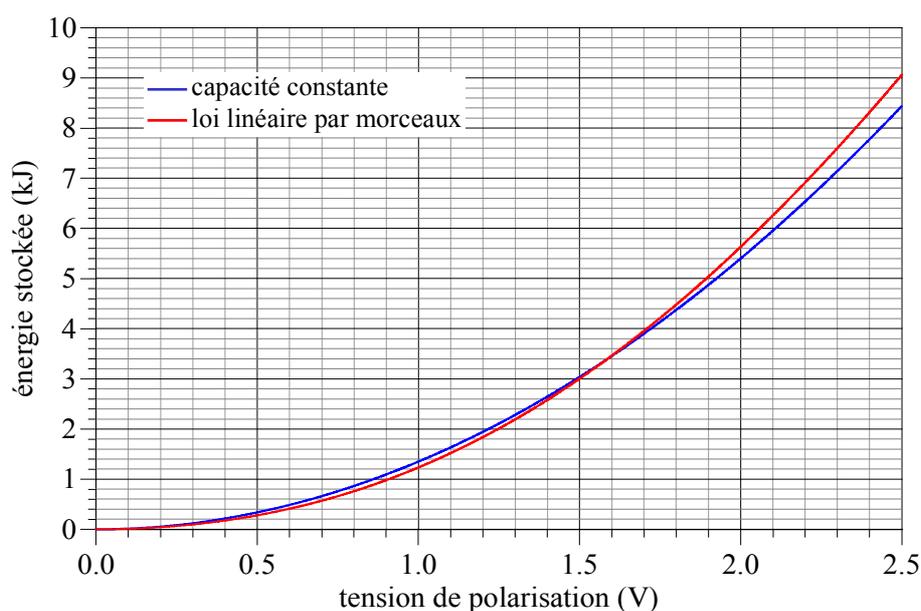
Il est clair que les lois de variation, en fonction de la tension appliquée, de la charge électrique et de l'énergie sont mathématiquement différentes, suivant que l'on considère une capacité linéaire ou une capacité non-linéaire. Il est néanmoins tout aussi clair que les valeurs de capacité affichées par les constructeurs de supercondensateurs correspondent à une réalité issue d'une mesure. Par exemple, comme nous le soupçonnons, un rapport charge électrique fournie sur tension résultante (depuis

l'état de décharge complète), rapport qui conduit à approximer la loi de variation de la charge électrique par une interpolation linéaire à deux points, c'est à dire à évaluer une capacité moyenne sur l'intervalle de tension considéré. A titre d'illustration de ce propos, nous présentons, figure 4.2.a et 4.2.b, les courbes de variation de la charge électrique et de l'énergie en fonction de la tension de polarisation dans le cas :

- d'une capacité constante de 2700 F,
- d'une capacité non-linéaire dont la loi de variation, donnée figure 3.8 et paramétrée figure 3.13, a pour valeur moyenne 2686 F sur l'intervalle [0 V , 2,3 V].

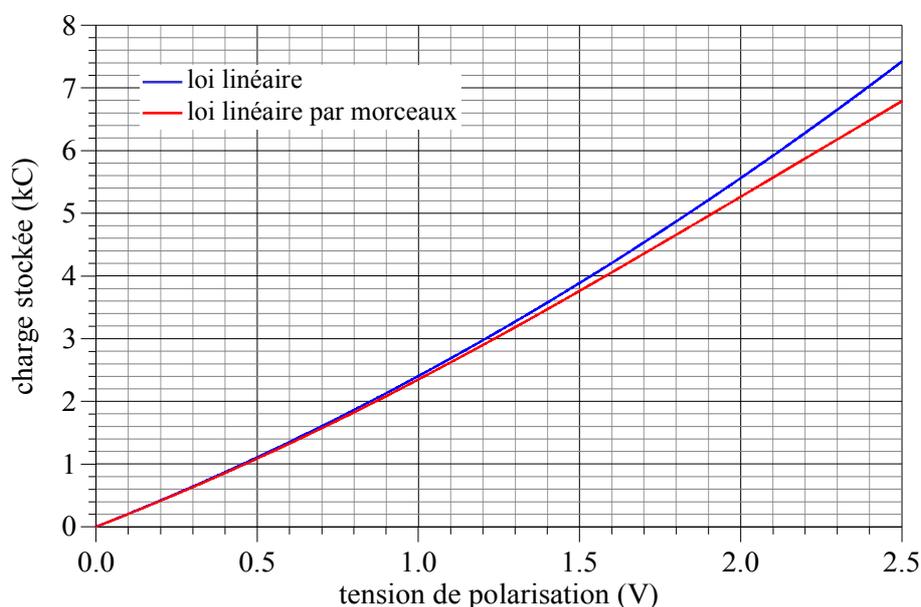


**Figure 4.2.a :** Charge électrique en fonction de la tension de polarisation

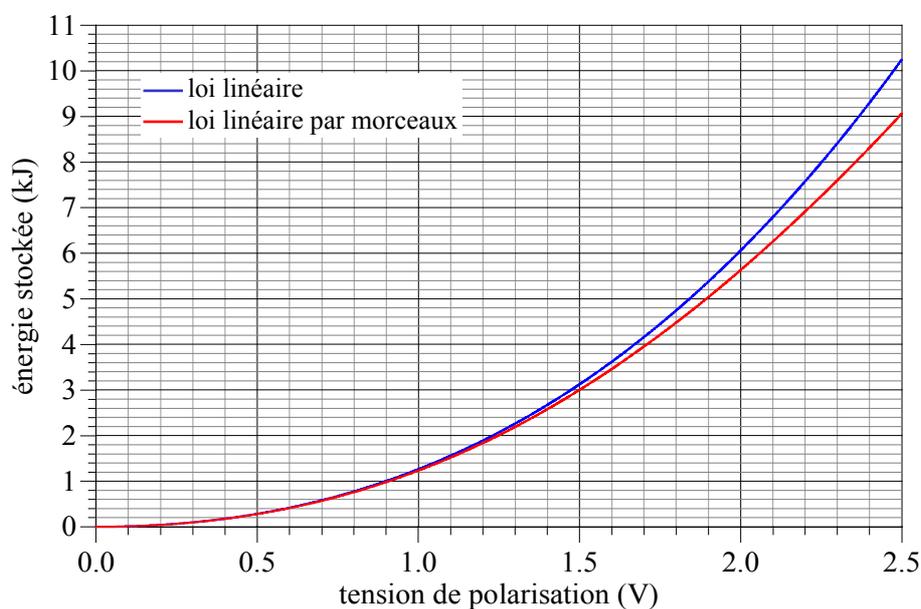


**Figure 4.2.b :** Énergie électrique en fonction de la variation de tension

Des différences existent certes, somme toute relativement modérées. Plus modérées au demeurant que celles obtenues en comparant notre modèle de non-linéarité avec celui préconisé par R. Bonert et L. Zubieta (cf. section 2.3), comme l'attestent les figures 4.3.a et 4.3.b.



**Figure 4.3.a :** Charge électrique en fonction de la tension de polarisation



**Figure 4.3.b :** Énergie électrique en fonction de la tension de polarisation

Rappelons que la loi empirique de variation de la capacité principale du modèle à deux branches en fonction de la tension, loi simplement linéaire, et plus encore son mode d'identification, conduisait à une surestimation de la capacité dynamique apparente du supercondensateur. Résultat à 2,3 V : une différence relative de 8 % sur la charge stockée, de 11 % sur l'énergie stockée.

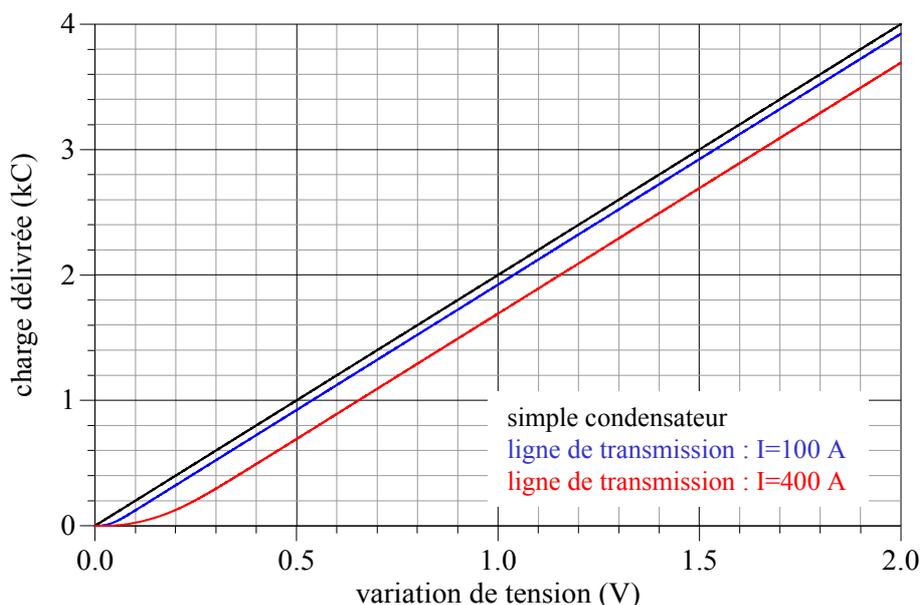
### 4.1.2.2 : Effet de ligne

Il a été montré, au second chapitre :

- que l'impédance inductive d'une ligne RC de transmission faisait apparaître, dans les premiers instants d'une sollicitation en courant, une variation temporelle non-linéaire plus rapide que la loi linéaire d'une simple capacité,
- qu'en conséquence, la capacité dynamique apparente d'une ligne RC de transmission était dépendante de temps, et de surcroît inférieure ou égale à la capacité totale de ligne.

Implication importante de ce phénomène, que nous nommons effet de ligne, sur le plan énergétique, la charge électrique et l'énergie stockées ou délivrées dépendent non seulement de la capacité totale de ligne et de la variation de tension, comme pour une capacité simple, mais également de l'amplitude du courant d'excitation. Les figures 4.4.a et 4.4.b, relatives à une ligne initialement chargée à 2 V, de capacité totale 2000 F et de résistance totale 1 m $\Omega$ , présentent l'évolution de la charge électrique et de l'énergie délivrées en fonction de la variation de tension à courant de décharge donné. Aux figures 4.5.a et 4.5.b, nous présentons, pour la même ligne, l'évolution de la charge électrique et de l'énergie délivrées en fonction du courant de décharge à variation de tension donnée. Ces différentes figures illustrent de façon manifeste ce comportement énergétique particulier.

L'effet de ligne, qui traduit la nature distribuée de la capacité de stockage des supercondensateurs, altère la disponibilité de l'énergie emmagasinée. Son impact sur le comportement énergétique de ces composants peut donc s'avérer considérable, et ne saurait par conséquent être négligé lors du dimensionnement d'un organe de stockage.



**Figure 4.4.a :** Charge électrique en fonction de la variation de tension ( $C = 2000 \text{ F}$ ,  $R = 1 \text{ m}\Omega$ )

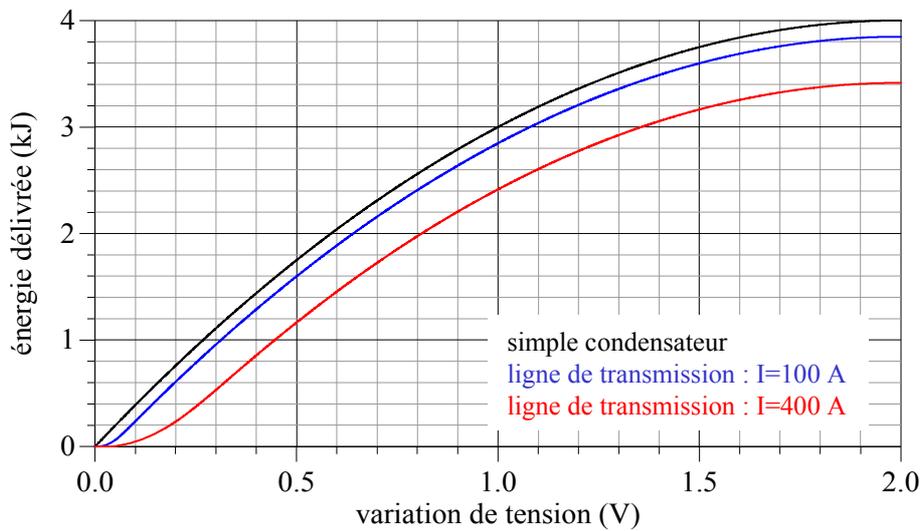


Figure 4.4.b : Energie électrique en fonction de la variation de tension ( $C = 2000 \text{ F}$ ,  $R = 1 \text{ m}\Omega$ )

