HAL
open science

Étude de la fiabilité et du vieillissement d'un système de stockage par supercondensateurs pour l'alimentation partielle et ponctuelle d'un trolleybus grâce à la récupération de l'énergie de freinage : approche du composant au système de stockage

Paul Kreczanik

To cite this version:

Paul Kreczanik. Étude de la fiabilité et du vieillissement d'un système de stockage par supercondensateurs pour l'alimentation partielle et ponctuelle d'un trolleybus grâce à la récupération de l'énergie de freinage : approche du composant au système de stockage. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2011. Français. NNT : 2011LYO10069 . tel-00819732

HAL Id: tel-00819732

https://theses.hal.science/tel-00819732

Submitted on 2 May 2013

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.

N° d'ordre : 69 - 2011 Année 2010/2011

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE

ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE
DE LYON

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

soutenue publiquement le 13/04/2011

par

KRECZANIK Paul

TITRE : **Etude de la fiabilité et du vieillissement d'un système de stockage par supercondensateurs pour l'alimentation partielle et ponctuelle d'un trolleybus grâce à la récupération de l'énergie de freinage. Approche du composant au système de stockage.**

Directeurs de thèse : **Guy CLERC** Professeur des Universités - Université Lyon 1
Pascal VENET Professeur des Universités - Université Lyon 1

Rapporteurs :
Hamid GUALOUS Professeur des Universités - Université de Caen
Jean-Michel VINASSA Professeur des Universités - Université Bordeaux 1

Examinateurs :
Gérard COQUERY Directeur de Recherche – IFSTTAR-LTN
Roland GALLAY Docteur, Consultant indépendant - Garmanage
Philippe REY Responsable projet Hybus - Irisbus Iveco
Christian MARTIN Maître de Conférences - Université Lyon 1

Membres invités :
Gérard ROJAT Professeur Emérite - Université Lyon 1

Résumé :

Le premier objectif du projet HYBUS est d'intégrer un système de stockage par supercondensateurs dans un trolleybus permettant la récupération de son énergie de freinage afin d'assurer la continuité de l'alimentation des systèmes électriques embarqués. A terme un système de stockage plus conséquent est prévu pour permettre au trolleybus une autonomie de quelques mètres. Notre travail étudie la durée de vie de ce système.

Plusieurs tests de vieillissement accéléré sur les supercondensateurs ont été mis en place au laboratoire AMPERE. Ces essais ont mis en évidence que le cyclage engendrait une forte accélération de la diminution de la capacité et de l'augmentation de la résistance série. Cependant, ces variations sont partiellement réversibles lors des phases de repos où une régénération s'opère. Une méthode se basant sur les dégradations observées en cours d'utilisation et les dégradations demeurant après régénération, a permis une mise en équation de l'évolution des paramètres internes des supercondensateurs.

Un test d'endurance de systèmes complets de stockage a aussi été réalisé au laboratoire. Les résultats expérimentaux montrent une hétérogénéité du vieillissement due à l'existence d'importants gradients de température entre les composants. De ce fait, une nouvelle méthodologie d'équilibrage visant à égaliser les durées de vie de chacun des supercondensateurs a été mise au point.

L'étude a donc contribué à une meilleure compréhension et évaluation du vieillissement des supercondensateurs dans le but d'améliorer la durée de vie de système de stockage de ce type. Une méthode est proposée pour estimer les dégradations en fonction des facteurs majeurs du vieillissement.

Mots-clés : Supercondensateur ; Système de stockage ; Durée de vie ; Système d'équilibrage ; Vieillissement accéléré ; Loi de vieillissement ; Cyclage ; Trolleybus ;

Title :

Study of reliability and aging of supercapacitor storage system for partial and punctual supplying of a trolley through the recovery of braking energy. Component to the storage system approach.

Summary:

The first objective of the HYBUS project is to integrate a supercapacitor storage system in a trolleybus in order to ensure the continuity of onboard electrical systems supply. The aim is to integrate an energy storage system, composed by a huge number of supercapacitors, for the recovery of the braking energy of trolleybus and allow autonomy for several meters. Our work concerns the study of the lifetime of the storage system.

Several accelerated aging tests on supercapacitors were developed in the AMPERE laboratory. These tests have shown that as far as ageing are concerned; the cycling is the major responsible. However, these changes are partially reversible during the rest time when regeneration phenomena are observed. A method based on the observed damage during cycling and the damage after regeneration, leads to a formal equation for the evolution of internal parameters of supercapacitors.

An endurance test of complete storage systems was also performed in the laboratory. Experimental results show the heterogeneity of aging due to the existence of significant temperature gradients between components. As a result, a new balancing strategy to equalize the lifetime of each supercapacitors has been developed.

In conclusion, our study has contributed to a better comprehension and evaluation of supercapacitors aging in order to improve the lifetime of this type of energy storage system. A method for the estimation of the supercapacitor lifetime has been also proposed.

Keywords : Supercapacitor ; Storage System ; Lifetime ; Balancing circuit ; Accelerated ageing ; Ageing law ; Cycling ; Trolleybus ;

Intitulé et adresse du laboratoire :

Laboratoire AMPERE, UMR CNRS 5005 ; Université Claude Bernard de Lyon, bât. Oméga ;
43, boulevard du 11 Novembre 1918 ; 69622 Villeurbanne Cedex ; http://www.ampere-lab.fr/

Remerciement :

Je remercie tout d'abord les membres du jury qui ont bien voulu évaluer mon travail et plus particulièrement les deux rapporteurs Hamid GUALOUS et Jean-Michel VINASSA.

Je remercie ensuite Pascal VENET qui a suivi de très près mes travaux de thèse. Je lui suis reconnaissant pour son sérieux approuvé aussi bien scientifiquement que dans son encadrement. Sa rigueur exemplaire, qu'il m'a en partie transmise au prix d'un effort certain de sa part, est pour beaucoup dans la clarté de ce rapport. Sa bonne humeur inaltérable a permis une relation amicale entre nous. Je suis aussi touché par sa tentative de me convertir à son sport fétiche en m'offrant son ancien vélo de course. Tentative qui fut un échec … mais qui m'a permis d'arriver toute de même avec 10 minutes de retard en moins le matin ! Merci Pascal

Je remercie mon directeur de thèse, M. Guy CLERC, qui a su être patient lorsqu'il le fallait, me donner des pistes de recherche souvent fructueuses et recadrer efficacement mon travail quand celui-ci sortait un peu du droit chemin. Je lui suis reconnaissant d'avoir consacré du temps pour moi et ma formation malgré un emploi du temps bien rempli par d'autres de ses fonctions. Merci Guy

Je remercie aussi Christian MARTIN et Gérard ROJAT qui ont aussi participé à mon encadrement. Le premier m'a beaucoup aidé et soutenu surtout lors de la phase de rédaction. Le second est un passionné de son travail et de bien d'autres choses. Il sait transformer les discussions scientifiques en un interminable film d'action avec suspense, retournement de situation et chutes souvent inattendues à la vue du sujet de départ. Merci à vous deux

Je n'oublierais pas les doctorants avec qui j'ai partagé mon bureau et donc la majorité de mon temps au labotatoire. Notre statut égalitaire a sûrement aidé à tisser des liens d'amitiés, qui nous permettaient de se soulager d'une pression en envoyant régulièrement des petites boutades entre nous. Je garderais un très bon souvenir de vous et j'ai énormément apprécié la multiculture qui régnait dans ce bureau. Merci à vous : Alaa, François, Tuan, An, Romain.

Je remercie aussi chaleureusement M. Younes ZITOUNI qui a su m'assister, me conseiller, et m'apprendre les astuces indispensables pour la réalisation des bancs d'essais. Je ne pourrais oublier son assistance de quasi tous les jours quand ma main directrice était plâtrée et qu'il faisait pour moi les manipulations qui m'étaient devenus impossible à réaliser seul.

Je remercie aussi Michelle SANTINI qui a su réceptionner avec le sourire mes commandes, et elles furent nombreuses, que je faisais passer souvent, pour ne pas dire tout le temps, dans l'urgence.

Je remercie aussi globalement tous les membres du laboratoire qui font régner une ambiance agréable et chaleureuse au laboratoire.

Evidemment, mes remerciements les plus passionnels sont pour ma moitié qui n'avait pourtant rien demandé et qui a été forcée, ou presque, à se former au supercondensateur pour pouvoir ensuite corriger mon rapport de thèse bourré de fautes. Merci Élo

Pour finir, je remercie du fond du cœur en priorité mes parents, puis mes sœurs, et enfin la famille au sens large (c.a.d. que mes amis et mes frères d'arme y sont aussi compris) qui ont, pour le coup, majoritairement contribué à faire de moi ce que je suis. Je ne pourrais pas me définir, mais je sais que je leurs dois beaucoup pour ne pas dire tout.

Sommaire

1. Le trolleybus, son environnement et les apports attendus par l'ajout d'un système de stockage embarqué. 15
1.1. Présentation du trolleybus et de son réseau 17
1.2. Objectifs attendus par le système de stockage 21
1.2.1. Récupération de l'énergie de freinage 22
1.2.2. Alimentation en continue des auxiliaires 23
1.2.3. Lisser la consommation du trolleybus 25
1.2.4. Autonomie partielle du véhicule 27
1.3. Finalité de l'étude 28
2. Composants et système de stockage. 31
2.1. Le supercondensateur 33
2.1.1. Présentation générale et contexte 33
2.1.2. Constitution, fonctionnement et principe physique 35
2.1.2.1. Modélisation électrode plane / électrolyte 44
2.1.2.2. Modélisation électrode poreuse / électrolyte 47
2.1.3. Méthodes de caractérisation, résultats et modèles associés 48
2.1.3.1. Caractérisation « constructeur » 49
2.1.3.2. Caractérisation différentielle 51
2.1.3.3. Caractérisation fréquentielle et modèle physique 54
2.1.3.4. Caractérisation et modèle thermique des supercondensateurs utilisés. 63
2.2. Du supercondensateur au système de stockage 67
2.2.1. Introduction 67
2.2.2. Le système de refroidissement 67
2.2.3. Le convertisseur 68
2.2.4. Le dimensionnement 69
2.2.5. Les systèmes d'équilibrage 71
2.2.5.1. Résistance 72
2.2.5.2. Résistance commandée 72
2.2.5.3. Convertisseur DC/DC 73
2.2.6. Les sécurités nécessaires 76
2.3. Le système de stockage retenu 76
2.3.1. Présentation globale du coffre 77
2.3.2. La puissance 78
2.3.3. La commande principale 79
2.3.4. Les commandes secondaires et les sécurités 82
3. Vieillissement de composants 87
3.1. Les mécanismes de vieillissement et les paramètres influents 89
3.1.1. Les phénomènes mis en jeu 89
3.1.2. Les signatures du vieillissement sur le composant 92
3.1.3. Méthodes de quantification des paramètres influents 92
3.1.4. Les essais de vieillissement accéléré 96
3.1.5. Protocole et méthodes 97
3.2. Vieillissement de type calendaire 99
3.2.1. Présentation des essais et de leur finalité 99

3.2.2. Résultats obtenus au cours du test et interprétations physiques ... 100
3.2.3. Bilan des résultats et loi préliminaire de vieillissements ... 106
3.2.3.1. Bilan des résultats ... 107
3.2.3.2. Loi préliminaire de vieillissement ... 110
3.3. Vieillissement de packs par cyclage ... 117
3.3.1. Présentation ... 117
3.3.1.1. Banc de test ... 118
3.3.1.2. Méthode de mesure ... 121
3.3.2. L'ensemble des résultats obtenus pour le Pack6 et quelques résultats d'autres packs ... 121
3.3.2.1. Observations en cours de cyclage ... 122
3.3.2.2. Evolution caractéristique en cours de cyclage de la capacité et de la résistance en fonction de la tension de polarisation ... 141
3.3.2.3. Observation et caractérisation de la régénération post cyclage ... 152
3.3.2.4. Dégradations irréversibles observées ... 161
3.3.3. Bilan des observations sur l'ensemble des packs et approximation de l'accélération du vieillissement par cyclage ... 165
3.4. Application de la méthode proposée pour une utilisation proche de l'application « trolleybus » ... 174
4. Test d'endurance du coffre ... 181
4.1. Présentation du banc de test ... 183
4.1.1. Présentation globale du matériel utilisé pour le test d'endurance ... 183
4.1.2. Puissance ... 186
4.1.3. Acquisitions ... 191
4.2. Cyclage et vieillissement ... 195
4.2.1. Vieillissements et défaillances observés en cours de cyclage 196
4.2.2. Comparaison des résultats initiaux à ceux post cyclage ... 205
4.2.2.1. Comparaison entre les spectroscopies initiales et finales 205
4.2.2.2. Comparaison des résultats issus des caractérisations de charge/décharge à courant constant avant et après cyclage. ... 213
4.3. Proposition d'évolution pour un meilleur système de stockage ... 222
4.3.1. L'équilibrage thermique ... 222
4.3.1.1. Introduction ... 222
4.3.1.2. Stratégie de commande ... 223
4.3.1.3. Dimensionnement ... 226
4.3.1.4. Équilibrage en tension thermique ... 228
4.3.1.5. Équilibrage en durée de vie approximée ... 229
4.3.1.6. Schéma simulé et résultats ... 230
4.3.2. La décharge du système de stockage ... 233
4.3.3. La mise en parallèle série ... 234
4.3.4. La minimisation des contraintes liée au vieillissement ... 234
5. Conclusions générales et perspectives ... 237
6. Références ... 243

7. Annexes 246
7.1. Données constructeur (Maxwell) des supercondensateurs 246
7.2. Fiche toxicité de l'acétonitrile 248
7.3. Donnée constructeur (ERCTEEL) du système de stockage 249
7.4. Données constructeur (LEM) des capteurs utilisés pour l'acquisition 251
7.5. Données constructeurs (National Instruments) pour l'acquisition 255
7.6. Filtrage analogique anti-repliement 256
7.6.1. Mesures principales 256
7.6.2. Mesure de tension individuelle 259

Introduction générale

Les problématiques environnementales liées aux consommations croissantes d'énergie ont animé et animent encore aujourd'hui les débats scientifiques et politiques. Pour répondre à un souci d'impartialité et de rigueur scientifique, le groupe intergouvernemental d'experts sur l'évolution du climat (le GIEC) a vu le jour en 1988 **[1]**. La mission du GIEC est d'avoir un regard critique sur l'ensemble des travaux proposés tendant à mesurer l'impact de l'homme et de son industrie sur l'évolution du climat, afin d'en extraire une base scientifique fiable. Pour ce faire, le GIEC organisent des conférences régulières aboutissant à la publication d'un rapport scientifique tous les 5 ans. Ce document est ensuite utilisé comme une base scientifique dite « de confiance » par les décideurs afin de choisir leur politique environnementale en toutes connaissances de cause. Le rapport du GIEC de 1995 confirme l'influence de l'activité humaine sur les changements climatiques. Il prévoit un réchauffement moyen de 1 à 5 degrés d'ici 2100 dû aux émissions de gaz à effet de serre. Peu de temps après, en 1997, le protocole de Kyoto est signé par 38 pays, dont la France **[2]**. Les pays signataires s'engagent à maîtriser leurs émissions pour lutter contre les changements climatiques dus à l'activité humaine. Ils s'engagent donc à réduire, ou tout du moins à ne pas augmenter leurs émissions de gaz à effet de serre d'ici à 2012 par rapport au niveau de l'année 1990. La signature de la Russie en octobre 2004 a permis l'entrée en vigueur du protocole de Kyoto le 16 février 2005 **[3]**. En effet, pour être valide l'accord international devait être ratifié par au moins 55 pays, étant à eux seuls, émetteurs d'au moins 55% de gaz à effet de serre. Il est cependant intéressant de souligner que d'autres communautés de chercheurs remettent en cause les résultats et les conclusions émises par le GIEC. Ils émettent d'autres facteurs telle que l'activité du soleil, pouvant être responsables du réchauffement climatique, et qui serait globalement indépendants de l'activité l'humaine **[4]**.

Quoiqu'il en soit, ce contexte visant à réduire ces émissions de gaz, stimule la recherche autour des transports électriques. En effet, le pétrole utilisé dans le domaine des transports est responsable d'environ 27 % des émissions de CO_2 au niveau mondial **[5]**. Aujourd'hui, la difficulté majeure au bon fonctionnement d'un véhicule électrique, est d'avoir une autonomie suffisante. Durant ces dernières années, l'amélioration constante des systèmes de stockages électriques permet d'entrevoir des solutions dans l'autonomie de ces véhicules. Actuellement, beaucoup d'architectures de voitures hybrides (thermique/électrique) voire entièrement électriques ont vu le jour, mais sont souvent restées au stade de prototypes **[5][6]**. Cette prise de conscience écologique ainsi que le prix en constante hausse de l'énergie s'accordent à rendre l'optimisation de la consommation des systèmes comme une nouvelle

priorité. Un marché respectueux de l'environnement avec des systèmes à basses consommations est donc en pleine croissance. Avec des systèmes de stockage récents, certaines optimisations des transports électriques plus anciens tels que le tramway, le métro, le train et les trolleybus sont devenues possibles **[5 - 11]**. L'avantage de ces modes de transport est qu'ils sont souvent, voir toujours, connectés au réseau électrique et de ce fait l'autonomie kilométrique n'est plus limitée.

Afin d'optimiser la consommation des trolleybus, le projet Hybus labellisé par le pôle de compétitivité LUTB (Lyon Urban Truck & Bus) a été créé. Celui-ci est constitué par trois industriels, (IRISBUS qui a pour activité la conception, la fabrication et la commercialisation d'autobus et d'autocars, ERCTEEL qui développe et commercialise des convertisseurs pour véhicules électriques, LMS Imagine qui développe des logiciels de modélisation et de simulation), un laboratoire de recherche (AMPERE) et de deux institutions finançant le projet, (la Direction Générale des Entreprises (DGE) et la région Rhône-Alpes). Le projet HYBUS a pour objectif la récupération de l'énergie de freinage, via un système de stockage par supercondensateurs, embarqué en toiture d'un trolleybus. Ce projet étudie une technologie de stockage, parmi d'autres, utilisable dans le développement de véhicules électriques. L'intégration d'un système de stockage doit permettre d'assurer, dans un premier temps, un accès en continue à l'énergie (compensation des microcoupures) et dans un second temps une autonomie partielle de la traction (traversée de carrefours urbains par exemple). Pour tenir à ces engagements écologiques, l'état via la DGE soutient ce projet en participant à son financement. La région Rhône Alpes, quant à elle, y voit une opportunité de promouvoir le développement de transport plus propre dans sa région. Afin d'être toujours mieux positionné sur le marché, IRISBUS, filiale d'IVECO, est intéressé par l'amélioration du fonctionnement de ses véhicules. ERCTEEL, quant à lui, a conçu et développé un prototype de stockage d'énergie via les supercondensateurs. Enfin LMS Imagine souhaite continuer à développer et étendre sa plate-forme de simulation système « AMESim ». Le prototype à base de supercondensateurs est utilisé expérimentalement afin d'en évaluer les apports. Le laboratoire Ampère intervient dans ce projet pour expertiser ce système de stockage. L'objectif est de mener une étude permettant d'analyser le vieillissement du système, et les facteurs majeurs engendrant ce vieillissement. A la suite de cette étude, des solutions pour minimiser l'impact de ces facteurs, et ainsi, améliorer la durée de vie du système, peuvent apparaître. Le but final de cette étude est d'estimer les apports du système et sa durée de vie, afin d'en justifier ou non, son implantation au sein du trolleybus.

Deux doctorants ont participé au projet : Alaa Hijazi et moi-même. Le travail de recherche a été partagé. C'est pourquoi dans ce rapport de thèse, des références aux travaux menés par Alaa Hijazi sont faites.

L'obtention de résultats expérimentaux fiables et suffisamment précis représente le travail majeur de ce mémoire. Cette phase symbolise à mes yeux l'un des trois piliers de la Recherche. L'un des deux autres piliers est l'interprétation, abordée aussi dans les limites du possible dans ce mémoire. Enfin, le dernier pilier est, la modélisation, qui est quasi absente mais fait l'objet des travaux d'Alaa Hijazi.

Pour éclaircir le contexte de l'étude, le premier chapitre présente rapidement le trolleybus, son environnement et les attentes du système de stockage. Ces attentes sont diverses, conduisant à différentes optimisations. Chacune d'entre elles est présentée et nécessite un système de stockage plus ou moins important.

Le deuxième chapitre présente le supercondensateur. Une comparaison rapide sera faite avec les autres composants permettant eux aussi un stockage de l'énergie électrique. Puis la constitution ainsi que le fonctionnement interne du supercondensateur est présenté. Plusieurs méthodes de caractérisations du composant sont développées introduisant un certain nombre de notations qui seront ensuite réutilisées dans les autres chapitres. Certaines de ces notations sont utilisées comme paramètre pour la modélisation des supercondensateurs. Les limitations intrinsèques du composant en termes d'énergie et de puissance, ainsi que la prise en compte du cahier des charges conduisent logiquement à l'utilisation d'un système contenant plusieurs supercondensateurs. Une réflexion sur les précautions qui doivent être prises pour la réalisation d'un coffret comprenant plusieurs composants est proposée. Ce chapitre se termine par une présentation du coffret étudié.

Le troisième chapitre traite des différents tests de vieillissement accélérés faites au laboratoire sur plusieurs composants. Dans un premier temps, les mécanismes de vieillissements sont présentés. En parallèle, des équations issues de la fiabilité sont présentées permettant d'estimer les dégradations en fonction des facteurs jugés majoritairement influents. Puis dans un second temps, les résultats principaux du vieillissement sont présentés ainsi que des exemples spécifiques représentatifs. Une interprétation des résultats obtenus est proposée,

et l'étude de la dynamique de ceux-ci a permis de déboucher sur une mise en équation de la durée de vie.

Le dernier chapitre est consacré au test d'endurance du système de stockage. Il commence donc par une présentation du banc expérimental, suivi des résultats obtenus. L'interprétation de ces résultats ouvre une fenêtre sur les points critiques des systèmes de stockage. Sur certains de ces points, des solutions sont développées qui devrait théoriquement améliorer la durée de vie du système.

Une discussion ouverte conclue le rapport et ouvre sur des perspectives. Un bilan du travail effectué est fait en rappelant les points faibles. Des perspectives sont ensuite développer pour améliorer l'étude faite et pour l'élargir.

Une présentation de l'application est nécessaire pour comprendre l'orientation et les choix qui ont été ensuite faits pour les travaux expérimentaux. C'est l'objectif du chapitre suivant.

Chapitre 1

1. Le trolleybus, son environnement et les apports attendus par l'ajout d'un système de stockage embarqué.

Ce chapitre propose une vision synthétique et globale du contexte qui a donné naissance au projet. Il commence par une présentation du trolleybus et de son environnement afin de pointer certaines problématiques.

Puis, nous verrons le rôle d'un système de stockage au sein du réseau de bord électrique du trolleybus dans la résolution de ces problèmes. Cependant, chaque problème ne nécessite pas le même apport en puissance et en énergie pour être résolu. Une quantification de ces apports est proposée.

1.1. Présentation du trolleybus et de son réseau

Un trolleybus est un bus électrique qui capte son énergie sur des caténaires via des perches. L'Irisbus Cristalis (**Figure 1. 1**) est un trolleybus disponible en deux versions de 12 et 18 mètres appelées ETB (Electric Trolley Bus) 12 et ETB 18. À Lyon, sur le réseau TCL (Transport en Commun Lyonnais), 69 ETB 12 circulent sur 5 lignes (les lignes 4, 6, 11, 13 et 18) et 44 ETB 18 circulent sur 2 lignes (les lignes C1 et C3). Les villes de Saint-Étienne et de Limoges exploitent aussi des trolleybus Cristalis. Le Cristalis possède 2 moteurs roue dans sa version 12 mètres et 4 moteurs roue dans sa version 18 mètres.

L'énergie captée via les perches est utilisée pour alimenter l'ensemble du trolleybus, tel que les auxiliaires (pompes, ventilateurs, climatisation, compresseur …) et les machines électriques de traction quand celles-ci sont utilisées en moteur. La quasi-totalité des freinages sont de type électrique, c'est-à-dire que les machines électriques vont freiner le véhicule en fonctionnant en génératrice. Si la puissance générée par un freinage est supérieure à la puissance consommée par les auxiliaires (majorité des cas), alors le trolleybus est ponctuellement générateur d'énergie. Jusqu'à présent, cette énergie de freinage n'est réutilisable que si un autre trolleybus la consomme au même moment, et sur la même portion de ligne. Ce cas étant rare, l'énergie est plus généralement perdue par effet Joule dans les résistances en toiture prévues à cet effet (**Figure 1. 2**).

Les trolleybus sont aussi équipés d'un moteur thermique couplé à une génératrice électrique afin de se substituer au réseau électrique lorsque celui-ci n'est plus accessible. Ce fonctionnement dégradé permet aux trolleybus de continuer à circuler. Cette circulation s'effectue malgré un mauvais rendement (environ 100 litres au 100 km) et des fonctionnalités inhibées (ex : climatisation).

Pour assurer l'alimentation normale du véhicule, un réseau aérien doit être mis en place sur l'intégralité du trajet. Pour diverses raisons pratiques, le réseau électrique d'alimentation est tronçonné en plusieurs morceaux (par exemple pour éviter des chutes de tension en ligne trop importantes). Le passage d'un tronçon à un autre se fait par le franchissement d'un isolateur (**Figure 1. 1**). Il apparaît donc que le trolleybus en circulation se voit régulièrement coupé de son alimentation aérienne pour plusieurs raisons :

- Lorsqu'il change de tronçon (**Figure 1. 1 b**)
- Lorsqu'il traverse un croisement avec aiguillage (**Figure 1. 1 c**)
- Lorsque de fortes vibrations se répercutent sur les perches

Pour ces trois cas, une mini-coupure apparaît entre l'alimentation électrique aérienne et le véhicule. Ces micro-coupures sont sans conséquences si le chauffeur freine au même moment. En effet, l'énergie générée par le freinage va permettre une continuité de l'alimentation du réseau de bord. Dans les faits, environ une coupure sur deux est évitée par un freinage électrique. D'autres cas peuvent engendrer des défauts d'alimentation aérienne :

- L'obligation de quitter sa voie pour éviter un obstacle (déperchage et donc rupture d'alimentation)
- Plusieurs trolleybus démarrent en même temps sur un même tronçon électrique (consommation trop importante sur la même ligne qui engendre un effondrement de la tension).

Ces coupures d'alimentation se répercutent au niveau du réseau de bord du trolleybus. L'alimentation en continu de tous les dispositifs, présents dans le bus, n'est donc pas assurée. Pour certains d'entre eux, ces défauts d'alimentation sont problématiques. Par exemple, de part son fonctionnement, la climatisation du bus ne peut pas toujours se réamorcer après une coupure. De plus, les redémarrages réguliers de la climatisation diminuent fortement sa durée de vie et créés des appels de puissance répétés sur le réseau.

a) Trolleybus en circulation

b) Isolateur entre deux tronçons de ligne **c) Aiguillage sur deux voies différentes**

Figure 1. 1 : Diverses photos relatives au trolleybus et son réseau

Pour une meilleure compréhension d'un trolleybus Cristalis (Irisbus), le synoptique général des lignes de puissance du réseau de bord est donné sur le schéma de la **Figure 1. 2**. Ce réseau de bord a été divisé, pour ce rapport, en trois zones nommées différemment.

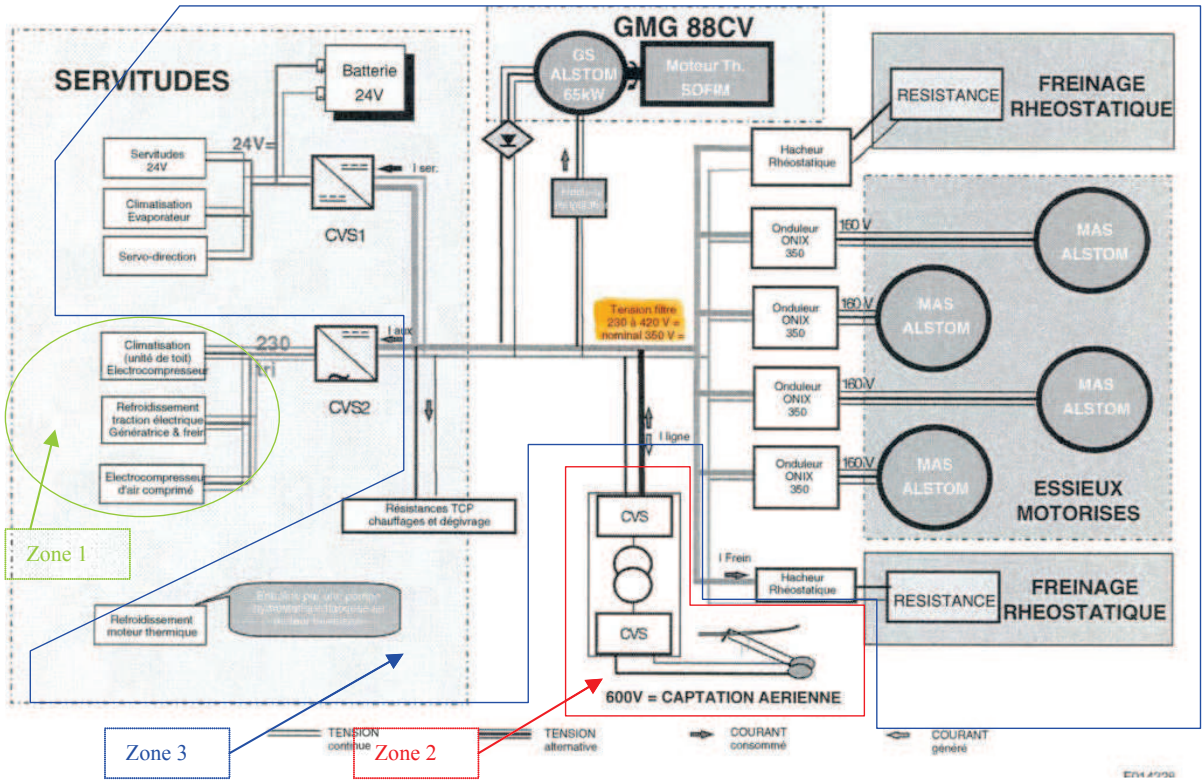


Figure 1. 2: Synoptique des lignes de puissance dans un trolleybus

Les « auxiliaires » du bus correspondent à tous les dispositifs alimentés en 230V alternatif triphasé derrière l'onduleur CVS2 (Zone 1, elliptique). La consommation maximale des auxiliaires, atteinte en été, est d'environ 50kW en raison de la climatisation du bus. L'appellation « coffre Trolley » correspond à l'ensemble des dispositifs permettant la

captation et l'adaptation de l'énergie entre les lignes aériennes et le réseau de bord du véhicule (Zone 2, en forme de L). En temps normal, c'est le coffre Trolley qui alimente l'ensemble du véhicule. Celui-ci peut fournir une puissance de 225kW. Il récupère les 600V DC par captation aérienne via les perches. Puis l'ensemble onduleur-transformateur-redresseur permet à la fois de fournir un réseau continu de 350V nominal, et d'assurer une isolation galvanique entre les deux réseaux électriques. L'ensemble du dispositif coffre Trolley est réversible, c'est-à-dire, qu'il est aussi possible de faire transiter de l'énergie du trolleybus vers les lignes aériennes. Cependant, le convertisseur qui génère le 600V DC des lignes aériennes à partir du réseau alternatif triphasé moyenne tension (20kV) d'EDF n'est pas réversible (réalisé à l'aide d'un transformateur suivi d'un pont de diode). Cette non réversibilité explique pourquoi l'énergie générée lors d'un freinage doit être consommée directement sur la même portion de réseau aérien (impossibilité de réinjecter la puissance sur le réseau EDF).

Le « réseau bus » correspond à l'ensemble du réseau électrique du bus excepté le convertisseur CVS2, les auxiliaires et le coffre trolley (Zone 3, la plus grande). Il comprend entre autres :

• Deux ou quatre machines asynchrones (suivant la taille du trolleybus), chacun associé à un onduleur réversible, utilisés pour la propulsion et le freinage électromagnétique.

• Deux bancs de résistances associées chacune à un hacheur permettant de dissiper l'énergie de freinage excédante non utilisable dans l'immédiat.

• Un moteur thermique associé à un générateur permettant de substituer le réseau d'alimentation aérien quand celui-ci n'est plus disponible.

• Un système de chauffage pour le bon fonctionnement du véhicule ainsi que le confort des passagers en hiver.

• Un ensemble classique de dispositifs retrouvés sur la quasi-totalité des véhicules en amont de la batterie 24V (phares, clignotants, portes électriques …).

Suivant le fonctionnement du trolleybus, la tension du réseau bus (V_{bus}) peut avoir des valeurs éloignées de leurs valeurs nominales (350V). Lors d'un freinage électromagnétique, le surplus de puissance générée (c'est à dire la puissance de freinage moins la puissance consommée par le véhicule) est, si possible, réinjectée sur le réseau aérien. Pour ce faire, un autre trolleybus doit être consommateur d'énergie sur la même portion de ligne. Si ce n'est pas le cas, l'énergie de freinage générée ne pourra pas être récupérée, et une surtension va apparaître sur le réseau de bord du trolleybus en cours de freinage. Lorsque cette tension de

bord dépasse les 370V, le surplus de puissance va être dissipé dans les résistances en toiture. La surtension maximale pouvant apparaître lors d'un freinage est de l'ordre des 390V (surtension maximale 420V).

La tension de bord peut aussi chuter en dessous de sa valeur nominale. En effet, lorsque plusieurs trolleybus sont fortement consommateurs sur une même portion de ligne (lors d'accélérations), celle-ci voit sa valeur chuter et, en conséquence, le coffre trolley ne peut plus assurer correctement l'alimentation du véhicule. Concrètement lorsque la tension aérienne chute en dessous de 400V, la puissance disponible est réduite et l'accélération du trolley s'en trouve bridée. Dans le cas où la tension de ligne chute en dessous de 300V, le coffre trolley est inhibé et la traction est momentanément impossible. De plus, comme cité ci-dessus, plusieurs cas peuvent engendrer une coupure (ou une mini coupure) entre le trolleybus et son réseau d'alimentation aérien. Pour des durées suffisantes de ces coupures, il est possible de voir la tension de bord chuter jusqu'à zéro Volt.

En résumé de cette partie, il apparaît donc que lors du parcours classique d'un trolleybus, différents points de fonctionnement engendrent de fortes variations de la tension de bord. Nous noterons que généralement, une tension de bord supérieure à sa valeur nominale apparaît lors d'un freinage du trolleybus, alors qu'une tension de bord inférieure à sa valeur nominale est représentative d'une dégradation du réseau aérien ou d'une coupure avec celui-ci. La partie suivante présente comment un système de stockage peut palier ces différents problèmes.

1.2. Objectifs attendus par le système de stockage

Pour optimiser le fonctionnement et la consommation du trolleybus, l'implantation d'un système de stockage embarqué est à l'étude. Plusieurs objectifs sont envisageables, mais chacun d'entre eux ne demande pas les mêmes apports en termes d'énergie et de puissance. Ce paragraphe présente l'ensemble des optimisations envisageables par l'ajout d'un système de stockage dans l'environnement actuel d'un trolleybus. Quelques réflexions sont aussi proposées autour du dimensionnement, de la commande et de la gestion d'énergie. Ces réflexions dépendent de l'optimisation visée pour le véhicule.

1.2.1. Récupération de l'énergie de freinage

Le premier objectif d'un système de stockage embarqué est la récupération de l'énergie de freinage. Pour le faire correctement, le système de stockage doit remplir deux critères :

• Avoir une capacité de stockage, en termes de puissance et d'énergie, supérieure ou égale à celle produite lors du freinage (aspect dimensionnement),

• Avoir un état de charge suffisamment faible au moment du freinage pour pouvoir réellement stocker cette énergie (aspect gestion de l'énergie).

Les freinages ont des caractéristiques diverses, aussi bien en puissance qu'en énergie. La puissance dépend fortement du poids du véhicule ainsi que de l'intensité du freinage. Le relief peut aussi jouer un rôle surtout si le parcours a un dénivelé important. Par exemple, une longue descente à pente douce entraîne un freinage de faible valeur en puissance, mais sur un temps long. Ce type de freinage peut, donc, générer une énergie considérable. Une chose est certaine : la puissance maximale générée lors d'un freinage ne peut pas être supérieure au cumul des puissances maximales des génératrices présentes sur le véhicule. Pour un freinage supérieur à la capacité des génératrices, il faut obligatoirement y ajouter le freinage mécanique. Les moteurs asynchrones, présents sur les trolleybus étudiés, ont une puissance nominale de 80kW. Suivant le modèle du trolleybus, on trouve deux ou quatre machines électriques, soit une puissance maximale de freinage respectivement de 160 ou 320 kW. A cette puissance de freinage, il faut retrancher l'ensemble de la consommation des autres appareillages du trolleybus pour obtenir le surplus de puissance à stocker.

Cependant, le freinage à pleine puissance d'un trolleybus est-il suffisamment fréquent pour être considéré dans le dimensionnement du système de stockage ?

Une étude statistique sur les freinages permettrait de trouver un bon compromis entre la puissance maximale admissible par le système de stockage et la récupération de l'énergie de freinage. Sans ce travail statistique, mais au regard de certains relevés obtenus lors de freinages, considérer une puissance d'environ 150kW avec une énergie de 1MJ semble cohérent.

Un second aspect, après le dimensionnement, est la stratégie de commande du système de stockage ; celle-ci est complexe et importante. Assurer la récupération optimale de l'énergie de freinage est l'un de ses objectifs. A posteriori, il faut bien sûr éviter d'avoir le

système de stockage plein lors d'un freinage. La vitesse du véhicule apparaît comme une donnée intéressante pour anticiper un freinage ou une accélération du trolleybus. Un véhicule à l'arrêt ne peut qu'accélérer alors qu'un véhicule qui roule à vive allure risque fortement de freiner. Les consignes des pédales de frein et d'accélération déterminent si une phase de forte consommation, ou au contraire, d'éventuelle génération est en cours. Une connaissance du parcours peut aussi améliorer le fonctionnement. Vider le système de stockage avant une descente est une possibilité permettant d'optimiser le fonctionnement du trolleybus. Pour ce faire, il semble intéressant de connaître la position sur le parcours en certains points, voire sur toute sa durée. Il apparaît déjà que la seule fonction de récupération d'énergie donne matière à réfléchir sur la commande optimale du système de stockage.

Actuellement, la charge du système de stockage se fait par la détection de la surtension engendrée lors du freinage. Après un freinage, lorsque le système est plein, l'utilisation de l'énergie récupérée se fait, dès que possible.

En supposant qu'un dimensionnement et qu'une commande permettant la récupération quasi-intégrale de l'énergie de freinage soit implémentée, une réduction significative de la consommation du trolleybus est attendue (de l'ordre de 20 à 30%).

Cependant, l'énergie de freinage récupérée peut apparaître comme insuffisante pour remplir l'ensemble des objectifs potentiellement attribués au système de stockage. La recharge du système de stockage, durant des phases de faibles consommations du trolleybus (ex : arrêt en station ou à un feu rouge), via le réseau d'alimentation aérien, est donc une solution simple et envisageable pour pallier ce problème.

1.2.2. Alimentation en continue des auxiliaires

Le second objectif d'un système de stockage embarqué est d'assurer une alimentation sans interruption des dispositifs électriques du trolleybus. En effet, comme expliqué précédemment (**paragraphe 1.1**) les micro-coupures du réseau de bord font chuter la durée de vie de certains de ses systèmes électriques embarqués et peuvent engendrer des dysfonctionnements (ex : la climatisation).

En considérant la faible durée de ces micro-coupures (inférieure à une seconde) et la consommation maximale des auxiliaires (environ 50kW), une énergie de l'ordre de 50kJ semble suffisante pour assurer la continuité de l'alimentation du réseau de bord. Si des coupures plus importantes, comme un déperchage, doivent être palliées, il faut bien

évidemment augmenter la valeur de l'énergie disponible. La puissance, quant à elle, reste inchangée. Quoi qu'il en soit, cette énergie doit être disponible à n'importe quel moment et sous une puissance de 50kW.