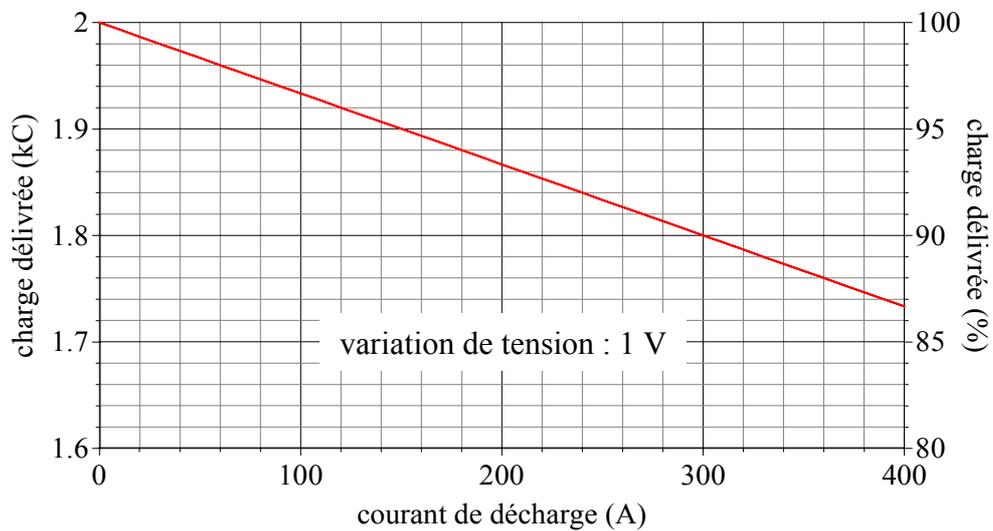


Figure 4.5.a : Charge électrique en fonction du courant de décharge ( $C = 2000 \text{ F}$ ,  $R = 1 \text{ m}\Omega$ )

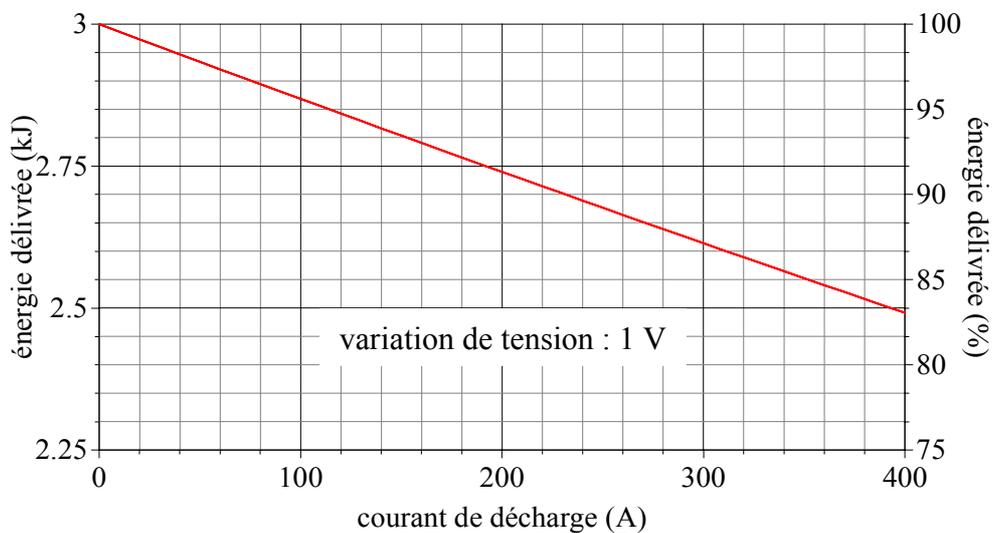


Figure 4.5.b : Energie électrique en fonction du courant de décharge ( $C = 2000 \text{ F}$ ,  $R = 1 \text{ m}\Omega$ )

## 4.2 Caractérisation énergétique des supercondensateurs

Sur la base des remarques mentionnées dans la section précédente, nous proposons dans cette partie une caractérisation énergétique réalisée sur des supercondensateurs (éléments simples), ainsi que sur un organe de stockage 12 V (six éléments en série). L'objectif de cette étude est de montrer, résultats expérimentaux à l'appui, l'importance d'une modélisation précise de ces composants. A ce titre, nous présenterons à différents niveaux des comparaisons entre modèle comportemental à deux branches, modèle que nous proposons et relevés expérimentaux. Concernant ces derniers, tous issus d'essais de décharge à courant constant, le banc de test utilisé est identique à celui schématisé figure 3.1, à ceci près :

- que la source de tension, constituée non plus d'une batterie, mais d'un pack de supercondensateurs, devient le dispositif testé,
- que l'élément noté "D.U.T" sur la figure 3.1 est remplacé par un court circuit.

La figure 4.6 montre la structure de test utilisée. Dans ce qui suit, on étudiera donc la réponse énergétique d'un des éléments du pack, ou du pack complet, à une sollicitation contrôlée en courant.

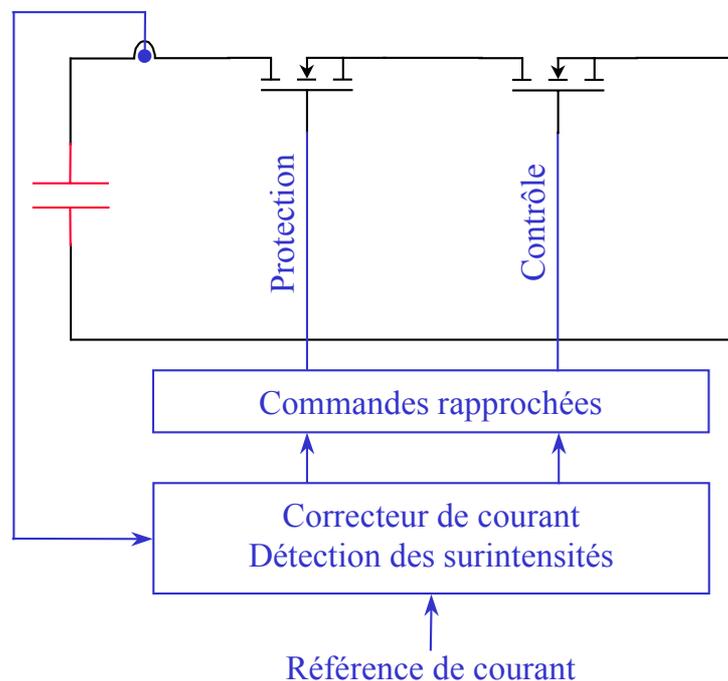
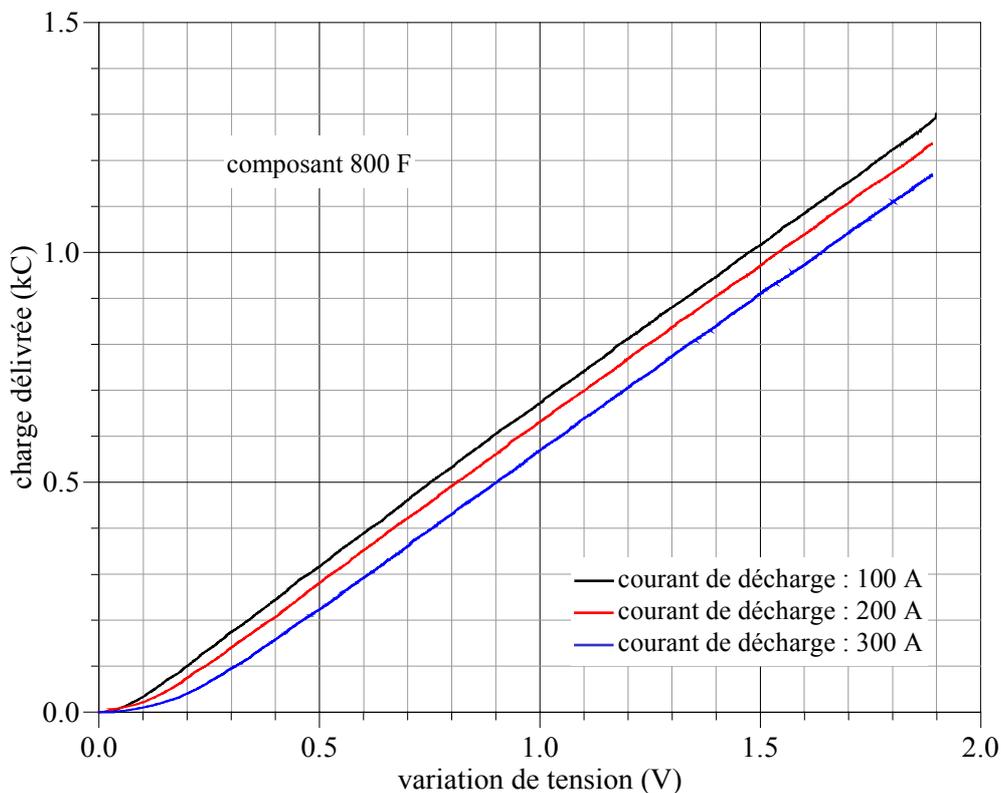
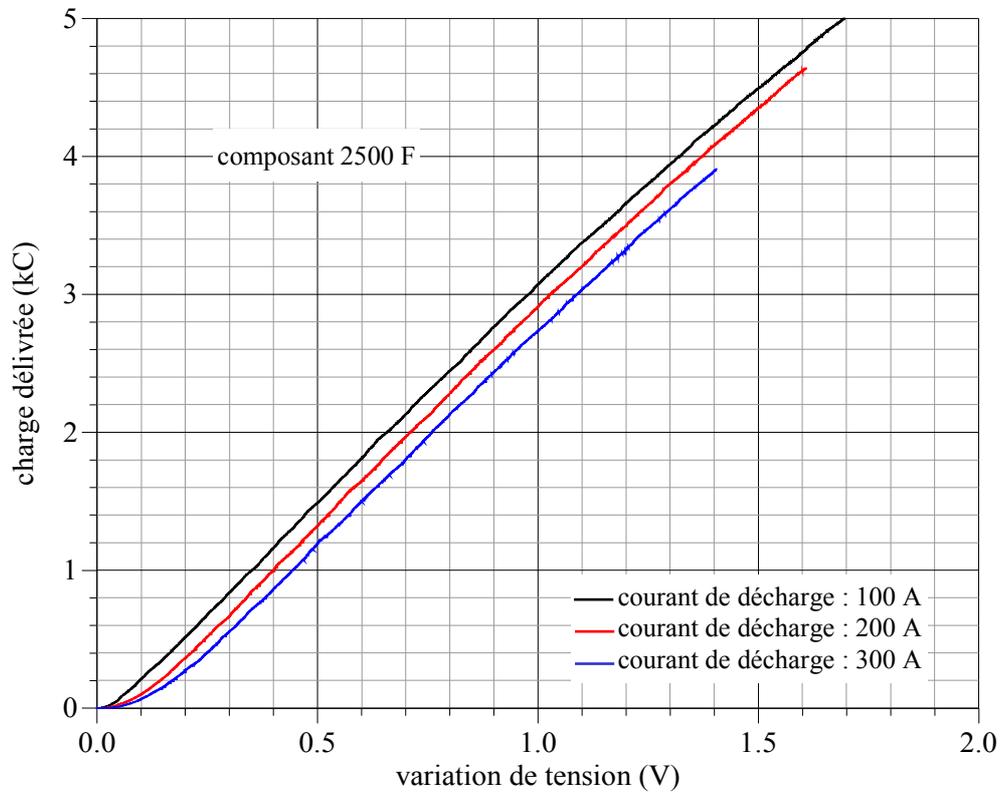


Figure 4.6 : Banc de caractérisation énergétique (régime de décharge)

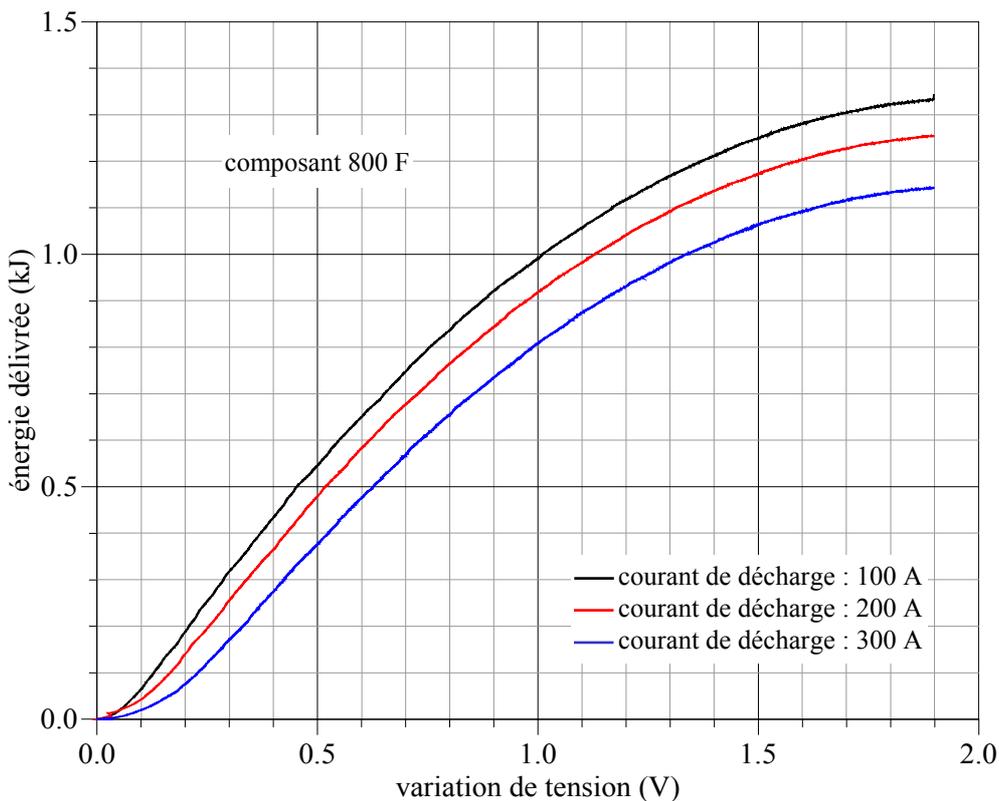
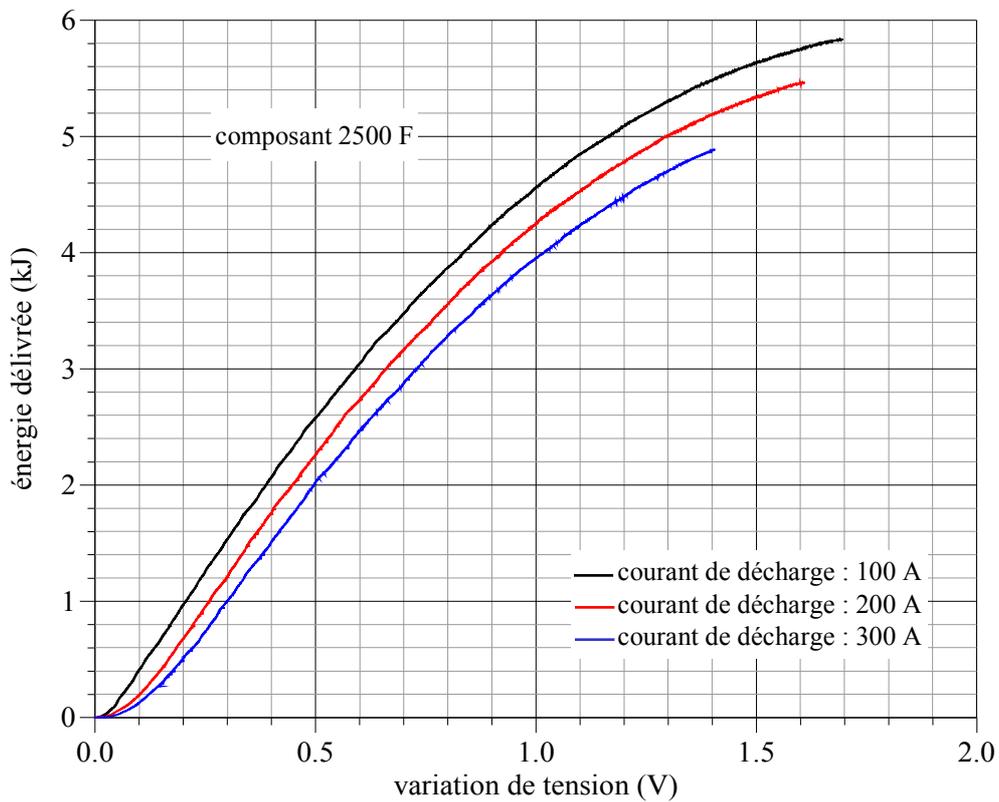
### 4.2.1 Mise en évidence de l'effet de ligne

Les relevés expérimentaux des figures 4.7 et 4.8 sont relatifs à des composants 2500 F (Maxwell) et

800 F (Panasonic) initialement chargés à 2 V. La figure 4.7 montre la charge délivrée en fonction de la variation de tension lors de décharges à courant constant, et la figure 4.8 l'énergie délivrée durant ces mêmes essais, figures où l'on retrouve l'effet de ligne mentionné précédemment.



**Figure 4.7 :** Charge délivrée en fonction de la variation de tension

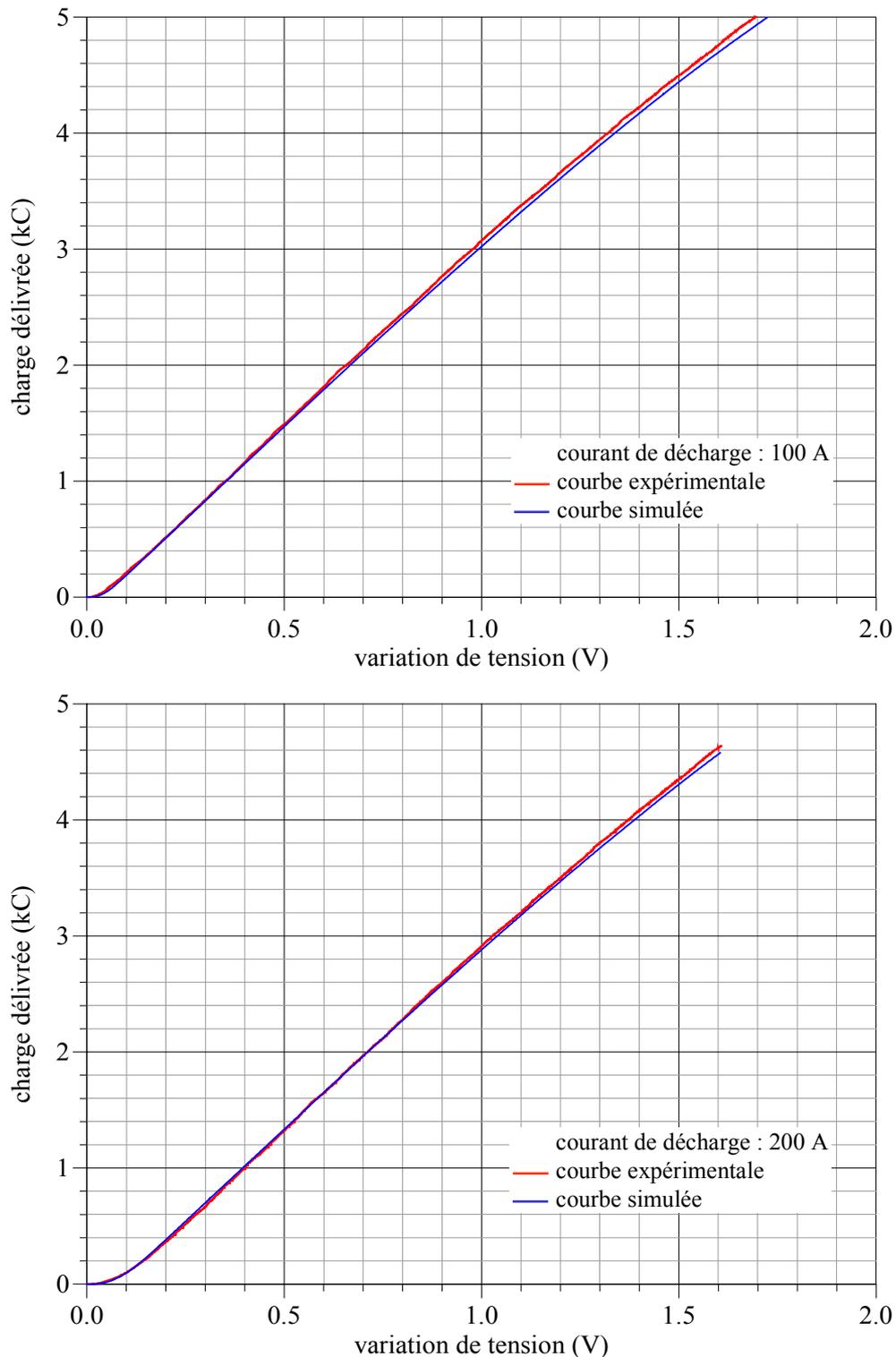


**Figure 4.8 :** Energie délivrée en fonction de la variation de tension

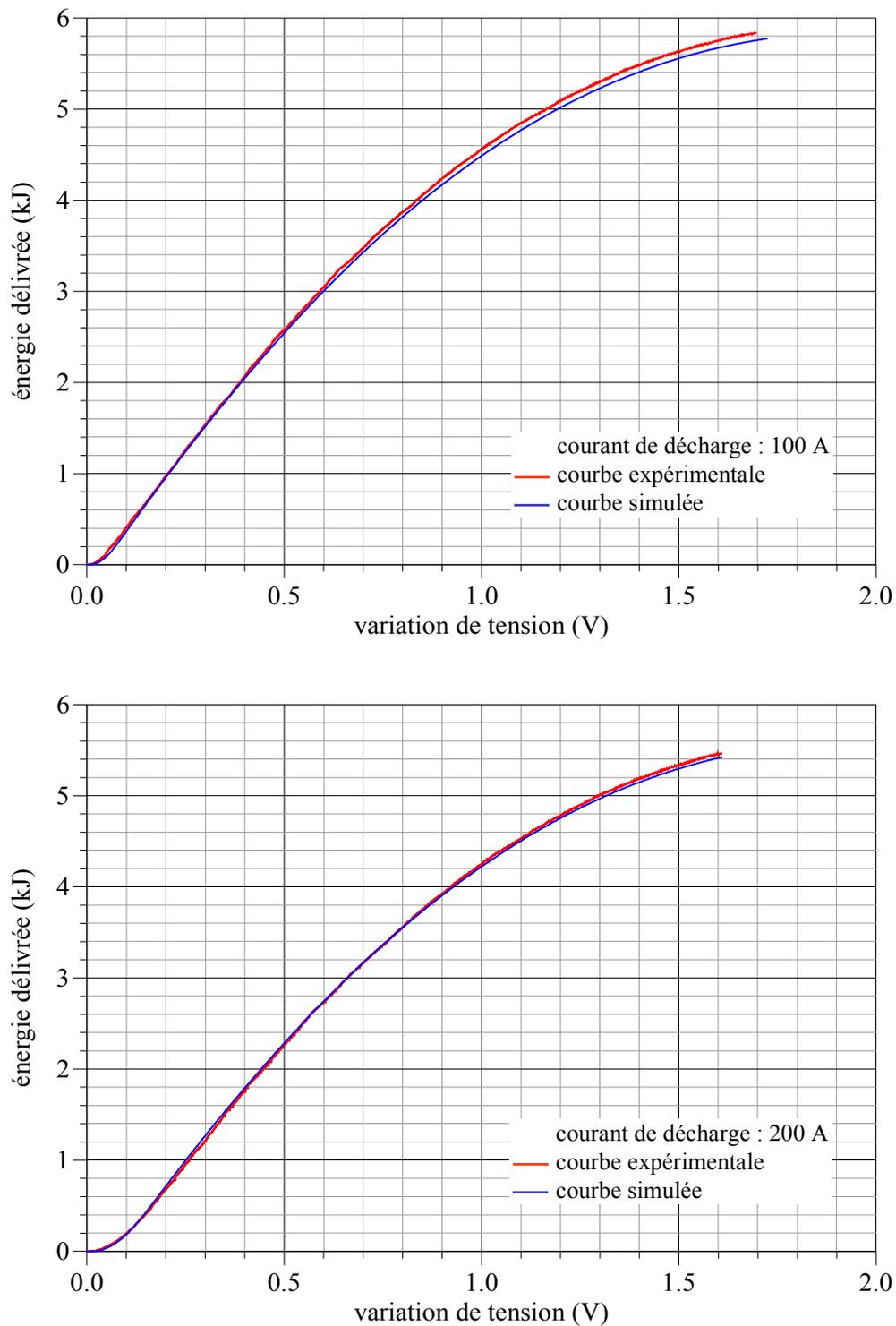
A noter, cela a son importance, que les variations de tension considérées ne tiennent pas compte des chutes initiales de tension associées à la résistance série du dispositif testé.

### 4.2.2 Comparaison entre résultats expérimentaux et simulés

Nous présentons, figures 4.9 et 4.10, une comparaison, en termes de charge électrique et d'énergie, entre résultats expérimentaux obtenus sur le composant PC2500 testé, et ceux issus de notre modèle énergétique, ledit composant ayant donc été identifié selon la procédure décrite au chapitre 3.