Cette contrainte doit être prise en compte dans la commande du système de stockage. Une première approche est de conserver, de façon permanente, une petite réserve d'énergie utilisée uniquement par les auxiliaires en cas de perte du réseau aérien. La quantité d'énergie conservée dépend de la longueur des coupures que le système doit pourvoir compenser et de la consommation des auxiliaires. Cette dernière pouvant changer (par exemple suivant les conditions météo), il peut donc être judicieux de recalculer, de temps à autre, la quantité d'énergie nécessaire pour pallier les micro-coupures.

On souligne aussi, que lors d'une micro-coupure, les auxiliaires ne sont pas les seuls consommateurs au sein du trolleybus. Pour assurer seulement leurs alimentations (et non pas celle de la traction, par exemple) l'ajout d'une diode dans le circuit de puissance semble être une solution simple et efficace (**Figure 1. 3**). Dans cette configuration, le système de stockage est dédié uniquement à l'alimentation des auxiliaires. Cependant, il peut tout de même se recharger avec l'énergie de freinage.

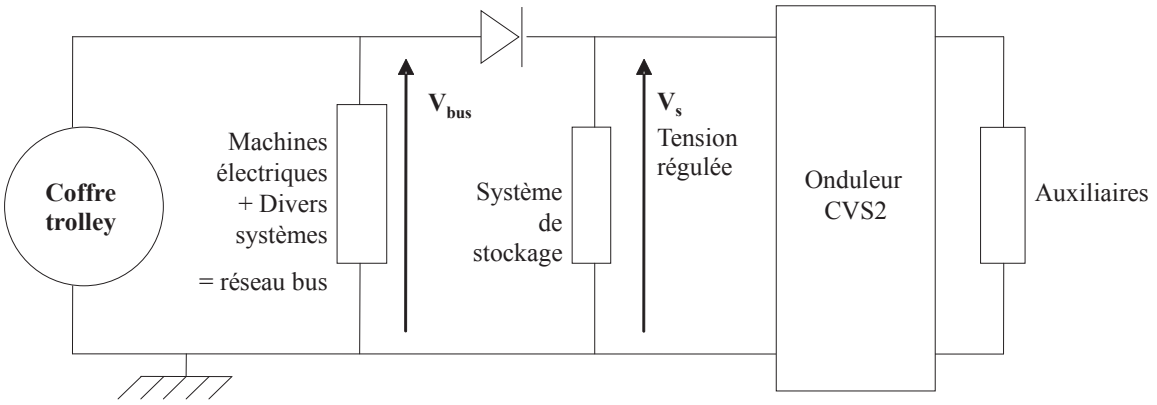


Figure 1. 3 : Schéma d'implantation d'un coffre dédié à l'alimentation en continue des auxiliaires.

Actuellement, la commande retenue détecte le plus tôt possible une chute de tension du réseau de bord, afin que le système de stockage se décharge pour réguler la tension d'entrée de l'onduleur CVS2.

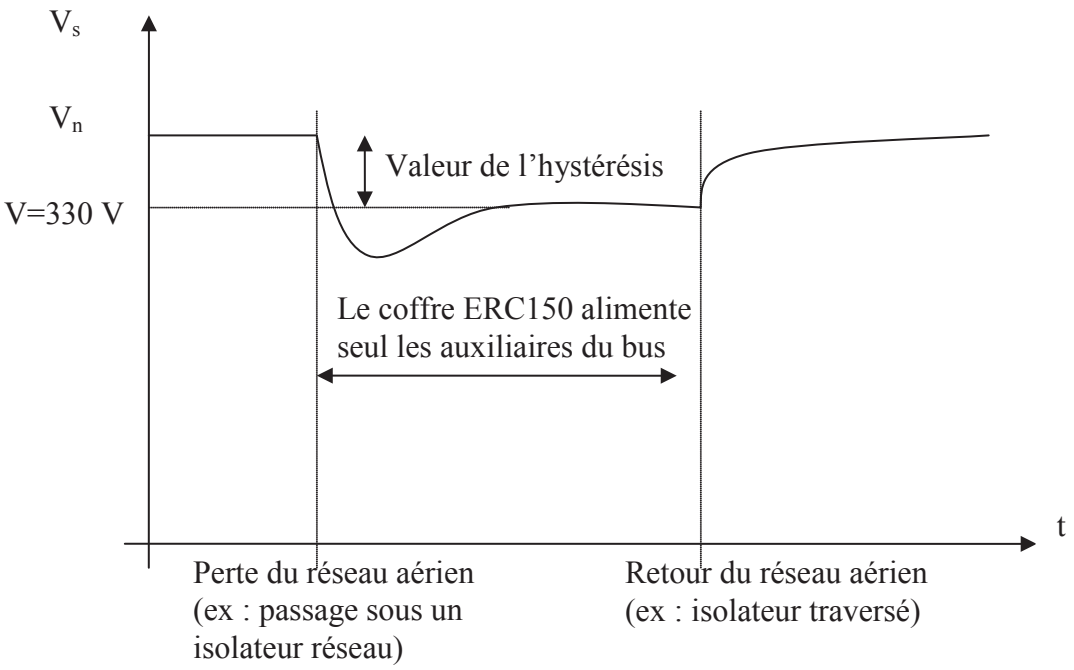


Figure 1. 4 : Tension du réseau de bord lors d'une micro-coupure

Pour permettre la détection du retour de réseau aérien, la régulation de la tension d'entrée de l'onduleur CVS2 se fait en dessous de la tension nominale ; soit 330V. Cet onduleur est conçu pour fonctionner avec une tension d'alimentation pouvant présenter de fortes variations. De ce fait, cette stratégie ne dégrade pas la tension de sortie de l'onduleur qui alimente les auxiliaires. Le retour du réseau aérien est donc détectable par le retour de la tension nominale.

1.2.3. Lisser la consommation du trolleybus

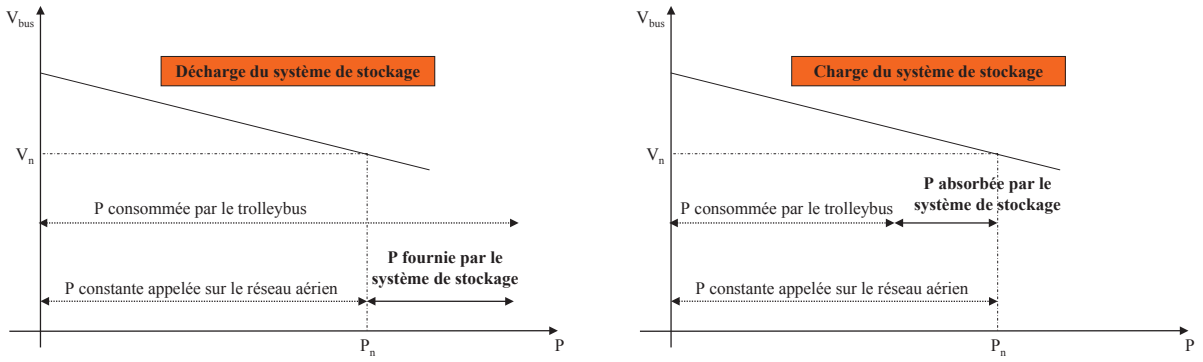
Le démarrage simultané de plusieurs trolleybus sur une même portion de ligne créé un appel de puissance très important sur le réseau aérien. Ce pic de consommation peut créer l'effondrement de la tension aérienne. Cet effondrement va, en conséquence, limiter la puissance disponible pour les véhicules. Leur fonctionnement va en être perturbé, entre autres, par une accélération bridée. Pour pallier ce problème, les pics de consommation d'un trolleybus doivent être réduits à leurs minima. La présence d'un système de stockage embarqué offre une seconde source d'énergie pour l'alimentation de ces pics de puissance (à condition que le système de stockage ne soit pas déchargé). La puissance ainsi appelée sur les lignes aériennes, transitant par le « coffre trolley », se voit donc allégée. Avec un tel fonctionnement, le réseau d'alimentation actuel peut voir son nombre de trolleybus en

circulation augmenter, sans pour autant fonctionner au-dessus de ses capacités. De plus, le convertisseur « coffre trolley » (**Figure 1. 2**) qui ne fonctionne plus avec des contraintes de puissance proches de ses limites, voit sa fiabilité améliorée. D'ailleurs, les futurs trolleybus peuvent avoir un convertisseur « coffre trolley » dimensionné à la baisse. Pour résumer, le but de cette régulation est d'avoir une puissance consommée sur les lignes aériennes quasi constante, et à peu près égale à la puissance moyenne consommée par le trolleybus.

Une stratégie de dimensionnement en puissance du système de stockage pour lisser la consommation doit s'appuyer sur l'écart entre la puissance moyenne consommée et les pics existants lors des accélérations du trolleybus. Le dimensionnement en énergie doit, quant à lui, s'appuyer sur les durées de ces pics. Celui-ci est moins contraignant que celui fait pour une récupération quasi-intégrale de l'énergie de freinage.

En effet, lors d'une accélération, l'énergie peut être conjointement fournie par le système de stockage ainsi que par le réseau aérien, alors que lors du freinage, la majeure partie de l'énergie doit être récupérée par le seul système de stockage (si comme souvent aucun trolleybus ne consomme de l'énergie sur la même portion de ligne).

Pour ce faire, la commande du système de stockage doit s'appuyer sur les variations de la tension de bord afin de déterminer ses phases de fonctionnement. Les **Figure 1. 5 a)** et **b)** illustrent cette commande avec une tension du réseau de bord linéairement dépendante de la puissance fournie par le « coffre trolley » (et donc appelée sur le réseau aérien).



a) **b)**

Figure 1. 5: Représentation d'un fonctionnement à consommation constante du trolleybus grâce au système de stockage.

La **Figure 1. 5 a)** montre que si la puissance appelée sur les lignes aériennes est supérieure à sa valeur nominale alors la tension du réseau de bord chute en dessous de sa valeur nominale. Cette faible tension du réseau de bord entraîne la décharge du système de stockage. La **Figure 1. 5 b)** montre qu'inversement si la puissance absorbée par le trolley est

inférieure à la puissance constante fournie par la source, alors le système de stockage à la possibilité de se recharger (si celui-ci n'est pas déjà complètement chargé).

1.2.4. Autonomie partielle du véhicule

Le dernier objectif, plus ambitieux, est de permettre une autonomie de quelques mètres à quelques dizaines de mètres du trolleybus. Cet objectif est plus ambitieux dans le sens où cette autonomie demande un apport énergétique plus conséquent, et donc, un stockage bien supérieur aux trois autres objectifs. Un trolleybus équipé d'un tel dispositif pourrait donc éviter un obstacle sur la voie, sans se servir de son moteur thermique. Le réseau d'alimentation pourrait aussi se voir simplifié. En effet, les lignes aériennes aux carrefours et dans les zones urbaines historiques pourraient être supprimées. L'utilisation d'un tel dispositif ferait chuter considérablement le coup de maintenance des lignes car les budgets se concentrent essentiellement sur les carrefours et les aiguillages, en raison de leurs complexités. Les deux photographies suivantes (**Figure 1. 6 a** et **b**) semblent bien traduire cette complexité.

a) trolleybus de Montréal

b) trolleybus de Grenoble

Figure 1. 6 : photographies de croisements de caténaires

L'énergie cinétique du trolleybus roulant est donnée par l'équation suivante :

Eq 1 : $$W = \frac{1}{2} m V^2$$

Avec, W l'énergie cinétique (J) ; m la masse (kg) ; V la vitesse ($m.s^{-1}$)

Les poids à vide des trolleybus 12 et 18 mètres sont respectivement 13,4 et 19,1 tonnes. L'application numérique de cette formule pour une masse de 15 tonnes et une vitesse de 43,2

km.h^{-1} (=12m.s^{-1}) donne une énergie d'environ 1MJ. Cette énergie cinétique est bien inférieure à l'énergie qu'il faut fournir pour réellement entraîner le véhicule à cette vitesse. En effet, l'énergie nécessaire à entraîner un véhicule est bien plus importante car elle doit compenser les pertes, alimenter les autres dispositifs présents et indispensables au fonctionnement (commande, refroidissement …), et prendre en compte une charge du véhicule (présence de passagers). La puissance à délivrer doit donc permettre l'alimentation de la traction mais aussi celle des auxiliaires. Elle avoisine alors les 200kW. Cette optimisation nécessite donc un système de stockage capable de délivrer une énergie considérable et ce sous une puissance élevée. Ces considérations montrent rapidement que l'autonomie, même partielle, n'est possible qu'avec un important système de stockage. Le poids de ce dernier devient alors un facteur non négligeable.

Le tableau suivant fait un récapitulatif des besoins en puissance et en énergie estimés d'une façon approximative pour chacune des optimisations présentées.

Optimisation considérée	Besoin estimé	
	Puissance	Energie
Alimentation en continu des auxiliaires (coupure estimée ≈ 1s)	50 kW	50 kJ
Récupération de l'énergie de freinage et lissage de la consommation d'un trolleybus	150 kW	1 MJ
Autonomie partielle d'un trolleybus (quelques mètres)	200 kW	Supérieure à 1 MJ

Tableau 1. 1: Récapitulatif des besoins estimés en puissance/énergie pour chacune des optimisations possibles du fonctionnement d'un trolleybus.

Le **Tableau 1. 1** met en évidence que le dimensionnement du système de stockage dépend fortement des optimisations visées. Effectivement, une différence d'un facteur 4 en puissance et d'un facteur 20 en énergie apparait suivant l'optimisation visée.

1.3. Finalité de l'étude

L'étude menée au laboratoire a pour objectif de caractériser et d'optimiser les systèmes de stockage par supercondensateurs développés pour les applications de type trolleybus. L'ensemble de ces optimisations permettent, comme vu précédemment, de réduire

les coûts de revient, d'améliorer les capacités de circulation, d'offrir une autonomie aux trolleybus et surtout de réduire leurs consommations.

Cependant une question perdure quant à la durée de service du système de stockage. Ce temps de fonctionnement influence les coûts de ces optimisations. C'est dans l'optique de quantifier et d'optimiser le temps de fonctionnement du système que des expériences ont été menées sur le vieillissement des supercondensateurs. Les essais permettent de suivre l'évolution d'un ou plusieurs composants au cours de leurs utilisations. Le recoupement des résultats obtenus par une succession de tests de vieillissement accéléré donne des éléments de compréhension sur le vieillissement. Une extraction des paramètres influents est proposée ainsi qu'une quantification de leurs impacts.

Pour ce faire, le composant de stockage, le supercondensateur, doit être étudié individuellement afin de connaître au mieux son comportement intrinsèque et son évolution au cours du temps. Cette étape est indispensable pour prédire le comportement global d'un système qui en comprend un grand nombre. Une présentation du composant est donc faite dans le deuxième chapitre. Les résultats expérimentaux issus des tests, quant à eux, sont donnés dans le chapitre trois.

Pour répondre au cahier des charges, il faut utiliser plusieurs supercondensateurs. En pratique, ceux-ci se retrouvent donc regroupés au sein d'un système. Cette association ne peut se faire correctement sans considérer un certain nombre de points importants, liés au supercondensateur (expliqués dans le deuxième chapitre). Les résultats obtenus nous mènent à de nouvelles considérations qui sont exposées en fin du quatrième chapitre.

L'étude se divise donc en deux parties imbriquées l'une dans l'autre. La première est axée sur le composant en lui-même afin d'extraire les paramètres influant sur son comportement et son vieillissement. La seconde, découlant de la première, cherche à prédire le comportement d'un système de stockage dans son ensemble et son évolution au cours de temps.

Chapitre 2

2. Composants et système de stockage.

2.1. Le supercondensateur

2.1.1. Présentation générale et contexte

Le supercondensateur est un composant de nouvelle génération qui permet de stocker de l'énergie électrique sous forme électrostatique. L'avantage de ce type de stockage est la bonne accessibilité aux charges électroniques, ce qui permet des transferts d'énergie à de forte puissance. Les systèmes de stockage électrochimiques comme les accumulateurs (batteries) permettent, eux, une meilleure interaction entre la matière qui les constitue et les charges électroniques. Cette forte interaction permet d'obtenir des densités d'énergies élevées. Cependant, l'aspect « chimique » présente aussi des inconvénients comme, par exemple, l'introduction de constantes de temps plus longues (liées aux réactions d'oxydoréduction) qui en limitent l'utilisation en terme de puissance. Ces remarques confirment le positionnement de ces deux composants sur le diagramme de Ragone (plan énergie massique /puissance massique de la **Figure 2. 1**. Ainsi les supercondensateurs ont une meilleure puissance massique mais une plus mauvaise énergie massique que les batteries. La différence du principe physique pour le stockage entre les batteries et les supercondensateurs (chimique, électrostatique) a un impact majeur sur le vieillissement des ces composants. En effet, l'absence théorique de réaction chimique dans le stockage d'énergie dans le supercondensateur lui confère une grande cyclabilité.

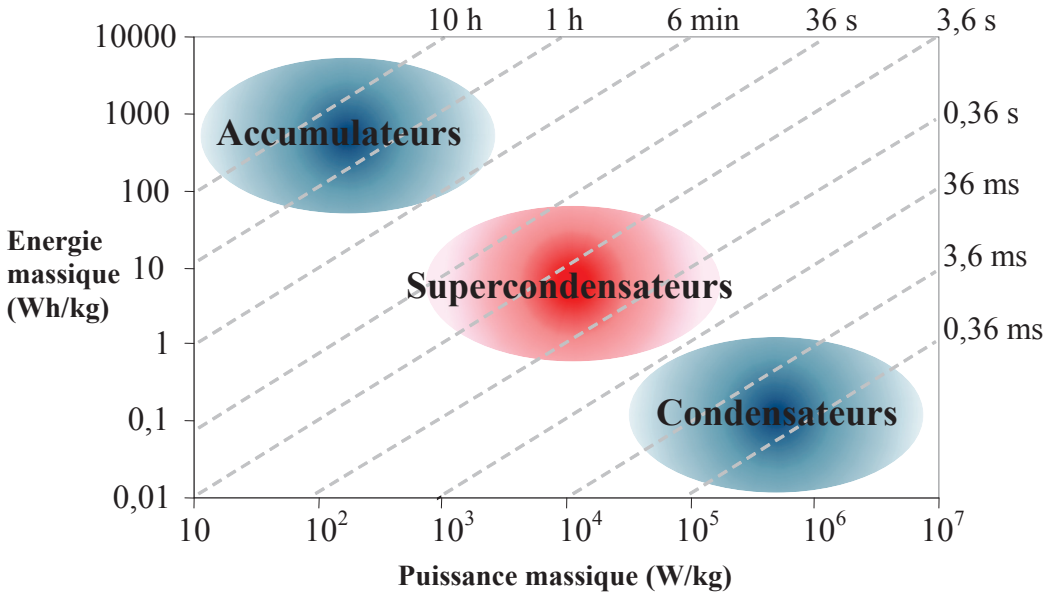


Figure 2. 1: Diagramme de Ragone [12]

Le diagramme de Ragone montre que les supercondensateurs sont destinés à des applications à forte puissance durant des temps assez courts alors que les batteries sont plus adaptées à des applications à forte énergie avec des puissances modérées (par exemple les dispositifs qui consomment peu mais où l'autonomie doit être maximisée).

Un grand nombre d'applications de type transport font appel à de forte puissance et à des énergies considérables. L'hybridation des deux technologies permet donc un compromis qui semble satisfaire au mieux les besoins d'une telle application. Cependant, un système de stockage hybride (supercondensateur/batterie) ne permet pas d'avoir la puissance massique des supercondensateurs et l'énergie massique des batteries. Les caractéristiques d'un système hybride sont comprises entre les caractéristiques des composants qui le constituent. Ainsi, les caractéristiques d'un système hybride seront à mi-chemin entre les supercondensateurs et les batteries si la répartition entre les deux est équitable en terme de masse. Cependant, si un composant est privilégié par rapport à l'autre, alors le système hybride va se rapprocher des caractéristiques de ce composant sur le diagramme de Ragone. Le choix optimum de la répartition de l'hybridation dépend donc de l'application. Une première approche simplifiée consiste à dimensionner les batteries afin de répondre à la puissance moyenne consommée par l'application et à dimensionner les supercondensateurs pour répondre aux oscillations (ou pics) de consommation que peut présenter cette même application. Cependant cette méthode n'est sûrement pas l'optimum et néglige beaucoup de paramètres importants comme la durée de vie. De plus, une hybridation nécessite plus d'électronique de puissance, un contrôle et un asservissement plus compliqués. Ces difficultés sont à prendre en considération pour justifier ou non l'utilisation d'un système de stockage hybride.

Dans notre application « trolleybus », les caténaires fournissent l'ensemble de l'énergie. Le système de stockage doit quant à lui répondre à des multiples critères :

- récupérer les fortes puissances générées lors de freinage,
- fournir l'énergie lorsque le trolleybus est déconnecté des caténaires (dans un 1er temps uniquement aux auxiliaires et dans un 2ème temps à l'ensemble du trolleybus),
- lisser la consommation du trolleybus.

Statistiquement, l'ensemble de ces phases actives est de l'ordre de la seconde (micro-coupure) à quelques dizaines de secondes (freinage, accélération, petite autonomie). Dans ce contexte et compte tenu de ces réflexions, le supercondensateur semble être plus approprié que les batteries pour remplir ces tâches.

2.1.2. Constitution, fonctionnement et principe physique

Même s'il existe des différences dans le principe physique mis en œuvre, le fonctionnement d'un supercondensateur reste assez proche de celui d'un condensateur plan classique (**Figure 2. 2 a**). Ce dernier est constitué de deux électrodes en regard avec, interposé, un isolant (diélectrique). La capacité d'un condensateur plan est régie par l'équation ci dessous :

Eq 2 : $$C = \varepsilon_0 \varepsilon_{ri} \frac{s}{e}$$

Avec : C la capacité (F) ; ε_0 la permittivité absolue du vide (ε_0= 8,854.10^{-12} F.m^{-1}) ; ε_{ri} la permittivité relative ou constante diélectrique de l'isolant ; S la surface effective des armatures en regard (m²) ; e l'épaisseur du diélectrique (m).

Pour des raisons pratiques, les électrodes qui ont une surface importante pour augmenter la valeur de capacité, sont souvent enroulées autours d'un mandrin (**Figure 2. 2 b**). Elles peuvent aussi être empilées les unes sur les autres, ce qui permet d'obtenir un composant de forme parallélépipédique.

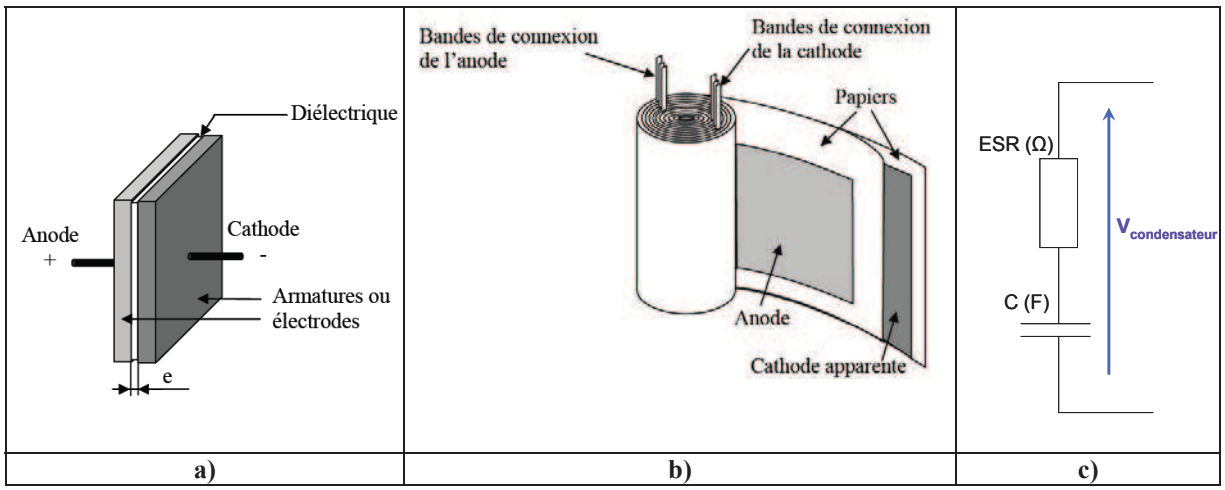


Figure 2. 2 : Schéma représentatif d'un condensateur [12]

La capacité d'un condensateur se définit en général à l'aide d'une équation qui relie la tension à ses bornes en fonction de la quantité de charge stockée, comme le montre l'équation suivante :

Eq 3 : $$C = \frac{Q}{V}$$

Avec : C la capacité (F) ; Q la quantité de charge stockée (C) et V la tension aux bornes du condensateur (V).

Cette équation met en évidence qu'une grande capacité permet de stocker des quantités de charges importantes sans pour autant générer une tension importante à ses bornes. Pour augmenter la valeur de la capacité, il faut augmenter les surfaces en regard et/ou diminuer l'épaisseur du diélectrique (ce qui équivaut à réduire la distance qui sépare les charges ; **Eq 2**).

L'intégration du courant permet de remonter à la quantité de charge stockée. L'équation précédante peut donc être réécrite de la manière suivante :

Eq 4 : $$V = \frac{Q}{C} = \frac{1}{C}\int i(t)dt$$

Avec : i(t) le courant aux bornes du condensateur.

La dérivée de l'équation (Eq 4) permet d'évaluer la capacité d'un composant en fonction du niveau de charge de celui-ci et donc en fonction de la tension à ses bornes (équation utilisée dans cette étude) :

Eq 5 : $$C_{dif} = \frac{\frac{dQ(t)}{d(t)}}{\frac{dV(t)}{dt}} = \frac{i(t)}{\frac{dV(t)}{dt}}$$

L'énergie stockée dans un condensateur plan est proportionnelle à sa capacité mais surtout proportionnelle au carré de la tension comme le montre l'équation ci-dessous :

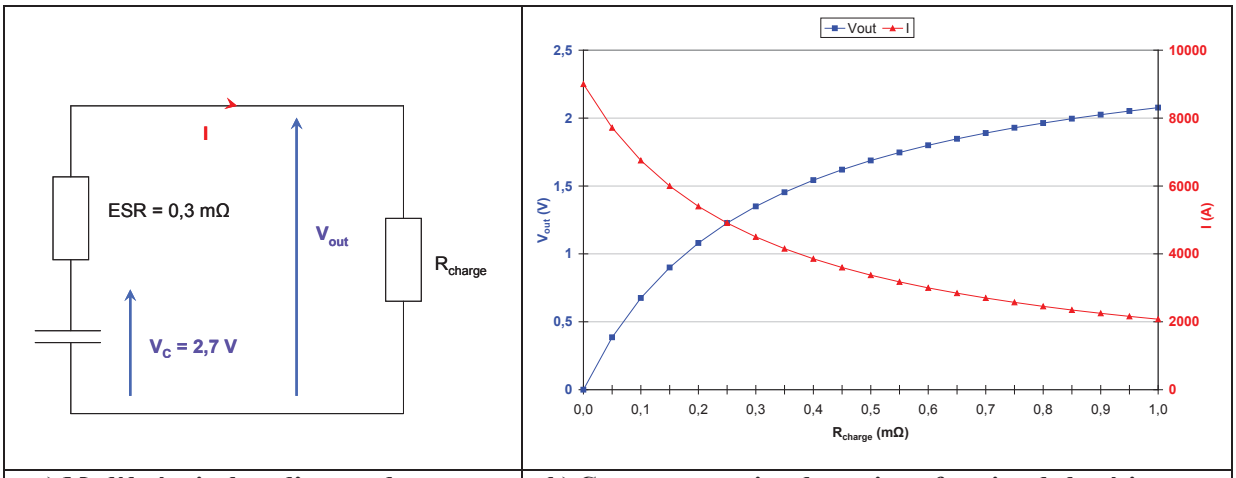
Eq 6 : $$W = \frac{1}{2}CV^2$$

Avec : W l'énergie stockée (J) ; C la capacité du condensateur (F) ; V la tension aux bornes du condensateur (V).

Cette équation est valable pour un condensateur plan car celui-ci a une capacité constante sur toute sa plage d'utilisation (ce qui se vérifie moins pour un supercondensateur). La tension d'utilisation est limitée par la tenue en tension du diélectrique. Cette tension de seuil, qui vaut une certaine valeur, limite l'énergie stockable dans un condensateur. Généralement, si celle-ci est dépassée, on observe un phénomène de claquage du diélectrique. Un arc électrique va alors se former entre les deux électrodes et cette décharge soudaine peut alors entraîner la destruction du condensateur.

Tout condensateur est aussi limité dans son utilisation par sa résistance équivalente série habituellement dénommée ESR (pour Equivalent Series Resistance). Pour l'illustrer, considérons l'exemple d'un condensateur modélisé par une source de tension constante égale à 2,7V en série avec une résistance de 0,3mΩ. Les valeurs choisies sont volontairement

proches de celles d'un supercondensateur afin que les résultats théoriques obtenus soient significatifs d'un fonctionnement de supercondensateur.



a) Modèle équivalent d'un condensateur sur une charge résistive	b) Courant et tension de sortie en fonction de la résistance R charge

Figure 2. 3 : Schéma d'un supercondensateur et de ses courbes de sorties (courant/tension) pour une charge résistive variable

Ces courbes montrent que théoriquement le courant peut atteindre 9000A pour un court-circuit (R_{charge}= 0). Comme la tension de sortie est nulle l'intégralité de la puissance est dissipée dans le composant. Généralement, la puissance à considérer est la puissance de sortie, c'est-à-dire la puissance transmise à la charge. Celle-ci est régie par l'équation suivante :

Eq 7 : $$P_{out} = V_{out} \times I = \frac{V_C^{\,2} \times R_{charge}}{\left(ESR + R_{charge}\right)^2}$$

Avec : P_{out} la puissance de sortie (W) ; V_{out} la tension de sortie (V) ; I le courant débité (A) ; ESR la résistance équivalente série du condensateur (Ω).

Cette équation met en évidence l'importance de minimiser la résistance série car celle-ci limite la puissance. Pour une résistance ESR et une résistance de charge nulles, la décharge du condensateur en court-circuit serait instantané (Puissance infini pour une énergie fini). La constante de temps d'un condensateur, définit par τ_e = ESR*C, montre bien l'importance de minimiser la résistance afin d'autoriser de fortes dynamiques de charge/décharge du composant.

En plus de limiter les puissances transmissibles, l'ESR est majoritairement responsable des pertes. Ces pertes sont dissipées principalement par effet Joule et échauffent donc le composant. La **Figure 2. 4** ci dessous montre l'influence de l'ESR sur le transfert d'énergie en fonction de la résistance de charge (R_{charge} ; **Figure 2. 3 a**).

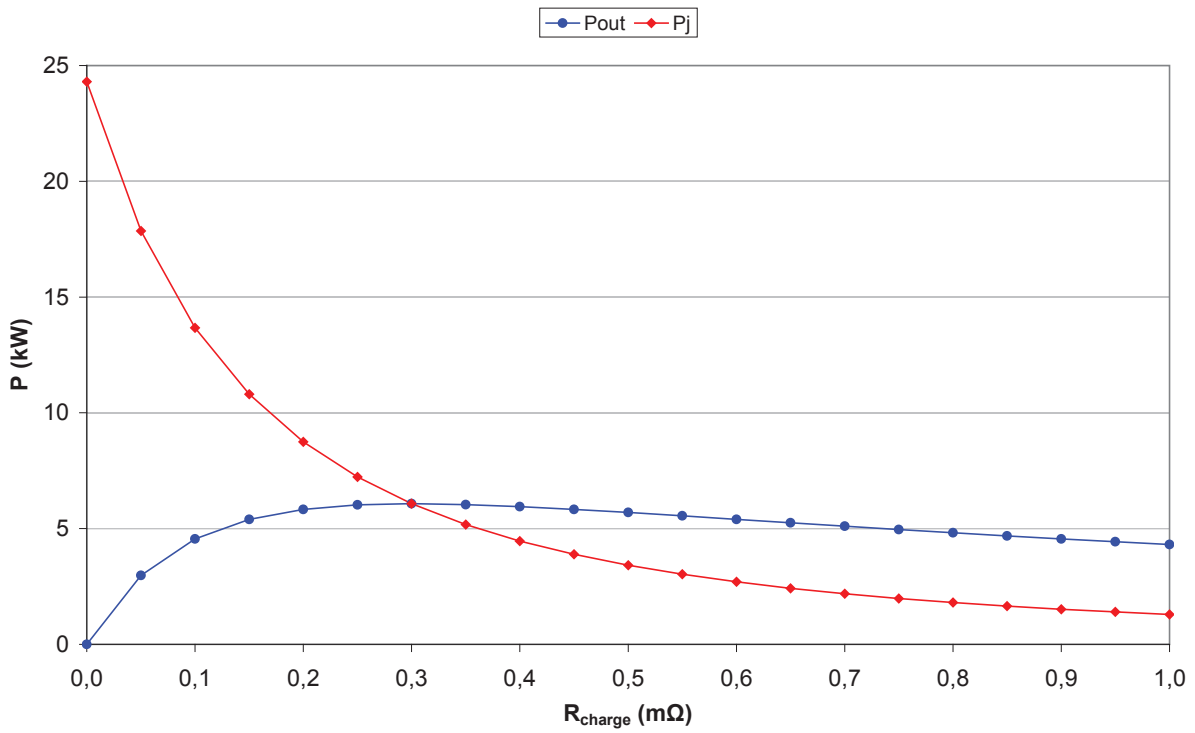


Figure 2. 4 : Puissance fournie à la charge et puissance dissipée par effet Joule

Pour R_{charge} = ESR, le courant est théoriquement de 4500A. La puissance fournie et celle dissipée s'égalisent à environ 6 kW. L'énergie est équitablement dissipée en chaleur et fournie à la charge. Le rendement théorique est donc de 50%. Plus le transfert d'énergie se fait à faible puissance, plus l'intégralité de l'énergie stockée est fournie à la charge et donc meilleur est le rendement.

Les électrodes du supercondensateur sont constituées par des collecteurs de courant (habituellement de l'aluminium) sur lesquels est déposé un composite conducteur fortement poreux (charbon actif). Les deux électrodes sont séparées par un matériau isolant (électroniquement) imbibé d'électrolyte : le séparateur. Il existe de nombreuses variantes dans le choix des constituants ayant chacune d'elle des avantages et des inconvénients. La plupart du temps, les feuilles d'anode et de cathode séparées par le séparateur imbibé d'électrolyte, sont superposées puis enroulées autour d'un mandrin (bobinage). Les différents tours de l'enroulement d'anode sont reliés électriquement par des languettes pour assurer la liaison à la connectique extérieure. Il en est de même pour ceux de la cathode. Grâce au séparateur il n'y a pas de contact entre les deux types de feuilles (**Figure 2. 5**). Le tout est ensuite conditionné dans un boîtier étanche, avec deux connectiques, permettant d'accéder séparément à l'anode et à la cathode (via des languettes).

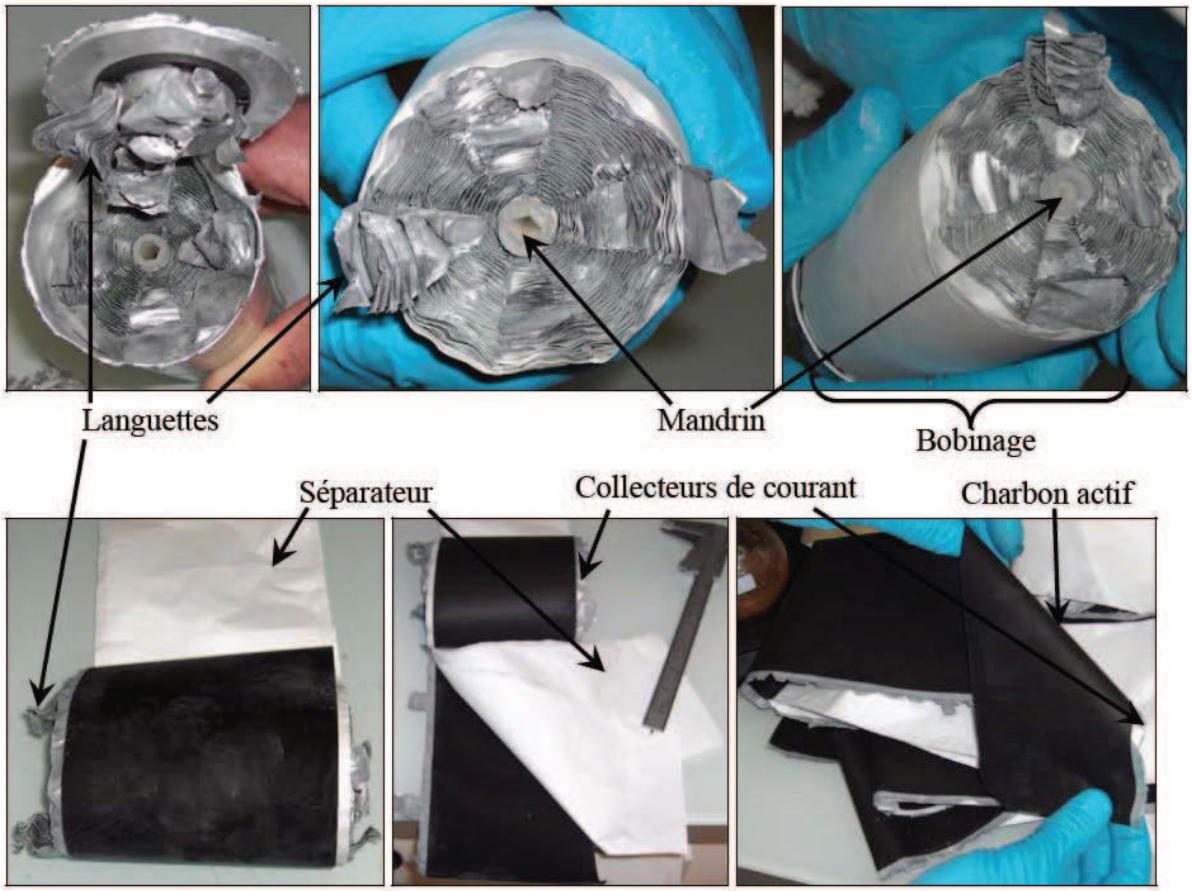


Figure 2. 5 : Constitution d'un supercondensateur 2600F [11]

Le stockage se fait d'une manière électrostatique à l'interface électrode/électrolyte. Ce phénomène est dû à l'adsorption des ions de l'électrolyte dans le composite poreux. Donc théoriquement, le stockage d'énergie se fait sans réaction chimique à l'intérieur du supercondensateur, ce qui lui confère une très grande endurance en nombre de cycles de charge/décharge. La forte valeur capacitive s'explique par une grande surface effective d'échange en raison de la porosité des électrodes et par une distance qui sépare les charges électroniques et ioniques de faible valeur (de l'ordre de la taille des ions de l'électrolyte soit inférieure au nanomètre). La **Figure 2. 6** montre la formation d'une double couche à l'interface électrode/électrolyte entre l'état déchargé et chargé du supercondensateur. Le terme double couche est utilisé pour rendre compte qu'à l'interface electrode/électrolyte se forme une couche electronique et une couche ionique.

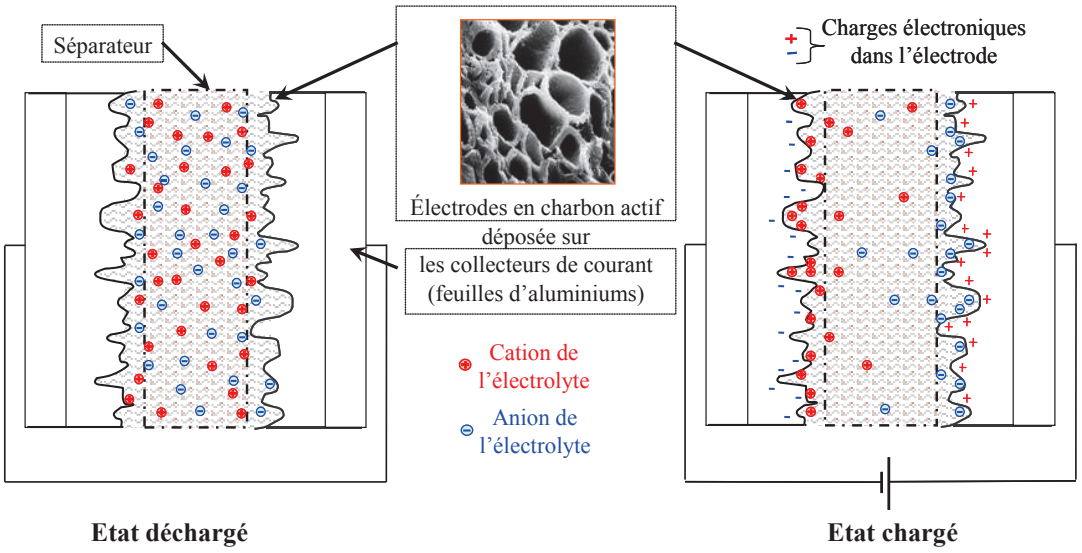


Figure 2. 6 : Schéma de principe du supercondensateur déchargé et chargé [11]

Le séparateur est un isolant poreux de type papier, plastique ou céramique permettant d'isoler électriquement les deux électrodes, tout en laissant passer les ions de l'électrolyte. Un séparateur idéal ne doit pas ajouter un terme résistif à la mobilité des ions de l'électrolyte. Dans les faits, la résistance ajoutée par le séparateur n'est pas négligeable. Cependant pour minimiser cette résistance, la concentration des pores doit être élevée et leurs tailles doit être supérieure à celle des ions de l'électrolyte. Le séparateur doit aussi être le plus fin possible, tout en assurant une bonne isolation électrique entre les deux électrodes. La taille minimale du séparateur dépend de sa permittivité diélectrique et de la tension appliquée à ses bornes (soit ici la tension entre les électrodes). Plus le séparateur a une permittivité élevée, plus son épaisseur pourra être faible.