**Figure 4.9 :** Charge délivrée en fonction de la variation de tension (composant PC2500)



**Figure 4.10** : Energie délivrée en fonction de la variation de tension (composant PC2500)

On retrouve ici, c'est à dire sur le plan énergétique, l'aptitude de notre modèle comportemental à décrire fidèlement le comportement électrique des supercondensateurs de puissance.

### 4.2.3 Comparaison avec le modèle à deux branches

Les simplifications introduites par le modèle à deux branches peuvent conduire à une erreur non

négligeable, eu égard à l'évaluation des performances énergétiques des supercondensateurs. Nous illustrons ci-après ce propos, par une comparaison entre ce modèle et le notre, comparaison effectuée sur la base de simulations de décharges à courant constant d'un composant PC7223 initialement chargé à 2 V.

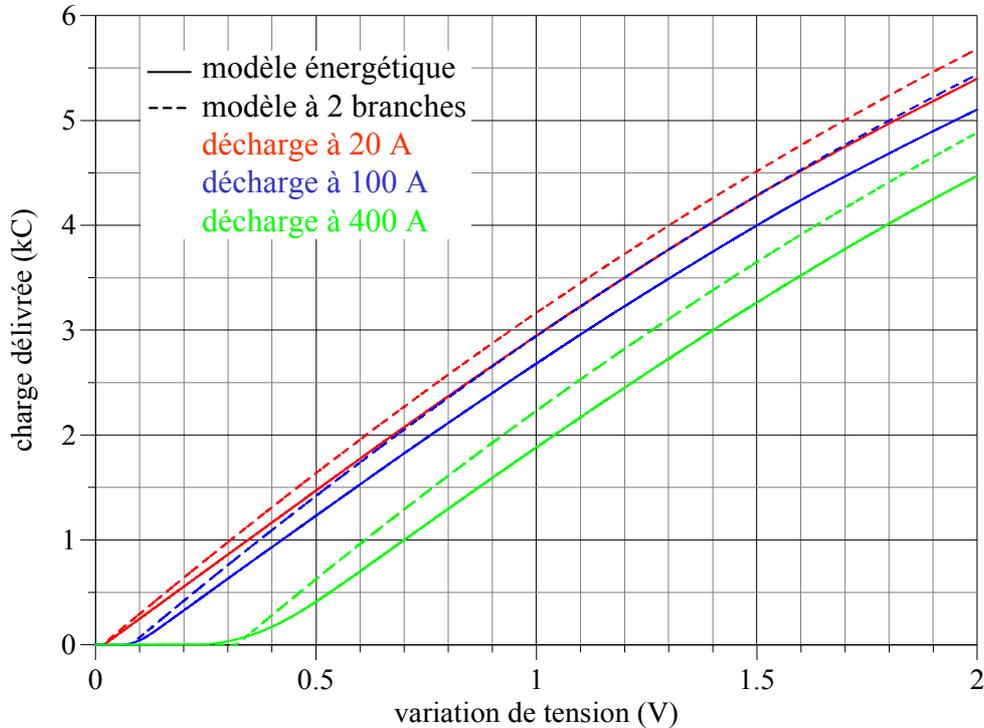


Figure 4.11.a : Comparaison en terme de charge délivrée

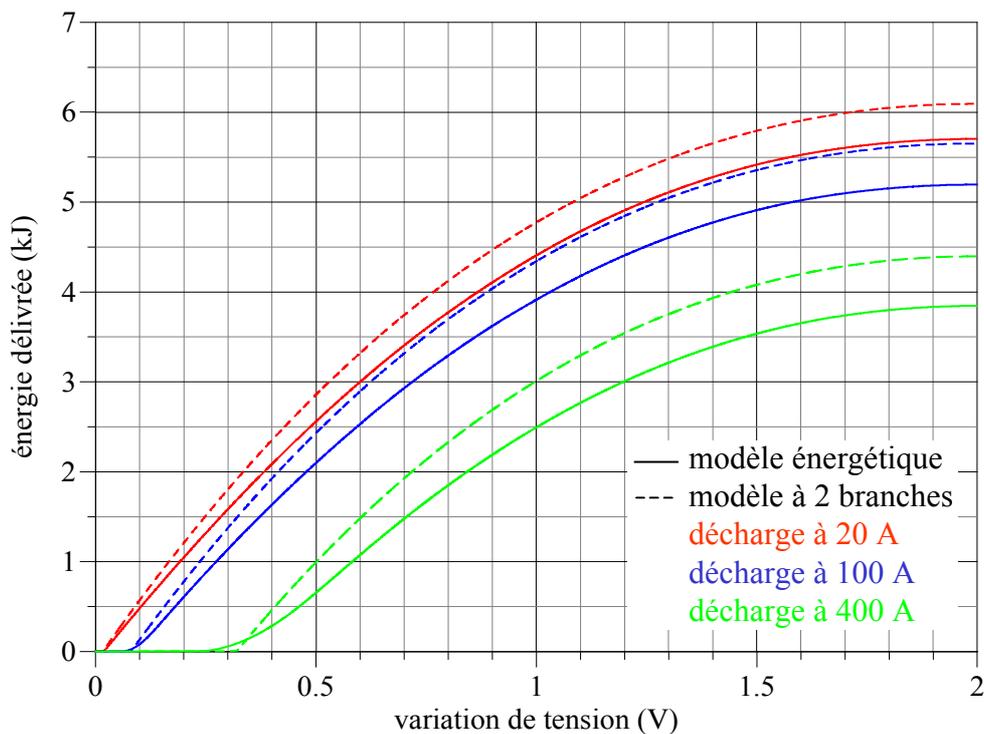


Figure 4.11.b : Comparaison en terme d'énergie délivrée

A titre d'exemple, pour une variation de tension de 1 V (soit 50 % de la tension initiale), la charge électrique délivrée lors d'une décharge à 400 A vaut 1880 C avec le modèle que nous avons développé, et 2230 C avec le modèle à deux branches, ce qui équivaut une différence relative de 18,7 %. En termes d'énergie, l'erreur est aussi significative. Le modèle proposé évalue l'énergie fournie à 2490 J, alors que le modèle à deux branches l'évalue à 3010 J, soit une différence relative de 18,6 %.

#### 4.2.4 Comparaison entre deux supercondensateurs

L'objet de cette section est de mettre en relief l'influence de l'effet de ligne sur les performances énergétiques des supercondensateurs. Pour ce faire, nous comparons deux dispositifs. Le premier, que nous ne présentons plus, est un composant PC2500 de la société Maxwell. Le second est un composant SC3500 de la société Saft. Celui-ci, dont nous donnons les principales caractéristiques figure 4.12, est issu de la filière électrodes carbonées-électrolyte organique. Il présente une capacité de 3500 F pour une masse de 650 g. Lors d'un essai de charge complète (jusqu'à 2,3 V) à courant constant de 100 A, nous avons mesuré une durée de charge de 74 s, une charge totale stockée de 7414 C, et une énergie totale stockée de 9167 J (soit une énergie massique de 4 Wh.kg<sup>-1</sup>).

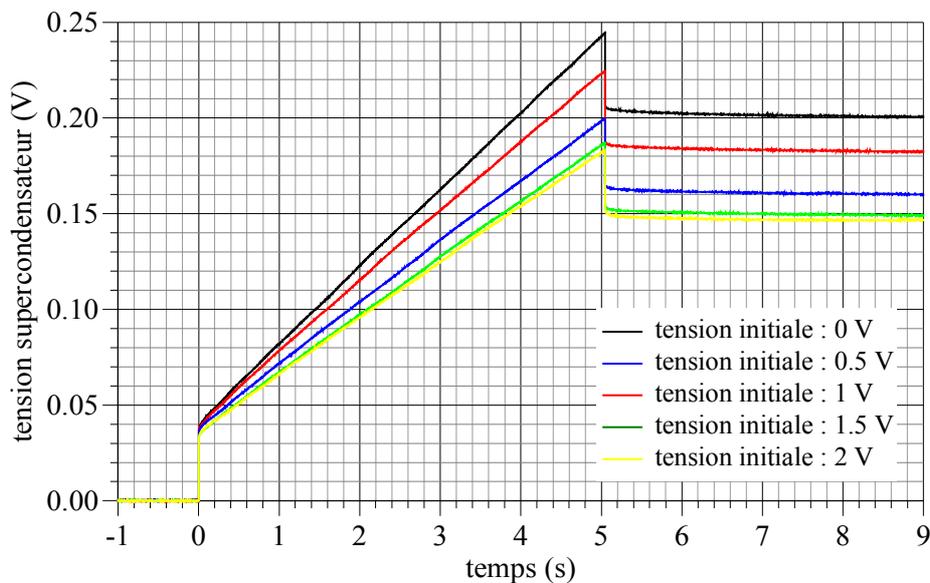


<i>Capacité (F)</i>	<i>Tension nominale (V)</i>	<i>Courant nominal (A)</i>	<i>Résistance série (mΩ)</i>
3500	2,4	500	0,6

**Figure 4.12** : Caractéristiques du composant SC3500 et photographie d'un prototype [69]

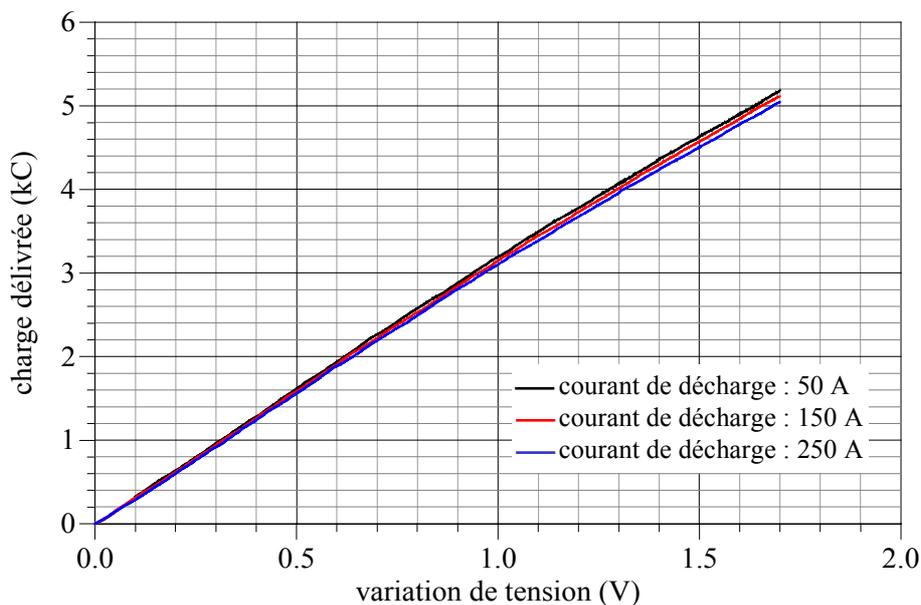
Particularité intéressante, et importante pour les besoins de la démonstration, de ce composant, un effet de ligne peu marqué, sensiblement moins au demeurant que pour le composant PC2500. Il

semblerait qu'à l'origine de ce que nous considérons comme une qualité, soit une technologie permettant de réduire de façon significative l'épaisseur des électrodes. Quoi qu'il en soit, les réponses de ce composant à une sollicitation contrôlée en courant sont relativement voisines, même et surtout dans les temps courts, de celles que l'on obtiendrait avec un dipôle constitué d'une capacité non-linéaire et d'une résistance série. En témoignent les courbes suivantes, réponses en tension d'un composant SC3500 à un créneau de courant.

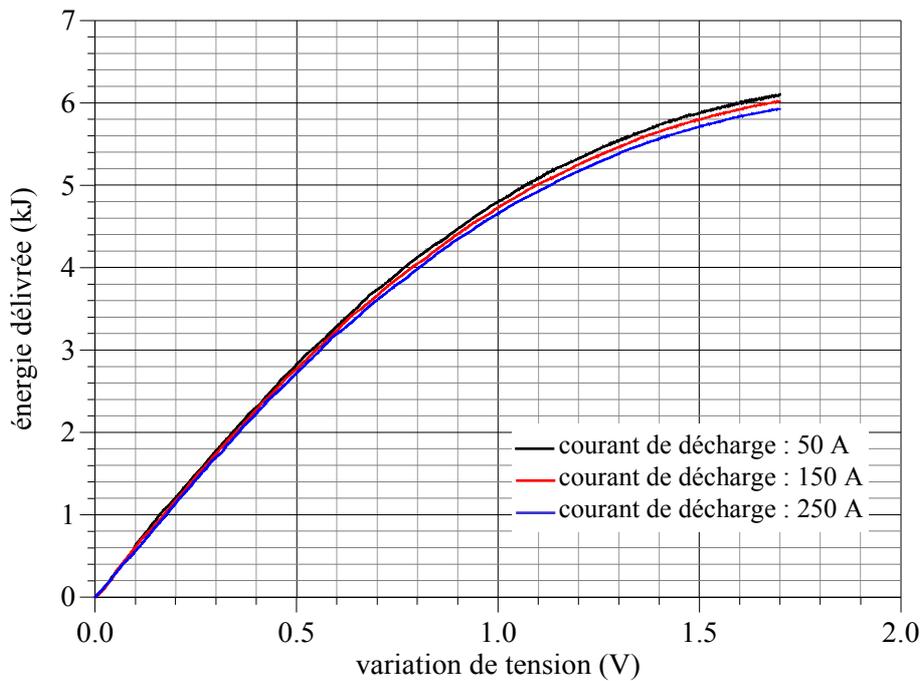


**Figure 4.13 :** Réponses en tension d'un composant SC3500 à un créneau de courant (100 A, 5 s)

En conséquence, les performances énergétiques de ce composant sont peu affectées par l'amplitude du courant d'excitation, ce que montrent les courbes expérimentales des figures 4.14.a et 4.14.b, obtenues à partir d'un état de charge initial de 2 V.