L'électrolyte contient un sel dissout dans un solvant faisant apparaître des anions et des cations plus ou moins solvatés. Malgré la présence de porteurs de charges, l'électrolyte est dans sa globalité une solution électriquement neutre. Son rôle dans le fonctionnement du supercondensateur est primordial. En effet, les ions vont être à la base du stockage électrostatique à l'interface électrode/électrolyte. La stabilité électrochimique d'un électrolyte détermine la tension d'utilisation. Une différence de potentiel supérieure à la fenêtre de stabilité de l'électrolyte entraîne sa décomposition (soit des réactions d'oxydoréductions). Pour que la formation de la double couche se constitue facilement à l'interface électrode/électrolyte, la résistivité de l'électrolyte doit être la plus faible possible. La conductivité ionique d'un électrolyte est donnée par l'équation suivante :

Eq 8 : $k = F\sum_i z_i c_i u_i$

Avec : k la conductivité ionique ($S.cm^{-1}$) ; F la constante de Faraday ($C.mol^{-1}$) ; z_i la charge ou valence des ions i ($mol.cm^{-3}$); c_i la concentration des ions i ($mol.cm^{-3}$) ; u_i la mobilité des ions i ($cm^{-2}.V^{-1}.s^{-1}$).

A noter que la mobilité des ions dépend de leurs tailles et de la viscosité de l'électrolyte **[13]**. Cette viscosité dépend quant à elle de la température de l'électrolyte. Les concentrations ioniques sont limitées et dépendent de la solvabilité du sel dans le solvant. La conductivité d'un électrolyte est donc dépendante de beaucoup de paramètres. Deux grandes familles d'électrolytes sont commercialisées : les aqueus et les organiques. Les deux paragraphes suivant expliquent les avantages/inconvénients de chacun en fonction de leurs caractéristiques intrinsèques.

Les électrolytes aqueux ont une meilleure conductivité, un prix et un impact écologique faible, et des risques limités. La bonne mobilité des ions s'explique en partie par leurs faibles tailles mais aussi par une viscosité moins importante de d'électrolyte. L'avantage de la faible taille des ions est de rendre les pores plus facilement accessibles. Cette bonne accessibilité aux pores permet à de plus petits pores d'intervenir dans la constitution de la double couche. Pour un composite poreux donné, les capacités obtenues avec un électrolyte aqueux sont donc plus importantes que celles obtenues pour un électrolyte organique. Cependant, due à la présence d'eau dans l'électrolyte, la fenêtre de stabilité en tension et en température est assez faible (l'électrolyse de l'eau commence à partir de 1,2V). La plage d'utilisation en tension est primordiale car l'énergie stockée dans un condensateur dépend du carré de celle-ci (**Eq 6**). Cette considération explique essentiellement l'utilisation d'électrolyte organique.

Les électrolytes organiques ont une moins bonne conductivité, un prix plus élevé et comporte des risques, liés à leur utilisation, plus importants. De plus, les ions solvatés dans ce type d'électrolyte sont de plus grosse taille. Cela engendre, pour un composite donné, des capacités plus faibles qu'avec un électrolyte aqueux. Cependant, la fenêtre d'utilisation en température et en tension est bien supérieure. La stabilité de l'électrolyte pour des tensions plus importantes permet de charger le composant à des tensions supérieures. Il en résulte généralement des énergies stockées plus importantes et ceci malgré une valeur capacitive plus faible que pour un électrolyte aqueux.

L'anode et la cathode sont composées d'un collecteur de courant et d'un composite poreux déposé sur les surfaces qui sont en contact avec l'électrolyte. Les matériaux choisis pour le collecteur ainsi que le composite doivent être de bons conducteurs pour permettre une

circulation aisée des charges électroniques. La difficulté ne réside pas dans le choix des matériaux (qui peuvent aisément être de bon conducteur) mais plutôt dans la réalisation du contact électrique entre eux. En effet, c'est essentiellement la qualité du contact entre ces deux matériaux (collecteur + composite) et les contacts internes au composite (contact entre pores) qui détermine la résistance globale d'une électrode. De nombreux travaux tentent de minimiser ces résistances de contacts suivant les matériaux utilisés, leurs quantités et les procédés de fabrication **[12][13]**.

Outre la conductivité de l'électrode, c'est sa porosité qui va être déterminante dans la valeur de la capacité obtenue. Effectivement, afin d'accroître un maximum les surfaces effectives mises en jeu (S dans **Eq 2**) les matériaux poreux sont intéressants. De nombreux types de composites carbonés ont été testés afin d'en évaluer leurs performances **[13]**. Il apparaît que la taille des pores, leurs orientations ainsi que leurs concentrations sont des paramètres déterminants. Ils existent différents types de procédés de fabrication du composite carboné poreux qui amènent à des surfaces plus ou moins homogènes en termes de taille et d'orientation des pores (**Figure 2. 7**).

La plupart des supercondensateurs commercialisés actuellement ont des composites carbonés issus de poudre de charbon actif. La fabrication de ce type de composite est l'une des plus faciles et une des moins coûteuses à mettre en œuvre. L'obtention de charbon actif peut être faite par différents procédés (traitement physique ou chimique). Ceux-ci permettent en général d'obtenir une poudre de charbon actif. Cette poudre doit subir d'autres modifications pour obtenir un composite actif utilisable pour les supercondensateurs (ex : Enduction, Extrusion **[15]**). Quelle que soit le procédé de fabrication choisi, le composite obtenu à partir de poudre de charbon actif présente des tailles de pores disperses et interconnectés entre eux. La figure suivante est un schéma représentant la porosité que peut avoir un grain de charbon actif.

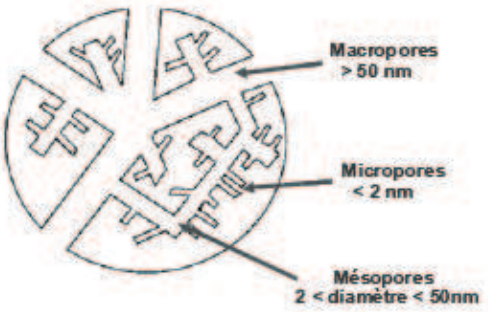
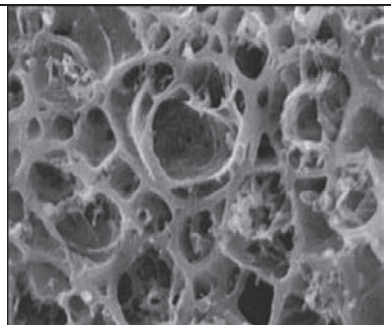
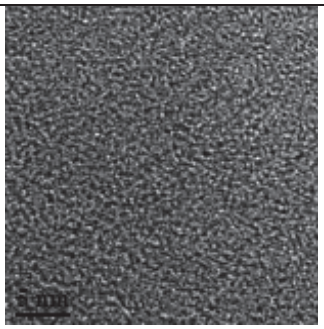


Figure 2. 7 : Schéma représentatif de la porosité d'un grain de charbon actif [13]

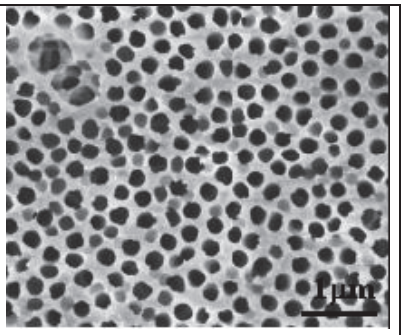
Pour mener une étude sur l'apport capacitif des pores en fonction de leurs tailles, la maîtrise des tailles de pores du composite carboné est indispensable. L'obtention de composite avec une dispersion de pores plus étroite est possible à partir de carbone dérivé de carbure métallique. Les travaux de thèse de Céline LARGEOT **[13]** menés dans cette optique, et avec ce type de procédé, ont montré que les capacités maximales sont obtenues pour des pores de taille comprise entre celles des ions et celles des ions solvatés de l'électrolyte (**Tableau 2. 1**). Cependant ces travaux montrent aussi que l'utilisation de si petits pores accroît sensiblement la résistance d'accès et donc la résistance de l'électrolyte. Pour des pores de plus grandes tailles (de l'ordre de quelques fois la taille des ions), les capacités obtenues sont plus faibles. Cependant l'accessibilité aux pores étant meilleures, la résistance de l'électrolyte est plus faible. La taille optimale des pores semble donc être un compromis entre la capacité désirée et la résistance de l'électrolyte.



a) Structure microscopique d'une électrode au charbon actif (porosité de type cylindrique et de tailles hétérogènes) [16]



b) Photos de carbone dérivé de carbure de titane [13]. Taille des pores homogènes.



c) Nanotubes de carbones alignés obtenu par la méthode « template » [13]

Figure 2. 8 : Différentes formes poreuses de composites de carbones

Tous les supercondensateurs étudiés dans ce rapport sont distribués par la société Maxwell sous le nom de Boostcap (sous deux séries différentes ; voir **annexe 7.1**). Le séparateur est en papier, l'électrolyte est un sel $\{Et_4NBF_4\}$ dissous $\{Et_4N^+ ; BF_4^-\}$ dans un solvant organique : l'acétonitrile $\{CH_3CN\}$. Les qualités de l'acétonitrile sont une bonne tenue en tension (tension nominale des supercondensateurs Maxwell de l'ordre de 2,7V) et une bonne tenue en température (température de fonctionnement des supercondensateurs comprise entre -40°C et +65°C). Les deux inconvénients majeurs de cet électrolyte pour le fonctionnement du supercondensateur, est une conductivité assez faible (de l'ordre de 0,03 $S.cm^{-1}$), et la taille assez importante des ions solvatés du sel utilisé (**Tableau 2. 1**). Le **Tableau 2. 1** donne une idée de la taille des ions, solvatés et non solvatés et du sel utilisé dans l'acétonitrile.

Ions	Cation tétraéthylammonium (Et_4N^+)		Anion tétrafluoroborate (BF_4^-)	
	SOLVATE (une couche de solvatation)	DESOLVATE	SOLVATE (une couche de solvatation)	DESOLVATE
Taille des ions (nm)	1,30	0,67	1,16	0,48

Tableau 2. 1 : Taille des anions et cations utilisés dans les supercondensateurs étudiés [13]
Remarque : La taille des ions solvatés est obtenue en considérant une seule couche de solvant autour de la molécule.

L'électrode est en aluminium co-laminé de charbon actif. La thèse, soutenue en 2002 de Christophe Emmenegger **[15]**, site l'enduction comme procédé de fabrication du composite carboné de la société Maxwell à partir de charbon actif. A la vue de ces données, il est raisonnable de penser que le composite carboné contient des tailles de pores assez hétérogènes.

Electrodes, séparateur et électrolyte sont confinés dans un boîtier en aluminium rainuré pour permettre une ouverture de celui-ci lorsque la pression avoisine les 15 bars à l'intérieur du supercondensateur. Cette rainure de sécurité que l'on appellera « fusible 15 bars » permet donc de « contrôler » l'ouverture du supercondensateur en cas de problème et ainsi de limiter la quantité d'acétonitrile qui s'échappe. En effet, le solvant utilisé (acétonitrile) est un composé très volatile, toxique et explosif suivant sa concentration.

2.1.2.1. Modélisation électrode plane / électrolyte

Dans la littérature, beaucoup de modélisations de la capacité des supercondensateurs s'appuient sur des travaux étudiant la formation d'une couche ionique à l'interface électrode plane/électrolyte pour expliquer le fonctionnement physique interne de ces composants **[12] [24][44]**. La porosité de l'électrode est donc considérée comme étant équivalente à une grande surface plane (surface effective de l'électrode) interagissant avec l'électrolyte.

Helmholtz fut le premier à s'intéresser au phénomène capacitif qui à lieu entre un milieu solide conducteur et un milieu liquide ionique. Il modélisa simplement une zone de charge d'espace compacte et uniforme dans l'électrolyte à l'interface électrode/électrolyte. La

quantité de charges dans cet espace compact est tout simplement égale à la quantité de charges injectée dans l'électrode. Les anions ou les cations (suivant l'électrode considérée) sont modélisés par leur charge en un point fixe. La distance entre les charges est donc considérée comme constante et égale à la demi-taille de l'ion considéré. La formulation de la capacité surfacique ainsi modélisé est la même que pour un condensateur plan :

Eq 9 : $$c_H = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{re}}{d}$$

Avec : C_H la capacité surfacique d'Helmholtz de la couche compacte ($F.m^{-2}$) ; ε_0 la permittivité absolue du vide ($F.m^{-1}$) ; ε_{re} la permittivité relative de l'électrolyte ; d la distance entre les charges (m).

L'expérience ne validant pas sa théorie, Gouy et Chapman ont proposé un autre modèle. Celui-ci prend en compte l'agitation thermique qui, du coup, fait apparaître une zone de charge d'espace diffusée et non compacte. De plus, ce modèle intègre aussi la concentration des porteurs de charge dans l'électrolyte. Le résultat de ce modèle est une concentration et donc une densité de charge qui décroît au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'interface électrode\électrolyte (**Figure 2. 10**). La modélisation de Gouy et Chapman fait apparaître une capacité variable dont le potentiel de l'électrode et la concentration des ions de l'électrolyte sont des paramètres. La formulation de la capacité en fonction de la tension et de la concentration est donnée par l'équation suivant :

Eq 10 : $$c_{SD} = z\sqrt{\frac{2qn_0\varepsilon}{u_T}}ch\left(\frac{z\psi_0}{2u_T}\right)$$

Avec : C_{SD} la capacité surfacique diffuse de Gouy et Chapman ($F.m^{-2}$) ; Z la valence des ions considérés ; q la charge électrique élémentaire (C) ; n_0 la concentration des ions à l'équilibre thermodynamique ($mol.l^{-1}$) ; ε la permittivité diélectrique de l'électrolyte ($C.mol^{-1}$) ; u_T unité de potentiel thermodynamique (V) [Rappel : $u_T = kT/q$ avec k la constante de Boltzmann et T la température] ; Ψ_0 le potentiel de l'électrode (V).

L'équation de la capacité surfacique diffuse proposée ici n'est valide que si l'électrolyte considéré possède des anions et des cations de même valence et de même concentration.

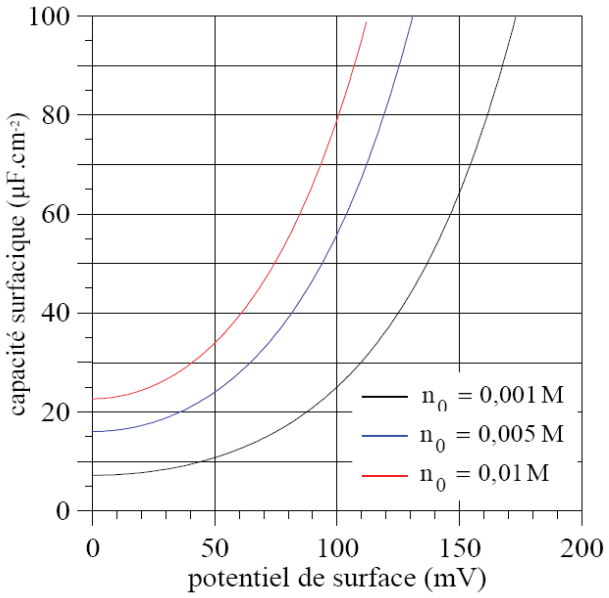


Figure 2. 9: Capacité de la couche diffuse (C_{SD}) modélisé par Gouy & Chapman en fonction du potentiel de surface (Ψ_0) [20]

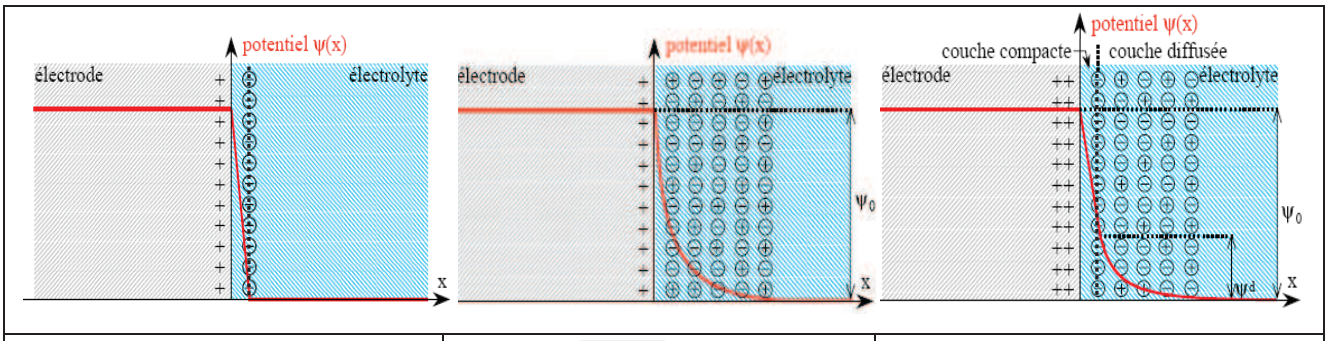
Stern a proposé une fusion des deux approches. De plus, il ne considère plus la charge des ions comme ponctuelle. Son modèle se divise en deux couches ; une compacte similaire à celle proposée par Helmholtz et une diffuse comme celle proposée par Gouy et Chapman. Avec une telle modélisation, la formulation de la capacité est celle obtenue par la mise en série de la capacité d'Helmholtz et celle de Gouy et Chapman, soit :

Eq 11 : $$\frac{1}{C_S} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{SD}}$$

Avec : C_S la capacité surfacique de Stern ($F.m^{-2}$) ; C_H la capacité surfacique de Helmholtz ($F.m^{-2}$) ; C_{SD} la capacité surfacique diffuse de Gouy et Chapman ($F.m^{-2}$)

Dans cette équation, la capacité obtenue grâce à la couche diffuse ne commence qu'après la chute de potentiel due à la couche compacte. Le potentiel à utiliser dans la formulation de la couche diffuse est donc celui qui règne à l'interface des deux couches (Ψ^d ; **Figure 2. 10 c**)

La **Figure 2. 10** récapitule les différents modèles ainsi que les équations régissant ces modèles.



$c_H = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{re}}{d}$ **Eq 9**	$c_{SD} = z\sqrt{\frac{2qn_0\varepsilon}{u_T}}ch\left(\frac{z\psi_0}{2u_T}\right)$ **Eq 10**	$\frac{1}{c_S} = \frac{1}{c_H} + \frac{1}{c_{SD}}$ **Eq 11**
a) Helmholtz	**b) Gouy et Chapman**	**c) Stern**

Figure 2. 10 : Récapitulatif des formulations et des représentations de la formation de la couche électrostatique à l'interface électrode plane / électrolyte [19] ; [24]

2.1.2.2. Modélisation électrode poreuse / électrolyte

Les récents résultats obtenus dans la thèse de Céline LARGEOT **[13]** avec des composites aux pores étroits et quasi homogènes montrent une limitation à l'utilisation du modèle de Stern. Celui-ci est développé pour une interface plane entre l'électrode et l'électrolyte et semble être applicable uniquement pour des pores aux tailles plusieurs fois supérieures aux ions. En effet, les composants réalisés avec des composites de carbone dérivé de carbure de titane ont une capacité qui dépend moins de la tension que ceux obtenus avec des pores plus grands. La taille des pores de ces composants est assez bien maîtrisée et donc assez homogène. Cette étude compare les caractéristiques des composants avec des tailles de pores qui varient entre la taille des ions non solvatés et ceux solvatés de l'électrolyte.

Cette quasi-indépendance de la capacité vis-à-vis de la tension induit l'utilisation d'autres modèles. Les modèles proposés dans cette thèse prennent en compte la taille des pores comme paramètres de modélisation de la capacité, et ce indépendamment de la tension de cellule. Deux modèles sont proposés. Le premier modélise un pore de taille quelque fois supérieur à celle des ions par une capacité cylindriques (**Figure 2. 11 a**). Le deuxième modélise une capacité de type « fil dans cylindre » pour les pores avoisinant la taille des ions (**Figure 2. 11 b**).

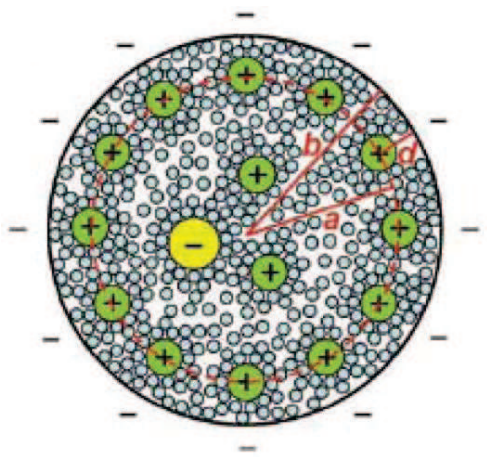
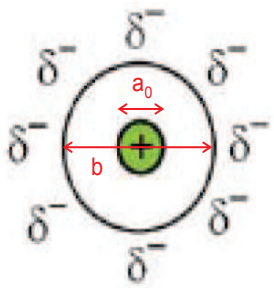
	
$c = \dfrac{\varepsilon_r \varepsilon_0 A}{b \times \ln\left(\dfrac{b}{b-d}\right)}$	$c = \dfrac{\varepsilon_r \varepsilon_0 A}{b \times \ln\left(\dfrac{b}{a_0}\right)}$
a) Schéma d'un mésopore de rayon b chargé avec des cations à une distance de la paroi du pore formant un « condensateur double cylindrique »	**b) schéma d'un micropore de diamètre b avec des cations de rayon a_0 alignés pour former un « condensateur fil »**

Figure 2. 11 : Représentation et formulation et de la capacité à l'interface pore/électrode [21]

Cette deuxième modélisation d'une capacité « fil dans cylindre » concorde avec les résultats obtenus dans les travaux de thèse de l'auteur pour une plage de tailles de pores comprise entre, environ, une à deux fois la taille des ions. L'obtention récente de ces résultats demande d'avoir d'autres expériences confirmant cette modélisation.

Ces deux approches différentes pour interpréter le comportement capacitif du supercondensateur montrent que la physique régissant son fonctionnement est multiple et complexe. En effet, l'absorption des ions dans le charbon actif est liée à différents phénomènes comme la désovaltation partielle des ions, la dispersion des pores en terme d'orientation, de taille, de conductivité, la taille différente des anions et cations de l'électrolyte, la possibilité de réaction faradique ou non…Tous ces phénomènes créent un ensemble de paramètres large qui rend difficile l'interprétation des résultats.

2.1.3. Méthodes de caractérisation, résultats et modèles associés

De nombreux modèles de supercondensateur existent dans la littérature. Chacun d'eux possède des avantages et des inconvénients. Le choix du modèle se fait généralement suivant

l'importance que l'on apporte à bien modéliser un critère (ex : énergétique, fréquentiel, temporel, autodécharge …) et de la précision souhaitée (qui s'accroît souvent avec la complexité du modèle). Suivant le critère prépondérant choisi pour le modèle, son identification peut privilégier un essai plutôt qu'un autre. Ce paragraphe décrit les différentes méthodes de caractérisation utilisées dans l'étude. Pour mieux les illustrer, les résultats obtenus par ces caractérisations sont aussi présentés. Ils sont tous obtenus pour un même supercondensateur sain. Certaines caractérisations semblent être plus complètes que d'autres, mais aucune n'est idéale. Certaines cherchent à mettre en évidence le comportement intrinsèque du supercondensateur mais ne le sollicitent pas comme dans son application réelle. A l'inverse, d'autres méthodes caractérisent le composant d'une manière proche de son utilisation mais ne reflètent pas la complexité des phénomènes mis en jeu.

Les deux premières caractérisations proposées s'appuient sur un cycle complet de charge/décharge. L'exemple utilisé pour les présenter est un cycle à courant constant de 300A avec un temps de pause de 12 secondes entre les deux.

La troisième caractérisation proposée, utilise des signaux sinusoïdaux de faibles amplitudes et de fréquences variables pour stimuler le supercondensateur. Les résultats sont riches d'informations, mais obtenus avec une sollicitation éloignée de l'application réelle du supercondensateur.

2.1.3.1. Caractérisation « constructeur »

Le modèle du supercondensateur nommé ici « modèle constructeur » est un modèle simple R-C en série. Pour identifier les deux paramètres constituant le modèle (ESR ; C), une décharge à courant constant est utilisé par le constructeur **[22]**. Les schémas utilisés dans la **Figure 2. 12**, pour illustrer l'identification du modèle, sont issus d'un essai à puissance constante. Cependant, la même méthodologie que celle décrite par le constructeur est appliquée.

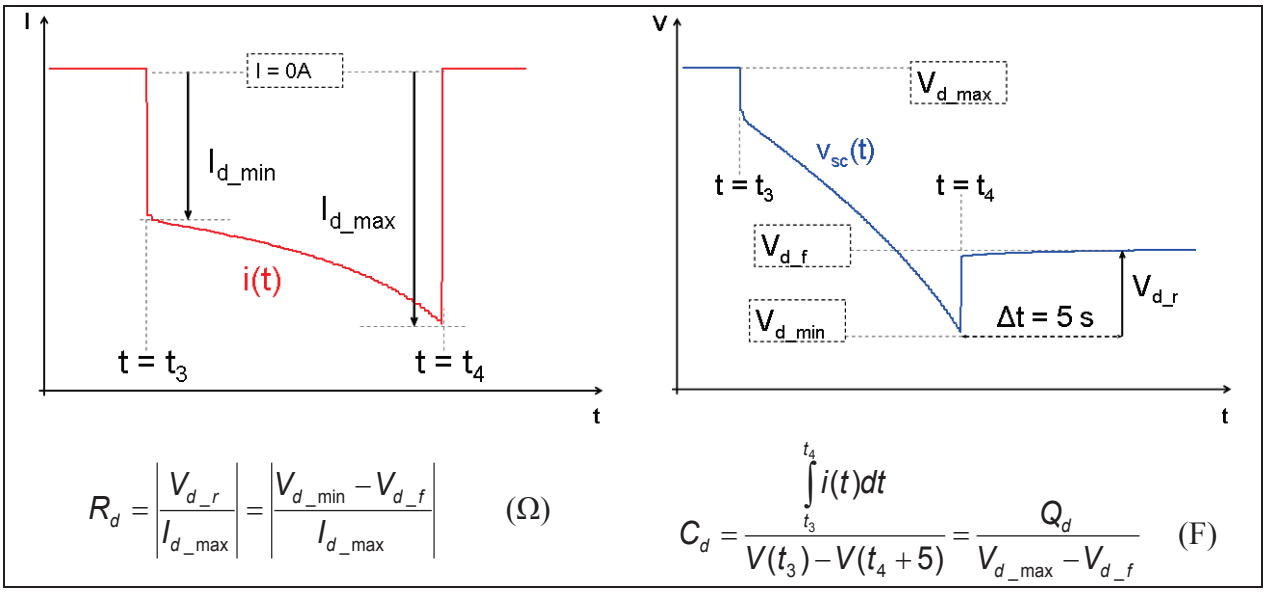


Figure 2. 12 : Formulation et représentation de méthode « constructeur »

Avec : R_d la résistance série équivalente calculée à la décharge (Ω) ; V_{d_r} l'écart de tension entre l'instant juste avant la fin de décharge est 5 secondes après ; I_{d_max} le courant de fin de décharge (A) ; V_{d_min} la tension de fin de décharge (V) ; V_{d_f} la tension 5 seconde après la fin de décharge (V) ; V_{d_max} la tension juste avant la décharge (V); Q_d la quantité de charge déchargée (C).

La chute de tension observée lors de l'extinction du courant permet l'identification de R_d (assimilable à l'ESR). Les tensions utilisées pour calculer cette chute de tension due à l'ESR, sont prises juste avant l'extinction du courant et 5 secondes après. La constante de temps électrique τ_e, égale à ESR.C pour ce modèle, est proche de la seconde pour un supercondensateur MAXWELL 3000 F (environ $0{,}3.10^{-3}.3000 = 0{,}9$ s). Le constructeur justifie le choix d'utiliser la tension éloignée d'environ $5\tau_e$ après la fin de décharge, pour permettre une bonne redistribution interne des charges (tension redistribuer entre les pores à 99,3%).

Pour la capacité, l'équation se déduit de la relation (C=Q/V X). La charge Q est obtenue par le calcul de l'intégrale du courant de décharge tandis que V est issu de la différence de potentiel entre la fin et le début de la décharge. Cependant, cette relation n'est rigoureusement juste que si la capacité est constante. Les tensions utilisées pour calculer cet écart sont prises de manière à extraire du calcul la chute de tension ohmique due à l'ESR.

Des paramètres complémentaires sont ajoutés à la méthode « constructeur » présentée sur les fiches techniques. En effet, cette méthode peut aussi s'effectuer de la même manière lors de la charge du supercondensateur. Afin de différencier la phase choisie pour le calcul, l'ESR et la capacité obtenue par la formule « constructeur » durant la charge sont nommées respectivement R_c et C_c.

De plus, les pertes mesurées lors d'un cycle complet de charge/décharge permettent d'identifier une résistance ESR énergétique nommée R_e. L'équation suivante est utilisée pour son calcul :

Eq 12 : $$R_e = \frac{\int_{t=0}^{t=T} P(t)dt}{T \times I_{eff}^{\ 2}}$$

Avec : I_{eff} et P(t) respectivement le courant efficace et la puissance instantanée aux bornes du supercondensateur ; T la période du cycle utilisé.

Cette méthode sera utilisée pour identifier l'évolution des paramètres du supercondensateur en cours de cyclage. La méthode dite « constructeur » permet donc d'identifier l'ensemble des paramètres suivants : R_c R_d C_c C_d et R_e.

2.1.3.2. Caractérisation différentielle

Cette méthode permet de calculer la capacité en fonction de la tension du supercondensateur. Elle se base sur les dérivées de la tension et de la valeur du courant pour remonter à la capacité (**Eq 5**). La capacité différentielle est donc définie par l'équation suivante :

Eq 13 : $$C_{dif}(V_{sc}) = \left(\frac{\frac{dQ(t)}{dt}}{\frac{dV_{sc}(t)}{d(t)}} \right) = \left(\frac{I_{sc}(t)}{\frac{dV_{sc}(t)}{d(t)}} \right)_{pour \quad V=V_{sc}}$$

Avec : $I_{sc}(t)$ et $V_{sc}(t)$ respectivement le courant et la tension aux bornes du supercondensateur.

Nous avons choisi d'effectuer le calcul de la capacité différentielle appliqué pour toutes les tensions multiples de 20mV. La **Figure 2. 13** montre un relevé expérimental obtenu par la méthode différentielle lors d'un cycle de charge/décharge à courant constant (300A) d'un supercondensateur sain. Les paramètres identifiés avec la méthode constructeur pour ce même cycle sont aussi donnés à titre de comparaison. La **Figure 2. 14** montre les relevés du courant et de la tension utilisés pour cette caractérisation.

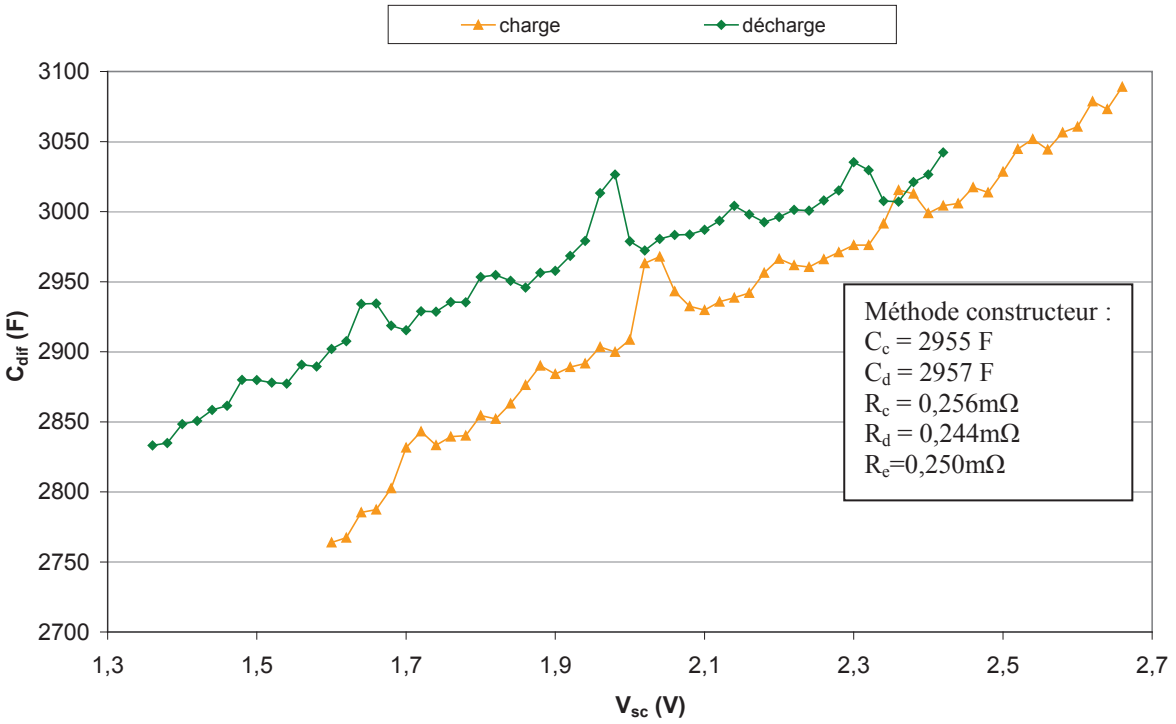


Figure 2. 13 : Résultat obtenu par la méthode différentielle

La **Figure 2. 13** montre une augmentation de la capacité avec la tension. Cette augmentation peut s'expliquer par les équations régissant la formation de la double couche à l'interface électrode/électrolyte développée par Stern (**Figure 2. 10**). Des oscillations sur la valeur de la capacité sont obtenues à la charge et la décharge pour certaines valeurs de tension. Celles-ci peuvent être dues aux incertitudes liées à la résolution et à la précision des mesures faites, surtout lors du traitement numérique à base de dérivées. Cependant, l'existence de ces oscillations peut aussi être interprétée de manière physique. Elles peuvent être dues à l'existence de réactions d'oxydoréduction réversibles s'opérant à certaines tensions d'activation. Enfin il est également possible que l'augmentation de la tension de surface à l'interface électrode/électrolyte soit due à la désolvatation des ions accédant ainsi à des pores de petites tailles (et donc plus difficilement accessibles).

La **Figure 2. 14** montre aussi une différence entre la capacité de charge et de décharge pour une même tension. Cette différence peut s'expliquer par le rendement coulombien **[24]** et par l'écart en tension dû au terme résistif entre la charge et la décharge pour un même état d'énergie stockée. La **Figure 2. 14** illustre cette dernière considération.

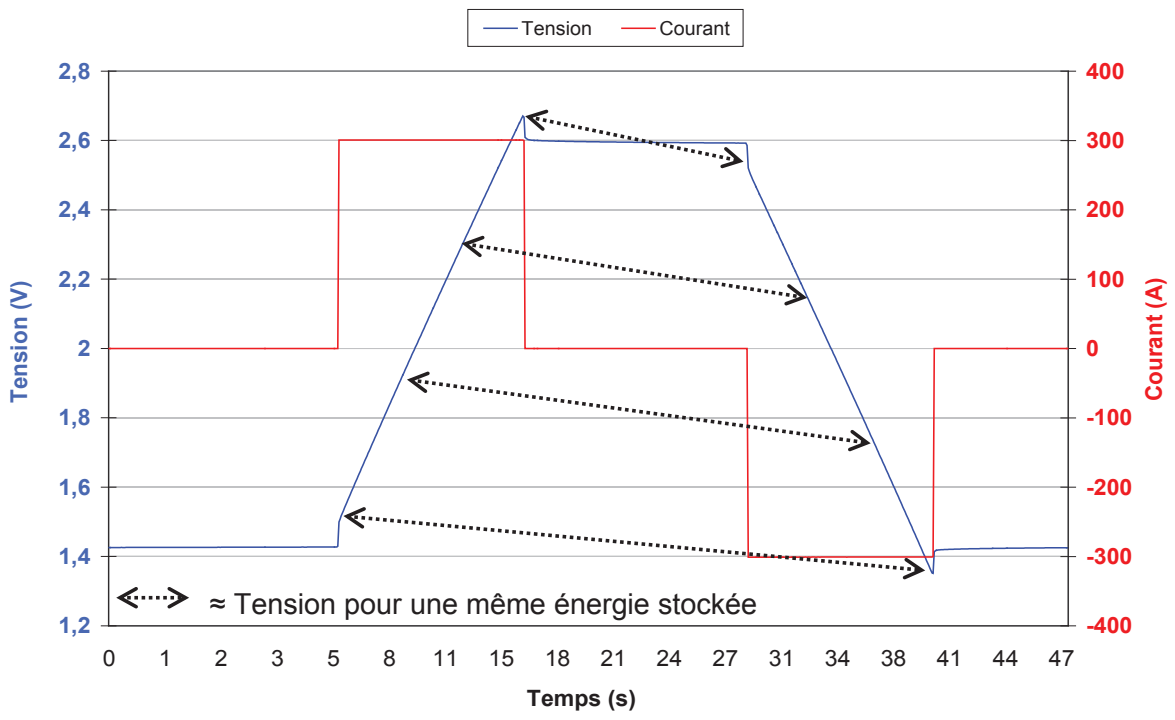


Figure 2. 14 : Courbes de charge/décharge à 300A d'un supercondensateur saint

Les flèches, sur la **Figure 2. 14**, relient deux instants différents au cours du cycle où le supercondensateur stocke une énergie comparable. Par exemple, juste avant l'arrêt de la charge et juste après le début de la décharge, l'énergie stockée dans le supercondensateur est comparable alors que les tensions sont différentes. Si l'ESR est considérée comme constante au cours du cycle (donc indépendante de la tension aux bornes du supercondensateur), alors la tension aux bornes de l'ESR l'est aussi (cycle à courant constant de 300A). L'équation suivante permet donc d'estimer l'amplitude de tension séparant deux états de charge identiques en terme d'énergie :

Eq 14 : $\Delta V_{Charge/Décharge} = \Delta I_{Charge/Décharge} \times ESR$

L'application numérique pour cet essai avec un courant constant de 300A et une ESR considérée égale à 0,25mΩ donne une différence de tension de 150mV (ΔI = 600A). Cette considération ne suffit pas à expliquer la différence des courbes entre la charge et la décharge de C_{dif} en fonction de la tension sur la **Figure 2. 13.** En effet, la translation horizontale de l'une des courbes de 150mV permet de reduire l'écart entre les deux. Dans cette logique, des essais de charge/décharge à faible courant doivent donc amoindrir l'écart entre capacité différentielle calculée à la charge et à la décharge pour une même tension aux bornes du composant.

Cette caractérisation sera utilisée sur les relevés de courant/tension en cours de cyclages. Elle permettra d'enrichir les mesures obtenues par la méthode constructeur.

2.1.3.3. Caractérisation fréquentielle et modèle physique

La caractérisation fréquentielle est obtenue par spectroscopie d'impédance. Cette mesure quatre fils (deux de puissance pour le courant et deux pour la mesure de tension) consiste à injecter un courant sinusoïdal d'amplitude variable afin d'obtenir une réponse sinusoïdale en tension d'amplitude donnée (L'inverse peut aussi se faire, c'est-à-dire qu'il est possible d'imposer une tension d'amplitude donnée et d'observer la réponse en courant). Une fois l'amplitude obtenue, la procédure recommence sur le même principe, mais pour une autre fréquence. La mesure s'arrête quand elle a balayé toute la plage fréquentielle voulue. Les mesures présentées dans ce rapport ont toutes été faites pour avoir une oscillation sinusoïdale en tension d'amplitude 10mV et sur une plage en fréquence variant de 10mHz à 30kHz. Avec la configuration choisie, le temps d'une caractérisation fréquentielle est alors de 36 minutes. Le terme de « spectroscopie complète » désignera dans ce rapport, une spectroscopie qui s'est faite, comme décrit précédemment, mais pour 6 valeurs différentes de tensions de polarisation (toujours égales à : 0V ; 0,54V ; 1,08V ; 1,62V ; 2,16V ; 2,7V). En opposition, le terme de « spectroscopie simple » désignera quant à lui une spectroscopie faite pour une seule tension de polarisation. Avant toute caractérisation fréquentielle (simple ou complète), le composant subit la tension de polarisation pendant une demi-heure avant la mesure. Ce temps de polarisation permet de s'assurer que même les pores difficilement accessibles (avec une constante de temps élevée) ont contribué au stockage. Le temps de caractérisation pour une tension donnée prend donc 66 minutes (30 minutes de polarisation + 36 minutes de caractérisation). Une spectroscopie complète nécessite, quant à elle, 6 fois plus de temps, soit environ 6h30. Dans un souci de comparer correctement les résultats, la mesure est précédée par un court-circuit d'un minimum de quatre jours du composant afin de s'assurer de l'état complètement déchargé de celui-ci. La figure suivante représente les étapes d'une mesure de spectroscopie complète (court-circuit omis).

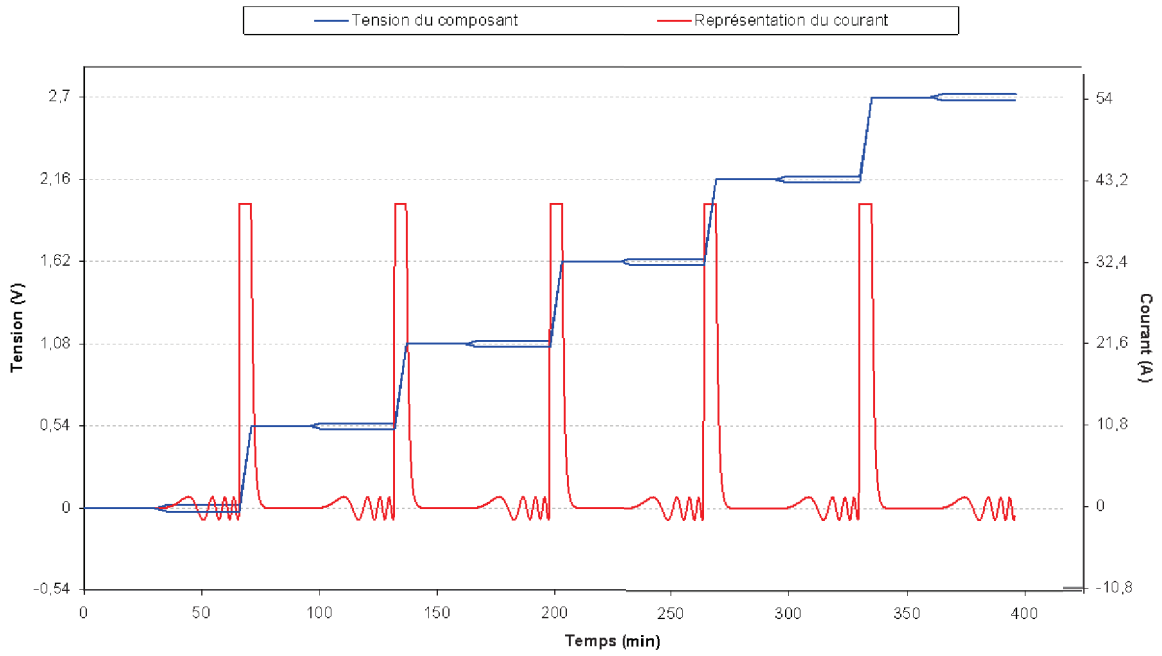


Figure 2. 15 : Courbes représentatives d'une spectroscopie complète

La **Figure 2. 15** montre que la charge du composant entre deux plateaux de polarisation se fait environ à 40A. Une fois le plateau atteint, le courant décroît exponentiellement dû à la charge des pores difficilement accessibles et à la redistribution des charges entre les pores. Apres les 30 minutes de polarisation effectuée, le courant existant peut être assimilé à un courant de fuite.

Pour mettre en évidence certains phénomènes, des mesures de spectroscopie ne respectant pas le protocole détaillé ci-dessus ont aussi été mis en œuvre. Dans ces cas particuliers, les protocoles utilisés sont toujours détaillés.

Les réponses oscillatoires en tension, en fonction de l'excitation en courant, permettent d'étudier le comportement du supercondensateur. En effet, suivant la fréquence d'excitation, certains phénomènes physiques auront ou pas le temps de se manifester. L'amplitude et le déphasage entre l'excitation en courant et la réponse en tension permettent d'identifier le comportement global du supercondensateur. Ce comportement peut être décrit à l'aide des notations complexes ou polaires. L'impédance complexe est utilisée dans ce rapport, dont la notation utilisée est donnée dans l'équation suivante :

Eq 15 : $Z(\omega) = Réel(\omega) + \mathrm{Im}g(\omega)j$

Avec : ω la pulsation de l'excitation ; Z(ω) l'impédance complexe (Ω) ; Réel(ω) la partie réelle (Ω) ; Img(ω) la partie imaginaire ou réactance (Ω) et j l'opérateur complexe.

L'impédance complexe d'une résistance en série avec une capacité est donnée par l'équation suivante (modèle illustré sur la **Figure 2. 2** c) :

Eq 16 : $Z(\omega) = ESR(\omega) + \dfrac{1}{j\omega \times C(\omega)}$

Avec : ESR(ω) la valeur de la résistance pour une pulsation donnée ; C(ω) la valeur de la capacité pour une pulsation donnée.

Par identification des deux équations précédentes, on peut donc écrire :

Eq 17 : $ESR(\omega) = Réel(\omega)$

Eq 18 : $C(\omega) = \dfrac{-1}{\omega \times \operatorname{Im} g(\omega)}$

Les résultats de spectroscopie sont souvent représentés sur le diagramme de Nyquist. Celui-ci représente la partie réelle en abscisse, et la partie imaginaire en ordonnée, obtenues pour un balayage en fréquence (l'axe des ordonnées est communément inversé). Le tableau suivant propose quelques schémas électriques et leurs diagrammes de Nyquist associés, dans le but de se familiariser avec la lecture de ce type de diagramme.

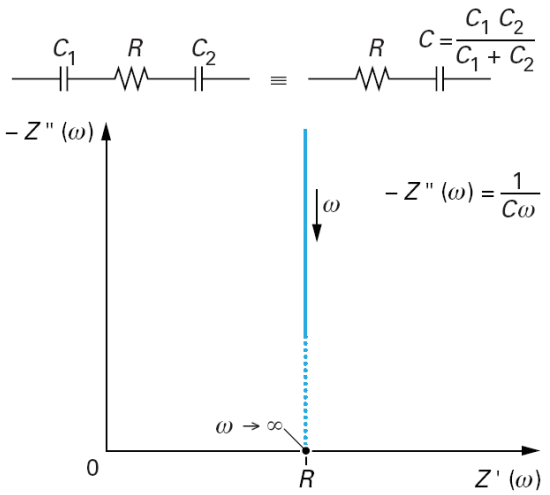
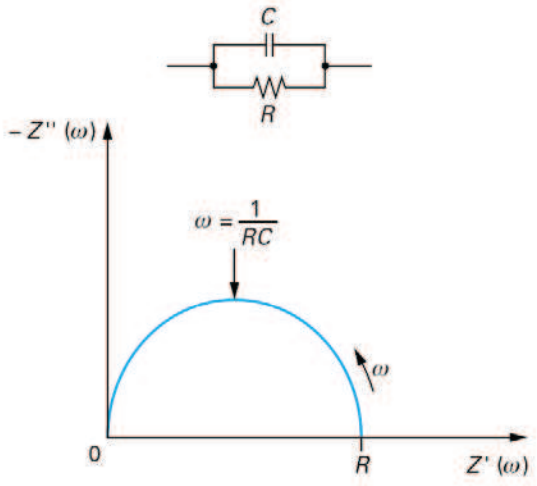
	
a) Circuit RC en série	**b) Circuit RC en parallèle**

Tableau 2. 2: Représentation sur le diagramme de Nyquist de plusieurs schémas électriques [23]

La **Figure 2. 16** est le diagramme de Nyquist obtenu par spectroscopie complète, et ce, toujours pour le même supercondensateur sain.

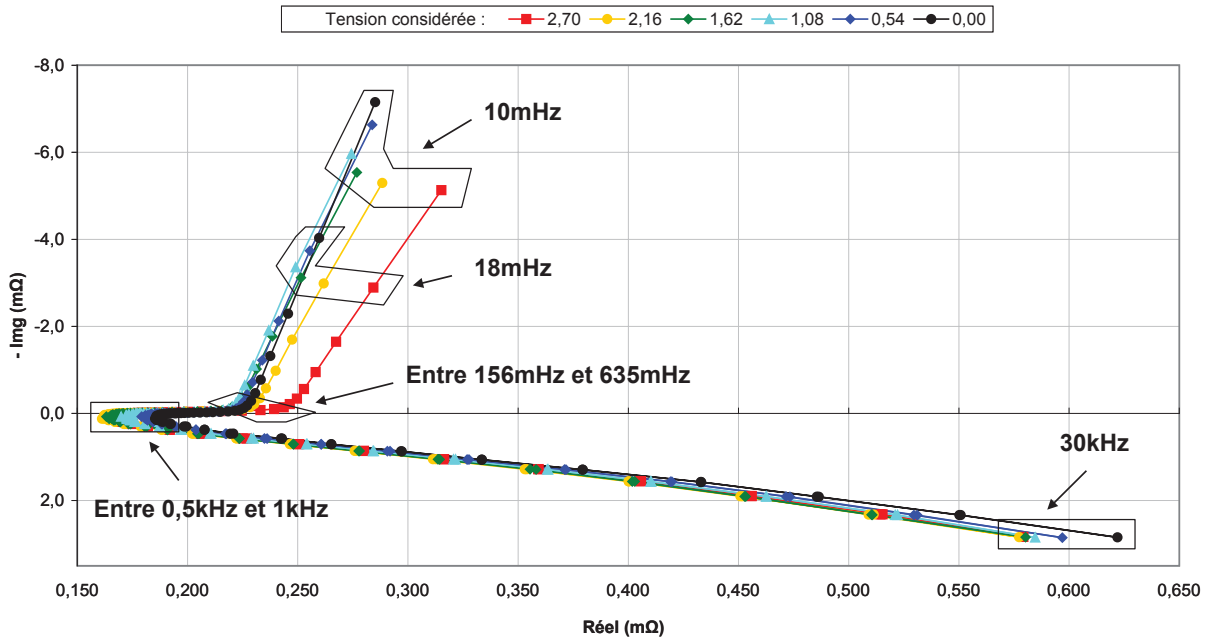


Figure 2. 16 : Diagramme de Nyquist pour un supercondensateur neuf

Ce diagramme permet de voir que l'impédance du supercondensateur varie avec la fréquence. La fréquence de résonance se situe aux alentours des 700Hz. La valeur résistive obtenue pour la résonance est nommée R_s, et sa valeur est de l'ordre de 0,17 mΩ. De part et d'autre de cette fréquence de résonance, une inversion de signe de la partie imaginaire est observable. **Eq 18** met en évidence que pour une valeur imaginaire négative, le supercondensateur a un comportement capacitif. Ceci est vrai pour des fréquences inférieures à 700Hz. A l'inverse, pour des fréquences supérieures à 700Hz, le comportement du supercondensateur devient inductif. Le comportement inductif à haute fréquence est essentiellement dû aux inductances parasites de la connectique et des bobinages (**Figure 2. 5**). De plus, avec l'augmentation de la fréquence, l'effet de peau devient de plus en plus prépondérant et engendre l'augmentation du terme résistif. L'impédance à haute fréquence ne dépend pas ou peu de la tension de polarisation. Cependant, à basse fréquence, pour le comportement capacitif, l'impédance varie de manière non négligeable en fonction de la tension de polarisation.

Comme la réactance ne permet pas une très bonne lisibilité de la valeur capacitive du supercondensateur pour une fréquence donnée, l'axe des abscisses du diagramme de Nyquist peut être changé. Une modification au diagramme de Nyquist est proposée sur la **Figure 2. 17**, où l'axe des imaginaires est remplacé par la valeur capacitive obtenue par la relation **Eq 18.** L'inconvénient, de ce type de diagramme, est de ne pas pouvoir représenter les mesures

proches de la fréquence de résonance. En effet, au voisinage de la résonance, la valeur imaginaire est proche de 0 et par conséquence, l'inverse tend vers une valeur infinie. La résistance à la raisonance (R_s), ne peut donc pas être identifiée avec ce type de diagramme. Cependant une lecture directe de la capacité est très intéressante pour l'étude du supercondensateur. C'est pour cela que ce diagramme reviendra régulièrement dans la suite de ce rapport. Par commodité, le diagramme de la **Figure 2. 17** est appelé diagramme « Post-Nyquist ».

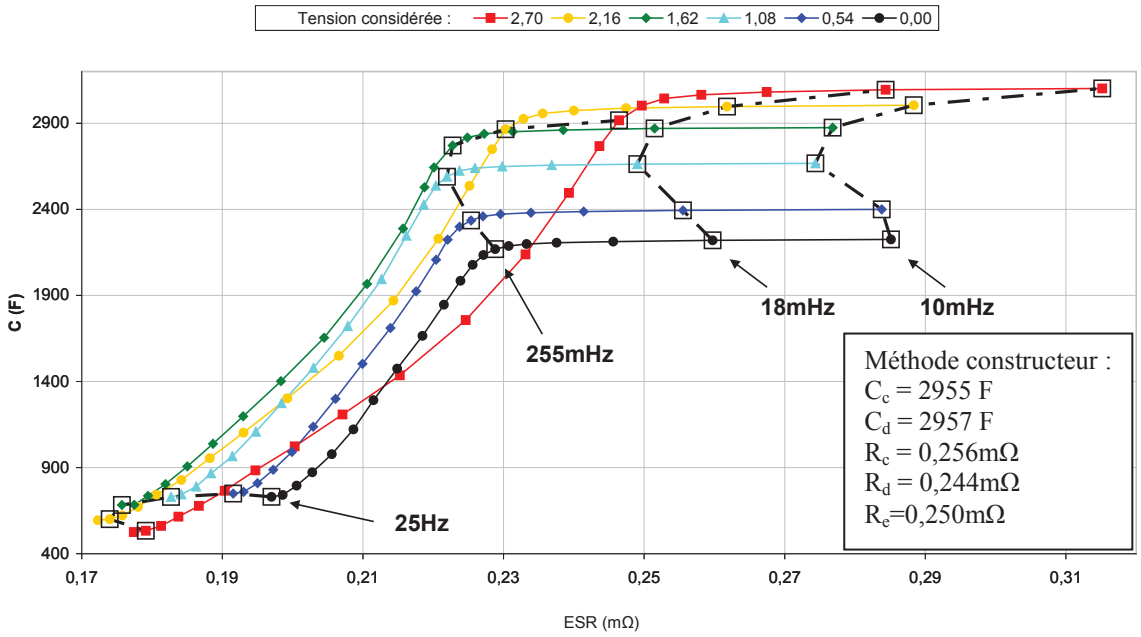


Figure 2. 17 : Diagramme « Post-Nyquist » pour un supercondensateur neuf (lieu du couple capacité/résistance avec la fréquence comme paramètre)

Les deux diagrammes (**Figure 2. 16** et **Figure 2. 17**) mettent en évidence deux zones distinctes pour les fréquences où le composant a un comportement capacitif :

• La première zone se situe pour des fréquences supérieures à 255mHz et inférieures à la fréquence de résonance (≈ 700Hz). La **Figure 2. 17** montre une augmentation simultanée de la résistance et de la capacité avec la diminution de la fréquence. Cette même zone est représentée par une droite d'angle 45° avec l'axe des réels sur le diagramme de Nyquist. La **Figure 2. 19** propose un zoom sur cette zone communément appelé zone de « Warburg ». Cette augmentation simultanée de la capacité et de la résistance s'explique plus aisément à l'aide du schéma représentatif d'un pore de la **Figure 2. 18**.

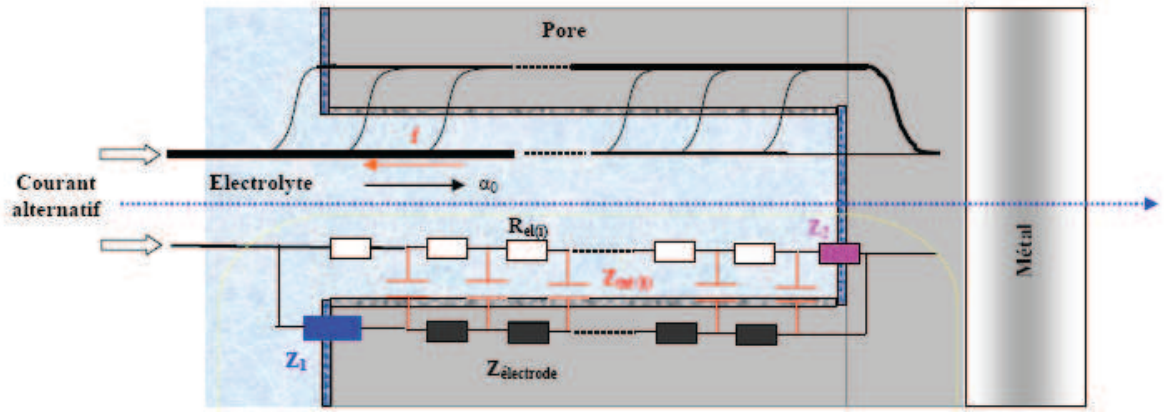


Figure 2. 18 : Représentation d'un pore et de son schéma électrique équivalent [18]

En effet, plus la fréquence d'excitation est faible, plus les ions de l'électrolyte ont le temps de suivre le champ électrique que celle-ci impose. Il en résulte des ions plus profondément adsorbés dans le pore. De ce fait, à plus faible fréquence, la surface du pore est mieux exploitée, ce qui confère des valeurs capacitives plus importantes pour le supercondensateur. Cependant, cette profondeur d'absorption rend les charges moins accessibles. Elles doivent parcourir un chemin plus long au sein de l'électrolyte, ce qui en augmente la résistance.

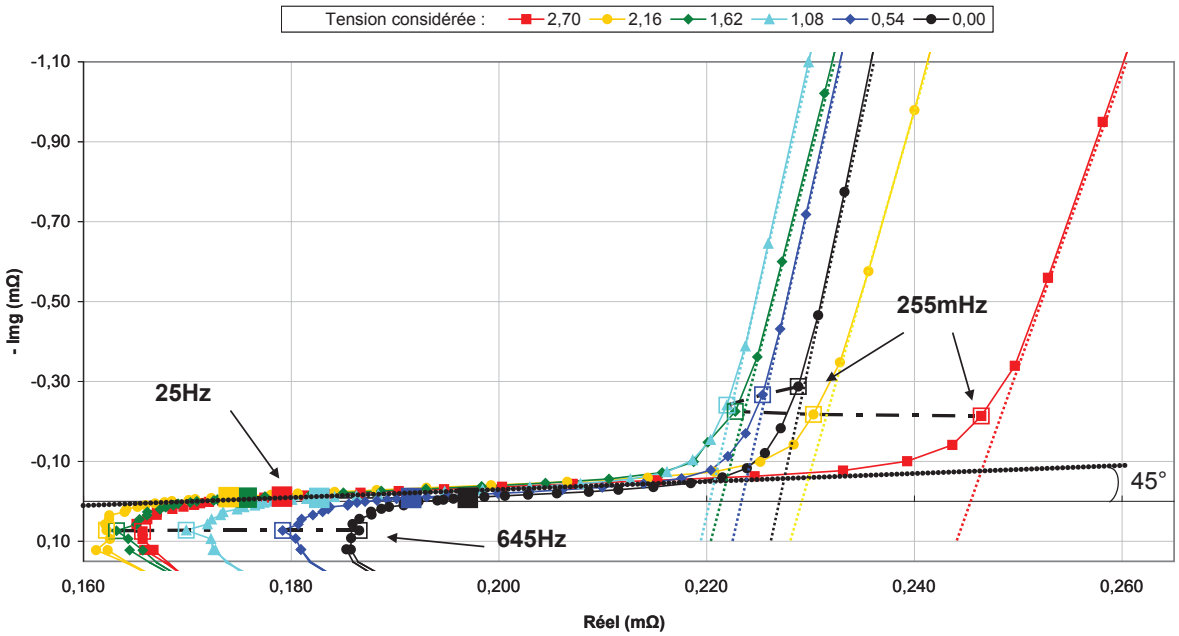


Figure 2. 19 : Zoom sur zone de Warburg de la figure 2.10

• La seconde zone est obtenue pour une plage de fréquence allant de 10mHz à 255mHz. Sur cette plage de fréquences, la **Figure 2. 17** montre une capacité quasi stable (très faible croissance). Cette stabilité obtenue s'explique par des fréquences d'excitation suffisamment faibles pour laisser le temps aux ions de l'électrolyte d'accéder au fond de la majorité des pores. La résistance quant à elle, augmente avec la diminution de la fréquence.

Cette augmentation de la résistance se voit, aussi sur la **Figure 2. 19**, en constatant l'écart de pente qu'il y a entre la mesure et une droite verticale. Ce phénomène est amplifié avec la tension de polarisation. En effet, plus la tension de polarisation augmente, plus la pente sur la **Figure 2. 10** s'éloigne d'une verticale. Ce phénomène est lié d'une part aux temps d'excitation de plus en plus long qui rendent de moins en moins négligeable le courant de fuite. La quantité de charge perdue augmente donc d'une manière suffisamment sensible pour influencer le tracé de Nyquist (**Tableau 2. 2**) **[24]** (explication complémentaire lors du **paragraphe 3.2.2**). D'autre part, l'hétérogénéité des tailles de pores des électrodes, engendre des résistances d'accessibilité différente. Ainsi un phénomène de redistribution des charges allant des pores assez facilement accessible vers ceux moins accessibles (de taille plus petite) a lieu. Ce phénomène a été considéré par le modèle multi-pores dans le cadre de la thèse de Hammar **[18]**. Etrangement, ce phénomène n'engendre pas une augmentation sensible de la capacité.

La résistance et la capacité peuvent aussi être représentées indépendamment l'une de l'autre. Les figures **Figure 2. 20** et **Figure 2. 21** montrent respectivement l'évolution de la résistance et de la capacité en fonction de la fréquence.

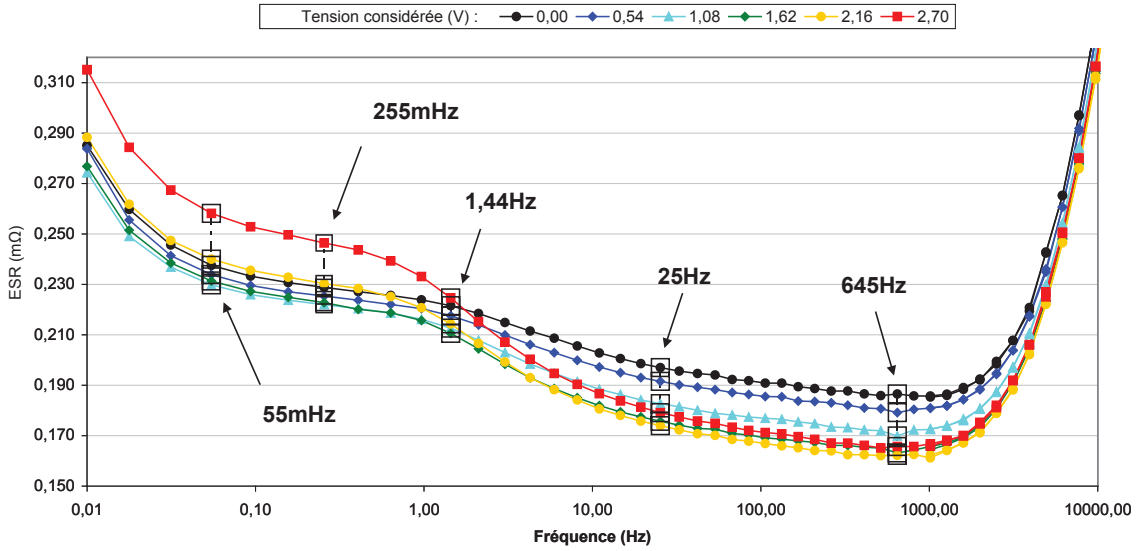


Figure 2. 20 : évolution de l'ESR en fonction de la fréquence

La **Figure 2. 20** montre un accroissement de l'ESR important pour les fréquences inférieures à 55mHz. Les phénomènes mis en jeu semblent donc avoir des constantes de temps élevées. Cette augmentation de la resistance pour les faibles fréquences s'explique par des résistances d'accéssibilité des ions aux pores de tailles différentes **[18]** et par l'existence de courants de fuite **[24]**. Des interprétations sur l'évolution des courants de fuite sont faites dans le **paragraphe 3.2.2** et qui traitent du vieillissement calendaire.

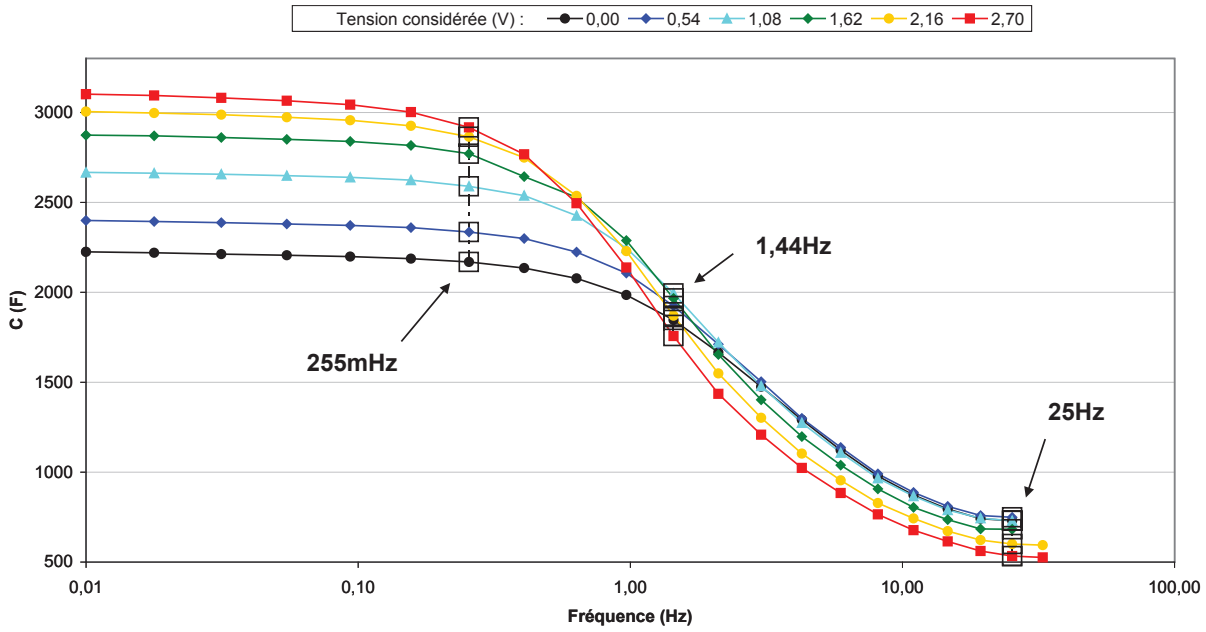


Figure 2. 21 : évolution de la capacité en fonction de la fréquence

Les **Figure 2. 21** et **Figure 2. 22** montrent que l'augmentation de la capacité avec la tension de polarisation est présente pour des fréquences inférieures à 1,44 Hz. L'augmentation de la capacité avec la tension pour une fréquence de 10 mHz représente environ 40% de la valeur initiale. Cette augmentation s'explique par la modélisation de Stern du phénomène de la double couche électrique à l'interface électrode/électrolyte. L'activation avec l'augmentation de certains pores peut aussi expliquer l'augmentation de la capacité avec la tension. Pour des fréquences plus élevées, l'augmentation de la capacité avec la tension n'est plus vraie. Plus la fréquence augmente plus le sommet capacitif est obtenu pour des tensions faibles. La **Figure 2. 22** montre cette considération difficilement explicable.

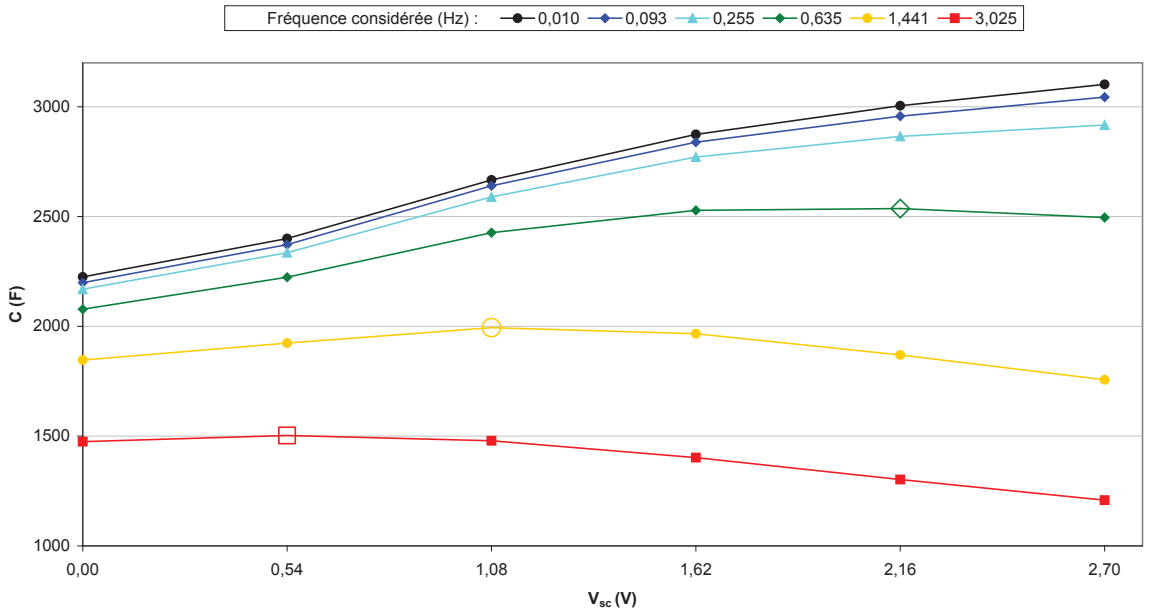


Figure 2. 22 : évolution de la capacité en fonction de la tension de polarisation pour différentes fréquences

La **Figure 2. 23** compare les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance complète et celle obtenu par la méthode différentielle.

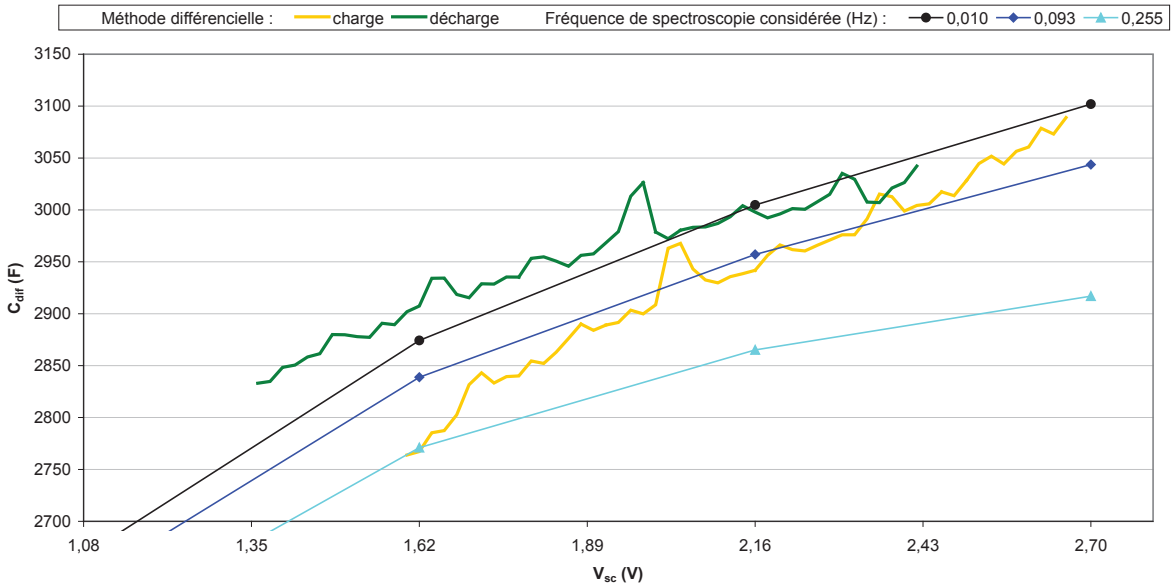


Figure 2. 23 : Comparaison des mesures de capacité obtenues par la méthode différentielle et par spectroscopie d'impédance complète

Cette figure montre que la tendance d'évolution de la capacité différentielle concorde assez bien avec la tendance obtenue par spectroscopie complète pour la capacité à basse fréquence. La spectroscopie d'impédance permet aussi de visualiser l'évolution de ESR en fonction de la tension de polarisation, comme le montre la **Figure 2. 24**.

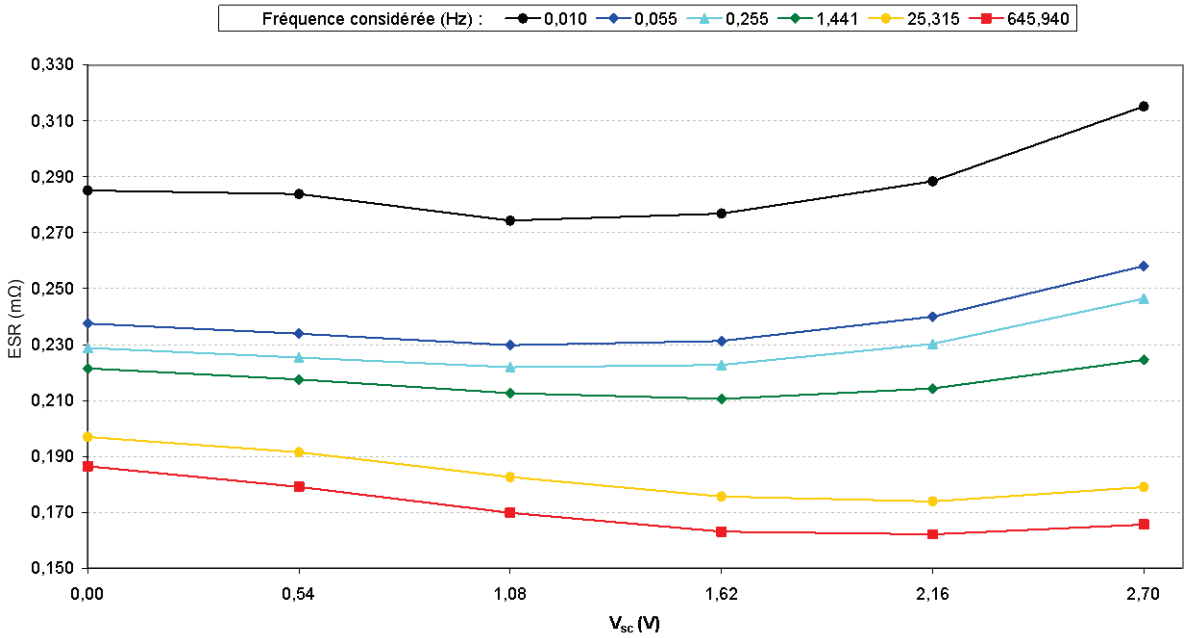


Figure 2. 24 : évolution de la resistance en fonction de la tension de polarisation pour différentes fréquences

La **Figure 2. 24** montre que l'ESR est moins dépendante de la tension de polarisation que de la fréquence d'excitation.

Cette caractérisation ne peut pas être faite en cours de cyclage, ce qui lui confère un inconvénient majeur par rapport aux méthodes « différentielle » et « constructeur ». De plus, le temps de mesure (6h30) et le protocole utilisé (4 jours de court-circuit avant la mesure) nécessite des temps importants pour la réalisation d'une spectroscopie complète d'impédance.

2.1.3.4. Caractérisation et modèle thermique des supercondensateurs utilisés.

Pour prédire la température de fonctionnement du supercondensateur en fonction de sa sollicitation, un modèle thermique doit être établi. La présence de termes résistifs dans le schéma équivalent du supercondensateur est responsable de son échauffement lors du passage d'un courant. Les puissances électriques perdues dans ces résistances sont assimilables à des pertes par effet Joule et symbolisent donc l'échauffement du composant. Il est donc nécessaire d'identifier ces pertes. Pour ce faire, l'écart entre l'énergie absorbée et l'énergie restituée est utilisée. La puissance moyenne générée en chaleur est alors égale à l'énergie perdue durant un cycle divisée par sa période. Cette puissance est nommée P_{th}. Cette démarche est en fait similaire à la méthode utilisée pour l'indentification de R_e (**paragraphe 2.1.3.1**).

Par analogie « électrique-thermique », le schéma électrique suivant est utilisé pour modéliser la thermique d'un supercondensateur.

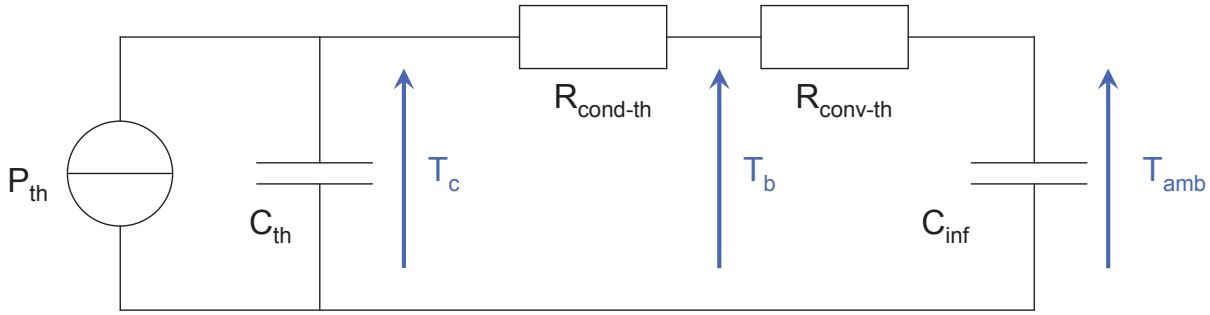


Figure 2. 25 : Modèle thermique d'un supercondensateur

Avec :

• P_{th} la puissance thermique (W) déterminée comme décrit précédemment. Elle est considérée comme étant générée au cœur du composant. Elle est équivalente à une source de courant pour le modèle thermique.

• C_{th} la capacité thermique du supercondensateur (J .K^{-1}). La tension à ses bornes (T_c) représente la température au cœur du composant. C_{th} est donc liée aux matériaux qui constituent le supercondensateur. Cette capacité s'exprime en Joule par Kelvin, sa valeur est donc équivalente à l'énergie nécessaire pour élever d'un degré la température du composant.

• $R_{cond-th}$ la résistance thermique de conduction du supercondensateur (K.W $^{-1}$). Elle modélise le transfert thermique du cœur vers le boîtier. Elle dépend donc des matériaux et de la géométrie du composant.

• $R_{conv-th}$ la résistance thermique de convection (K.W $^{-1}$). Elle modélise le transfert de chaleur par convection entre le composant et le milieu extérieur. Cette résistance thermique dépend de plusieurs paramètres (surfaces d'échange, formes géométriques des surfaces, coefficient de convection …). Le coefficient de convection peut être modifié en utilisant un système de refroidissement.