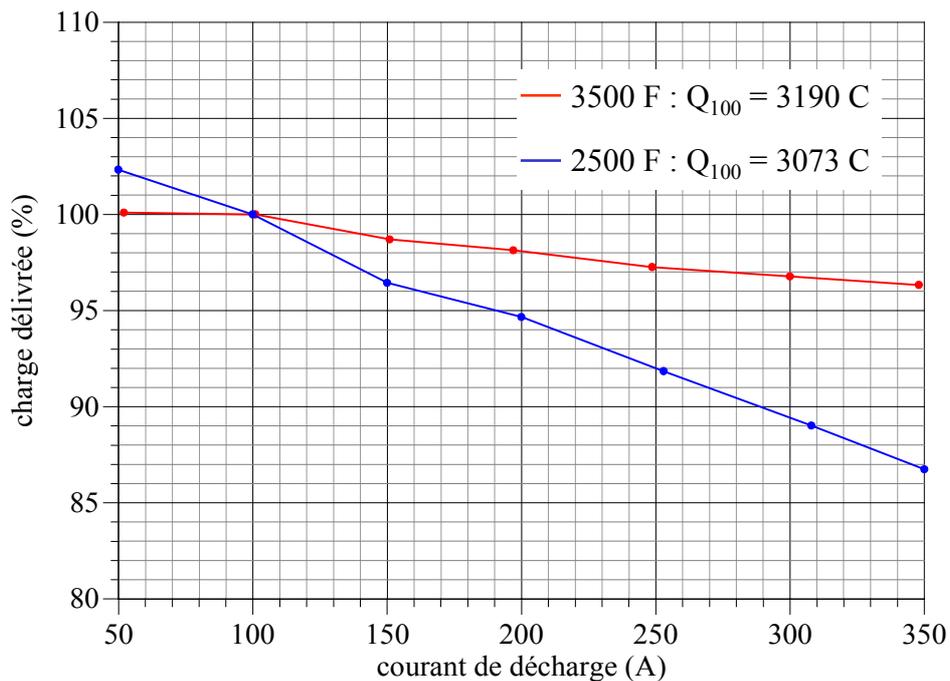


**Figure 4.14.a :** Charge délivrée en fonction de la variation de tension



**Figure 4.14.b :** Energie délivrée en fonction de la variation de tension

Nous comparons, figure 4.15.a et 4.15.b, l'évolution de la charge électrique et de l'énergie fournies par les composants PC2500 et SC3500 en fonction du courant, pour une profondeur de décharge de 50%, l'état de charge initial étant de 2 V. Les valeurs mesurées sont présentées en pourcentages de celles obtenues à 100 A, ce qui permet de bien mettre en évidence l'influence de l'effet de ligne. On notera pour le composant SC3500, et contrairement au composant PC2500, que l'influence du courant de décharge sur ses performances énergétiques n'est pas importante.



**Figure 4.15.a :** Charge délivrée en fonction du courant de décharge ( $\Delta V = 50\%$ )

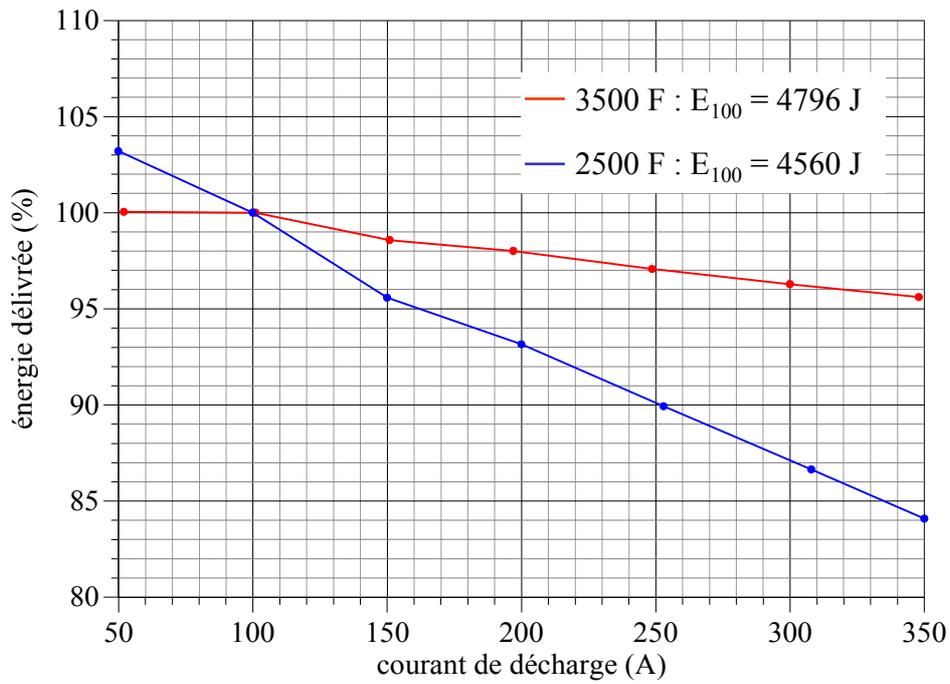


Figure 4.15.b : Energie délivrée en fonction du courant de décharge ( $\Delta V = 50\%$ )

### 4.3 Performances d'un organe de stockage 12 V

Comme proposé, nous nous attacherons dans cette partie à évaluer les performances d'un banc de stockage 12 V, réalisé par la connexion en série de six supercondensateurs PC2500.

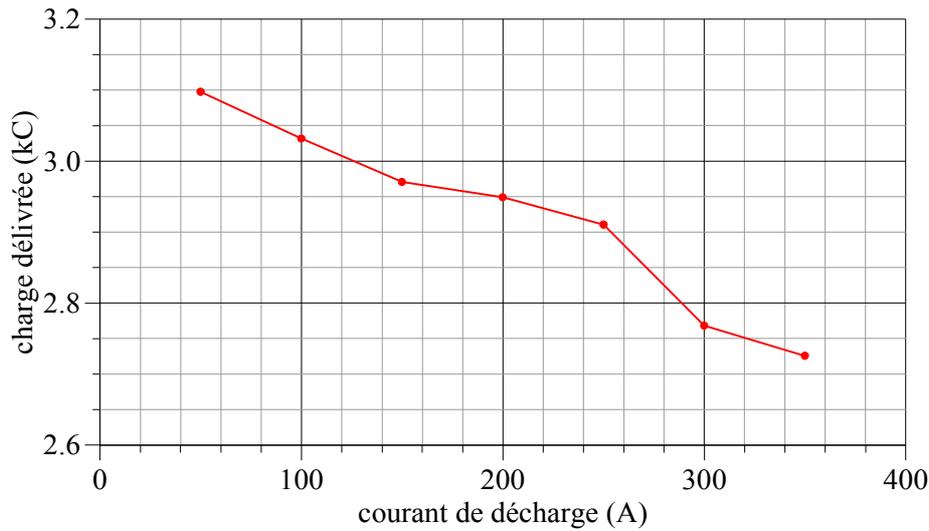


Figure 4.16 : Organe de stockage 12 V

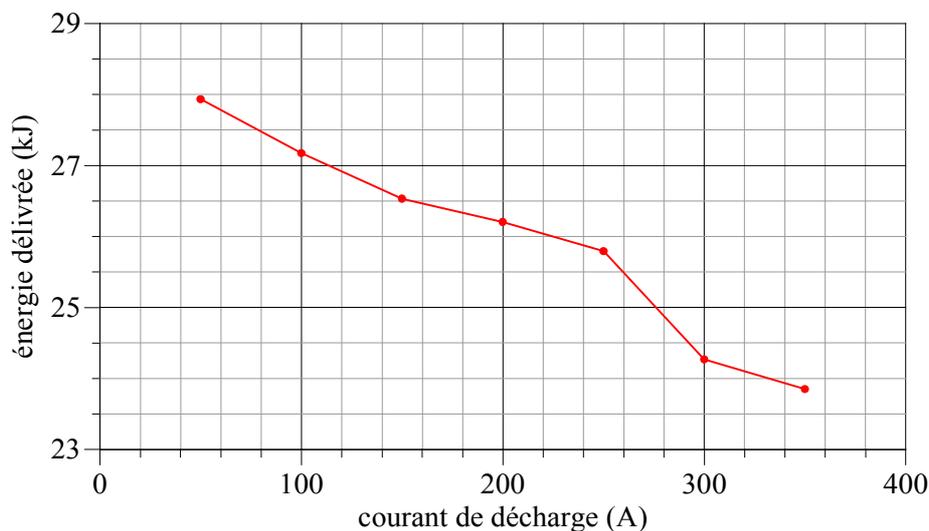
Avant chaque essai de décharge à courant constant, et de façon à obtenir un état de charge initial

sensiblement identique pour tous les essais, les éléments sont court-circuités pendant plusieurs heures, puis le banc est lentement chargé à 12 V.

Les grandeurs mesurées durant les essais, à savoir tension aux bornes du banc et courant de décharge, sont traitées pour déterminer la charge et l'énergie délivrées par le banc pour une profondeur de décharge de 50%, profondeur ne tenant pas compte des chutes initiales de tension associées à la résistance série du banc de stockage. Les résultats expérimentaux sont présentés figures 4.17.a et 4.17.b, en fonction du courant de décharge.



**Figure 4.17.a :** Charge délivrée en fonction du courant de décharge

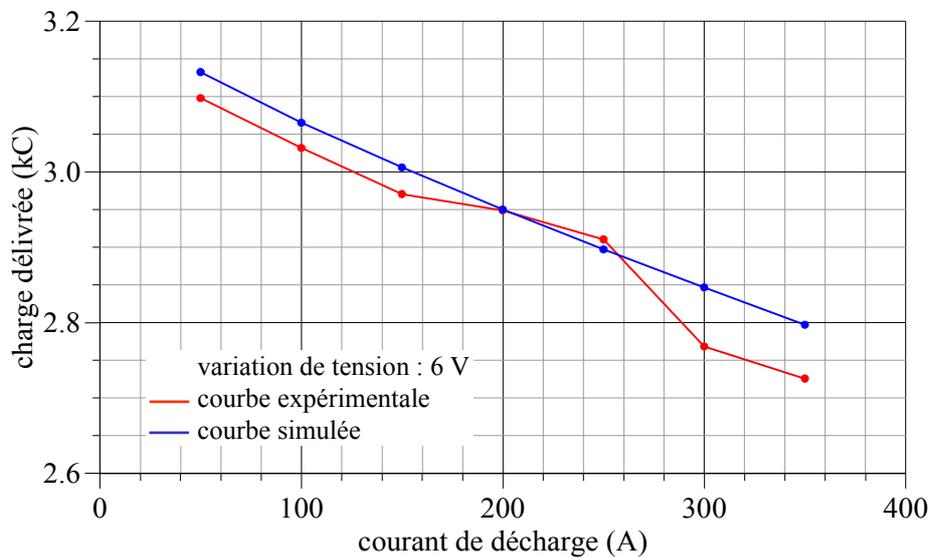


**Figure 4.17.b :** Energie délivrée en fonction du courant de décharge

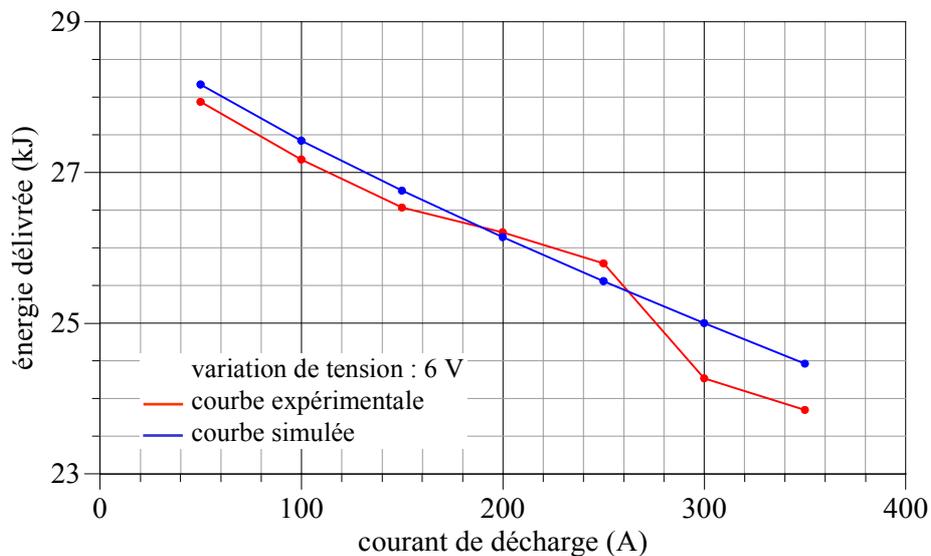
La diminution des performances énergétiques du banc entre une décharge à 50 A et une décharge à 350 A est de l'ordre de 12% pour la charge électrique, et de 15 % pour l'énergie. Quant aux points quelque peu singuliers obtenus à 200 A et 250 A, ils sont manifestement le produit d'erreurs

expérimentales.

Nous présentons ci-dessous une comparaison entre les résultats expérimentaux associés aux figures 4.17.a et 4.17.b, et des résultats de simulation pour l'obtention desquels le pack a été représenté par la mise en série de six modèles identiques (modèle établi pour le composant testé en section 4.2.1.2, reproduit six fois, en supposant que les éléments formant le banc réel sont identiques). Compte tenu du fait que deux éléments PC2500 étaient sensiblement plus faibles que les autres, la simulation surestime fort logiquement la charge et l'énergie délivrées. Les pentes d'évolution de la charge électrique et de l'énergie en fonction du courant de décharge sont toutefois globalement respectées, sauf bien sûr au voisinage des deux points expérimentaux entachés d'imprécision.



**Figure 4.18.a :** Charge délivrée en fonction du courant de décharge



**Figure 4.18.b :** Énergie délivrée en fonction du courant de décharge

## Conclusion

Si, pour des applications où l'aspect énergétique est secondaire, un modèle sommaire de type RC série suffit pour représenter les supercondensateurs, dès lors que cet aspect est essentiel, une évaluation précise des performances énergétiques s'impose.

Les différents résultats expérimentaux présentés dans ce chapitre ont permis de souligner la complexité du comportement énergétique des supercondensateurs et la nécessité d'une modélisation reposant sur leurs propriétés physiques.

Le modèle proposé, développé dans cet objectif, constitue un outil performant pour le dimensionnement d'organes de stockage à supercondensateurs, comme en témoignent les comparaisons entre résultats expérimentaux et simulés présentés dans ce chapitre. Les comparaisons établies pour différents supercondensateurs ont montré le caractère général du modèle développé.

# **CONCLUSION GENERALE**

## Conclusion générale

Au début de ce travail, la littérature (en particulier française) sur ce sujet était loin d'être abondante.

Quant aux composants eux même, il n'était pas aisé de se les procurer :

- les principaux fabricants se situaient au Japon,
- les composants étaient produits sur commande (à l'exception des petits composants destinés à l'électronique avec des courants de fonctionnement de l'ordre du milliampère), les délais de livraison étaient ainsi assez longs et les prix élevés,
- les performances des composants étaient encore limitées.

Notons tout d'abord les énormes progrès réalisés autour de cette technologie en l'espace de quatre ans, progrès que j'ai eu personnellement l'occasion de suivre parfois de très près dans le cadre de contrats industriels réalisés au laboratoire.

Nous avons constaté en commençant nos travaux de recherche que le principe, le fonctionnement et les particularités de ces composants étaient encore méconnus chez grand nombre de personnes touchant à l'électronique de puissance. Notre travail a donc porté sur l'explication du comportement physique de ces dispositifs et le développement d'un modèle équivalent un peu plus élaboré que le traditionnel schéma R-C qui semblait s'imposer au départ.

Une étude bibliographique a permis de faire le bilan des technologies développées et des applications potentielles, mais aussi de nous orienter vers une modélisation de type ligne de transmission. Nous avons ainsi repris les différents modèles de la couche double électrique, développés depuis Helmholtz (1853) jusqu'à Stern (1924), avant d'établir un modèle à capacités non-linéaires comportant en théorie un nombre infini de branches RC.

Ce modèle a été ensuite validé par un important travail expérimental qui a permis de caractériser tant la ligne de transmission (branches rapides) que les branches lentes et les éléments parasites. Dans ce cadre, nous avons été amenés à développer différents bancs de caractérisation dont deux convertisseurs statiques de moyenne puissance. Un premier, hacheur quatre quadrants, emploie la commande par MLI. Le deuxième utilise le principe d'amplification par transistor MOS afin d'imposer un courant sans harmoniques liés au découpage.

De nombreuses comparaisons expérience - simulation ont permis de vérifier le modèle sur des essais de charges ou de décharges rapides, mais aussi sur des phénomènes beaucoup plus lent tels que les recombinaisons internes. Ce modèle a en outre montré tout son intérêt dans l'évaluation des performances énergétiques des supercondensateurs, domaine où d'autres types de modèles ont montré leurs limites.

Aujourd'hui des travaux se poursuivent dans différentes directions. Sur le modèle que nous avons développé où l'influence de la température n'a pas encore été considérée. Sur l'association des supercondensateurs avec des convertisseurs statiques, thème abordé dans le cadre d'une thèse en cours de préparation au laboratoire. Sur la réalisation de module de supercondensateurs 24 V présentant pour l'utilisateur toutes les garanties de bon fonctionnement, en particulier en terme d'équilibrage de tension entre supercondensateurs élémentaires. Ces travaux sont actuellement menés en collaboration avec la SAFT.

# **ANNEXES**

## Annexe 1

### Fonctions erf, erfc, i<sup>n</sup>erfc

#### 1 : Fonction erf

Appelée fonction d'erreur, la fonction erf est définie par :

$$(\forall x \in \mathfrak{R}) \left( \text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-u^2} \cdot du \right) \quad (\text{A.1}).$$

#### Quelques propriétés

$$\text{erf} \in C^\infty(\mathfrak{R})$$

erf est impaire

$$\text{erf}(0) = 0 \quad \text{et} \quad \lim_{x \rightarrow +\infty} \text{erf}(x) = 1$$

$$(\forall x \in \mathfrak{R}) \left( \text{erf}'(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2} \right)$$

#### 2 : Fonction erfc

C'est la fonction complémentaire de erf :

$$(\forall x \in \mathfrak{R}) \left( \text{erfc}(x) = 1 - \text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{+\infty} e^{-u^2} \cdot du \right) \quad (\text{A.2}).$$

#### Quelques propriétés

$$\text{erfc} \in C^\infty(\mathfrak{R})$$

$$(\forall x \in \mathfrak{R}) (\text{erfc}(-x) = 2 - \text{erfc}(x))$$

$$\text{erfc}(0) = 1 \quad \text{et} \quad \lim_{x \rightarrow +\infty} \text{erfc}(x) = 0$$

$$(\forall x \in \mathfrak{R}) \left( \operatorname{erfc}'(x) = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2} \right)$$

### 3 : Fonction $i^n \operatorname{erfc}$

On définit la suite de fonctions  $(i^n \operatorname{erfc})_{n \in \mathbb{N}}$  comme suit :

$$\begin{cases} i^0 \operatorname{erfc} = \operatorname{erfc} \\ (\forall n \in \mathbb{N}^*) (\forall x \in \mathfrak{R}) \left( i^n \operatorname{erfc}(x) = \int_x^{+\infty} i^{n-1} \operatorname{erfc}(u) \, du \right) \end{cases} \quad (\text{A.3}).$$

#### Propriété

$$(\forall x \in \mathfrak{R}) \begin{cases} i^0 \operatorname{erfc}(x) = \operatorname{erfc}(x) \\ i \operatorname{erfc}(x) = \frac{e^{-x^2}}{\sqrt{\pi}} - x \operatorname{erfc}(x) \\ (\forall n \in (\mathbb{N}^* - \{1\})) \left( 2n i^n \operatorname{erfc}(x) = i^{n-2} \operatorname{erfc}(x) - 2x i^{n-1} \operatorname{erfc}(x) \right) \end{cases} \quad (\text{A.4}).$$

### 4 : Quelques transformées inverses de Laplace utiles

Soit  $a \in \mathfrak{R}^+$ .

- $L^{-1} \left( e^{-a\sqrt{s}} \right) = \frac{a}{2\sqrt{\pi t^3}} \exp \left( -\frac{a^2}{4t} \right)$
- $L^{-1} \left( \frac{e^{-a\sqrt{s}}}{s} \right) = \operatorname{erfc} \left( \frac{a}{2\sqrt{t}} \right)$
- $L^{-1} \left( \frac{e^{-a\sqrt{s}}}{\sqrt{s}} \right) = \frac{1}{\sqrt{\pi t}} \exp \left( -\frac{a^2}{4t} \right)$
- pour  $n \in \mathbb{N}$ ,  $L^{-1} \left( \frac{e^{-a\sqrt{s}}}{s^{1+n/2}} \right) = (4t)^{n/2} i^n \operatorname{erfc} \left( \frac{a}{2\sqrt{t}} \right)$

## Annexe 2

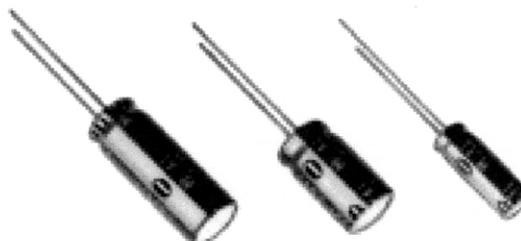
### Spécifications constructeurs

#### 1 Gold Capacitors (Matsushita-Panasonic)

Series: **AL**

##### ■ Features

- Low internal resistance, 1/10 of series NA
- For back-up on ampere order



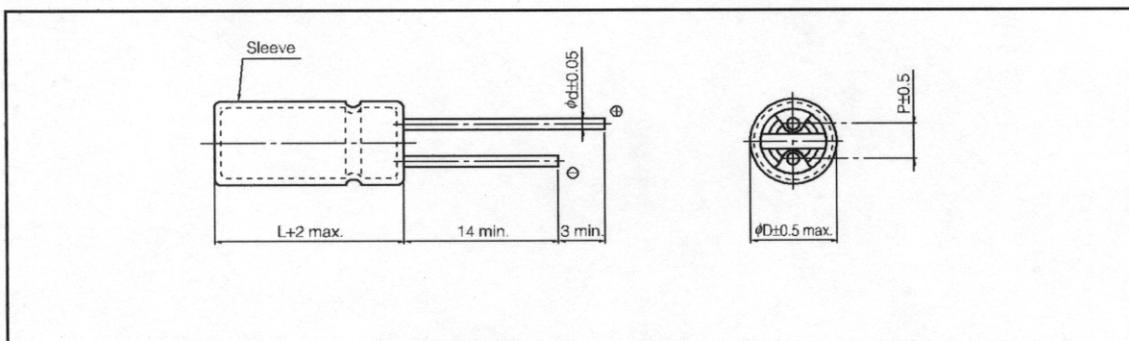
##### ■ Recommended Applications

- Computer (memory back-up of HDD or FDD motor drive computer)
- For ignition of gas equipment (gas motor heaters, oven, range gas cooker)
- Toys (Quick charge motor drive)

##### ■ Specifications

Operating Temp. Range	-25 to +70 °C	
Maximum Operating Voltage	2.5 V.DC	
Nominal Cap. Range	1.0 to 10 F	
Characteristics at Low Temperature	Capacitance change	±30 % of initial measured value at +20 °C (-25 to +70 °C)
	Internal resistance	≤ 4 times of initial measured value at +20 °C (at -25 °C)
Endurance	After 1000 hours application of 2.5 V.DC at +70 °C, the capacitor shall meet the following limits.	
	Capacitance change	±30 % of initial measured value
	Internal resistance	≤ 2 time of initial specified value
Shelf Life	After 1000 hours storage at +70 °C without load, the capacitor shall meet the specified limits for "Endurance".	
Moisture Resistance	After 500 hours storage at +55 °C, 90 to 95% R.H., the capacitor shall meet the specified limits for "Endurance".	