• C_{inf} la capacité thermique du milieu extérieur (J .K^{-1}). Elle est considérée comme infinie car la température ambiante est considérée comme constante.

Pour identifier le modèle, un essai de charge/décharge à courant constant de 100A, sans pause, a été utilisé. Cet essai a été réalisé dans le laboratoire climatisé à 25°C. La figure suivante montre l'évolution de plusieurs températures :

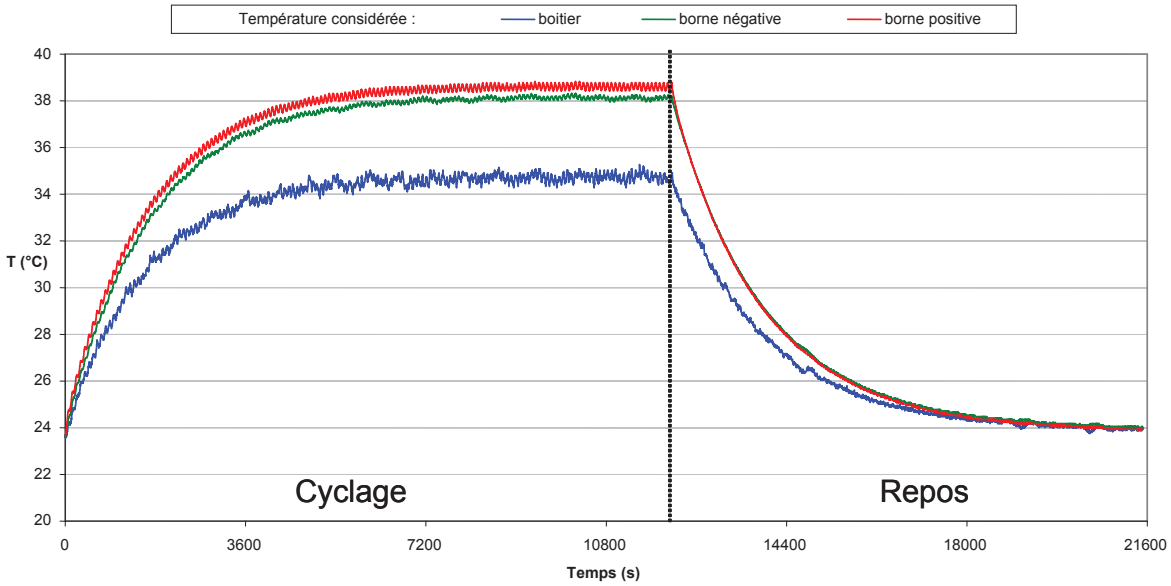


Figure 2. 26 : Relevé expérimental de plusieurs températures du supercondensateur au cours et après un cyclage à courant constant de 100A

L'expérience se divise en deux parties. La première partie nommée « cyclage » correspond aux mesures faites lors de la charge/décharge du supercondensateur à courant constant (100A). 150 cycles sont effectués durant cette phase (≈3h20) permettant ainsi d'atteindre le régime permanent.

La **Figure 2. 26** montre des températures de bornes plus élevées que la température du boîtier. Cette différence s'explique par une très bonne conductivité thermique du centre (cœur) du supercondensateur vers ses bornes. D'ailleurs, les températures des bornes sont souvent considérées égales à la température du cœur du composant car le bobinage est relié aux bornes par des matériaux en aluminium de conductivité thermique importante.

L'énergie moyenne perdue lors d'un cyclage est estimée expérimentalement à 504J (écart entre énergie absorbée et énergie fournie obtenu par l'intégrale de la puissance sur chaque cycle). La période moyenne d'un cycle est de 80,7 secondes. La puissance générée par effet joule est alors estimée à environ 6,2W.

En cours de cyclage, lors de l'équilibre thermique, l'intégralité de cette puissance est échangée avec le milieu extérieur. Cette considération et l'écart en température entre boîtier et bornes, permettent d'identifier les deux résistances thermiques.

Eq 19 : $$R_{cond-th} = \frac{T_c - T_b}{P_{th}} \approx \frac{38{,}5 - 35}{6{,}2} = 0{,}565 \ \text{K.W}^{-1}$$

Eq 20 : $$R_{conv-th} = \frac{T_b - T_{amb}}{P_{th}} \approx \frac{35 - 24}{6{,}2} = 1{,}77 \ \text{K.W}^{-1}$$

Le temps nécessaire entre le début du repos et la décroissance de 63,3% de la température permanente en cours de cyclage est égal à la constante de temps thermique τ_{th}. Sachant que celle-ci est égale à $(R_{cond\text{-}th} + R_{conv\text{-}th}).C_{th}$, la déduction de C_{th} s'obtient alors par la formule :

Eq 21 : $$C_{th} = \frac{\tau_{th}}{R_{conv-th} + R_{cond-th}} \approx \frac{1746}{2{,}335} = 748 \ \text{J.K}^{-1}$$

La figure suivante montre une bonne cohésion entre les mesures faites et le modèle ainsi identifié :

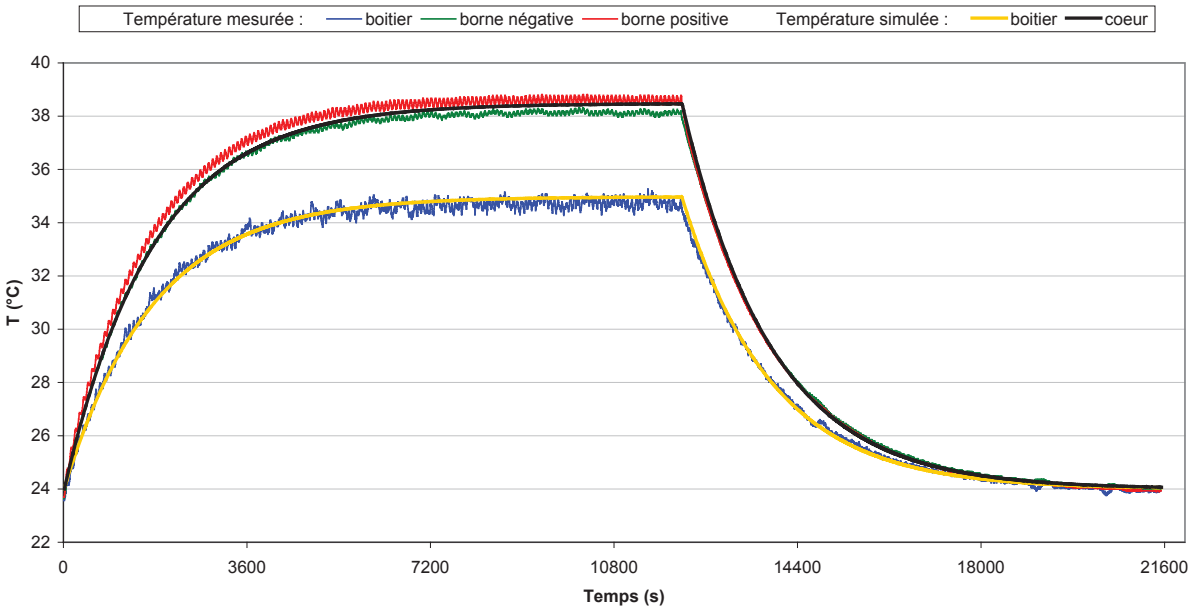


Figure 2. 27 : Relevé expérimental et simulation de plusieurs températures du supercondensateur au cours et après un cyclage à courant constant de 100A

Ce modèle a été obtenu pour des conditions spécifiques. En effet, le supercondensateur, lors du cyclage, était suspendu. Il n'avait donc pas de voisin et toute sa surface pouvait échanger thermiquement avec l'extérieur. De plus, aucune ventilation forcée n'était à proximité. La résistance $R_{conv\text{-}th}$ n'est valide que lors de tests proches de ces conditions. De même, la puissance dissipée en chaleur dépend de la sollicitation en courant que subit le supercondensateur et de sa résistance interne. Cette puissance doit être recalculée si l'un de ces deux paramètres change significativement. Cependant, C_{th} et $R_{cond\text{-}th}$ ne varie pas ou peu et peuvent donc être réutilisés pour modéliser le supercondensateur dans d'autres situations.

2.2. Du supercondensateur au système de stockage

2.2.1. Introduction

Etant donné la quantité d'énergie limitée que peut stocker un composant, la grande majorité des applications nécessite un système de stockage contenant plusieurs supercondensateurs. Le dimensionnement consiste à déterminer le nombre de cellules nécessaire permettant d'assurer les fonctions attribuées au système. Afin de faire transiter l'énergie correctement entre les supercondensateurs et le réseau électrique extérieur, un convertisseur doit être implanté. Certains paramètres influencent majoritairement le vieillissement individuel du supercondensateur et doivent donc être considérés en priorité afin d'en minimiser leurs impacts. Ce chapitre propose quelques réflexions utiles à la conception d'un dispositif de stockage complet (système de stockage à base de supercondensateurs avec son convertisseur et la commande associée).

L'étude permettant d'aboutir à un dispositif de stockage complet est complexe. Elle commence par une bonne caractérisation de l'application visée, c'est-à-dire, quantifier les types d'utilisation en termes de puissance de charge/décharge, de leur durée, et en fonction de leur fréquence d'apparition.

2.2.2. Le système de refroidissement

Un système de refroidissement permet d'augmenter les échanges thermiques entre les supercondensateurs et le milieu ambiant. Un refroidissement performant permet donc de solliciter davantage le système de stockage sans pour autant atteindre les températures critiques. Cependant, avoir une température homogène pour tous les supercondensateurs d'un système, est difficile à mettre en place. Dans la plupart des cas, lors de l'utilisation du système, des zones chaudes vont apparaître là où le refroidissement se fait le moins performant. Le supercondensateur le plus chaud va limiter les performances globales du système.

Un bon système de refroidissement est donc un système qui permet de réduire considérablement la résistance de convection thermique ($R_{conv\text{-}th}$ **Figure 2. 25**) et ce d'une manière homogène pour l'ensemble des supercondensateurs du système de stockage.

L'importance accordée au système de refroidissement est donc croissante avec la fréquence d'utilisation du système.

2.2.3. Le convertisseur

Le convertisseur doit permettre de faire transiter l'énergie des supercondensateurs au milieu extérieur et inversement. Son choix dépend donc en grande partie de la configuration de l'application choisie. D'un coté, le circuit constitué par les supercondensateurs est bidirectionnel en courant (charge/décharge) et monodirectionnel en tension (pas de tension négative à leurs bornes). De l'autre coté, le réseau électrique extérieur qui peut être très divers en fonction du milieu où il doit être intégré. L'architecture du convertisseur dépend donc majoritairement du réseau extérieur auquel le système de stockage doit être raccordé.
De plus, la puissance maximale qui transite dans le convertisseur peut favoriser certaines architectures vis-à-vis d'autres. Parfois, pour des raisons de sécurité, l'utilisation d'un convertisseur avec isolation galvanique est exigée. Cette isolation nécessite donc l'utilisation de transformateur. Beaucoup de possibilités s'offrent pour la conversion d'énergie. L'utilisation de plusieurs convertisseurs interconnectés pour faire transiter l'énergie, est une autre voie qui peut aussi s'avérer intéressante car elle peut permettre de mieux répartir les sollicitations (cette architecture peut aussi intégrer des fonctionnements dégradés en cas de panne d'un des convertisseurs). Pour des applications industrielles, d'autres facteurs comme le prix, la simplicité, la fiabilité sont aussi à prendre en compte. Le choix du convertisseur est donc une étude complexe avec un choix technologique large. Une étude spécifique doit donc être menée.

Dans notre application, la conversion d'énergie se fait entre deux réseaux continus (DC/DC). La simplicité du convertisseur Buck/Boost le rend intéressant. Pour ce type de convertisseur, l'augmentation de la fréquence de hachage permet de diminuer le poids des composants passifs et plus particulièrement des circuits magnétiques. La fréquence des oscillations de courant est la même que la fréquence de hachage et leurs amplitudes diminuent avec leur augmentation. L'effet de ces oscillations sur le vieillissement du supercondensateur n'est actuellement pas bien connu. L'inconvénient majeur de l'augmentation de la fréquence de hachage est l'augmentation des pertes de commutation et celles dans les composants passifs. En effet, le rendement se dégrade avec l'augmentation de la fréquence de hachage. De plus, le rapport de transformation influence aussi sur ses performances du convertisseur **[26]**.

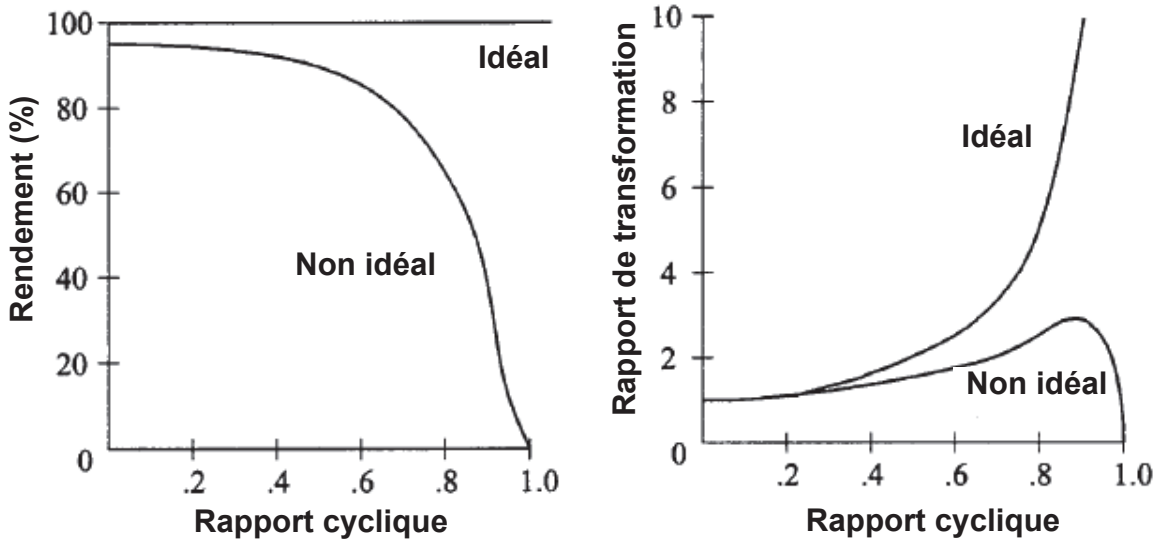


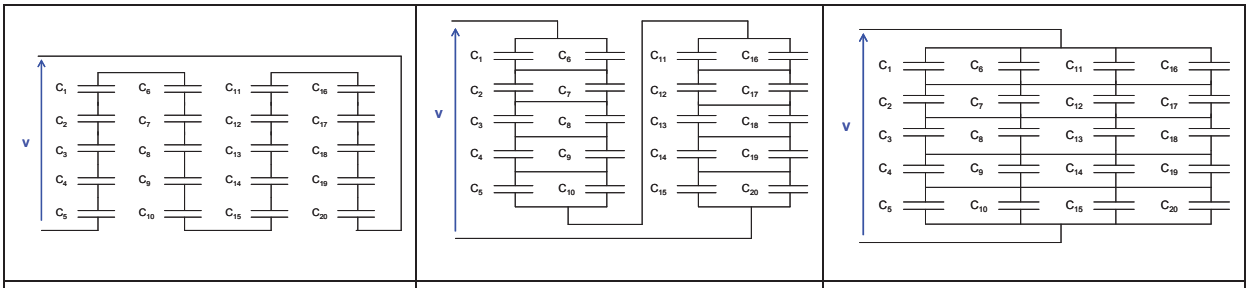
Figure 2. 28 : Rendement et rapport de transformation en fonction de rapport cycle pour un convertisseur Buck/Boost [26]

2.2.4. Le dimensionnement

Le dimensionnement est une étude permettant d'aboutir au nombre nécessaire de composants pour répondre au cahier des charges imposé au système de stockage. La durée de vie du système, c'est-à-dire le temps durant lequel il sera apte à remplir ses fonctions, est aussi un critère important qui influence le dimensionnement (assurer une longévité satisfaisante de l'ensemble).

Le nombre minimum nécessaire de supercondensateurs est prédéterminé en général par l'énergie que le système doit pouvoir fournir. L'énergie du supercondensateur à considérer n'est pas l'intégralité de l'énergie qu'il stocke, mais généralement l'énergie qu'il est capable de restituer. Pour ce faire, il faut prendre en compte les pertes qui ont lieu lors de la décharge ainsi que la difficulté que représente l'extraction de toute l'énergie stockée dans le supercondensateur. Effectivement, à de faibles tensions, relative à de faibles états de charge du supercondensateur, l'extraction de l'énergie devient difficile, et ce, pour plusieurs raisons. Par exemple, pour une puissance donnée, les courants mis en jeu à faible tension augmentent et entraînent une augmentation des pertes Joule. A ce point de fonctionnement, il apparaît que le rendement du système de stockage diminue et que son échauffement s'accroît. Une autre raison peut être liée au convertisseur qui ne peut pas toujours bien fonctionner sur de grandes plages de tensions. Ces quelques réflexions mènent, en général, à ce que le système de stockage soit considéré comme déchargé lorsqu'il atteint un seuil bas en tension.

Une fois que le nombre minimum de supercondensateurs nécessaire est fixé, il faut regarder l'agencement de ceux-ci. Une architecture série ou parallèle est envisageable, mais ce choix doit se faire en considérant la topologie du convertisseur. Une architecture, où tous les supercondensateurs sont en série, permet d'obtenir la tension d'utilisation la plus élevée. Si celle-ci est trop élevée, la mise en parallèle sur *n* branches permet de réduire par *n* la tension d'utilisation. Le tableau suivant schématise quelques architectures possibles. L'utilité de raccorder tous les points milieux entre eux est expliquée dans le paragraphe suivant (**paragraphe 2.2.5**). Le nombre de branches maximales est égal au nombre de composants, mais cette architecture totalement parallèle offre une tension d'utilisation très faible (identique à celle d'un des composants).



a) série $V = V_{max}$	b) 2 branches en parallèle $V = 0{,}5\ V_{max}$	c) 4 branches en parallèle $V = 0{,}25\ V_{max}$

Tableau 2. 3 : Représentation de 3 architectures possibles pour l'utilisation de 20 supercondensateurs

Le courant admissible par les supercondensateurs est théoriquement limité uniquement par sa résistance série. Cependant, comme nous l'avons vu au **paragraphe 2.1.2**, le rendement diminue avec l'augmentation du courant. Pour avoir des rendements acceptables, il faut donc limiter le courant dans les supercondensateurs. De plus, les puissances mises en jeu, leurs durées et leurs fréquences, fixent le courant efficace pour les supercondensateurs. Avec un système de refroidissement donné, il existe un courant efficace maximal admissible au delà duquel l'échauffement des supercondensateurs sera critique. Si l'application sollicite d'une manière trop importante les composants, il va falloir, soit augmenter leur nombre, soit améliorer le système de refroidissement. Dans le cas où, il est choisi d'augmenter le nombre de supercondensateurs, la mise en parallèle d'une branche supplémentaire de supercondensateurs peut être une solution. Les courants sont ainsi divisés par un quotient incrémenté de 1 par rapport à la solution précédente. Si cet apport est jugé excessif (ce qui peut être le cas lorsque beaucoup de supercondensateurs sont en série), il est aussi possible d'ajouter des supercondensateurs en série dans chacune des branches.

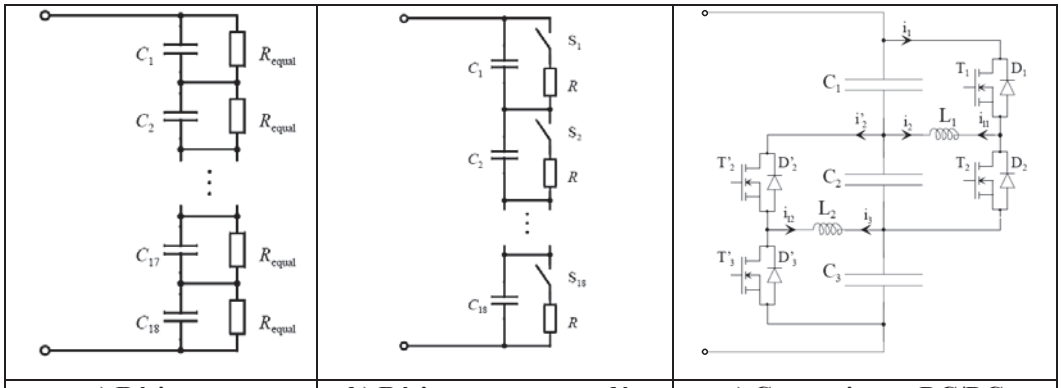
D'autres solutions au cas par cas peuvent aussi être envisagées. Par exemple, si des gradients de température importants apparaissent, la mise en parallèle d'une branche supplémentaire de supercondensateur dans les zones les plus chaudes est envisageable. Ceci aura pour effet d'avoir un courant plus faible dans ces zones et donc d'homogénéiser les températures des différents composants.

Dans ses travaux de thèse, M. Hijazi a mis au point une technique innovante de dimensionnement qui se base sur les tracés du diagramme de Ragone **[27]**. En effet, si le supercondensateur est limité dans son utilisation à certaines tensions et à certains courants, il devient alors possible de tracer les limites en énergie et puissance sur le diagramme de Ragone.

Un surdimensionnement permet de réduire les sollicitations des supercondensateurs. Cette réduction de la sollicitation améliore la durée de vie du système. Cependant, le surdimensionnement a un coût. Si le dimensionnement est fait au plus juste, alors une petite dégradation des performances met à mal le bon fonctionnement de l'ensemble. Les coûts de remplacement ou de maintenance seront alors plus élevés qu'un petit surdimensionnement. De plus, dans le cas d'un système de stockage embarqué, le poids est aussi un paramètre important. Il existe un optimum entre tous ces paramètres (taille du surdimensionnement, amélioration de la durée de vie, coût à l'achat / gain en maintenance, poids) mais il est difficile à trouver.

2.2.5. Les systèmes d'équilibrage

Au sein d'un système de stockage contenant plusieurs supercondensateurs en série, des dispersions de tensions entre eux peuvent apparaître. Celles-ci s'expliquent par une dispersion liée à la fabrication des composants, les différentes conditions de fonctionnement (températures hétérogènes entres composants) ainsi qu'un vieillissement non homogène pouvant apparaître entre chaque supercondensateur. Si ces dispersions prennent de l'importance, alors certains supercondensateurs peuvent avoir des tensions à leurs bornes qui dépassent la tension maximale d'utilisation. Ce dépassement en tension détériore rapidement le composant considéré **[28]**. Le seul fait qu'une surtension entraîne un vieillissement précoce du composant, justifie l'utilisation de système cherchant à les atténuer ou les éliminer. Pour ce faire, plusieurs dispositifs peuvent être utilisés **[29]**. Les solutions les plus usuelles sont présentées dans le tableau qui suit.



a) Résistance	b) Résistance commandée	c) Convertisseur DC/DC

Tableau 2. 4 : Représentation des principaux systèmes d'équilibrage

2.2.5.1. Résistance

Le courant traversant la résistance est proportionnel à la tension aux bornes du supercondensateur qu'elle a en parallèle. Il apparaît donc que c'est le supercondensateur qui a la plus forte tension à ses bornes qui se décharge le plus fortement dans la résistance connectée à ses bornes. L'équilibrage s'obtient sur ce principe. L'équilibrage se fait en continu, tensions élevées ou pas. La valeur optimale de la résistance semble être dépendante de la sollicitation du système. En effet, un système qui se charge/décharge régulièrement, doit pourvoir s'équilibrer assez rapidement et donc considérer des valeurs assez faibles de résistances. A l'inverse, un système qui se décharge rarement (comme par exemple dans une alimentation sans interruption) a plus de temps pour s'équilibrer, et ne doit pas consommer trop d'énergie lors des phases de repos. Il semble donc que dans ce cas, des résistances de valeur plus élevées soient mieux adaptées.

Ce type de système d'équilibrage va équilibrer les tensions moyennes des supercondensateurs **[29]**. L'étude menée au **paragraphe 4.3.1.4** montre qu'équilibrer les tensions moyennes des supercondensateurs ne revient pas à égaliser le vieillissement attribué à la tension. Effectivement, ce paragraphe explique pourquoi il vaut mieux équilibrer les tensions élevées plutôt que les tensions moyennes.

2.2.5.2. Résistance commandée

Ce système d'équilibrage consiste à mettre en parallèle à chaque supercondensateur une résistance avec un interrupteur électronique en série. L'interrupteur électronique permet d'activer ou pas, la décharge du supercondensateur dans la résistance d'équilibrage. Ce choix

permet d'utiliser des résistances de faible valeur afin de dissiper l'énergie d'une surtension plus rapidement. Plus la résistance est faible, plus la puissance dissipée dans celle-ci est élevée, et plus le temps nécessaire à l'équilibrage est cours. Cependant, des résistances de forte puissance permettant de dissiper beaucoup d'énergie sous de faible tension sont chères, et pas forcement utiles.

Une étude de ce type de système d'équilibrage, est présentée dans le **paragraphe 4.3.1.4**.

2.2.5.3. Convertisseur DC/DC

Ce type d'équilibrage utilise un hacheur de type Buck/Boost. L'avantage majeur de ce type d'équilibrage est qu'il est non dissipatif. Certes il y aura des pertes, mais l'énergie d'un supercondensateur peut être transférée à son proche voisin, via le convertisseur DC/DC. Ce type de système d'équilibrage est donc dédié à des applications où les rendements énergétiques et la durée de vie doivent être élevés.

Cependant, les systèmes d'équilibrage non dissipatif ont un prix bien supérieur aux autres. Cette différence de prix est due, entre autre, à la présence d'un circuit magnétique. De plus, si le supercondensateur ayant une surtension est éloigné de celui présentant un défaut de charge, l'énergie doit transiter par tous les supercondensateurs qui les séparent électriquement. Dans ce cas, le transfert d'énergie fait intervenir plusieurs convertisseurs. Le rendement de l'ensemble est le produit des rendements individuels de chaque convertisseur utilisé. Pour un système de stockage comprenant beaucoup de supercondensateurs en série, cette considération peut poser un problème. Il existe d'autres solutions non dissipative, qui font intervenir des transformateurs pour faire transiter l'énergie directement du supercondensateur ayant la surtension, vers celui présentant le plus faible état de charge (convertissuer Forward à bobinage distribués **[24]**). Cependant les architectures qu'elles nécessitent sont très chères et très rarement justifiées.

Le système d'équilibrage du **Tableau 2. 4 a)** ne nécessite pas de commande spécifique, ce qui rend son utilisation très simple. Effectivement, il suffit de mettre en parallèle avec chaque supercondensateur une résistance. Leur prix est donc faible et leur fonctionnement est simple mais indépendant et non optimisé.

Les deux autres systèmes nécessitent une commande pour fonctionner. Cette dernière impose un certain nombre de mesures pour pouvoir se faire correctement. Les mesures nécessaires ici sont bien évidemment la tension individuelle de chaque supercondensateur.

Ces mesures ont un coût, mais permettent aussi un certain contrôle sur le bon fonctionnement global du système.

La mise en parallèle des supercondensateurs permet un équilibrage naturel entre eux. Plus les points milieux sont reliés électriquement, plus l'équilibrage naturel est privilégié **[30]**. Les zones entourées sur le **Tableau 2. 3** représentent les ensembles de supercondensateurs s'équilibrant naturellement.

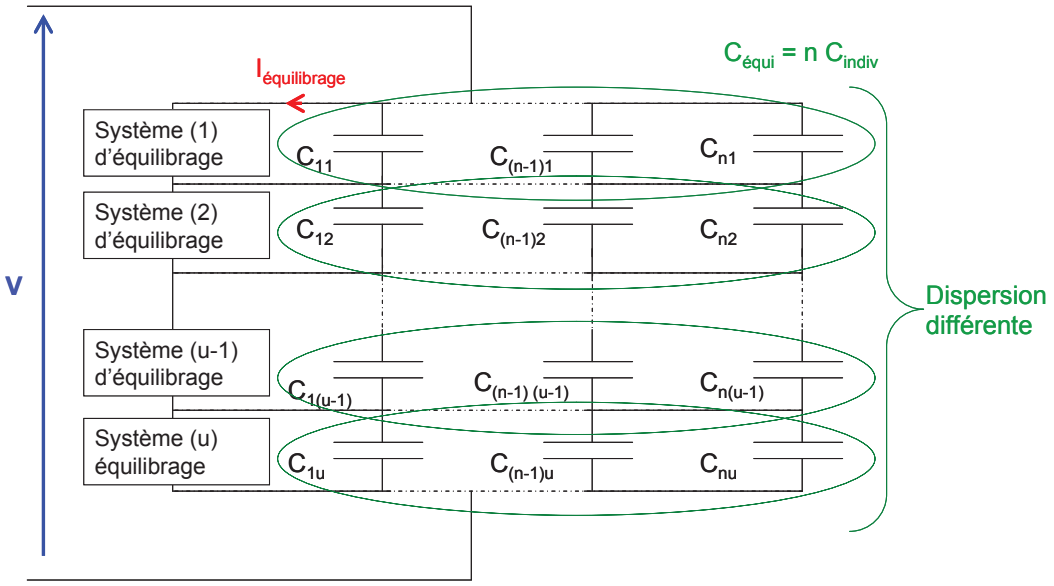


Figure 2. 29 : Représentation d'une mise en série/parallèle de (u*n) supercondensateurs avec les systèmes d'équilibrage correspondants.

Cette figure met en évidence que la mise en parallèle permet de réduire le nombre des systèmes d'équilibrages par rapport à une mise en série (par un facteur *n* sur la figure). Cependant, les systèmes d'équilibrage devant agir sur plusieurs supercondensateurs en parallèle, ils doivent avoir un pouvoir d'action plus important. Effectivement, cette mise en parallèle de *n* composants fait apparaître, pour le système d'équilibrage, des capacités *n* fois plus importantes. Dans le chapitre 4, nous verrons que la caractérisation de 60 supercondensateurs permet de considérer une dispersion de type gaussienne des valeurs de la capacité et de l'ESR des supercondensateurs à l'état neuf. La dispersion des branches (constituées de *n* supercondensateurs en parallèle) peut être déduite de la dispersion individuelle des supercondensateurs. Effectivement, lors de la mise en série, les capacités s'ajoutent pour donner la capacité équivalente. L'énoncé mathématique suivant s'applique donc ici : Si X et Y sont deux variables aléatoires indépendantes de lois gaussiennes $N(\mu\ ;\sigma^2)$ alors X + Y est une variable aléatoire gaussienne de loi $N(2\mu\ ;2\sigma^2)$). Avec μ la moyenne de la

gaussienne et σ l'écart type. Si on généralise ce théorème à *n* variables, alors la moyenne et l'écart type des branches sont donnés par les équations suivantes :

Eq 22 : $\mu_{parallele} = n \times \mu_{indiv}$

Eq 23 : $\sigma_{parallele} = \sqrt{n} \times \sigma_{indiv}$

Avec n le nombre de supercondensateur en parallèle ; $\mu_{parallele}$ et $\sigma_{parallele}$ respectivement la moyenne et l'écart type d'une branche ; μ_{indiv} et σ_{indiv} la moyenne et l'écart type des supercondensateurs neufs.

Il apparaît donc que « u » branches en séries composées de « n » composants en parallèles est équivalente à « u » supercondensateurs en série de capacité « n » fois supérieur et avec un écart type « $\sqrt{n}$ » fois supérieurs. Pour mettre en évidence l'avantage de cette distribution gaussienne obtenue par la mise en parallèle, il faut raisonner en pourcentage que représente l'écart type vis-à-vis de la moyenne. L'équation suivante traduit ce raisonnement :

Eq 24 : $\sigma_{\%parallele} = \frac{\sigma_{parallele}}{\mu_{parallele}} = \frac{\sqrt{n} \times \sigma_{indiv}}{n \times \mu_{indiv}} = \frac{\sqrt{n}}{n}\sigma_{\%indiv} = \frac{1}{\sqrt{n}}\sigma_{\%indiv}$

Avec : $\sigma_{\%indiv}$ et $\sigma_{\%parallele}$ le pourcentage de l'écart type vis-à-vis de la capacité moyenne respectivement pour les supercondensateurs et pour une branche de n supercondensateurs en parallèle.

Cette dernière équation met en évidence qu'une mise en parallèle de supercondensateurs réduit les chances d'avoir de forts pourcentages d'écart entre les capacités équivalentes à une branche. La dispersion en tension est directement liée à l'écart de ce pourcentage. Au final, la mise en série de « n » composants permet de réduire d'un facteur $1/\sqrt{n}$ les écarts de tensions dus à la dispersion initiale des supercondensateurs. Cette considération permet de redimensionner, au plus juste, les systèmes d'équilibrage. Effectivement si Q_1 est la quantité de charge à extraire d'un supercondensateur (de capacité constante C_1) pour que sa surtension ΔV_1 soit annulée, on peut alors écrire :

Eq 25 : $Q_1 = C_1 \times \Delta V_1$

Maintenant, si Q2 est la charge à extraire pour annuler cette surtension sur un ensemble de n supercondensateurs en parallèle, alors :

Eq 26 : $Q_2 = C_2 \times \Delta V_2 = nC_1 \times \Delta V_2$

Statistiquement, le plus probable est que $\Delta V_2 = \frac{\Delta V_1}{\sqrt{n}}$ donc :

Eq 27 : $Q_2 = C_2 \times \Delta V_2 = nC_1 \times \frac{\Delta V_1}{\sqrt{n}} = \sqrt{n}C_1\Delta V_1 = \sqrt{n}Q_1$

Donc, pour un même temps d'équilibrage, le courant de décharge sera $\sqrt{n}$ fois plus important (et non n fois) pour dissiper une surtension équiprobable à celle pouvant apparaître sur un seul composant. Cependant, la cause des surtensions n'est pas uniquement liée aux dispersions initiales des composants. Par sécurité, il est souvent préférable de dimensionner le courant d'équilibrage d'une branche par *n* fois celui qui aurait été choisi pour un composant.

En plus de la dispersion en tension réduite et des avantages que ceci propose sur les circuits d'équilibrage, l'architecture en parallèle augmente aussi globalement la fiabilité du système **[30].**

2.2.6. Les sécurités nécessaires

Les supercondensateurs étudiés ici contiennent de l'acétonitrile. Ce solvant est toxique et peut même rendre l'atmosphère explosive suivant sa concentration (**annexe 7.2**). Son utilisation nécessite donc certaines précautions. Les risques chimiques liés à l'utilisation du système de stockage dépendent de l'impact que celui-ci peut provoquer en cas de défaut majeur envers l'homme et/ou l'environnement. Dans notre application, le système de stockage doit être intégré en toiture d'un trolleybus. Dans cette configuration, les risques d'intoxications des usagés sont donc très faibles. De plus, son utilisation à l'air libre permet aussi de réduire considérablement les risques d'explosion.

Le bon fonctionnement des supercondensateurs nécessite de rester dans les limites fixées par le constructeur. Ces limites se basent uniquement sur la tension et la température de ceux-ci ($V_{max} = V_n = 2{,}7V$; $T_{max} = 65°C$). Un contrôle de ces deux paramètres pour chaque supercondensateur permet d'adapter l'utilisation du système de stockage afin de respecter les limites et donc de restreindre les risques inhérents à leur utilisation.

2.3. Le système de stockage retenu

Dans les travaux de cette thèse, un prototype de stockage associé à son système de gestion de l'énergie est étudié. Ce paragraphe fait une présentation globale du système. Les résultats de l'étude sont présentés dans le chapitre 4.

2.3.1. Présentation globale du coffre

La société IRISBUS a fait appel à la société ERCTEEL, pour concevoir un prototype de stockage d'énergie. La réalisation de ce prototype dénommé « coffre ERC150 » permet de stocker de l'énergie par l'intermédiaire de supercondensateurs. Il se présente sous la forme d'un boîtier en acier d'un volume de 265 litres (dont un volume d'air à l'intérieur estimé à 170 litres) contenant essentiellement 120 supercondensateurs de 3000F en série, un système de supervision, des protections et un convertisseur DC/DC de type Buck-Boost. Sa masse avoisine 130 kg. L'énergie disponible lorsque le coffre est complètement chargé est proche d'un mégaJoule (**annexe 7.3**). L'implantation du coffre ERC150 au sein du trolleybus est prévue en toiture. Le schéma de principe du coffre est le suivant :

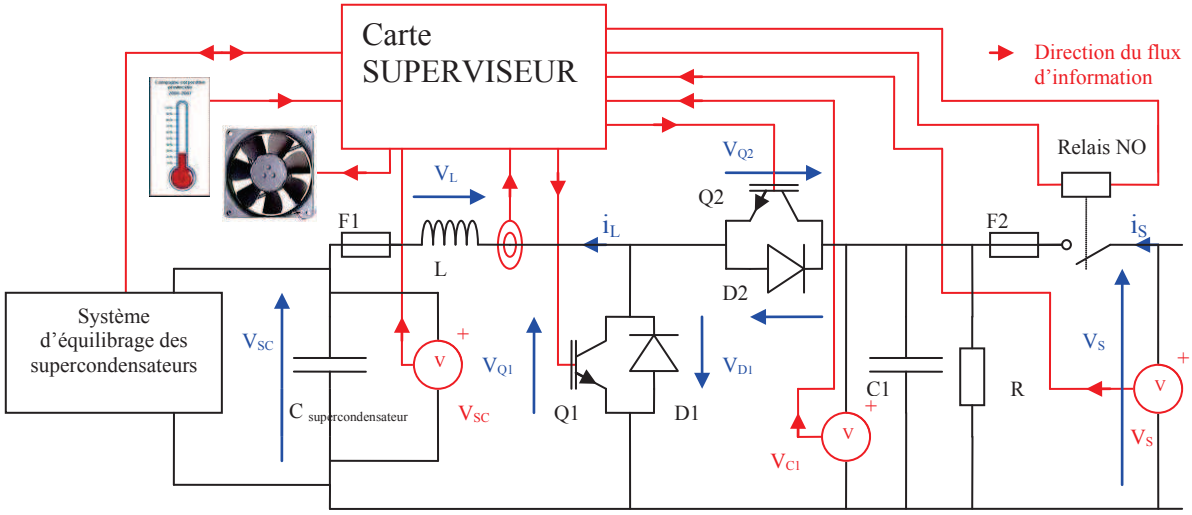


Figure 2. 30 : Schéma électrique du coffre ERC150

La **Figure 2. 30** montre la présence d'une carte électronique nommée « carte superviseur » qui centralise l'ensemble des informations. Cette carte surveille plusieurs paramètres à savoir la tension de sortie, la tension de l'ensemble des supercondensateurs en série, le courant qui traverse l'inductance L de lissage ainsi que la température générale du coffre. Pour évacuer la chaleur, une turbine assure la ventilation du coffre. Le superviseur récupère aussi via l'ensemble des cartes d'équilibrage des informations sur les tensions et les températures de chacun des supercondensateurs (**2.3.4**). En fonction de ces données, le superviseur adapte la commande de l'ensemble du coffre ERC150. L'aspect commande se divise en deux parties. Une première commande dite « principale » commande les interrupteurs du convertisseur. Une seconde dite « secondaire » commande les autres

dispositifs du coffre comme par exemple le système d'équilibrage. Les deux paragraphes suivants se concentrent uniquement sur l'aspect puissance et sur la commande du convertisseur. Le dernier paragraphe quant à lui, aborde les sécurités mises en places et la commande des dispositifs secondaires.

2.3.2. La puissance

Le superviseur autorise la transition par le coffre d'une puissance maximale de 50kW et d'un courant moyen maximum dans l'inductance L de 300A ($|<I_{SC}>|max=300A$). Cette limitation en puissance ou en courant, est due au dimensionnement de l'électronique de puissance. Le hacheur réversible en courant permet de contrôler le transfert d'énergie lors de la charge ou de la décharge des supercondensateurs. Le schéma ci-dessous représente uniquement les constituants principaux du coffre jouant un rôle dans le transfert de puissance :

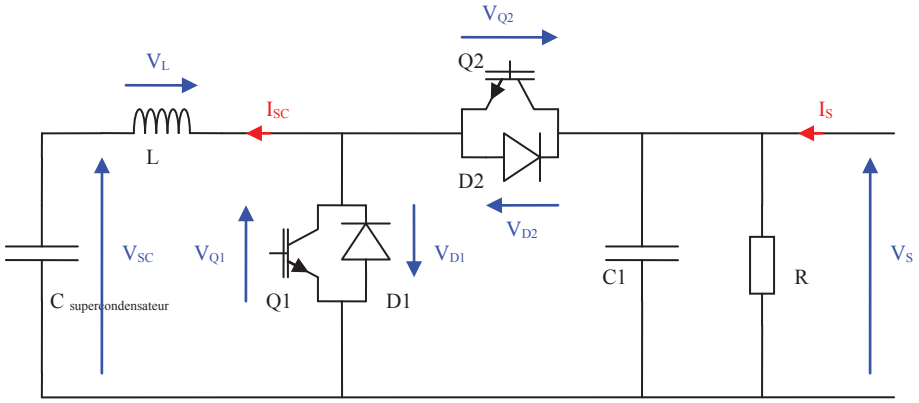


Figure 2. 31: Schéma de puissance du coffre

La capacité $C_{supercondensateur}$ est équivalente à la capacité de 120 supercondensateurs de 3000F en série. Bien que cette capacité dépende de l'état de charge des supercondensateurs, sa valeur est proche de 25F. Les tensions limites aux bornes des 120 supercondensateurs en séries (V_{SCmax} et V_{SCmin}) ont été fixées à 300V pour l'état chargé et à 120V pour l'état déchargé (soit respectivement 2,5V et 1V par supercondensateur). Le condensateur C1 de 1080 µF permet de lisser la tension de sortie V_s. Il est réalisé physiquement par la mise en parallèle de trois condensateurs au tantale de 360 µF chacun. La résistance R, qui vaut 15kΩ, permet une décharge lente du coffret afin d'assurer la sécurité des personnes lors d'une éventuelle maintenance. Le convertisseur utilisé est un hacheur série de type Buck/Boost avec

une fréquence de hachage de 10kHz. Il est constitué de deux IGBTs avec leur diode tête bêche ainsi que de l'inductance L (≈200µH).

2.3.3. La commande principale

Comme expliqué dans le premier chapitre, le système de stockage doit réguler la tension de bord du trolleybus (**paragraphe 1.2.3**). Un rappel simplifié de la commande peut être la suivante : le coffre se charge lorsque la tension du réseau de bus (V_s) est supérieure à sa tension nominale, et il se décharge lorsque la tension du réseau bus tend à descendre en dessous de cette tension nominale (tension nominale du réseau bus : 350V).

Les équations régissant le fonctionnement du convertisseur sont données dans le paragraphe suivant. Les chutes de tension des IGBTs et des diodes sont négligées. De plus les 120 supercondensateurs mis en série sont considérés comme équivalent à une source de tension. La variation de charge des supercondensateurs, sur une période de hachage (T) est très faible. La variation de la tension correspondante peut donc être négligée devant la tension globale des supercondensateurs. De même, la résistance série ainsi que le comportement inductif des supercondensateurs à la fréquence de 10kHz ont aussi été négligés. Ces simplifications peuvent engendrer des différences importantes avec les équations théoriques obtenues (en considérant les supercondensateurs comme équivalent à une source de tension pure). Ces équations sont donc à prendre avec un certain recul mais elles restent cependant globalement valables.

<u>Charge des supercondensateurs :</u>

Lors de la charge du coffre, le convertisseur fonctionne en abaisseur de tension (Buck). La puissance transite donc de l'extérieur $(V_S \times i_s)$ vers les supercondensateurs en séries $(V_{SC} \times i_{SC})$. La charge du coffre se décompose en deux phases :

• IGBT Q2 passant pendant un temps αT (avec $\alpha = \frac{V_{SC}}{V_S}$; $\alpha(V_{sc}) \in [0{,}343\,;0{,}857]$) : magnétisation de l'inductance et charge des supercondensateurs. Le courant dans l'inductance I_{sc} croit quasi-linéairement avec une pente proche de $\frac{(V_S - V_{SC})}{L}$.

• IGBT Q2 ouvert pendant un temps (1-α)T : démagnétisation de l'inductance dans les supercondensateurs via la diode D_1. Le courant décroît quasi-linéairement avec une pente proche de $\frac{-V_{SC}}{L}$.

Les oscillations crête à crête du courant peuvent être estimées à l'aide de l'équation suivante :

Eq 28 : $\Delta i = \left[\frac{V_{SC}}{L}(1-\alpha)T\right] = \left[\frac{V_S - V_{SC}}{L}\alpha T\right]$

L'application numérique de l'équation précédente avec $\alpha \in [0{,}343\,;0{,}857]$ donne des amplitudes crête à crête du courant $\Delta i \in [20\,;40]$ (A)

<u>Décharge des supercondensateurs :</u>

Inversement, lors de la décharge du coffret, le convertisseur fonctionne en élévateur de tension (Boost). La puissance transite donc des supercondensateurs en séries $(V_{SC} \times i_{SC})$ vers l'extérieur $(V_S \times i_s)$. La décharge du coffre se décompose en deux phases :

• IGBT Q1 passant pendant un temps αT (avec $\alpha = \frac{V_S - V_{SC}}{V_S}$; $\alpha(V_{sc}) \in [0{,}143\,;0{,}657]$) : magnétisation de l'inductance et décharge des supercondensateurs. La valeur absolue du courant $|I_{SC}|$ croit quasi-linéairement avec une pente proche de $\frac{(V_{SC})}{L}$.

• IGBT Q1 ouvert pendant un temps (1-α)T : démagnétisation de l'inductance et décharge des supercondensateurs dans le réseau bus. La valeur absolue du courant $|I_{SC}|$ décroît quasi-linéairement avec une pente proche de $\frac{V_S - V_{SC}}{L}$.

Les oscillations de courant peuvent être estimées à l'aide de l'équation suivante :

Eq 29 : $\Delta i = -\frac{V_S - V_{SC}}{L}(1-\alpha)T = \frac{-V_{SC}}{L}\alpha T$

L'application numérique de l'équation précédente avec $\alpha \in [0{,}143\,;0{,}657]$ donne des amplitudes crête à crête du courant $\Delta i \in [20\,;40]$ (A)

Les équations théoriques laissent prévoir des oscillations de courant en charge ou en décharge de l'ordre de 40A lorsque le coffre est proche de l'état déchargé. La commande

implantée sur le coffre utilise ces équations théoriques pour calculer les temps de conduction des IGBTs. Un correcteur PID développé par le fabriquant permet d'asservir le temps de conduction en fonction, des écarts de la tension de sortie mesurée et de la consigne implémentée dans le coffret. Le dimensionnement de l'électronique de puissance est fait à partir du courant maximum de 300A et de la puissance maximale de 50kW. Pour rester dans ces limites, un comparateur est ajouté et assure que le courant mesuré est inférieur au courant maximum. La priorité de ce comparateur est maximale, c'est-à-dire que s'il détecte un courant trop important, il va stopper la conduction de l'IGBT concerné. La figure suivante représente la commande implémentée par le constructeur :

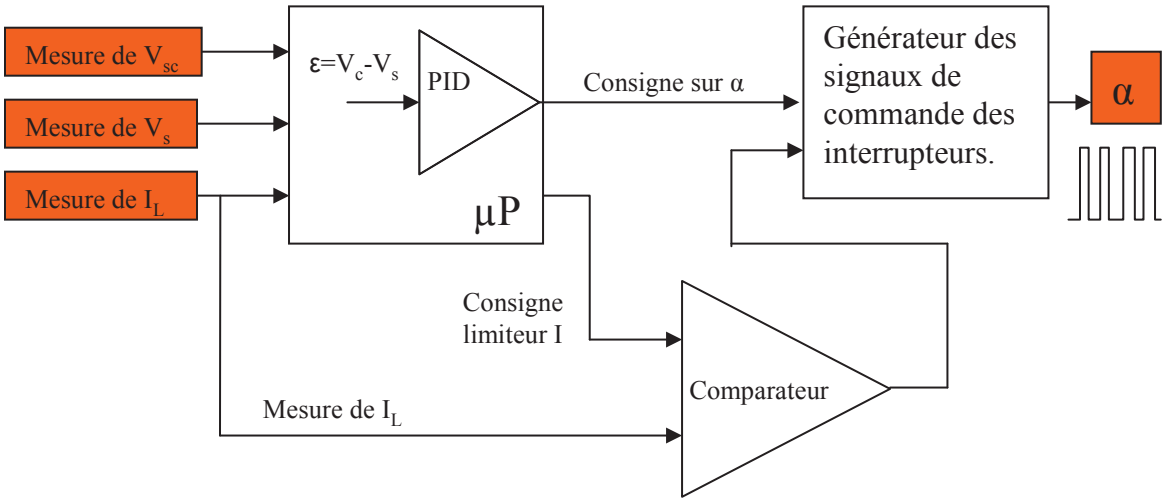


Figure 2. 32 : Schéma représentatif de la commande constructeur

La commande aux IGBTs sera appliquée si le rapport cyclique α modifié par le correcteur PID ne met pas en jeu un courant ou une puissance trop importante. Cependant, si le courant est supérieur à 300A (valeur maximale de dimensionnement) ou fait intervenir des puissances trop élevées, alors le comparateur va intervenir sur la conduction de l'IGBT concerné. La **Figure 2. 33** suivante montre l'évolution de la limitation en courant réalisée par le comparateur en fonction de l'état de charge des supercondensateurs.

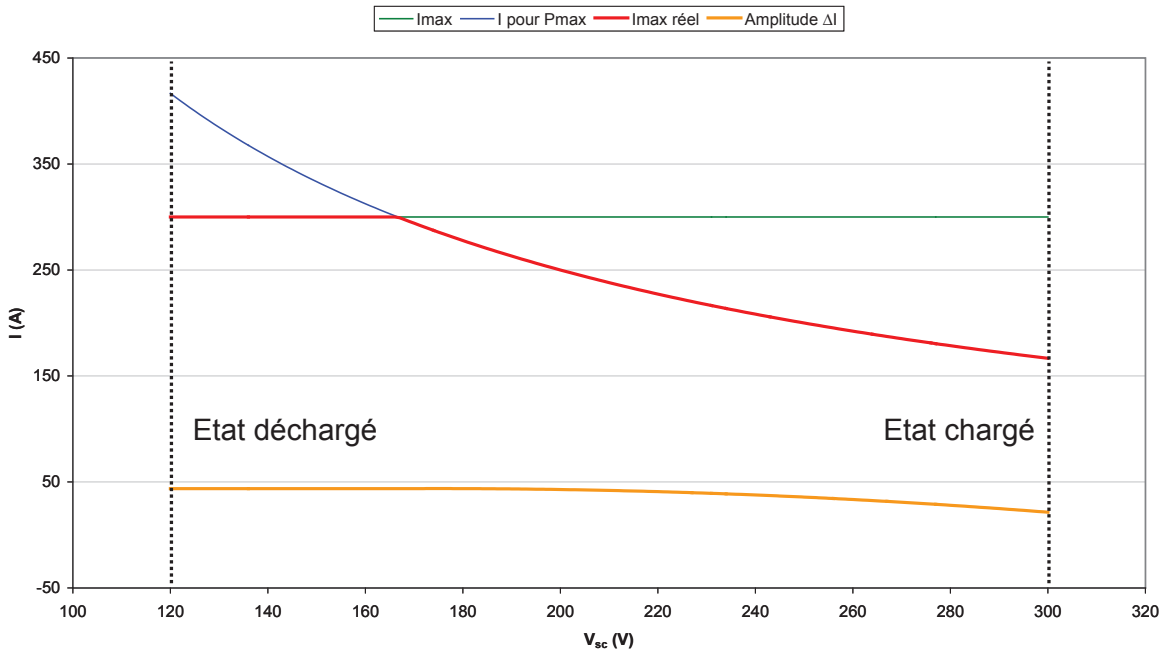


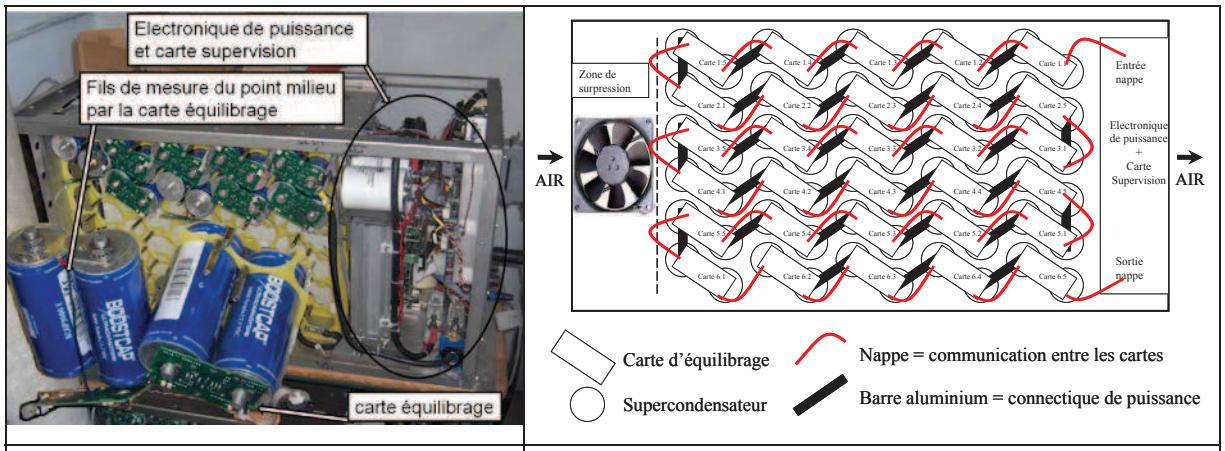
Figure 2. 33: Courant maximum et amplitude théorique des oscillations crête à crête du courant en fonction de l'état de charge du supercondensateur

La **Figure 2. 33** met en évidence que la puissance maximale peut être atteinte pour des tensions de charge aux bornes des 120 supercondensateurs supérieures à 166V. En dessous de cet état de charge, c'est la limitation à 300A qui bride la puissance de sortie.

Les travaux de thèse de M. Hizaji traitent de l'étude et de la comparaison de différentes commandes pour le convertisseur. Il en ressort qu'une commande par mode glissant peut améliorer le fonctionnement du coffre **[27]**.

2.3.4. Les commandes secondaires et les sécurités

En dehors du convertisseur, d'autres dispositifs sont présents dans le système de stockage dont certains sont commandables. La **Figure 2. 34** propose une photo et le schéma d'implantation des supercondensateurs équivalent d'une même face du coffre. Chaque face du coffre permet d'accéder à 60 supercondensateurs branchés en série à l'aide de barre en aluminium, le branchement des 120 supercondensateurs en série étant obtenus par la mise en série de ces deux rangés de 60 supercondensateurs. Pour évacuer la chaleur, une turbine assure la ventilation du coffre. Le volume d'air brassé par la turbine est fonction de la température interne du coffre (son débit maximal est de 500m^3/h).



a) Photo montage du coffre ouvert et partiellement démonté	b) Représentation schématique d'une face du coffre ouvert

Figure 2. 34 : Face du coffre ERC150 en photo et schématisé

Deux niveaux de sécurité sont mis en place au sein du coffre. Un premier niveau proche des supercondensateurs, permet de détecter les défaillances individuelles. Un deuxième niveau, plus éloigné des composants, s'assure du bon fonctionnement global du coffre.

Les cartes qui s'enfichent sur deux bornes de deux supercondensateurs voisins sont les cartes d'équilibrages (**Figure 2. 34**). Un fil de mesure connecte cette carte avec la barre en aluminium que réalise la connectique de puissance des deux supercondensateurs concernés. Cette mesure permet à la carte d'équilibrage de connaître les tensions individuelles des composants. Ces cartes vont jouer plusieurs rôles en plus de l'équilibrage. Des nappes permettent de connecter les cartes d'équilibrage avec leurs voisines directes. Ces nappes sont utilisées pour faire circuler les informations entre les cartes d'équilibrage et la carte supervision.

Cette configuration permet au système superviseur d'informer toutes les cartes d'équilibrage, via un fil de la nappe, de la tension moyenne des supercondensateurs (Vsc_m = Vsc/120). Chaque carte d'équilibrage peut alors comparer cette tension moyenne avec ses tensions individuelles. Suivant le résultat obtenu, la carte d'équilibrage active ou pas le système d'équilibrage adéquat. En effet, sur chaque carte, sont implantés deux systèmes d'équilibrages de type « résistance commandée » qui peuvent être contrôlées séparément (**paragraphe 2.2.5**). Les cartes assurent ainsi l'équilibrage individuel de tous les supercondensateurs. En résumé, lorsque la tension d'un supercondensateur dépasse la valeur moyenne, le système d'équilibrage du supercondensateur considéré est activé, et ceci de manière indépendante du superviseur. Avec cette configuration, le superviseur ne différencie pas les supercondensateurs qui ont leur système d'équilibrage activé, de ceux qui ne l'ont pas.

Les cartes d'équilibrage ont un pouvoir d'action limité sur la tension individuelle (dû essentiellement à la valeur de la résistance). Pour avoir une sécurité accrue, d'autres dispositifs ont été implantés sur ces cartes. En effet, la carte d'équilibrage scrute aussi régulièrement la température de chaque supercondensateur via une thermistance en contact avec leurs bornes. Si la température ou la tension se retrouvent en dehors des limites acceptables, alors un optocoupleur de la carte d'équilibrage s'ouvre (limite acceptable : $T < 65 \pm 5°C$ et $V_{SC} \in [0{,}8V\,;2{,}85V]$ => détection de surtension et d'éventuel court-circuit). Cette ouverture se répercute sur un fil de la nappe et permet ainsi, la détection du défaut par le superviseur. Effectivement, le superviseur scrute les réseaux d'optocoupleurs via la nappe qui passe par toutes les cartes d'équilibrage. La **Figure 2. 35** suivante résume l'ensemble des fonctions réalisées par l'association des cartes d'équilibrage et du superviseur.

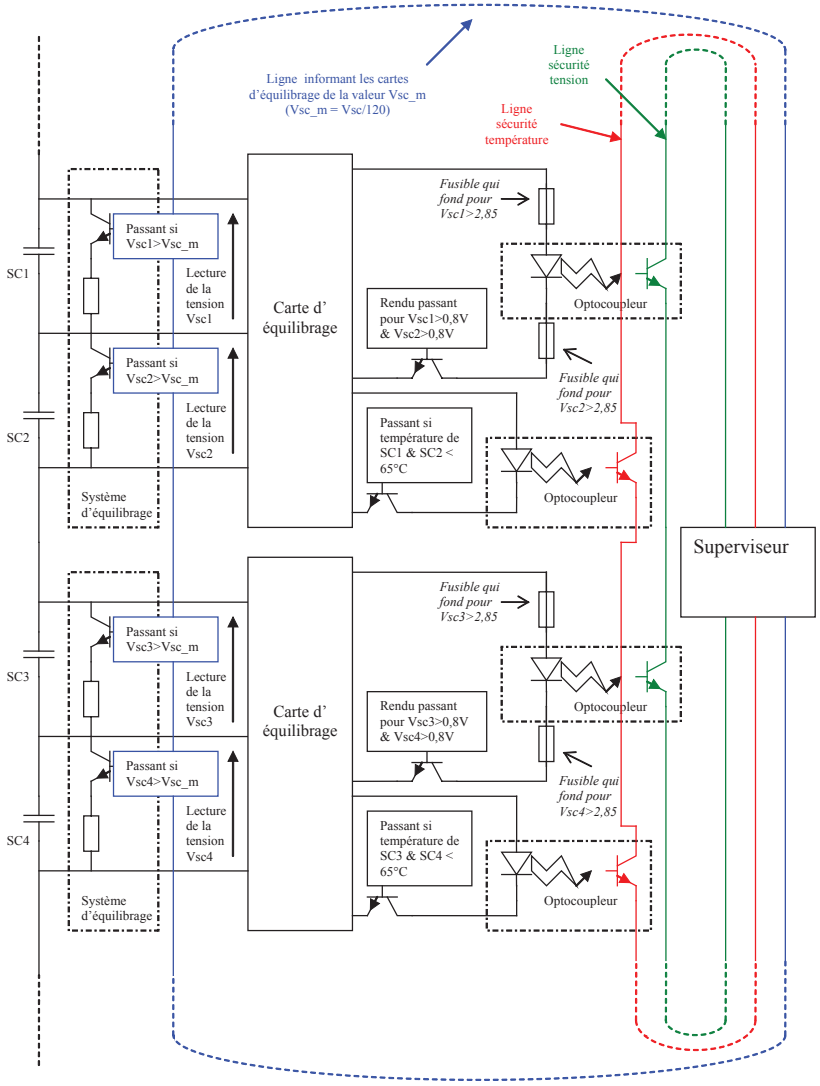


Figure 2. 35: Schéma représentatif des fonctions réalisées par la carte d'équilibrage

Si le réseau d'optocoupleurs est ouvert, alors le superviseur interrompt le fonctionnement du coffre et ouvre le relais (**Figure 2. 30**). Seul le traitement d'erreur lié à une surchauffe diffère. En effet, un retour à la normale (si la température redevient acceptable) permet au coffre de reprendre ses fonctions.

En dehors des données issues des cartes d'équilibrage, le superviseur s'assure, aussi en temps réel, du bon fonctionnement en adéquation avec ses propres mesures. Par exemple, il s'assure du bon fonctionnement de la ventilation grâce à un capteur de mouvement. Tous événements aberrants, comme la mesure d'un courant nul alors que le coffre est censé être dans une phase active, entraînent là aussi, la mise hors service du coffre de stockage ainsi que l'ouverture du relais (**Figure 2. 30**). Ce relais peut ouvrir un courant de défaut pouvant atteindre 2000A.

Les fusibles F1 et F2 (**Figure 2. 30**) fixent un courant de coupure à la sortie du coffre, et pour les 120 supercondensateurs en série. Donc, le courant qui transite dans les 120 supercondensateurs en série, ou entre le coffre ERC150 et le trolleybus, est limité quelque soit le défaut pouvant subvenir.

Chapitre 3

3. Vieillissement de composants

L'étude présentée porte sur l'évolution individuelle des supercondensateurs en fonction de leur sollicitation. Elle s'articule autours de 3 principaux paragraphes. Le but est d'identifier le mieux possible les mécanismes de vieillissement et les paramètres influençant majoritairement la vitesse d'apparition de ces derniers. Une bonne connaissance du vieillissement individuel des supercondensateurs pourra être extrapolée à un ensemble de supercondensateurs constituant un système de stockage.
La première partie de ce chapitre tente d'expliquer les mécanismes de vieillissement, leurs impacts sur le composant et leurs signatures. Parallèlement, une méthode pour exprimer la durée de vie en fonction de la vitesse de dégradation, elle-même liée à certains paramètres influents, est présentée. Les résultats expérimentaux obtenus sont présentés dans les deux derniers paragraphes. Le premier présente les résultats issus de vieillissement calendaire et le second se concentre sur les résultats obtenus en cyclage. À partir des résultats obtenus et de leurs interprétations, ces deux paragraphes permettent de déduire des tendances sur le vieillissement des composants et ainsi d'identifier des lois permettant de prédire la durée de vie de ceux-ci.

3.1. Les mécanismes de vieillissement et les paramètres influents

La détermination des lois de vieillissement passe par une étude préliminaire des mécanismes mis en jeu. Ainsi, ce paragraphe s'articule autour de deux axes pour l'étude du vieillissement. Le premier consiste à déterminer les différents mécanismes qui peuvent mener à la dégradation du composant. Le second axe consiste à identifier les facteurs influençant majoritairement la durée de vie et de quantifier le mieux possible leurs impacts. Dans la littérature plusieurs paramètres influents ont été identifiés et interprétés physiquement. Une présentation non exhaustive est proposée dans la partie suivante.

3.1.1. Les phénomènes mis en jeu

La charge d'un supercondensateur repose sur une accumulation de charges aux deux interfaces électrode/électrolyte. Théoriquement, le stockage est donc essentiellement de type électrostatique. Cette vision explique la bonne accessibilité aux charges stockées (puissance élevée) et laisse espérer une bonne endurance du composant face au cyclage. Cependant,

l'interprétation actuelle du vieillissement est principalement axée sur la présence de réactions chimiques à l'interface électrode/électrolyte ou à des transformations électrochimiques de l'électrolyte modifiant son comportement. Les types de réaction, qui ont lieu à l'intérieur du composant, sont difficiles à déterminer car celles-ci sont principalement attribuées aux impuretés. Ces impuretés peuvent avoir été laissées dans la porosité du charbon actif lors de sa conception mais aussi être initialement présentes dans l'électrolyte, qui n'est jamais pur à 100%. Il est par exemple difficile d'avoir des éléments qui ne contiennent, aucune molécule d'eau.

Les réactions d'oxydoréductions participent au stockage de l'énergie, à condition que leurs réversibilités soient utilisées. Une oxydoréduction est en fait le bilan global de deux demi réactions : une réduction et une oxydation. La réduction d'un composé chimique correspond à un gain en électrons pour le composé chimique considéré. Les réductions de composé chimique ont donc théoriquement lieu à l'interface entre l'électrolyte et l'électrode négative (anode). Comme l'anode présente une forte concentration d'électrons à l'état chargé, certains d'entres eux peuvent « sortir » de l'électrode et réagir avec les molécules chargées positivement contenues dans l'électrolyte. Le phénomène inverse, qui est l'oxydation d'un composé chimique, correspond à une perte d'électrons de celui-ci. Les électrons cédés par le composé se recombinent théoriquement au sein de l'électrode positive (cathode). Qu'il s'agisse d'une oxydation ou d'une réduction, la molécule qui a réagi, change sa charge électrique, ce qui s'accompagne d'une mutation de sa structure moléculaire. En partant de cette considération, plusieurs mécanismes peuvent apparaître ayant des conséquences différentes suivant les cas.

Par exemple, l'oxydation ou la réduction d'un composé (impureté ou pas) peut faire apparaître un dépôt au sein de la structure poreuse du charbon activé **[14]**. Dans ce cas, la porosité est amoindrie et la distance, qui sépare les charges électroniques et ioniques, est augmentée. Il en résulte une diminution de la capacité. De plus, l'électrolyte peut aussi voir ses caractéristiques évoluer. Effectivement, quel que soit le composé (impuretés ou pas) responsable de l'apparition d'un dépôt dans la structure poreuse, il est envisageable que certains porteurs de charge ne soient plus mobiles, car piégés dans les pores. De plus, si ce sont des porteurs de charges qui réagissent, alors, leur nombre restant disponible pour le stockage électrostatique diminue. Par ailleurs, si c'est le solvant (acétonitrile) qui réagit et se dégrade, il y a alors des risques pour que son rôle de solvant ne soit plus complètement rempli. Dans ce cas, le sel n'est plus complètement dissout, ce qui revient, là aussi, à une diminution des porteurs de charge disponibles. L'équation **(Eq 8)** relie la conductibilité de

l'électrolyte aux concentrations des porteurs de charge. Si ces porteurs voient leur nombre diminuer d'une façon significative, la conductivité de l'électrolyte est amoindrie. De plus, un manque de porteurs de charge peut limiter la formation de la double couche électrostatique et donc, réduire la capacité du composant. Il est indiqué **[31]**, que la pression interne des supercondensateurs augmente avec le vieillissement. Il apparaît donc, que certaines réactions produites font apparaître des gaz. Ces gaz sont aussi responsables d'une diminution de la capacité et d'une augmentation de la résistance pour des raisons quasi-similaires à l'apparition d'un dépôt. Si la pression devient trop importante, la perte de l'étanchéité du boîtier est alors envisageable et une fuite d'électrolyte plus ou moins importante peut avoir lieu. Une fuite entraînant une perte de l'électrolyte, se traduit par une augmentation de la résistance de celui-ci.

Un autre mécanisme lié aux réactions peut voir le jour, à savoir le phénomène de «navette électrochimique ». Il s'agit, en fait, d'une succession de réduction à l'anode et d'oxydation à la cathode. Effectivement un porteur de charge positif (cation) va être attiré par l'électrode négative (anode). Si une réduction du composé s'opère à l'anode, il peut devenir alors un porteur de charge négatif (anion). De ce fait, l'anion nouvellement formé va être maintenant attiré par l'électrode positive (cathode). Le phénomène inverse peut alors se produire à la cathode, c'est-à-dire une oxydation du composé chimique qui le transforme de nouveau en cation. Si ce phénomène se répète, ces impuretés vont jouer le rôle de navette transportant les électrons de l'anode à la cathode. Ce phénomène est donc assimilable à un courant de fuite interne au composant. Théoriquement, ce transport d'électrons par des navettes électrochimiques ne détériore pas le composant. Cependant, il est en partie responsable de l'autodécharge du supercondensateur. Par contre, l'amplitude du phénomène peut être liée au vieillissement du supercondensateur.

Un autre mécanisme pouvant être responsable d'une dégradation du composant est le décollement du charbon actif de l'électrode. Si le liant assurant le contact électrique entre collecteur de courant et charbon actif se dégrade, soit par réactions chimiques soit par une succession de contraintes mécaniques (résultant par exemple de force électrodynamique), un décollement est envisageable. A priori, ce type de défaut est plus probable lorsque les courants qui traversent le supercondensateur sont importants, car les forces de Laplace engendrées sont elles même importantes. Un décollement entraîne logiquement une augmentation de la résistance de contact entre les deux matériaux. La partie décollée peut être alors totalement déconnectée de l'électrode et ne plus participer au stockage. Une diminution de la capacité est alors aussi envisageable lors de ce décollement du charbon actif.

3.1.2. Les signatures du vieillissement sur le composant

Quelque soit le mécanisme de vieillissement considéré, il a pour conséquence d'augmenter l'ESR et de diminuer la capacité du supercondensateur. Les réactions non réversibles semblent contribuer aux deux phénomènes simultanément. Un suivi des évolutions de l'ESR et de la capacité permet donc de quantifier le degré de vieillissement en cours d'utilisation. Les dérivées de ces grandeurs en fonction du temps, quant à elles, donnent une image de la vitesse de dégradations.

Comme dans notre étude, aucune analyse interne physico-chimique post mortem des supercondensateurs n'a été réalisée, les interprétations physiques avancées resteront des hypothèses à confirmer éventuellement par des travaux ultérieurs.

La réduction de capacité se répercute principalement par une diminution de l'énergie pouvant être stockée. Une diminution importante de cette énergie est problématique car le système de stockage risque alors de ne plus pouvoir répondre aux attentes du cahier des charges en terme d'énergie.

L'augmentation de l'ESR quant à elle, se manifeste par des rendements plus faibles et des chutes de tension plus importantes à l'extinction ou à l'établissement du courant. Ces chutes croissantes de tensions ohmiques rendent plus difficiles la pleine charge/décharge du système. Les capacités énergétiques peuvent donc, elles aussi, être amoindries avec l'augmentation de l'ESR. De plus, l'échauffement du supercondensateur est amplifié avec l'augmentation de l'ESR. L'aspect thermique est, de ce fait, de plus en plus contraignant, au risque de devoir augmenter les temps de refroidissement du système de stockage lors de son utilisation.

3.1.3. Méthodes de quantification des paramètres influents

Les principaux mécanismes considérés comme responsables du vieillissement ainsi que leurs conséquences ont été présentés.

Dans ce paragraphe, la méthode utilisée pour quantifier l'impact de ces mécanismes à l'aide de leurs paramètres influents va être introduite. Les deux principaux paramètres influençant les vitesses de réaction des mécanismes de défaillance sont la tension et la température. La loi d'Arrhenius a été établie pour décrire les vitesses de réactions chimiques. Cependant, cette loi

exprime la vitesse de réaction uniquement en fonction de la température. Son expression est la suivante **[35][36]**:

Eq 30 : $$v_{Arrhenius}(T_i)_i = A \times \exp\left(\frac{-E_a}{kT_i}\right)$$

Avec : $v_{Arrhenius}$ la vitesse de réaction (mol.L^{-1}.s^{-1}) ; A le facteur d'Arrhenius (s^{-1}) ; E_a l'énergie d'activation (eV) ; k la constant de Boltzmann (8,617 .10^{-5} eV.K^{-1}) ; T_i la température (K) ; i numéro du composant considéré

Sur une plage de variation de température raisonnable ($\Delta T \approx 50°C$), considérer les paramètres A et E_a comme des constantes, est une pratique commune. Cependant, pour des variations plus importantes de la température, cette approximation peut introduire des erreurs. Cette même relation a vu son domaine d'application s'élargir à la fiabilité. Elle est très utilisée aujourd'hui pour prédire la durée de vie de divers composants, qui ne semblent pas pourtant mettre en jeu des réactions chimiques. Effectivement, il s'est avéré qu'expérimentalement, cette loi décrivait assez fidèlement la vitesse de dégradation des composants. La durée de vie est logiquement proportionnelle à l'inverse de la vitesse de dégradation. Ceci explique que l'estimation de la durée de vie basée sur la loi d'Arrhenius prend l'expression suivante **[37][38]** :

Eq 31 : $$\tau_{f_A}(T_i)_i = \frac{1}{v_{Arrhenius}(T_i)_i} = \tau_B \times \exp\left(\frac{E_a}{kT_i}\right)$$

Avec : τ_{f_A} la durée de vie (s) ; τ_B une constante (= 1/A) (s) ; E_a l'énergie d'activation (eV) ; k la constante de Boltzmann (8,617 .10^{-5} eV.K^{-1}) ; T_i la température (K)

Si on considère qu'une réaction chimique modélise le vieillissement, alors cette expression de la durée de vie revient à considérer le temps nécessaire qu'il faut à cette réaction pour qu'une certaine quantité de la solution ait réagi. Dans ce cas, le terme $v_{Arrhenius}(T_i)$ n'est qu'une image de la vitesse de dégradation dont l'inverse exprime la durée de vie. L'équation souvent exprimée dans la littérature considère la température en Celsius :

Eq 32 : $$\tau_{f_A}(\theta_i)_i = \tau_B \times \exp\left(\frac{E_a}{k(T_0+\theta_i)}\right) = \tau_B \times \exp\left(\frac{E_a}{kT_0(1+\frac{\theta_i}{T_0}}\right)$$

Avec : T_0 = 273,15 °C ; θ_i température (°C) ;

Pour le terme à l'intérieur de l'exponentielle, une approximation linéaire aux alentours de 0 de la variable θ_i (développement limité du 1er ordre) donne l'approximation suivante :

Eq 33 : $$\frac{E_a}{kT_0} \times \frac{1}{\left(1+\frac{\theta_i}{T_0}\right)} \approx \frac{E_a}{kT_0}\left(1-\frac{\theta_i}{T_0}\right)$$

En tenant compte de ce changement de variable et de cette approximation, l'équation de la durée de vie peut alors s'écrire sous la forme suivante :

Eq 34 : $$\tau_{f_Arrhenius}(\theta_i)_i = \tau_B \times \exp\left(\frac{E_a}{kT_0} - \frac{E_a\theta_i}{kT_0^{\,2}}\right) = \tau_{B2}\exp\left(-\frac{\theta_i}{\theta_0}\right) \approx \tau_{f_A}(\theta_i)_i$$

Avec : $\tau_{f_Arrhenius}$ la durée de vie (s) ; τ_{B2} une constante [= B.exp(E_a/(kT_0))] (s) ; θ_0 une constante [=(kT_0^2)/E_a] (°C) ;

A partir de cette équation, il est possible d'estimer la variation de la durée de vie pour une variation de $\Delta\theta$ de la température.

Eq 35 : $$\tau_{f_Arrhenius}(\theta_i + \Delta\theta)_i = \tau_{B2}\exp\left(-\frac{(\theta_i + \Delta\theta)}{\theta_0}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta\theta}{\theta_0}\right)\tau_{f_Arrhenius}(\theta_i)_i$$

Cette équation permet d'exprimer un concept empirique souvent utilisé pour les composants de stockage de type condensateur électrolytique ou supercondensateur à savoir un système voit sa durée de vie divisée par 2 pour toute augmentation de 10°C de celui-ci. Une telle tendance est respectée seulement si la constante θ_0 est choisie telle que :

$$Pour \quad \Delta\theta = 10°C \quad \exp\left(-\frac{\Delta\theta}{\theta_0}\right) = \frac{1}{2} \quad implique \quad que \quad \theta_0 = \frac{10}{\ln(2)}$$

Pour les réactions d'oxydoréduction, la tension appliquée joue un rôle déterminant dans la vitesse de réaction. Effectivement, ce type de réaction ne peut se faire que pour un potentiel supérieur ou égal au potentiel d'oxydoréduction du composé considéré. Un potentiel supérieur au seuil nécessaire pour activer les réactions, va induire des courants plus importants et donc des vitesses de réactions plus importantes. Par conséquence, la température et la tension sont deux paramètres influençant directement les réactions d'oxydoréduction parasites ainsi que la vitesse à laquelle celles-ci se produisent.

La loi d'Eyring est une autre loi très utilisée en fiabilité. Elle est utilisée pour prédire la durée de vie d'un système ou d'un composant à partir de plusieurs paramètres. Chacun de ces paramètres permet la prise en compte d'un type de stress différent influant sur la dégradation du composant étudié. Chaque contrainte identifiée comme accélérateur vis-à-vis

de la dégradation du composant est alors associée à un coefficient permettant de quantifier l'importance de celui-ci. Son expression est, en fait, une généralisation de la loi d'Arrhenius extrapolée à plusieurs paramètres. Par exemple, avec deux contraintes supplémentaires autres que la température, cette loi s'écrit **[35]**:

Eq 36 : $$\tau_{f_Eyring}(T_i, S_{1i}, S_{2i})_i = A_E T_i^{\alpha} \times \exp\left(\frac{E_a}{kT_i} + \left(B_E + \frac{C_E}{T_i}\right)S_{1i} + \left(D_E + \frac{E_E}{T_i}\right)S_{2i}\right)$$

Avec : τ_{f_Eyring} la durée de vie (s); T_i la température (K) ; E_a l'énergie d'activation (eV) ; k la constante de Boltzmann (8,617 .10^{-5} eV.K^{-1}) ; S_{1i} et S_{2i} « stress » considéré ; α, A_E, B_E, C_E, D_E, E_E, α différentes constantes.

S_1 et S_2 sont deux variables correspondantes chacune à une contrainte différente influençant la durée de vie. La loi d'Eyring permet donc de prendre en compte des contraintes telles que la tension et/ou le courant en tant que paramètre dans l'équation de la durée de vie. Cette loi permet une interdépendance entre la température (T_i) et les différentes contraintes (S_1 et S_2) à l'aide de certaines constantes (α, C_E, E_E). Il est aussi possible de rendre ces différents « stress » indépendants les uns des autres en mettant ces derniers coefficients à 0. Comme pour la loi d'Arrhenius, l'inverse de l'expression de la durée de vie permet de remonter à une image de la vitesse de dégradation du composant. Cette hypothèse n'est valide que si la vitesse de dégradation dépend uniquement des contraintes considérées et non de l'état de santé du composant. Ceci revient à considérer une vitesse de dégradation constante au cours du vieillissement si les différentes contraintes sont constantes.

Ne connaissant pas avec précision les composés chimiques réagissant à l'intérieur du supercondensateur (majoritairement des impuretés), la prise en compte du potentiel électrique, nécessaire à activer les réactions d'oxydoréduction de ces composés, ne peut pas être considérée. De ce fait, une augmentation de la tension est supposée engendrer des vitesses de réaction plus importantes sans se préoccuper de savoir si celle-ci a franchie, ou non, un seuil nécessaire à l'activation d'une réaction d'oxydoréduction d'un composé précis.

Si on considère une seule contrainte supplémentaire comme la tension (S_{1i}= U_{sci}) indépendant de la température, c'est-à-dire avec C_E et α égaux à 0, on obtient l'expression d'une image de la vitesse de dégradation égale à :

Eq 37 : $$v_{Eyring}(T_i, U_{SCi})_i = \frac{1}{\tau_{f_Eyring}(T_i, U_{SCi})_i} = A_{E2} \times \exp\left(-\frac{E_a}{kT_i} - B_E \times U_{SCi}\right)$$

Avec : v_{Eyring} la vitesse de dégradation (mol.L^{-1}.s^{-1}) ; A_{E2} coefficient proche du facteur d'Arrhenius (s^{-1}); T_i la température (K) ; E_a l'énergie d'activation (eV) ; k la constante de Boltzmann (8,617 .10^{-5} eV.K^{-1}) ; U_{SCi} la tension du supercondensateur (V); B_E une constante (V^{-1}).