■ Dimensions in mm (not to scale)



■ Standard products

Maximum Operating Voltage (V. DC)	Capacitance (F)	Part number	Capacitance range (F)	Internal resistance ( $\Omega$ ) at 1 kHz	Size			
					$\phi D$	L	$\phi d$	P
2.5	1.0	EECA0EL105	0.80 to 1.80	$\leq 1.00$	8.0	22.0	0.7	3.5
	3.3	EECA0EL335	2.64 to 5.94	$\leq 0.30$	12.5	23.0	0.8	5.0
	4.7	EECA0EL475	3.76 to 8.46	$\leq 0.20$	12.5	35.0	0.8	5.0
	10	EECA0EL106	8.0 to 18.0	$\leq 0.10$	18.0	35.0	0.8	7.5

## 2 Power Capacitors (Matsushita-Panasonic)



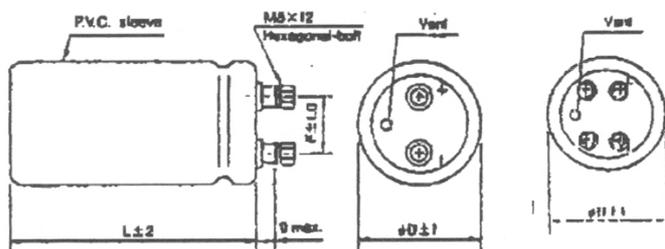
### Features

- Large capacitance, low resistance  
(Charging possible at current over 100A)
- Because of no chemical reaction, has large charging and discharging capabilities
- Few problems regarding waste treatment
- Suitable for substitution of secondary battery when using it for rapid charging and discharging applications

### Specifications

Item	Performance Characteristics	
Operating Temperature Range	-25 to +70°C	
Rated working voltage	2.3 V DC	
Nominal Capacitance Range	100 F to 1500 F	
Capacitance Tolerance	-20% to +40%	
Internal Resistance	Refer to "Standard products table" for each value	
Temperature characteristic	Capacitance Change	≤ +30% of the measured value at +20°C
	Internal resistance	≤ 4 times the measured value at +20°C
Endurance	After applying +70°C, 1000 hours rated voltage Capacitance Change: ± 30% of the initial measured value Initial resistance: ≤ 3 times the initial specified value	
Shelf Life	In accordance with high temperature loading characteristics standard.	

### Dimensions in mm (not to scale)



	D	L	F
100F	36	53	13
470F	51	125	22
800F	51	125	22
1500F (4 Terminals)	64	190	20

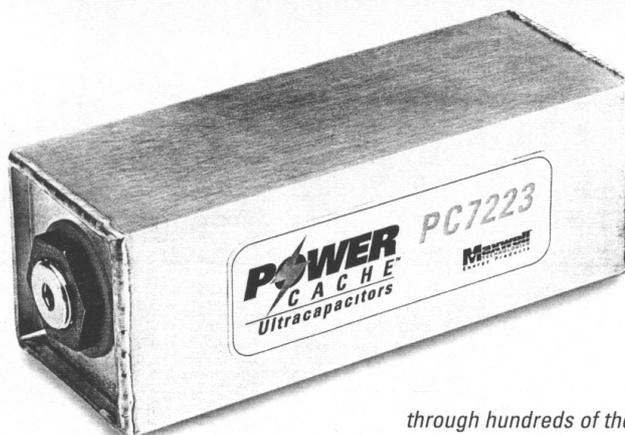
### Standard Products

Rated working voltage [V.DC]	Nominal capacitance [F]	Part number	Internal resistance [mΩ]	(Real short circuiting current) [A]
2.3	100	EECW2R3A107	25	100
	470	EECW2R3A477	2.5	400
	800	EECW2R3A807	2.5	400
	1500	EECW2R3A158N	1.5	1200

### 3 Power Cache Ultracapacitors (Maxwell)

#### 3.1 PC7223

The PowerCache™ PC7223 caches 7200 Joules of energy for immediately available high power delivery at a nominal 2.3 volts. With 2700 Farads of capacitance, the PC7223 is the world's highest capacitance ultracapacitor cell in mass production.



Product Specifications			
Parameter	Specification	Units	
Model	PC7223		
Case	Aluminum		
Electrode	Carbon		
Electrolyte	Organic		
Dimensions	164 x 62 x 62	mm	
Weight	800	g	
Volume	0.623	l	
Rated Capacitance	2700	F	
Stored Energy (Float V)	7142	J	
Specific Energy (Float V)	2.48	Wh/kg	
Maximum Float Voltage	2.3	V	
Maximum Surge Voltage	2.7	V	
Rated Current	400	A	
Operating Temperature	-20 to 60	°C	
Storage Temperature	-30 to 85	°C	
Leakage Current	0.007	A	
Series Resistance (25°C)			
DC	0.85	mΩ	
1kHz	0.5*	mΩ	
Performance Characteristics			
Parameter	Value	Unit	Comments
Specific Power			
Peak @ 2.7V	4556	W/Kg	Assumes constant current discharge from 2.3V to 1.15V
Peak @ 2.3V	3306	W/Kg	
6 seconds to ½ V	732	W/Kg	
30 seconds to ½ V	106	W/Kg	
300 seconds to ½ V	22	W/Kg	
Discharge Energy			
@ 300 seconds	5302	J	
@ 60 seconds	5095	J	
@ 6 seconds	3517	J	
Energy Efficiency			
@ 300 seconds	99	%	Efficiency= energy delivered/ (energy delivered + lost) for constant discharge.
@ 60 seconds	98	%	
@ 6 seconds	83	%	

\*Estimated

through hundreds of thousands of charges and discharges without performance degradation.

**PowerCache** ultracapacitors provide an excellent source of burst power.

With discharges ranging from fractions of a second to several minutes, a **PowerCache** ultracapacitor will improve the ability of many battery-based systems to meet application requirements. Since it has a higher power density than a battery, **PowerCache** supplies the application's need for bursts of power, while extending the useful life of its battery.

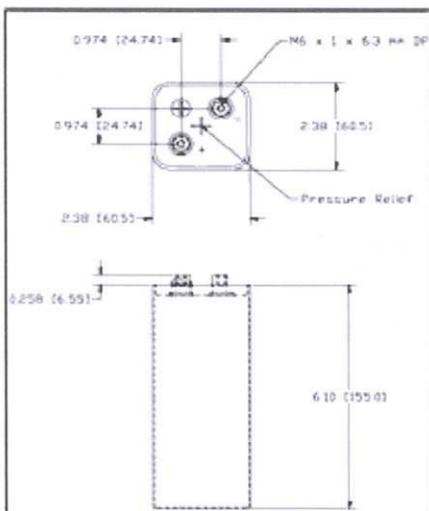
The unique construction of the **PowerCache** ultracapacitor provides a true electrostatic storage capability. It can cycle

Capable of accepting a charge at the same rate it discharges, **PowerCache** is an ideal addition to systems that can benefit from the capture of regenerative energy.

The **PowerCache PC7223** is configured as a convenient building block with axial terminals. With this scalable design, the PC7223 can be packaged to fit the specific requirements of a wide variety of high voltage applications.

**Maxwell**  
TECHNOLOGIES  
Energy Products

### 3.2 PC2500

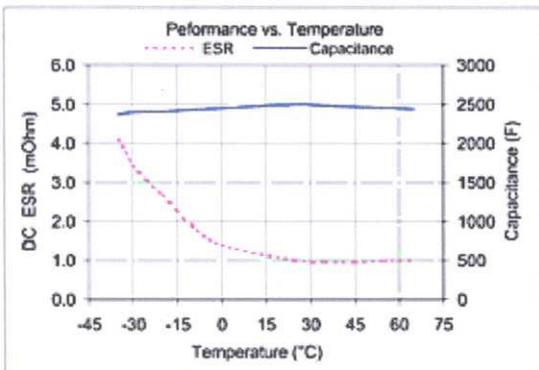
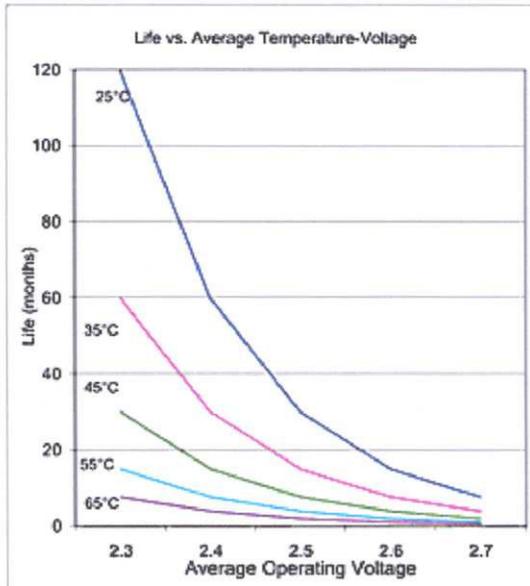
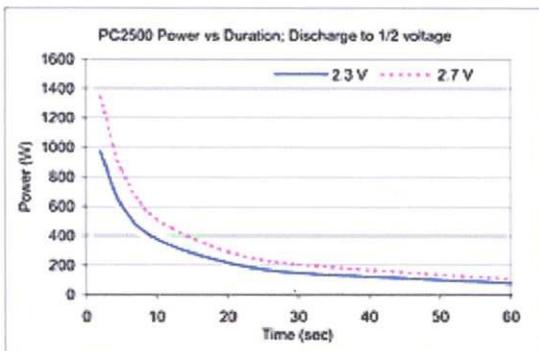


### PC2500 Ultracapacitor Data Sheet

Capacitance	F	-10%/+25%	2500
Series Resistance (25°C): DC	mohms	-20%/+20%	1.0
	100 Hz	mohms	0.6
Voltage: continuous operating	V		2.3
	peak	V	2.7
Rated Current <sup>1,2</sup>	A		400
Dimensions (reference only)	mm		161 x 61.5 x 61.5
Weight	g		725
Temperature <sup>3</sup>	Operating	°C	-20 to 60
	Storage	°C	-40 to 85
Leakage Current (after 72 hrs)	milliamps		6

Notes:

- <sup>1</sup> rated current = 15 - 30% of current at peak instantaneous power
- <sup>2</sup> Device can withstand short circuit current if kept within operating temperature
- <sup>3</sup> Steady state case temperature



Operational life of an ultracapacitor is a function of the average temperature and voltage.

- In cycling applications, use the average voltage over the entire operating cycle to determine life.
- In backup applications, use the continuous voltage to determine life.

#### 4 Supercondensateurs Saft : 3500 F



<i>Capacité</i>	F	3500
<i>Résistance série</i>	mΩ	0.6
<i>Tension nominale</i>	V	2.5 à 60 °C 2.8 à température ambiante
<i>Courant nominal</i>	A	500 A
<i>Volume</i>	l	0.5 (Ø 54 mm, longueur 219 mm)
<i>Poids</i>	g	650
<i>Température de fonctionnement</i>	°C	-30 à +60
<i>Courant de fuite</i>	mA	< 5 à 2.8 V et à 20 °C
<i>Energie spécifique max. (2.5 V)</i>	Wh.kg <sup>-1</sup>	4.7
<i>Puissance spécifique max. (2.5 V)</i>	kW.kg <sup>-1</sup>	4

**REFERENCES**

**BIBLIOGRAPHIQUES**

## Références bibliographiques

- [1] **J.S. LAI, S. LEVY, M.F. ROSE**, "High energy density double-layer capacitors for energy storage applications",  
Seventh Annual Battery Conference, IEEE AES Magazine, pp. 14-19, April 1992
- [2] **M.F. ROSE, C. JHONSON, T. OWENS, B. STEPHENS**, "Limiting factors for carbon-based chemical double-layer capacitors",  
Journal of Power Sources, Vol. 47, Fasc. 3, pp. 303-312, Switzerland, 1994
- [3] **J.F. FAUVARQUE**, "Présentation générale des supercondensateurs à double couche électrochimique",  
Journées d'Etudes sur les Supercondensateurs, Paris, Février 1998
- [4] **A. LAGRANGE**, "Condensateurs",  
Technique de l'Ingénieur, Traité Electronique, pp. E2060 (1-17), Mai 1996
- [5] **B.E. CONWAY**, "Electrochemical supercapacitors - Scientific fundamentals and technological applications",  
Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999
- [6] **X. ANDRIEU, L. MOREAU, B. PICHON**, "Etude comparative d'électrodes de carbone pour supercapacités à électrolyte organique",  
Journées d'Etudes sur les Supercondensateurs, Paris, Février 1998
- [7] **P. LE GOFF**, , "Quelques informations sur des techniques de stockage de l'énergie",  
Site Internet <http://pl.legoff.free.fr>
- [8] **A.F. BURKE, T.C. MURPHY**, "Material characteristics and the performances of electrochemical capacitors for electric / hybrid vehicle applications",  
Materials for Electrochemical Energy Storage and Conversion – Batteries, Capacitors and Fuel Cells Symposium, pp. 375-395, 1995