La même approximation linéaire pour le terme relatif à la température peut aussi être faite ici, l'équation prend alors la forme suivante :

Eq 38 : $v_{Eyring}(\theta_i, U_{SCi})_i = A_2 \times \exp\left(\frac{\theta_i}{\theta_0} + \frac{U_{sci}}{U_0}\right)$

Avec : A_2 (mol.L^{-1}.s^{-1}) et U_0 (V) des constantes

L'équation d'Eyring estimant la durée de vie devient alors :

Eq 39 : $\tau_{Eyring}(\theta_i, U_{SCi})_i = \tau_{0E} \times \exp\left(-\frac{\theta_i}{\theta_0} - \frac{U_{sci}}{U_0}\right)$

Avec : τ_{Eyring} la durée de vie (s) ; τ_{0E} une constante (s).

Plusieurs articles se basent d'ailleurs sur ce type d'équation avec uniquement les deux paramètres tension U_{sc} et température θ pour évaluer la durée de vie **[24][34][37]**. L'impact du courant est donc considéré comme négligeable. Cette considération se base sur le fonctionnement purement électrostatique du supercondensateur qui lui confère une quasi immunité de vieillissement face aux sollicitations du courant. Cependant, de forts courants peuvent créer des zones localement chaudes, des surtensions locales à l'intérieur du supercondensateur ou encore des forces électromagnétiques importantes. De part ces différentes considérations, le courant peut donc éventuellement être un facteur d'amplification des réactions parasites. Les travaux expérimentaux de cette thèse ont aussi comme objectif de vérifier cette hypothèse. Suite aux résultats obtenus, considérer cette grandeur semble utile afin d'estimer au mieux l'évolution des paramètres internes du supercondensateur.

3.1.4. Les essais de vieillissement accéléré

Pour obtenir, dans un temps réduit, les lois régissant la dynamique de dégradation des composants en fonction de leur utilisation, des tests de vieillissement accéléré ont été mis en places. Comme leurs noms l'indiquent, ces tests doivent dégrader suffisamment rapidement les composants pour permettre leurs études. Mais, pour que les tests soient exploitables, ils doivent répondre à plusieurs critères. Le but de ces tests est d'accélérer les mécanismes de vieillissement existants lors d'une utilisation « normale » des supercondensateurs, sans pour autant introduire d'autres mécanismes de dégradation. De plus, pour remonter à la vitesse de dégradation normale du supercondensateur (liée à son utilisation dans l'application pour

lequel il est destiné), il faut identifier les facteurs d'accélération appliqués par le test sur les mécanismes de vieillissement. Ces deux points clefs pour la réalisation et l'interprétation des tests de vieillissement accéléré sont difficilement maîtrisables totalement. Ces imprécisions sont principalement responsables des grandes marges d'incertitudes prises pour estimer la durée de vie des systèmes.

Plusieurs tests peuvent permettre de déterminer, d'une manière plus ou moins fiable, l'impact d'un paramètre sur la vitesse d'apparition des mécanismes de vieillissement. Cependant, faire varier un seul paramètre sans en influencer d'autres peut s'avérer une tâche difficile. Effectivement, il semble difficile de faire varier un paramètre, comme par exemple le courant efficace, sans en faire varier un autre, comme par exemple, la température boîtier du composant. Cette considération illustre l'interdépendance qui existe entre beaucoup de paramètres.

L'exploitation des résultats est donc assez complexe. Il faut juger quelle part des résultats est effectivement représentative de la variation du paramètre étudié, et quelle part est liée à des variations de paramètres non contrôlées (voire incontrôlables). Par exemple, pour limiter les écarts liés à des dispersions de fabrication, les tests sont toujours faits sur plusieurs composants à la fois. Très souvent des écarts d'évolutions importants ont été relevés entre les supercondensateurs testés. Ces écarts montrent bien la difficulté d'obtenir des lois fiables de manière individuelle. Cependant, des tendances globales peuvent être extraites et des estimations sur l'évolution d'un ensemble de supercondensateurs, en fonction de leur utilisation, peuvent être formulées.

Les résultats obtenus en cours de vieillissement sont observés afin d'en déduire l'évolution du comportement intrinsèque des supercondensateurs. Leurs interprétations doivent faire émerger des mécanismes possibles à l'intérieur des supercondensateurs, permettant d'expliquer les évolutions de comportement. A l'aide d'une batterie de tests, le deuxième objectif est de quantifier l'impact de certains paramètres sur la vitesse d'apparition de ces mécanismes qui entraînent la dégradation du composant.

3.1.5. Protocole et méthodes

Les méthodes de mesure permettant d'évaluer les paramètres internes du supercondensateur ont déjà été présentées au **paragraphe 2.1.3**. Ces outils seront donc utilisés

pour suivre l'évolution des composants en fonction de leur sollicitation. Ici, une description de la méthodologie générale des tests de vieillissement est présentée.

La spectroscopie complète à 25°C, avec au moins 4 jours de court-circuit au préalable, est la mesure de référence choisie pour la comparaison des résultats. Cette mesure ne mettant pas en jeux de forte sollicitation, est considérée comme étant la moins influente sur l'état de santé du supercondensateur. Tous les composants ont donc subi plusieurs fois, d'une manière plus ou moins régulière, ce type de spectroscopie complète. Un supercondensateur présentant une diminution de 20% de sa capacité, ou un doublement de son ESR à 10mHz vis-à-vis de son état initial, est considéré comme vieilli.

Suivant la nature du vieillissement appliquée au composant, une ou plusieurs méthodes de caractérisations ont été appliquées en cours de test (**paragraphe 2.1.3**). L'évolution de différents paramètres est obtenue en cours de test. Ces courbes permettent d'évaluer les signatures des mécanismes de dégradation et de voir si leurs vitesses d'apparitions sont plutôt constantes au cours du test, ou si des emballements peuvent apparaître.

Certains lots testés sont arrêtés avant d'avoir atteint la fin de vie des supercondensateurs afin de réaliser une mesure de spectroscopie intermédiaire pour chacun de ces composants (à 25°C). Les tendances obtenues avec les caractérisations en temps réel (**paragraphes 2.1.3.1** et **2.1.3.2**) vont donc parfois pouvoir être comparées avec les mesures de spectroscopie. De plus, les spectroscopies complètes et intermédiaires peuvent valider et enrichir les informations obtenues par les caractérisations effectuées au cours du vieillissement.

Lorsqu'un test se finit, une dernière mesure de spectroscopie complète à 25°C est toujours effectuée après que le composants aient subit un court-circuit d'au moins 4 jours. Elle permet une connaissance de l'état final du supercondensateur qui pourra alors être comparé avec les résultats obtenus lors de la spectroscopie initiale.

Deux bancs d'essais ont été utilisés et ce, sur plusieurs ensembles de composants. Chacun d'entre eux est présenté distinctement dans les deux paragraphes suivants.

Les derniers tests effectués ont été fait de manière à mettre en évidence certains phénomènes identifiés en cours d'étude. Pour ce faire, des mesures additionnelles ont été réalisées. Malgré l'absence de ces mesures pour les tests antérieurs, la compréhension de ceux-ci en devient meilleure avec la prise en compte des phénomènes mis en évidence par les derniers tests. Les résultats obtenus sont donc présentés dans l'ordre inverse de la chronologie. De ce fait, les premiers résultats présentés sont issus des derniers tests effectués.

3.2. Vieillissement de type calendaire

Le vieillissement calendaire, dans cette étude, consiste à faire vieillir les supercondensateurs en maintenant une température constante et une tension constante à leurs bornes. Dans ce paragraphe, une présentation du banc, le choix des tests ainsi que les résultats obtenus sont présentés.

3.2.1. Présentation des essais et de leur finalité

Pour réaliser le vieillissement calendaire, une alimentation stabilisée et une enceinte climatique sont utilisées. Le but de ces essais est d'évaluer l'impact de la tension et de la température sur la durée de vie, et donc sur la vitesse d'apparition des mécanismes de vieillissement. Des essais de vieillissement réalisés à plusieurs températures, et pour une même tension de polarisation du supercondensateur, permettent l'étude de l'influence de la température sur la vitesse de dégradation du composant. De façon similaire, plusieurs essais faits à même température mais pour plusieurs tensions de polarisation permettent l'étude de l'influence de la tension. Chaque vieillissement calendaire s'est effectué simultanément sur 3 supercondensateurs constituant donc le lot testé.

La caractérisation en vieillissement calendaire des supercondensateurs se fait uniquement à l'aide du spectromètre d'impédance. Son fonctionnement ainsi que le protocole utilisé a été décrit dans le **paragraphe 2.1.3.3**.

Lors des premiers vieillissements calendaires, les tests sont régulièrement arrêtés pour caractériser les supercondensateurs par une spectroscopie complète. Avec cette technique chaque point de mesure nécessite l'arrêt du test, la mise en court-circuit des 3 supercondensateurs pendant 4 jours et la réalisation des mesures (6h30 pour une spectroscopie complète). Le protocole initial ainsi défini s'est avéré trop long pour la caractérisation complète d'un lot (6 jours minimum), ce qui explique le nombre relativement limité de points de caractérisation pour les deux premiers tests (3 ou 4 points).

Pour palier ce problème, le dernier test de vieillissement calendaire a été fait à l'aide d'une connectique permettant une mesure 4 points sans arrêter le vieillissement (**Figure 3. 6**). Effectivement, en temps normal, chaque supercondensateur est relié à l'alimentation

stabilisée. Pour connaître son état de santé, il suffit alors de le déconnecter de l'alimentation pour ensuite le connecter au spectromètre d'impédance. Une spectroscopie simple est alors faite à température et tension de polarisation identique au test de vieillissement calendaire en cours (tension de polarisation égale à la tension de l'alimentation stabilisée et température de caractérisation égale à la température de l'enceinte). Une fois que la demi-heure nécessaire à la mesure s'est écoulée, il suffit de rebrancher le supercondensateur à l'alimentation pour reprendre le test de vieillissement. Cette méthode permet d'avoir des points de mesure en cours de vieillissement, d'une manière assez fréquente et ce, quasiment, sans perturber le test en cours. Par conséquent, ce dernier test avec des mesures plus fréquentes que les autres est le premier à être présenté.

Afin de limiter au maximum le temps nécessaire pour atteindre la fin de vie des composants, sans pour autant introduire d'autres mécanismes de vieillissement, les tensions et les températures choisies pour les essais sont proches des valeurs maximales préconisées par le fabricant. Ainsi, 3 tests de vieillissements calendaires ont été menés. Le premier consiste à un vieillissement de trois supercondensateurs (nommés : scP02 ; scP03 ; scE06) à 70°C et 2,7V. C'est le vieillissement le plus contraignant. Le deuxième test est effectué à 65°C et 2,7V, sur trois autres supercondensateurs (nommés : scP04 ; scP05 ; scP06). Le dernier test (n°3) est effectué aussi sur trois supercondensateurs (nommés : scP07 ; scP08 ; scP09) avec comme paramètres de vieillissement 65°C et 2,5V. Les résultats des deux premiers tests (1 et 2) doivent permettre d'évaluer l'accélération du vieillissement due à une augmentation de 5°C de la température ambiante. Les résultats du troisième test, en relation avec le second test (n°2 => 65°C ; 2,7V) doivent permettre, d'évaluer l'accélération du vieillissement due à une augmentation de 0,2V de la tension de polarisation.

Au final, 9 supercondensateurs sont vieillis par lots de 3 avec des caractéristiques de vieillissement différentes pour chacun des lots. Le paragraphe suivant présente les résultats obtenus par le vieillissement calendaire n°3 (65°C ; 2,5V).

3.2.2. Résultats obtenus au cours du test et interprétations physiques

Pour faire vieillir les composants, le test n°3 à 65°C, 2,5V a duré environ 240 jours. Il a cependant subi un arrêt, non pris en compte dans les 240 jours, pour permettre une spectroscopie complète intermédiaire des 3 composants testés. Cet arrêt a été fait 80 jours après le début du test et a duré 60 jours (vacance d'été). Au 200ème jour de test, deux

spectroscopies complètes (avec un balayage en tension différent) ont aussi été réalisées pour chacun des composants, sans court-circuit au préalable, directement dans l'enceinte à 65°C. Avant et après chacune de ces spectroscopies complètes, une spectroscopie simple a été faite (pour avoir une caractérisation à 2,5V) afin d'évaluer l'impact de la mesure sur le comportement du supercondensateur. Ceci explique le nuage de point aux alentours des 200 jours. La **Figure 3. 1** représente l'évolution de la capacité mesurée à 10mHz des 3 supercondensateurs en fonction du temps.

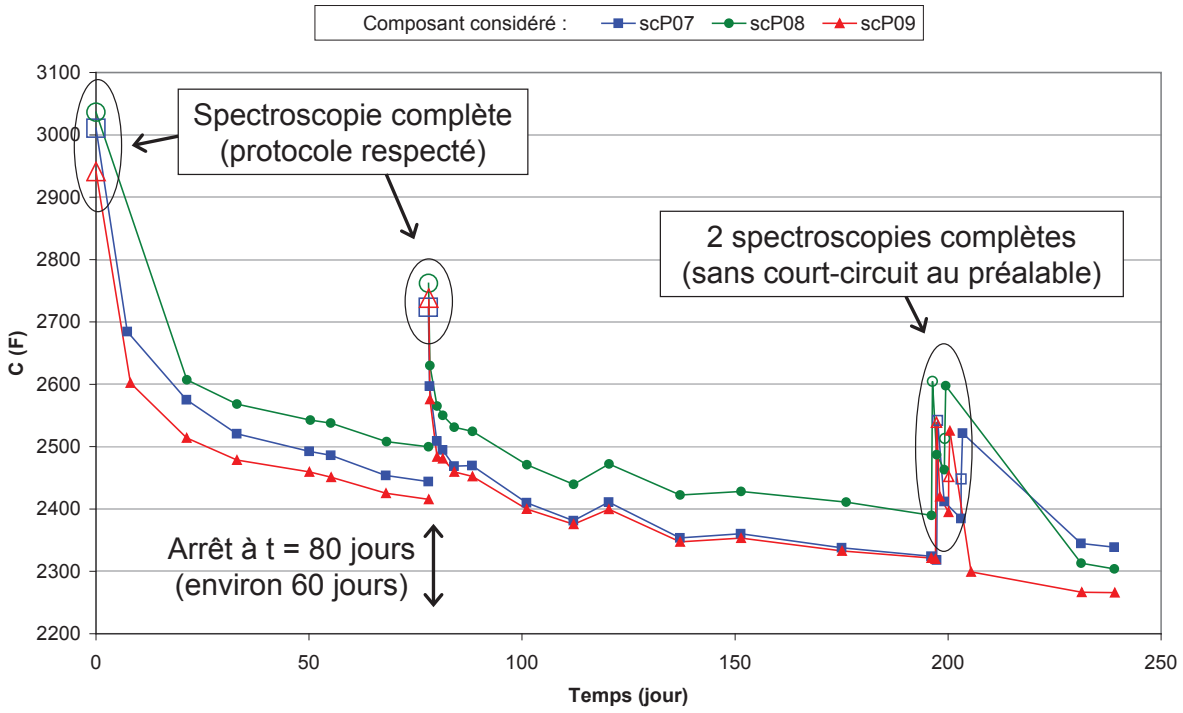


Figure 3. 1 : Evolution de la capacité à 10mHz en fonction du temps (2,5V ; 65°C)

Sur les figures 3.1 à 3.3, les points de mesures sont obtenus de deux manières différentes :

• La majorité de ces points (symbolisés par ■, ●, ▲) obtenue par spectroscopies simples effectuées en cours de vieillissement à 2,5V et 65°C.

• Les points, symbolisés par □, ○ et Δ sont la moyenne des impédances obtenues à 2,16V et 2,7V issues d'une spectroscopie complète faite à 65°C. Ainsi, l'impédance du supercondensateur à 2,5V est quasiment une interpolation linéaire des impédances obtenues à 2,16V et 2,7V ((2,16+2,7)/2 = 2,43V ≈ 2,5V).

Cette représentation sera conservée pour les autres courbes de ce paragraphe.

Pour les 3 supercondensateurs, une décroissance importante de la capacité est observée lors du début ou de la reprise du vieillissement calendaire (**Figure 3. 1**). On peut observer sur la

Figure 3. 1 que la régénération de la capacité obtenue lors de l'arrêt du vieillissement est assez rapidement perdue lors de la reprise. Cette régénération sera analysée postérieurement. Les temps correspondant au début ou à une reprise des tests, là où une perte rapide de capacité est observée, sont considérés dans cette étude comme étant des régimes transitoires. En dehors du régime transitoire (phases dites stables), la dégradation de la capacité semble être quasi linéaire.

La **Figure 3. 2**, qui montre l'évolution de l'ESR à 10mHz de ces mêmes composants, met aussi en avant l'existence d'un régime transitoire suivi d'un régime stable.

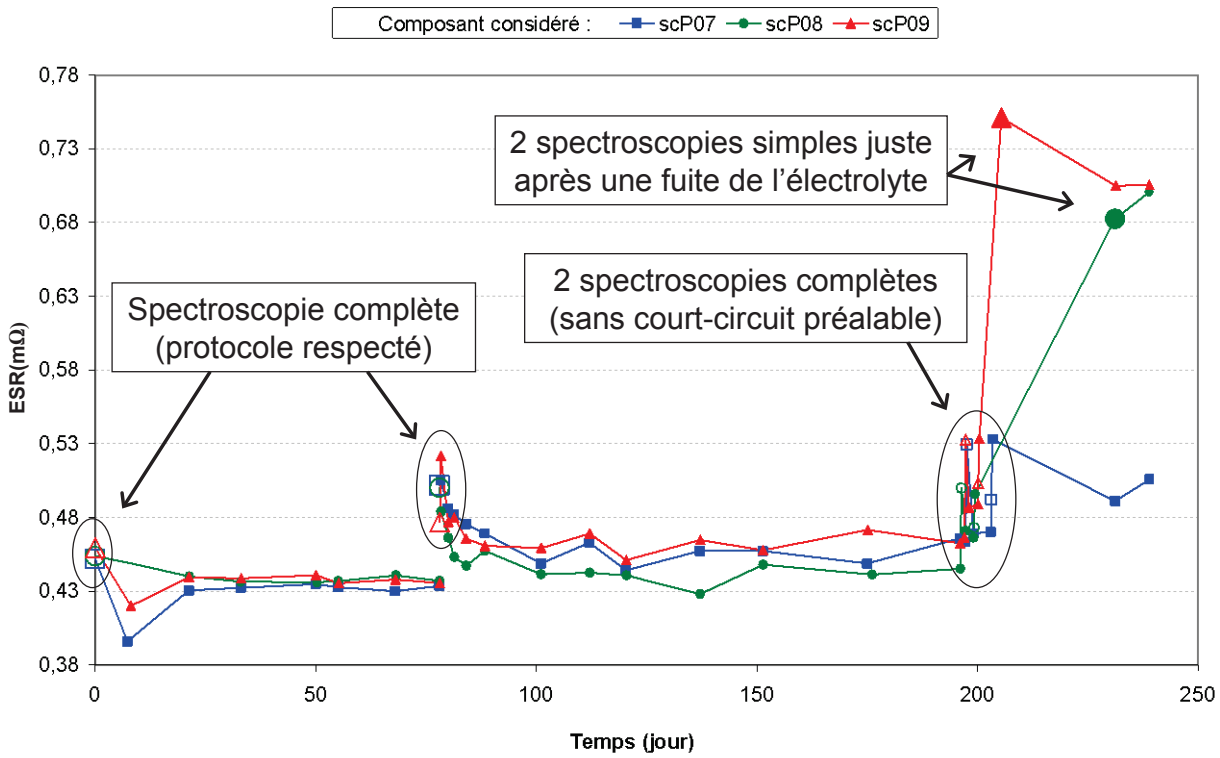


Figure 3. 2 : Evolution de l'ESR à 10mHz en fonction du temps (2,5V ; 65°C)

Une diminution de l'ESR est observable sur la **Figure 3. 2** lors du début et de la reprise du vieillissement calendaire. Cette diminution a lieu durant les phases transitoires, en même temps que les fortes diminutions de la capacité (**Figure 3. 1**). Ensuite, une augmentation faible et linéaire de l'ESR est observable pour les mêmes phases stables de la capacité. Une augmentation soudaine et importante de l'ESR à 10mHz est visible lors d'une fuite d'électrolyte sur un composant.

Les mesures à 10mHz montrent que le vieillissement calendaire fait varier fortement le comportement du supercondensateur dans les premiers temps jusqu'à obtenir un état stable où le composant se dégrade lentement et quasi-linéairement. Les spectroscopies simples ne

semblent pas trop influencer l'état du composant, à l'inverse d'une spectroscopie complète. Cette dernière nécessite une charge/décharge du composant pour balayer l'ensemble des tensions de polarisation. Elle perturbe donc l'état d'équilibre qu'avait atteint le supercondensateur. La spectroscopie complète n'a pas été privilégiée, mais a été tout de même effectuée quelques fois pour avoir des informations sur le comportement du supercondensateur en fonction de sa tension.

A noter aussi que deux composants ont présenté des fuites d'électrolyte peu de temps après la réalisation des deux spectroscopies complètes. Cette observation laisse pensée que la mesure avec le composant. Les **Figure 3. 1** et **Figure 3. 2** montrent qu'une fuite d'électrolyte augmente fortement la résistance série à 10mHz du supercondensateur, sans, dans un premier temps, influencer sensiblement la capacité du composant.

L'ensemble des points de mesure fait à différentes fréquences permet d'affiner les observations faites uniquement au regard de la plus faible fréquence (10mHz). Afin de mieux voir les évolutions des supercondensateurs en cours de test, la **Figure 3. 3** regroupe une sélection de graphes issus de mesures de spectroscopie simple du composant scP07 (mesures faites dans les conditions du vieillissement calendaire n°3 : 2,5V ; 65°C). Deux zones apparaissent dans cette figure. La première est relative à des mesures faites avant l'arrêt du vieillissement calendaire alors que la deuxième zone regroupe des mesures faites après cet arrêt. Dans chacune des ces zones, 4 représentations différentes pour ces mesures est proposées dont une est le diagramme de Post-Nyquist comme défini dans lors de sa première présentation (sur la **Figure 2. 17**).

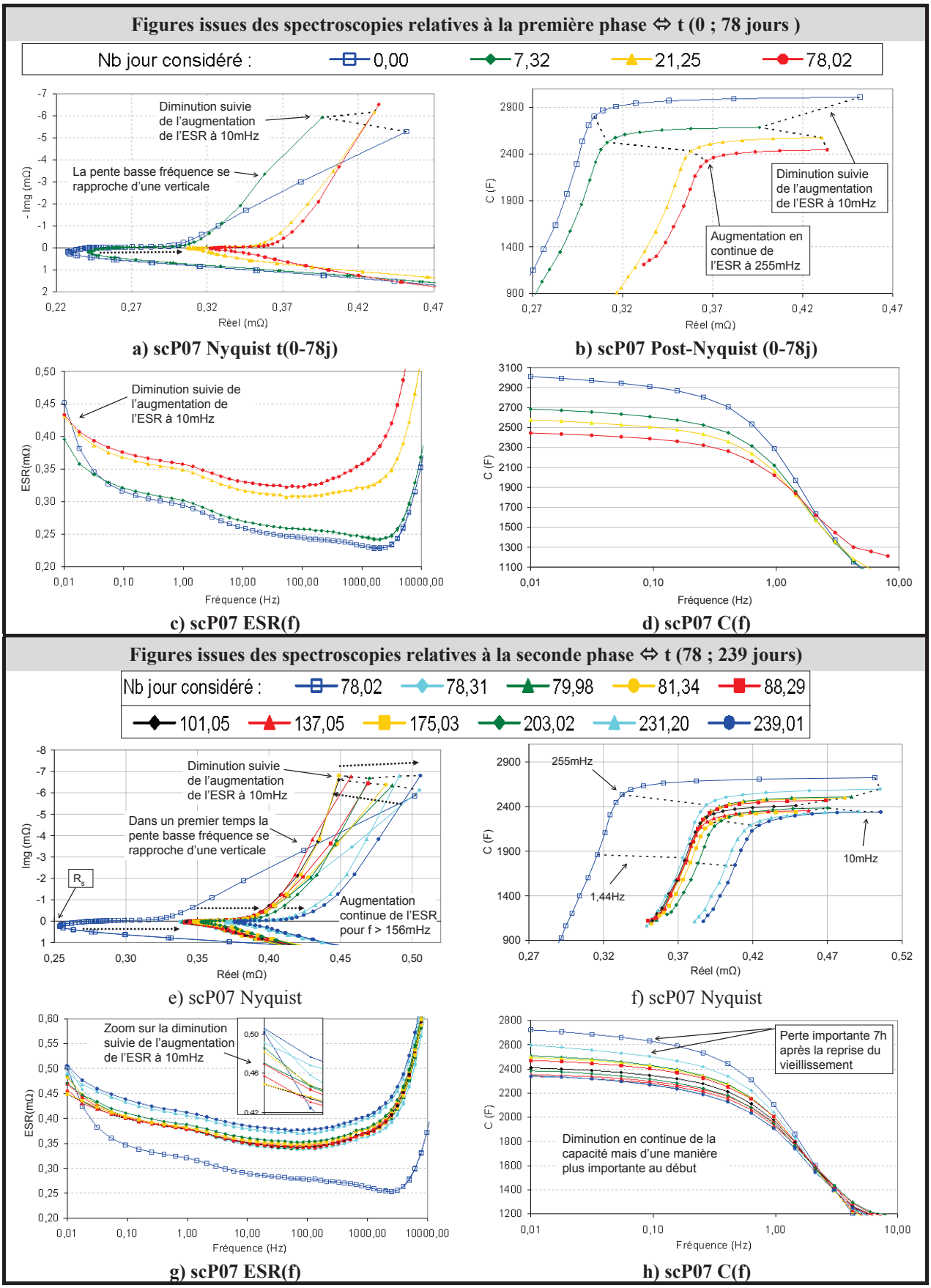
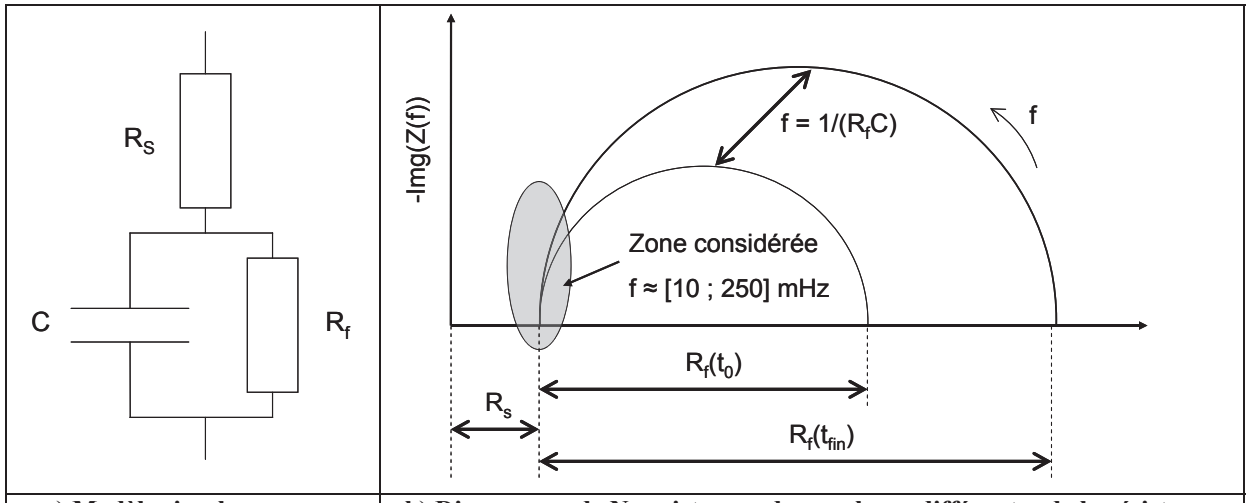


Figure 3. 3: Regroupement de graphes extraits d'une sélection de spectroscopies faites en cours de vieillissement (2,5V ; 65°C)

Les graphes de la **Figure 3. 3** montrent que la diminution de l'ESR, lors des transitoires, est valable uniquement pour les très basses fréquences (< 55 mHz). Pour toutes les fréquences supérieures, une augmentation de l'ESR est observable. Par exemple, R_s (égale à l'ESR obtenue à la résonance) augmente continuellement au cours du vieillissement, d'une manière rapide durant le régime transitoire, et de façon plus lente durant le régime stable.

Durant le régime transitoire (correspondant aux courbes mesurées peu de temps après le début (t= 0 et 7,32 jours) ou peu de temps après la reprise du vieillissement (t= 78,02 et 78,31 jours), la pente pour les faibles fréquences sur le diagramme de Nyquist augmente fortement. Cette considération est en corrélation avec la diminution de l'ESR durant le régime transitoire (**Figure 3. 3**) pour les très basses fréquences (< 55 mHz).

Plusieurs articles montrent une diminution du courant de fuite au cours du vieillissement comme l'article de R. Kotz **[41]**. La décroissance de ce courant de fuite suit approximativement une loi exponentielle. Dans la thèse de P. Azaïs **[14]**, le courant de fuite est présenté comme l'oxydoréduction des impuretés initialement présentes. Ces réactions chimiques créent des dépôts essentiellement en surface du charbon actif qui crée une diminution de la capacité. Au fur et à mesure que les impuretés réagissent, le courant de fuite diminue. Une fois le régime permanent atteint, seuls les impuretés constituant les navettes électrochimiques participent à l'existence du courant de fuite. La diminution du courant de fuite équivaut en première approximation à une augmentation de la résistance R_f en parallèle à la capacité modélisant ce courant de fuite (**Figure 3. 4 a**). Comme le montre la **Figure 3. 4 b)**, une augmentation de la résistance de fuite permet au tracé de Nyquist de se rapprocher d'une verticale sur la zone grisée considérée lors de nos mesures. Une augmentation de la résistance R_f entraine une diminution de l'ESR à basse fréquence.



a) Modèle simple avec une résistance de fuite (R_f)	b) Diagramme de Nyquist pour deux valeurs différentes de la résistance de fuite.

Figure 3. 4: Schéma et représentation dans le diagramme de Nyquist

Ces considérations sont en accord avec les mesures présentées dans les **Figure 3. 1**, **Figure 3. 2** et **Figure 3. 3**. Effectivement, les impuretés, présentes initialement, réagissent et engendre un fort courant de fuite. Cette phase transitoire à fort courant de fuite induit une valeur élevée de l'ESR à faible fréquence (10mHz) et s'accompagne d'une forte décroissance de la capacité. Une fois que la plupart des impuretés ont réagi, une phase plus stable s'établie avec un faible courant de fuite **[41]**. Durant cette phase, les dégradations de la capacité et de ESR se fait à faible vitesse constante. Il est important de préciser que ce mécanisme est différent de la redistribution des charges entre les pores de différentes tailles, car les constantes de temps observées sont bien différentes.

L'arrêt du vieillissement permet une certaine régénération de l'ESR et de la capacité. Cependant, la perte de cette régénération est très rapide lors de la reprise du test. Effectivement, quelques jours après la reprise du vieillissement calendaire, la mesure de spectroscopie est déjà très proche de l'état permanent. De plus, la valeur initialement élevée de la résistance à basse fréquence traduit l'existence d'un courant de fuite non négligeable. Il semble donc que durant les jours de mise en court-circuit du composant, des impuretés qui avaient réagi aux interfaces électrode/électrolyte ont pu retrouver leurs états initiaux. Il semblerait que les impuretés ayant été réduites durant le vieillissement sont oxydées durant le court-circuit, et inversement pour les impuretés oxydées durant le test. Cette considération expliquerait pourquoi, lors de la reprise du test, un régime transitoire a de nouveau lieu, inhibant rapidement la régénération qui s'était opérée lors de l'arrêt en court-circuit.

Une augmentation et une diminution linéaire respectivement de l'ESR et de la capacité est considérée durant les régimes permanents.

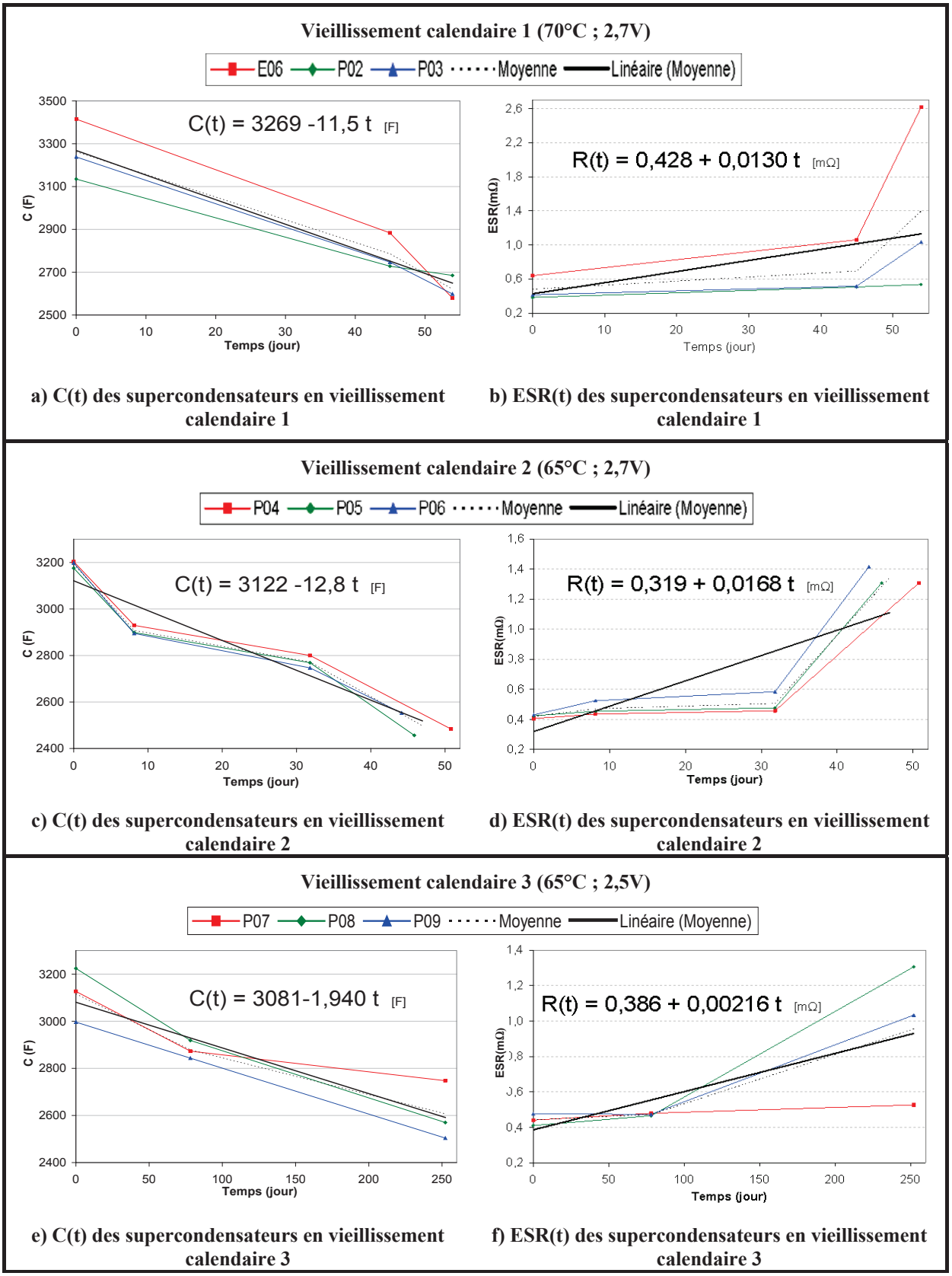
3.2.3. Bilan des résultats et loi préliminaire de vieillissements

Un condensateur est considéré comme vieilli si sa capacité mesurée est inférieure à plus de 20% de sa capacité initiale, ou lorsque son ESR mesuré atteint deux fois sa valeur initiale.

3.2.3.1. Bilan des résultats

Si la régénération est considérée, la fin de vie d'un composant est alors plus difficile à déterminer. Les mesures faites lors de ces tests ne permettent pas d'identifier correctement la régénération. De plus, les régénérations semblent jouer un rôle secondaire qui peut être négligé sans introduire des erreurs importantes. Pour déterminer la durée de vie des supercondensateurs, les spectroscopies complètes à 25°C, et avec au moins 4 jours de court-circuit préalable, sont considérées. Plus spécifiquement les points considérés sont ceux à basses fréquences (10 mHz) avec une tension de polarisation de 2,7V. Les résultats obtenus pour les trois supercondensateurs d'un même lot sont moyennés afin d'en déduire l'évolution globale. Ces points moyens permettent ensuite d'extraire une droite de tendance représentative du test (droite en noir sur la figure suivante, obtenue par la méthode des moindres carrés). L'équation de cette droite est fournie sur les graphiques respectifs de la figure ci-dessous.

Le protocole de caractérisation par spectroscopie complète est appliqué pour les trois lots qui ont subi les vieillissements calendaires précédents (70°C-2.7V ; 65°C-2.7V et 65°C-2.5V).



a) C(t) des supercondensateurs en vieillissement calendaire 1

b) ESR(t) des supercondensateurs en vieillissement calendaire 1

c) C(t) des supercondensateurs en vieillissement calendaire 2

d) ESR(t) des supercondensateurs en vieillissement calendaire 2

e) C(t) des supercondensateurs en vieillissement calendaire 3

f) ESR(t) des supercondensateurs en vieillissement calendaire 3

Figure 3. 5 : Courbes présentant les variations de la capacité C et l'ESR à 10 mHz

Chaque augmentation significative de l'ESR à la fin des tests de vieillissement est en fait précédée par une fuite d'électrolyte. Seul les composants P02 et P07 n'ont pas fuit durant les tests. La figure suivante est une photographie des supercondensateurs P08 et P09 après avoir fuit.

Figure 3. 6: Photographie des supercondensateurs P08 et P09 ayant fuit (avec leurs connectiques permettant la mesure 4 points) au cours du vieillissement calendaire

Le **Tableau 3. 1** fait le bilan des durées de vie obtenues à l'aide des droites de tendance résultant des 3 tests de vieillissements calendaires (courbes noires **Figure 3.5**).

	Fin de vie en considérant l'évolution de la capacité	Fin de vie en considérant l'évolution de l'ESR
Vieillissement calendaire 1 (70°C ; 2,7V)	57 jours	40 jours
Vieillissement calendaire 2 (65°C ; 2,7V)	48,6 jours	15 jours
Vieillissement calendaire 3 (65°C ; 2,5V)	318 jours	200 jours

Tableau 3. 1: Bilan des durées de vie obtenues par vieillissement calendaire

Le tableau met en évidence que le doublement de la résistance est obtenu avant la perte de 20% de la capacité. Ceci est globalement dû au fait qu'après une fuite d'électrolyte, la résistance s'en trouve fortement augmentée alors que la capacité n'est que faiblement diminuée. La fin de vie est, en pratique, souvent atteinte lorsqu'un composant a fui.

En fait, cette augmentation brusque de l'ESR sur les fins de tests ne permet pas une bonne approximation à l'aide d'une droite de tendance. La fin de vie en terme de doublement de l'ESR devrait donc être définie juste avant la fuite d'électrolyte. Si cette considération est prise en compte alors l'écart entre les durées de vie en termes de capacité ou d'ESR se réduit

fortement. La fin de vie des composants sera donc dorénavant basée sur le temps nécessaire à la réduction de 20% de la capacité du **Tableau 3. 1**.

Nous pouvons constater que les mesures obtenues ne sont pas toutes en accord avec la théorie. Effectivement, les composants du vieillissement calendaire n°1 (70°C ; 2,7V) le plus contraignant devraient donc présenter les durées de vie les plus faibles. Pourtant, les durées de vie obtenus sont légèrement plus importantes que celles du vieillissement calendaire n°2 (65°C ; 2,7V). Plusieurs explications peuvent être formulées pour appréhender cette anomalie dans les résultats. L'un des deux ou les deux tests ont pu être menés sur des composants non représentatifs. La comparaison des deux essais amène une incohérence qui nous a obligé à considérer d'autres résultats afin de quantifier le mieux possible l'impact de la tension et de la température sur la durée de vie des supercondensateurs.

3.2.3.2. Loi préliminaire de vieillissement

Les tests réalisés auraient dû permettre de déterminer l'impact de la tension et de la température sur la vitesse de dégradation des supercondensateurs. Nos essais calendaires contraignants (vieillissement 1 et 2) ont fournis des résultats contradictoires qui ne peuvent donc pas être utilisés.