- [9] **M.F. ROSE**, "Performance characteristics of large surface areas chemical double-layer capacitors",  
33<sup>rd</sup> International Power Sources Symposium, pp. 572-591, Penningham, 1988
- [10] **D. EVANS, J. ZHENG, S. ROBERSON**, "Improved capacitor using amorphous RuO<sub>2</sub>",  
Site Internet <http://www.evanscap.com/technical.html>
- [11] **D. NAEGELE**, "Polypyrrole supercapacitors",  
Electronic properties of conjugated polymers III – Basic models and applications :  
proceedings of International Winter School on Electronic Properties of Polymers and  
Related Compounds, Vol. 91, pp. 428-431, March 1989
- [12] **M. TOURNOUX, R. DURAND**, "Materiaux pour le stockage et la transformation  
électrochimique de l'énergie",  
Rapport de l'Institut des Matériaux de Nantes, pp. 40-42,  
Site Internet <http://www.cnrs.fr/Chimie/Programmes/Materiaux/MateriauxStockage.html>
- [13] **T. MORIMOTO, K. HIRATSUKA, Y. SANADA, K. KURIHARA**, "Electric double-layer  
capacitor using organic electrolyte",  
Journal of Power Sources, Vol. 60, Fasc. 2, pp. 239-247, June 1996
- [14] **G. HERLEM, B. FAHYS, M. HERLEM**, "Nouveaux électrolytes non aqueux liquides pour  
supercapacités",  
Journées d'Etudes sur les Supercondensateurs, Paris, Février 1998
- [15] **I. BISPO-FONSECA, J.F. FAUVARQUE**, "Analyse des composantes de la résistance série  
d'un supercondensateur à électrolyte organique",  
Journées d'Etudes sur les Supercondensateurs, Paris, Février 1998
- [16] **C. RAIBLE, H. MICHEL**, "High energy density with ultracapacitors. Bursting with power",  
Siemens Matsushita Components  
<http://www.epcos.com/inf/20/35/articles/>
- [17] **E. HUMBERT**, "Les supercondensateurs approchent de la maturité",  
Electronique International, n° 354, pp. 16-19, Juin 1999

- [18] **A. YOSHIDA, S. NONAKA, A. NISHINO**, "Electric double-layer capacitor with high capacitance density and its application",  
Proceedings of the Symposium on Electrochemical Capacitors, pp. 210-219, USA, October 1995.
- [19] **A. YOSHIDA, S. NONAKA, I. AOKI, A. NISHINO**, "Electric double-layer capacitors with sheet-type polarizable electrodes and applications of the capacitors",  
Journal of Power Sources, Vol. 60, Fasc. 2, pp. 213-218, June 1996.
- [20] **E. BLANK, C. J. FARAHMANDI, J. DISPENNETTE** "Materials and processes of ultracapacitors for high energy and high power applications",  
27<sup>th</sup> International SAMPE Technical Conference, Vol. 27, pp. 769-780, October 1995.
- [21] **C.J. FARAHMANDI, J. DISPENNETTE, E. BLANK**, "High power 2300 farad ultracapacitors based on aluminium/carbon electrode technology",  
The electrochemical Society Proceedings, Vol. 95-29, pp. 187-197, 1996
- [22] **M. Mcgough, B. Coulter**, "Ultracapacitors for power conversion",  
Maxwell Technologies, pp. 1-10
- [23] **T. MORIMOTO, K. HIRATSUKA, Y. SANADA**, "Development and current status of electric double-layer capacitors",  
Material for Electrochemical Energy Storage and Conversion – Batteries, capacitors and Fuel cells, pp. 397-411, USA, 1995
- [24] **Matsushita Electronic Components Company**, "Panasonic capacitor catalogue and data book",  
1997-1998
- [25] **X. ANDRIEU**, "Supercondensateurs. Etat de l'art industriel - Performances",  
Journées d'Etudes sur les Supercondensateurs, Paris, Février 1998
- [26] **Site Internet <http://www.powercache.com/products>**
- [27] **Site Internet <http://www.epcos.com>**

- [28] **A. NISHINO**, "Capacitors : operating principles, current market and technical trends",  
Journal of Power Sources, Vol. 60, Fasc.2, pp. 137-147, June 1996
- [29] **T. ROBBINS, J.M. HAWKINS**, "Power telecommunications network interfaces using photovoltaic cells and supercapacitors",  
19<sup>th</sup> International Telecommunications Energy Conference, pp. 523-528, USA, 1997
- [30] **J.R. MILLER**, "Battery-capacitor power source for digital communication applications : simulations using advanced electrochemical capacitors",  
The Electrochemical Society Proceedings, Vol. 95-29, pp. 246-254, USA, 1995
- [31] **Y. MORI**, "Electric double-layer capacitors replace backup batteries for microcomputers",  
Journal of Electronic Engineering, pp. 60-62, Japan, April 1992
- [32] **T. HASHIMOTO**, "Electric double –layer capacitors back up momentary power cut",  
Journal of Electronic Engineering, Vol. 28, Fasc. 298, pp. 116-118, Japan, October 1991
- [33] **C. FRANZO**, "Double layer capacitor technology overview and IC memory card application",  
Masters of Applied Science, University of Toronto, 1993
- [34] **S.M. HALPIN, S.R. ASHCRAFT**, "Design considerations for single-phase uninterruptible power supply using double-layer capacitors as the energy storage element",  
IEEE-IAS'96, Vol. 4, pp. 2396-23403, USA, 1996
- [35] **R. BONERT, S. REICHERT**, "Super-capacitors for peak load shaving of batteries",  
EPE'97, pp. 1.055-1.060, Trondheim, September 1997
- [36] **X. ANDRIEU**, "Principe, caractéristiques et applications des supercondensateurs",  
EPF'96, pp. 269-271, Grenoble, 1996
- [37] **A.F. BURKE, J.E. HARDIN, E.J. DOWGIALLO**, "Application of ultracapacitors in electric vehicle propulsion systems",  
34<sup>th</sup> International Power Sources Symposium, pp. 328-333, USA, 1990

- [38] **A.F. BURKE, E.J. DOWGIALLO**, "Ultracapacitors technology update and electric drive vehicle evaluations",  
11<sup>th</sup> International Electric Vehicle Symposium, Vol. 2, pp. 19.07 (1-13), Italy, August 1997
- [39] **E.J. DOWGIALLO, A.F. BURKE**, "Ultracapacitors for electric and hybrid vehicles – A technology update",  
11<sup>th</sup> International Electric Vehicle Symposium, Vol. 3, pp. 19.07/1-13, Italy, 1992
- [40] **S.A. MERRYMAN, D.K. HALL**, "Chemical double-layer capacitor power source for electromechanical thrust vector control actuator",  
Journal of Propulsion and Power, Vol. 12, Fasc. 1, pp. 89-94, USA, January-February 1996
- [41] **D.K. HALL, S.A. MERRYMAN**, "Hybrid electrical power source for thrust vector control electromechanical actuation",  
Proceedings of the 30<sup>th</sup> Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, Vo. 1, pp. 393-397, USA, 1995
- [42] **S.M. HALPIN, R.L. SPYKER, R.M. NELMS, R.F. BURCH**, "Application of double-layer capacitor technology to static condensers for distribution system voltage control",  
IEEE Transactions on Power Systems, Vol. 11, Fasc. 4, pp. 1899-1904, November 1996
- [43] **R.L. SPYKER, R.M. NELMS, S.A. MERRYMAN**, "Evaluation of double-layer capacitors for power electronics applications",  
Proceedings of the 11<sup>th</sup> Annual IEEE Applied Power Electronics Conference, pp. 725-730, 1996
- [44] **R.L. SPYKER, R.M. NELMS**, "High current performance of 470 F double-layer capacitors",  
12<sup>th</sup> Annual Applied Power Electronics Conference and Exposition, Vol. 2, pp. 590-595, USA, February 1997
- [45] **K. HARADA, E. SAKAI, F. ANAN, K. YAMASAKI**, "Basic characteristics of electric double-layer capacitors controlled by switching converters",  
INTELEC, pp. 491-498, USA, 1996

- [46] **E. GILEADI**, "Electrode kinetics for chemists, chemical engineers, and materials scientists", VCH, New York, 1993
- [47] **A.W. ADAMSON**, "Physical chemistry of surfaces", Wiley, 3<sup>th</sup> edition, New York, 1990
- [48] **H. OHSHIMA, K. FURUSAWA**, "Electrical phenomena at interfaces. Fundamentals, Measurements, and applications", Marcel Dekker, 2<sup>nd</sup> edition, 1998
- [49] **J.S. NEWMAN**, "Electrochemical systems", Prentice Hall, New Jersey, 1991
- [50] **M.F. ROSE, S.A. MERRYMAN**, "Pulse generators using double layer capacitor technology", Power Modulator Symposium, pp. 340-344, June 1988
- [51] **H.S. CARSLAW, J.C. JAEGER**, "Conduction of heat in solid", Oxford University Press, Oxford, 1959
- [52] **A.B. DE VRIENDT**, "La transmission de la chaleur", Edition Gaëtan Morin, Vol. 1, tomes 1 ("Généralités - La conduction") et 2 ("La conduction (suite et appendices)"), 3<sup>ème</sup> édition, 1989
- [53] **J. GOSSE**, "Sur la conduction thermique variable dans un mur composite à propriétés constantes", Comptes-rendus de l'Académie des Sciences de Paris, t.286, série B, pp. 303-306, 1978
- [54] **A. DEGIOVANNI**, "Conduction dans un "mur" multicouche avec source : extension de la notion de quadripole", International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol. 31, Fasc. 3, pp. 553-557, 1988
- [55] **Ph. LETURCQ, J.M. DORKEL, F.E. RATOLOJANAHARY, S. TOUNSI**, "A two-port network formalism for 3D heat conduction analysis in multilayered media", International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol. 36, Fasc. 9, pp. 2317-2326, 1993

- [56] **A.F. BURKE, J.R. MILLER**, "Test procedures for high energy density electrochemical capacitors",  
The Electrochemical Society Proceedings, Vol. 95-29, pp. 281-297, 1995
- [57] **R. BONERT, L. ZUBIETA**, "Measurements techniques for the evaluation of double-layer power capacitors",  
IEEE-IAS'97, Vol. 2, pp. 1097-1100, New Orleans, October 1997
- [58] **L. ZUBIETA, R. BONERT**, "Characterization of double-layer capacitors (DLCs) for power electronics applications",  
IEEE-IAS'98, pp. 1149-1154, 1998
- [59] **F. BELHACHEMI, S. RAËL, B. DAVAT**, "Supercapacitors electrical behaviour for Power electronics applications",  
EPE-PEMC'2000, pp. 3/195-3/200, Kosice, Slovak Republic, Septembre 2000
- [60] **B.E. CONWAY, W.G. PELL, T-C. LIU**, "Diagnostic analyses for mechanisms of self-discharge of electrochemical capacitors and batteries",  
Journal of Power Sources, Vol. 65, pp. 53-59, November 1996
- [61] **T. SAITO, Y. KIBI, M. KURATA, J. TABUCHI, A. OCHI**, "Development of high-power electric double-layer capacitors",  
NEC Research and Development, Vol. 36, Fasc. 1, pp. 193-198, Japan, 1995
- [62] **D.A. EVANS**, "Forty kilojoule carbone double layer capacitor",  
International seminar on double-layer capacitors and similar energy storage devices, pp. 1-10,  
December 1993
- [63] **J.R. MILLER**, "Electrochemical capacitor power performance : stability as a function of temperature, voltage, and operating time",  
International Seminar on Double-layer Capacitors and Similar Energy storage Devices, pp. 1-11,  
December 1993
- [64] **F. BELHACHEMI, S. RAËL, B. DAVAT**, "A physical based model of power electric double-layer supercapacitors",

IEEE-IAS'2000, Ref. 0-7803-6404, pp. 1-8, Rome, October 2000

- [65] **F. BELHACHEMI, S RAËL, B. DAVAT**, "Modélisation énergétique des supercondensateurs à couche double électrique"  
EPF'2000, pp. 23-28, Lille, Décembre 2000
- [66] **T. DIETRICH**, "UltraCap capacitors : charging characteristics and circuit design",  
Site Internet <http://www.epcos.de/inf/20/35/articles>
- [67] **N.H. KUTKUT**, "Charge equalization using a non-dissipative current diverter with a centralized multi-winding transformer",  
EPE'97, Vol. 4, pp. 702-707, Trondheim, 1997
- [68] **M. OKAMURA**, "A basic study on power storage capacitor systems",  
Electrical Engineering in Japan, Vol. 116, Fasc. 3, pp. 40-51, 1996
- [69] **Ph. DESPREZ, G. BARRAILH, L. MOREAU, B. PICHON, D. ROUCHARD, C. JEHOULET**, "Supercondensateurs : un tampon de puissance pour sources d'énergie",  
Piles à Combustible et Interfaces pour les transports, pp. 97-100, Belfort, Novembre 2000