Le constructeur MAXWELL propose des données pour des vieillissements calendaires réalisés dans les mêmes conditions que ceux présentés précédemment **[22]** (**Annexe7.1**). Les résultats de ces tests sont résumés dans le **Tableau 3. 2**. La dégradation après le régime transitoire est aussi considérée par le constructeur comme étant linéaire. Cette considération permet de faire des interpolations ou des extrapolations linéaires des résultats proposés par celui-ci.

Tension aux bornes : Réduction de la capacité initiale :	Données constructeur 2.7 V 30%	Interpolation linéaire 2.7 V 20%	Données constructeur 2.5 V 15%	Extrapolation linéaire 2.5 V 20%
Avec T_c = 65°C, le temps nécessaire est de :	229 jours	153 jours	229 jours	305 jours
Avec T_c = 55°C, le temps nécessaire est de :	458 jours	305 jours	458 jours	613 jours
Avec T_c = 45°C, le temps nécessaire est de :	917 jours	613 jours	917 jours	1221 jours

Tableau 3. 2: Durées de vie obtenues par le constructeur ou estimées pour différents tests de vieillissement calendaire

Les résultats présentés par le constructeur (**Tableau 3. 2 ; [22]**) montrent qu'une augmentation de 10°C de la température ou qu'une augmentation de 0,2V de la tension aux bornes du supercondensateur conduit à diviser la durée de vie par 2. Ces tendances sont utilisées pour estimer d'autres durées de vie dans des conditions que le constructeur ne présente pas (**Tableau 3. 2**).

Dans une publication G. Alcicek **[35]** qui étudie une famille de supercondensateur proche de la notre, excepté qu'ils ont une capacité nominale de 2600F (composant d'une génération précédente), communique les durées de vie suivantes :

- 43 jours pour un vieillissement calendaire à 2,7V et 70°C
- 64,6 jours pour un vieillissement calendaire à 2,7V et 65°C

Les résultats obtenus au laboratoire dans des conditions similaires sont proches de ceux obtenus par G. Alcicek. Les résultats de G. Alcicek montrent qu'une augmentation de 5°C mène à une réduction d'un facteur 1,5 de la durée de vie. Cette même tendance induit une durée de vie divisée par 2,25 pour une augmentation de 10°C. Ce résultat n'est que légèrement supérieur à celui communiqué par le constructeur. En utilisant les résultats obtenus pour le vieillissement calendaire n°3 (2,5V ; 65°C => 318 jours) au laboratoire et l'un des résultats communiqué par G. Alcicek **[35]** (2,7V ; 65°C => 64,6 jours), on constate qu'une augmentation de 0,2V mène à une réduction de la durée de vie d'un facteur 4,9 environ. Ce résultat est éloigné de celui communiqué par le fabricant qui lui considère une réduction d'un facteur 2. Les sources différentes d'obtention des données (constructeur, expérience menée dans différents laboratoires) peuvent être à l'origine de cet écart de tendance.

Le **Tableau 3. 3** regroupe différentes durées de vie estimées ou extrapolées à l'aide des différentes tendances. La moitié dite « constructeur » utilise les données fournies par le constructeur et l'autre moitié dite « expérimental » utilise les données issues des tests expérimentaux de G. Alcicek et celui du test n°3 mené au laboratoire. Les cases vertes du **Tableau 3. 3** sont des estimations faites à l'aide des tendances identifiées par les données sources (en rouge ou en orange suivant le cas). Les tendances sont rappelées sur les contours du **Tableau 3.3**.

	Constructeur		Expérimental	
Tension	2,7V	2,5V	2,7V	2,5V
Température				
70°C	107 jours	216 jours	43 jours	211 jours
65°C	153 jours	305 jours	64,6 jours	318 jours
60°C	215 jours	433 jours	97 jours	478 jours
55°C	305 jours	613 jours	146 jours	718 jours
50°C	431 jours	867 jours	218 jours	1076 jours
45°C	613 jours	1221 jours	329 jours	1616 jours

-10°C ⇔ * 2

-10°C ⇔ * 2,25

-0,2V ⇔ * 2

-0,2V ⇔ * 4,9

Tableau 3. 3: Différence entre des durées de vie et les tendances obtenues expérimentalement ou communiquées par le constructeur [22][24]

Pour une tension de polarisation égale à 2,5V, le **Tableau 3. 3** fait apparaître une assez bonne concordance entre les résultats constructeurs et expérimentaux surtout aux alentours de 65-70°C. Expérimentalement, l'impact d'une augmentation de 0,2V de la tension est important sur la durée de vie (facteur 4,9). Contrairement à l'impact de la température qui a souvent été vérifié, il est possible que l'impact d'un même ΔV_{sc} diminue avec l'abaissement la tension. Effectivement, en raison des seuils en tension nécessaire à l'activation de certaines réactions d'oxydoréductions, il est possible qu'une augmentation de 0,2V n'entraîne pas toujours le même facteur de réduction de la durée de vie.

Par manque de données expérimentales, la tendance en tension sera supposée être respectée sur toute la plage de tension de polarisation (comme pour la température et l'ensemble des données constructeur). Il en résulte que les durées de vie expérimentales sont surestimées pour les tensions inférieures à 2,5V et sous-estimées pour des tensions supérieures vis-à-vis de celles annoncées par le constructeur.

Les résultats présentés dans le **Tableau 3. 3** peuvent être utilisés pour prédire la durée de vie. L'équation de la durée de vie en fonction de la température et de la tension peut être exprimée à l'aide de l'expression d'Eyring possédant deux contraintes indépendantes issues de la généralisation de la loi d'Arrhenius elle-même approximée aux alentours de 0°C (**Eq 39**) :

Eq 40 : $$\tau_s(U_i,\theta_i) = \tau_0 \exp\left(-\frac{U_i}{U_0} - \frac{\theta_i}{\theta_0}\right)$$

Avec : τ_s la durée de vie pour un vieillissement aux contraintes statiques (j) ; U_i (V) et θ_i (°C) respectivement la tension constante et la température constante du supercondensateur considéré ; τ_0 (h), U_0 (V), et θ_0 (°C) des constantes.

Comme présenté dans le **paragraphe 3.1.3**, considérer une diminution de la durée de vie pour une augmentation de la température ou de la tension, permet respectivement de déterminer les constantes θ_0 et U_0. Le paramètre τ_0 représente la durée de vie théorique pour un vieillissement calendaire à 0V et 0°C qui peut être obtenu par extrapolation des données sources. Etant donné les deux tendances différentes pour les résultats, deux identifications différentes sont proposées. La première est basée sur les données du constructeur et mène à l'identification suivante pour les constantes de l'équation de la durée de vie :

Eq 41 : $\tau_{0_cons} = 1{,}6 \times 10^8\ (h); \quad U_{0_cons} = \dfrac{0{,}2}{\ln(2)}\,(V); \quad \theta_{0_cons} = \dfrac{10}{\ln(2)}\,(°C)$

Avec : τ_{s_cons} la durée de vie constructeur (j) ; τ_{0_cons} = 1.6.10^8 h; U_{0_cons} = 0.289 V; θ_{0_cons} = 14.4 °C.

La seconde identification basée sur les données expérimentales complétées par des estimations en accord avec les tendances observées amène à l'identification suivante :

Eq 42 : $\tau_{0_\exp} = 2{,}6 \times 10^{13}\ (h); \quad U_{0_\exp} = \dfrac{0{,}2}{\ln(4{,}9)}\,(V); \quad \theta_{0_\exp} = \dfrac{10}{\ln(2{,}25)}\,(°C)$

Avec : τ_{s_exp} la durée de vie expérimental (j) ; τ_{0_exp} = 2.6.10^{13} h; U_{0_exp} = 0.126 V; θ_{0_exp} = 12.3 °C.

Il est intéressant de remarquer que les deux constantes U_0 et θ_0 représentent l'augmentation nécessaire respectivement en tension et en température pour une estimation de la durée de vie réduite d'un facteur égal à e (≈ 2,72). Donc indépendamment qu'il s'agisse d'une identification des coefficients sur les données constructeur ou expérimentales, l'égalité suivante est vraie :

Eq 43 : $\tau_s(U_i + U_0, \theta_i) = \tau_s(U_i, \theta_i + \theta_0) = \dfrac{\tau_s(U_i, \theta_i)}{e} \approx 0{,}368 \times \tau_s(U_i, \theta_i)$

La **Figure 3. 7** représente la durée de vie en fonction de la tension pour plusieurs températures ambiantes.

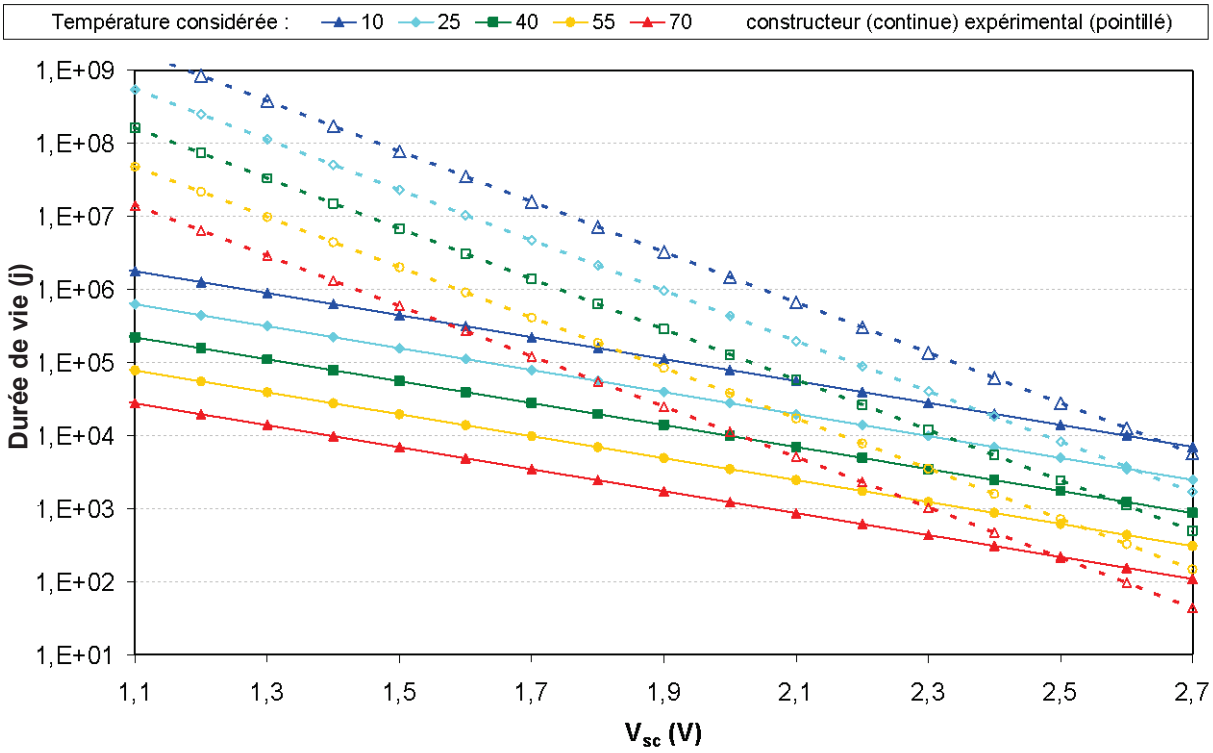


Figure 3. 7: Représentation logarithmique de la durée de vie en fonction de la tension paramètrée par la température

La différence d'impact induit par la tension, entre les résultats communiqués par le constructeur et ceux issus de tests expérimentaux, se voit clairement à la différence entre les pentes des droites « constructeur » et « expérimental ». La différence d'impact de la température peut se voir également à l'écart légèrement supérieur entre les droites expérimentales paramétrées par la température, et celles issues des données du constructeur.

L'équation choisie pour exprimer la durée de vie est issue d'une approximation linéaire de la loi d'Arrhenius. Cette approximation introduit des erreurs non négligeables si on l'utilise pour remonter à l'énergie d'activation (E_a). Pour identifier l'énergie d'activation, l'équation d'Arrhenius non approximée est donc utilisée. L'application numérique avec les données constructeurs et les donnés expérimentales donne des énergies d'activations égales à :

Eq 44 : $$E_{a_\exp} = \frac{k \ln\left(\frac{\tau_{s_\exp}(2{,}5V;70°C)}{\tau_{s_\exp}(2{,}5V;65°C)}\right)}{\frac{1}{T_1+T_0} - \frac{1}{T_2+T_0}} = \frac{k \ln\left(\frac{211}{318}\right)}{\frac{1}{343} - \frac{1}{338}} \approx 0{,}820\ eV$$

Eq 45 : $$E_{a_cons} = \frac{k \ln\left(\frac{\tau_{s_cons}(2{,}5V;65°C)}{\tau_{s_cons}(2{,}5V;55°C)}\right)}{\frac{1}{T_1+T_0} - \frac{1}{T_2+T_0}} = \frac{k \ln\left(\frac{305}{613}\right)}{\frac{1}{338} - \frac{1}{328}} \approx 0{,}667\ eV$$

Quelque soit les points utilisés pour l'identification, les résultats sont quasi-identiques. Une différence sur l'énergie d'activation apparaît entre les deux identifications. L'équation d'Arrhenius traduit que l'énergie d'activation est le paramètre qui détermine la dépendance de la vitesse de réaction vis-à-vis de la température. Plus l'énergie d'activation est importante, plus la vitesse de la réaction considérée est fortement dépendante de la température.

Les points de mesure utilisés pour l'identification du facteur d'Arrhenius (A) influencent sur sa valeur. Effectivement, la tension appliquée influence la durée de vie et, donc, la vitesse de réaction modélisant la dégradation du composant. Les points utilisés à titre d'exemple sont ceux obtenus pour un vieillissement calendaire à 2,5V et 65°C. Le choix s'est fait à 2,5V car les points constructeurs et expérimentaux sont relativement proches (65°C => expérimental : 318 jours ≈ constructeur : 305 jours) et sont égaux à environ 67°C. Pour identifier l'inverse du facteur d'Arrhenius (B=1/A), les relations suivantes sont utilisées :

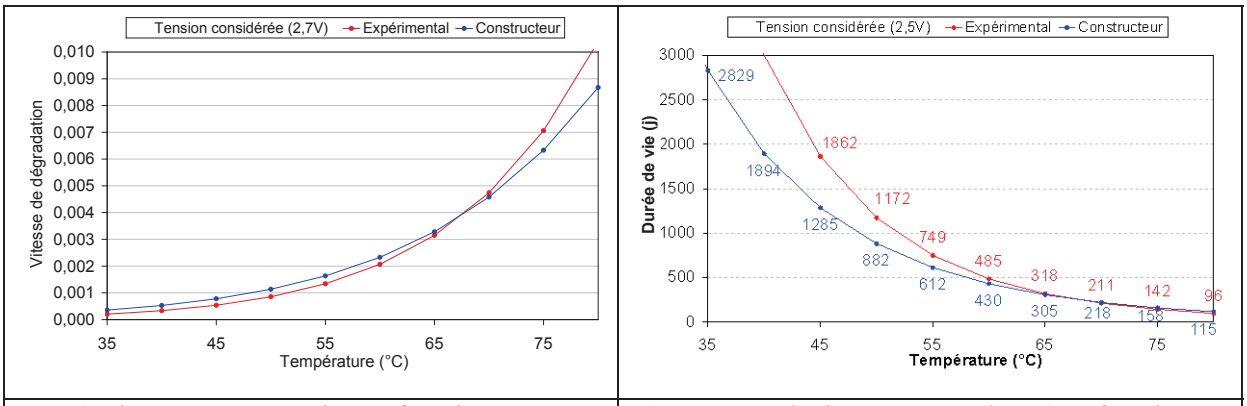
Eq 46 :

$$B_{\exp} = \frac{1}{A_{\exp}} = \frac{\tau_{s_\exp}(2{,}5V;\theta_i = 65°C)}{\exp\left(\frac{E_{a_\exp}}{k(T_0+\theta_i)}\right)} = \frac{318}{\exp\left(\frac{0{,}820}{8{,}617\times10^{-5}(273{,}15+65)}\right)} \approx 1{,}94\times10^{-10}(j)$$

Eq 47 :

$$B_{cons} = \frac{1}{A_{cons}} = \frac{\tau_{s_\exp}(2{,}5V;\theta_i = 65°C)}{\exp\left(\frac{E_{a_\exp}}{k(T_0+\theta_i)}\right)} = \frac{305}{\exp\left(\frac{0{,}667}{8{,}617\times10^{-5}(273{,}15+65)}\right)} \approx 3{,}51\times10^{-8}(j)$$

La **Figure 3. 8** représente les vitesses de dégradation et les durées de vie correspondantes, exprimées à l'aide de la loi d'Arrhenius identifiée comme expliqué ci-dessus pour une tension de 2,5V aux bornes du supercondensateur.



a) Vitesse de dégradation en fonction de la température	b) Durée de vie (inverse de la vitesse) en fonction de la température

Figure 3. 8: Représentation de la vitesse de dégradation a) et de la durée de vie b) exprimée à l'aide de la loi d'Arrhenius pour une tension de polarisation de 2,5V

Les courbes obtenues sont valables pour un vieillissement calendaire où les contraintes sont constantes (2,5V pour la tension).

Cependant, il est aussi possible d'évaluer la durée de vie avec ces mêmes contraintes variant au cours du temps. Calculer la vitesse moyenne de la dégradation au cours de la vie d'un supercondensateur permet d'estimer la dégradation de celui-ci.

Eq 48 : $$\langle v(U_i,\theta_i,t)\rangle = \frac{1}{t}\int_0^t \frac{1}{\tau_s(U_i(,\theta_i)}dt = \frac{1}{t}\int_0^t v_s(U_i,\theta_i)dt$$

Avec : <v(U_i,θ_i,t)> une image de la vitesse moyenne de dégradation ; v_s la vitesse de dégradation calendaire considérée, dans cette équation, comme la vitesse instantanée ; t le temps écoulé depuis le début de l'utilisation du composant (j).

Son inverse est donc homogène au temps nécessaire qu'il faut pour vieillir le composant avec une vitesse de dégradation égale à <v(U_i,θ_i,t)>. Alors la durée de vie d'un supercondensateur peut s'exprimer à l'aide de l'équation suivante pour une tension et une température variable (**Eq 40**) :

Eq 49 : $$\tau_d(U_i,\theta_i,t) = \frac{t}{\int_0^t \frac{1}{\tau_s(U_i,\theta_i)}dt} = \frac{\tau_0 \times t}{\int_0^t \exp\left(\frac{U_i}{U_0}+\frac{\theta_i}{\theta_0}\right)}$$

Avec : τ_d la durée de vie pour des contraintes dynamiques ; τ_s durée de vie statique

Il peut être intéressant (entre autre pour un système de surveillance) de calculer le temps estimé restant avant d'atteindre la fin de vie du composant considéré à l'aide de l'équation suivante :

Eq 50 : $t_{restant} = \tau_d(U_i,\theta_i,t) - t = \dfrac{t}{\int_0^t \dfrac{1}{\tau_s(U_i,\theta_i)}dt} - t = \left(1 - \int_0^t \dfrac{1}{\tau_s(U_i,\theta_i)}dt\right)t$

Avec : $t_{restant}$ le temps restant avant la fin de vie

Cependant, la variation de la tension suppose l'existence d'un courant (sauf courant de fuite). De plus, la charge et décharge du composant influent sur la température de celui-ci, à la hauteur des puissances perdues par effet Joule. Ces équations supposent que les deux contraintes influentes sur la durée de vie sont uniquement la tension et la température. Mais la température à considérer est-elle celle du boîtier ou celle du cœur difficilement accessible ? Le courant et l'ESR sont des paramètres permettant d'évaluer la température. Si on considère la température ambiante dans l'équation, ces deux paramètres doivent donc être intégrés dans l'équation pour connaitre la durée de vie du composant. De plus, le courant peut aussi jouer un rôle dans la vitesse de dégradation du composant. Le paragraphe suivant tente d'observer l'influence du courant sur divers paramètres internes afin de l'intégrer dans la durée de vie.

3.3. Vieillissement de packs par cyclage

Notre objectif est de caractériser l'impact du cyclage sur le vieillissement des supercondensateurs. Un fonctionnement purement électrostatique devrait permettre au supercondensateur une très bonne endurance face au cyclage. Des essais de cyclage ont été réalisés au laboratoire afin d'évaluer la concordance entre le comportement réel et la théorie. Cette partie est dédiée à la présentation des essais et des résultats.

3.3.1. Présentation

Le cyclage nécessite la mise en place d'un banc d'essai. Afin de suivre aussi les évolutions des composants en cours du vieillissement par cyclage, un certain nombre de mesures ont été mises en places. Ces mesures permettent d'appliquer les méthodes dites « constructeur » et « différentielle » qui ont été présentées respectivement dans les **paragraphes 2.1.3.1** et **2.1.3.2**. La constitution du banc de test est d'abord abordée. Par la suite est présentée la stratégie choisie pour l'acquisition des données, permettant de remonter à l'évolution des paramètres caractéristiques.

3.3.1.1. Banc de test

Le système complet de test est constitué essentiellement d'une alimentation réversible (charge intégrée), d'un système d'acquisition, d'un capteur de courant et d'un pack constitué de 4 supercondensateurs en série (**Figure 3. 10**).

Le banc de cyclage est le banc BT2000 de la société ARBIN. La configuration modulable de cette alimentation permet de débiter un courant d'une intensité maximale de 500A sous 30V. Vu les courants mis en jeu, l'asservissement de cette alimentation se fait à l'aide d'une mesure 4 points afin de s'affranchir des chutes de tension dans les câbles de puissance.

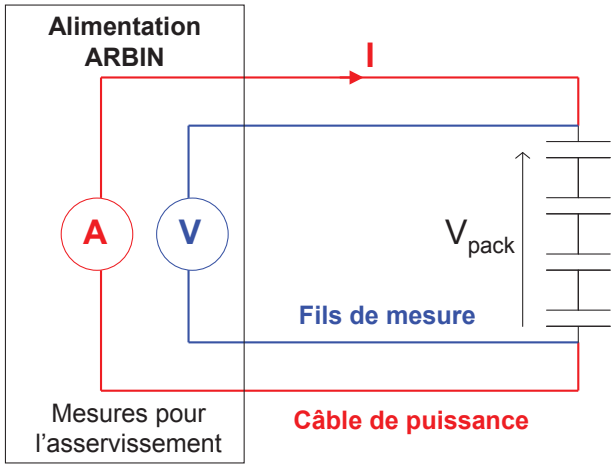
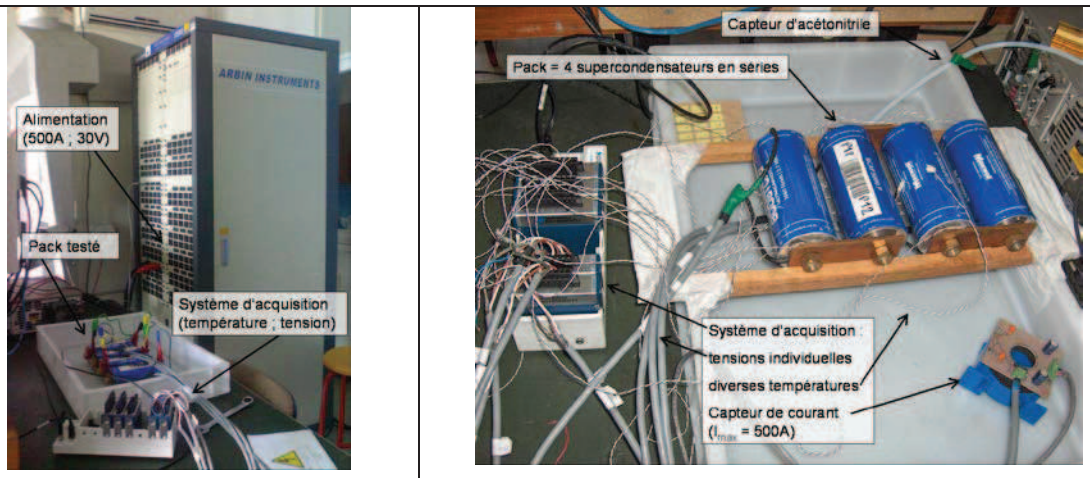


Figure 3. 9: Schéma de principe de la mesure 4 points du banc ARBIN aux bornes d'un pack de supercondensateurs.

Divers profils de courant/tension peuvent être appliqués (créneau, rampe, etc.) Ceux utilisés lors des essais sont de type « puissance constante » et « courant constant ». Le choix de la puissance constante est justifié par des consignes généralement en puissance auxquelles doivent répondre les supercondensateurs. Cependant, cette approche faisant apparaître des profils un peu complexe de courant/tension, un cyclage à courant constant a aussi été réalisé.



a) Vue d'ensemble	b) Vue plus détaillée

Figure 3. 10: Photos du banc de cyclage

Comme l'alimentation ARBIN mesure uniquement le courant et la tension aux bornes du pack, un système d'acquisition auxiliaire est rajouté. Le système retenu est basé sur les cartes de la famille « compactDAQ » (fabricant : National Instruments). Il est constitué d'un socle (relié par USB à un PC) sur lequel peut venir s'encliqueter au maximum 8 modules. Suivant le choix des modules, le système permet de mesurer diverses grandeurs physiques. Deux types de modules sont utilisés pour notre application. Le premier type de module permet l'acquisition synchrone de 4 voies de tensions comprises entre ±10V et ce, à une fréquence maximale de 100kHz. Le deuxième type de module utilisé permet l'acquisition de températures sur 4 voies à 15Hz, via des thermocouples. Le système d'acquisition complet mesure ainsi la tension individuelle de chaque composant, les diverses températures et le courant (via un capteur à effet Hall LEM).

Le capteur de courant utilisé permet d'obtenir une tension directement proportionnelle au courant mesuré (voir les données constructeurs du capteur LF 505-S en **annexe 7.4**) Bien que l'alimentation du banc ARBIN mesure déjà ce courant, une bonne synchronisation des mesures nécessite qu'elles soient toutes faites par un même dispositif.

Les températures sont mesurées à l'aide de thermocouples collés le plus souvent avec une pâte thermique. Les températures boîtiers de tous les composants ainsi que la température ambiante sont toujours mesurées. Cependant, suivant le pack testé, d'autres mesures supplémentaires de températures ont été implémentées. Ainsi, les températures des bornes des supercondensateurs ont souvent été mesurées. Dans d'autres cas, plusieurs températures sur un seul supercondensateur ont été mesurées afin de voir les éventuels gradients de température pouvant apparaître. La salle où se déroulent les expériences est climatisée. La

température ambiante mesurée à proximité indique une température quasi-constante comprise entre 23 et 25°C (avec une moyenne proche des 24°C).

Pour des raisons de sécurité, un capteur d'acétonitrile scrute l'air ambiant à proximité du pack afin de détecter une éventuelle fuite d'électrolyte. Aucune fuite d'électrolyte ne s'est produite lors de ces essais.

Il est important de noter que les supercondensateurs cyclés sur ce banc de test ne possèdent pas de système d'équilibrage et qu'aucune action n'a été entreprise pour équilibrer les supercondensateurs entre eux.

Les cycles appliqués sont tous de type puissance constante, sauf un essai effectué à courant constant. La tension du pack de 4 supercondensateurs varie entre 10,8V et 5,4V (consigne de fin de charge/décharge de l'alimentation) comme le montre la **Figure 3. 11** Si les tensions de chaque supercondensateur sont égales, alors leurs tensions varient entre leur tension nominale V_n et $V_n/2$.

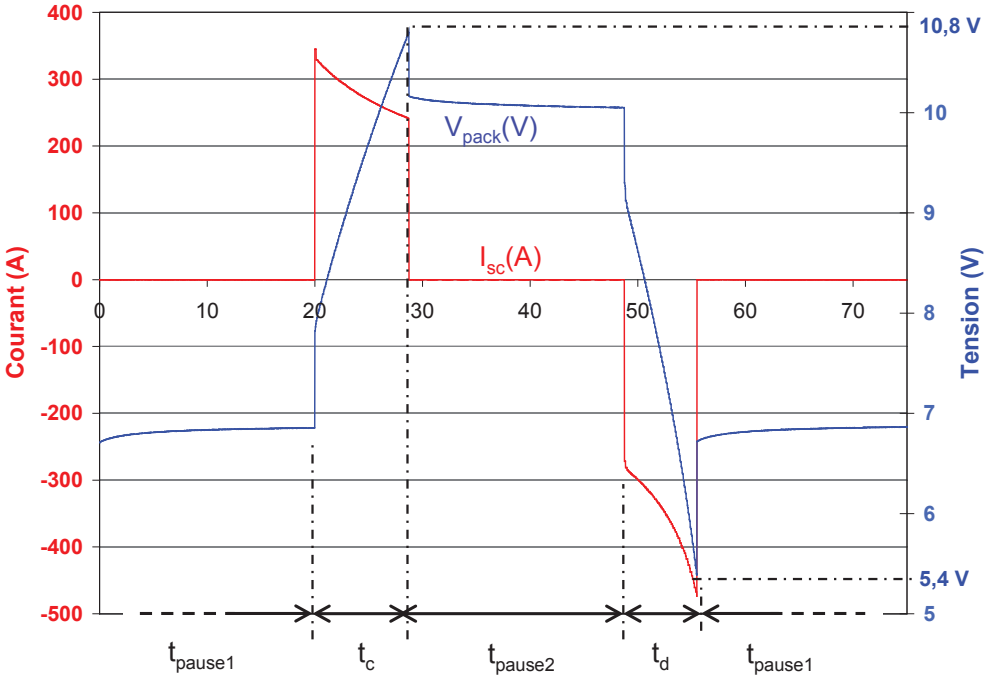


Figure 3. 11: Courbes représentatives du cyclage en puissance (2600W) aux bornes du pack

La **Figure 3. 11** est issue d'un cyclage à puissance constante de 2600W. Pour respecter cette consigne, le courant prend des valeurs importantes lorsque les supercondensateurs sont proches de l'état déchargé et des valeurs plus faibles lorsque les supercondensateurs sont proches de l'état chargé. Le courant maximum est obtenu lors de la fin de décharge des supercondensateurs, car c'est à ce moment que la tension est la plus faible. Cette figure est

bien représentative de l'ensemble des cyclages faits à puissance constante même si le temps de pause ou la puissance appliquée varie d'un pack à l'autre.

Le cyclage, fait à courant constant de 300A, a les mêmes valeurs limites en tension et applique aussi deux temps de pause entre l'état chargé et déchargé. Les réponses en tension sont donc assez proches, malgré le courant constant.

3.3.1.2. Méthode de mesure

L'acquisition se fait via le système « compactDAQ » piloté par Labview. Un programme a donc été développé pour suivre le déroulement du cyclage et enregistrer régulièrement les données relatives à un cycle complet. L'acquisition des données est indépendante de l'alimentation réalisant le cyclage. Cette séparation rend donc impossible le pilotage du cyclage en fonction des mesures faites. Le suivi du cyclage permet de compter les cycles. Le programme enregistre, en continu, la température à la fréquence de 1Hz et, régulièrement, toutes les données relatives à un cycle avec une fréquence d'échantillonnage de 10kHz (courant ; tensions ; températures).

Ces courbes enregistrées sont ensuite traitées. Le principe a été présenté dans le **paragraphe 2.1.3** : méthode constructeur et méthode différentielle. Ces deux méthodes vont être appliquées aux courbes enregistrées afin d'étudier l'évolution des paramètres.

3.3.2. L'ensemble des résultats obtenus pour le Pack6 et quelques résultats d'autres packs

Dans un premier temps (**paragraphe 3.3.2.1**), nous présentons les résultats obtenus en cours de cyclage du pack6. Comme les évolutions observées sur l'ensemble des essais sont similaires sur certains points, elles ne peuvent donc être abordés en ne considérant que les résultats d'un des packs cyclés (le pack6). Il est choisi de présenter tout d'abord les résultats du cyclage à courant constant, car la forme plus simple du courant, en créneau, permet de visualiser et d'interpréter plus aisément les courbes. La quasi-totalité des résultats observés en cours de cyclage du pack6 vont ainsi être présentés afin de montrer l'ensemble des paramètres suivis. Ce paragraphe s'achève par une proposition pour évaluer l'accélération des dégradations observées vis-à-vis de celles estimées pour un vieillissement calendaire théoriquement équivalent.

Le second paragraphe (**paragraphe 3.3.2.2**) met l'accent sur l'une des observations qui concerne l'évolution du comportement capacitif et résistif des supercondensateurs en fonction de leurs tensions. Une inversion de la tendance sur la capacité différentielle est observée en cours de cyclage. Cette inversion est confirmée par une mesure de spectroscopie. Une interprétation du phénomène est proposée.

Le troisième paragraphe (**paragraphe 3.3.2.3**) s'intéresse aux dynamiques de régénération des composants qui sont observables pendant plusieurs jours durant les arrêts du cyclage. Ces régénérations ont été uniquement observées sur les composants des packs 5 et 6.

Enfin, le dernier paragraphe (**paragraphe 3.3.2.4**) fait un bilan entre l'état initial et final des supercondensateurs du Pack6. Une quantification des dégradations irréversibles est alors proposée. Cette quantification permet alors d'identifier un facteur d'accélération sur les dégradations irréversibles.

Les résultats sur chaque pack ne sont pas présentés dans le détail car l'ensemble nécessite un nombre considérable de graphiques et beaucoup de phénomènes observés sont similaires.

3.3.2.1. Observations en cours de cyclage

Le pack6 a été cyclé à courant constant de 300A avec deux temps pauses de 12s entre charge et décharge, et dans une enceinte climatique à 10°C. La figure suivante représente la tension du pack6 pour différents cycles.

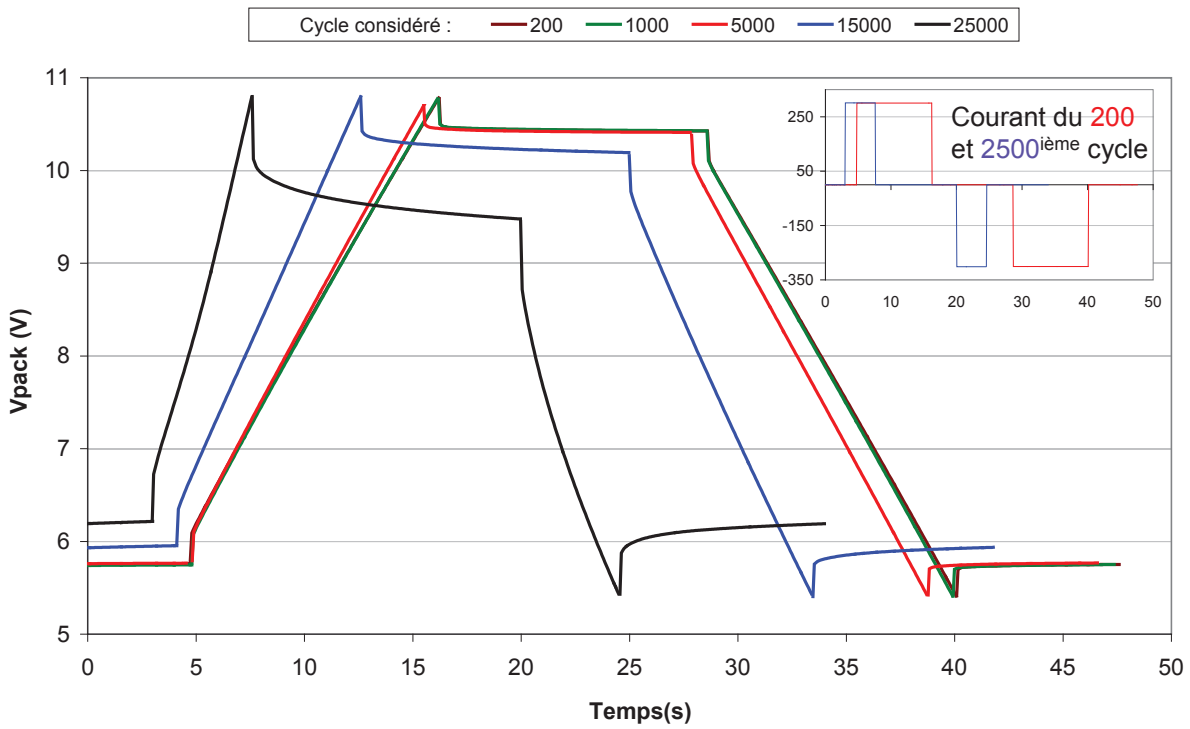


Figure 3. 12: Tension du pack6 pour différents cycles (à 300A)

Les temps de charge/décharge diminuent avec les nombres de cycles et les pentes des courbes en tension deviennent de plus en plus raides, alors que le courant reste constant et égal à 300A. Ces remarques présagent donc d'une diminution de la capacité. Les amplitudes des sauts de tension, à l'établissement et à l'extinction du courant, augmentent au cours du cyclage, ce qui traduit une augmentation de l'ESR. La tension du pack pour le 25000^{ieme} cycle a une allure différente des autres. Plus de détails sont fournis par la suite. La **Figure 3. 13** présente la diminution du courant efficace en fonction du nombre de cycle.

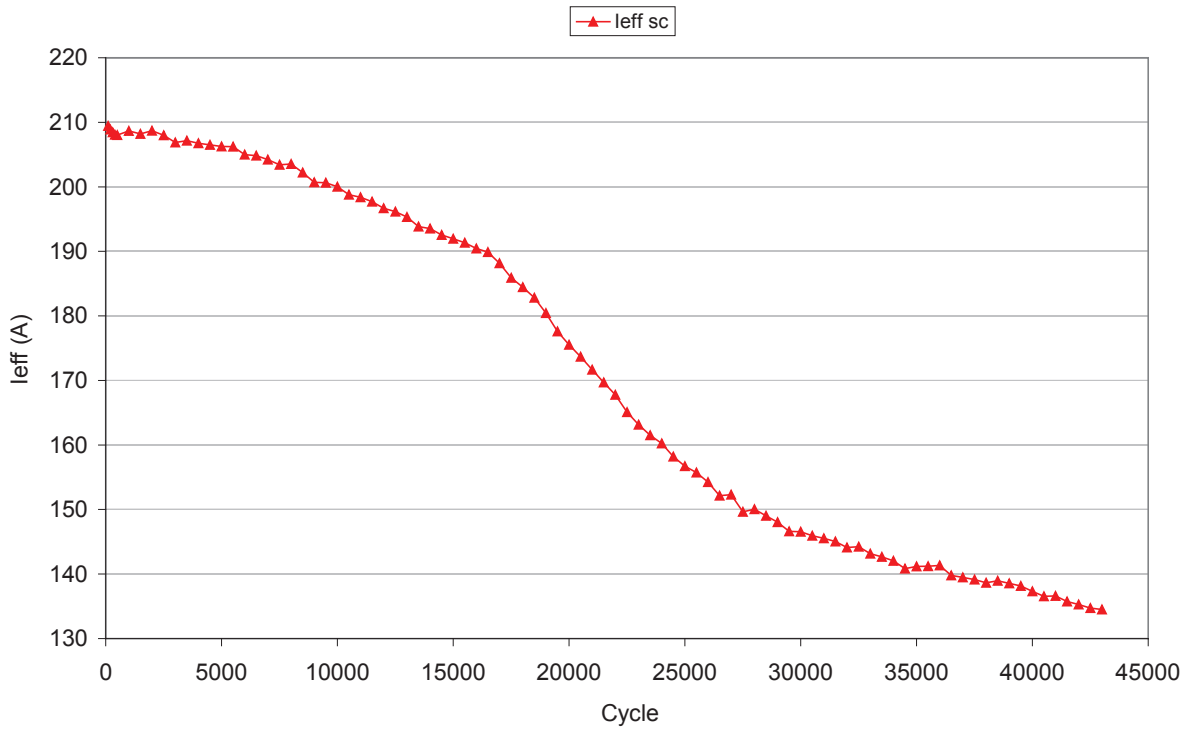


Figure 3. 13: I_{SC_eff} Pack6 (I_{SC} de 300A): Courant efficace du pack6 en fonction du nombre de cycles

La diminution de la capacité est responsable de la diminution du temps de charge/décharge. Cette diminution rend les temps de pause constants de plus en plus importants face à la période du cycle, et fait donc chuter le courant efficace. La **Figure 3. 14** montre que la capacité de charge/décharge moyenne des 4 supercondensateurs évolue logiquement avec une forme similaire à celle obtenue pour le courant efficace.

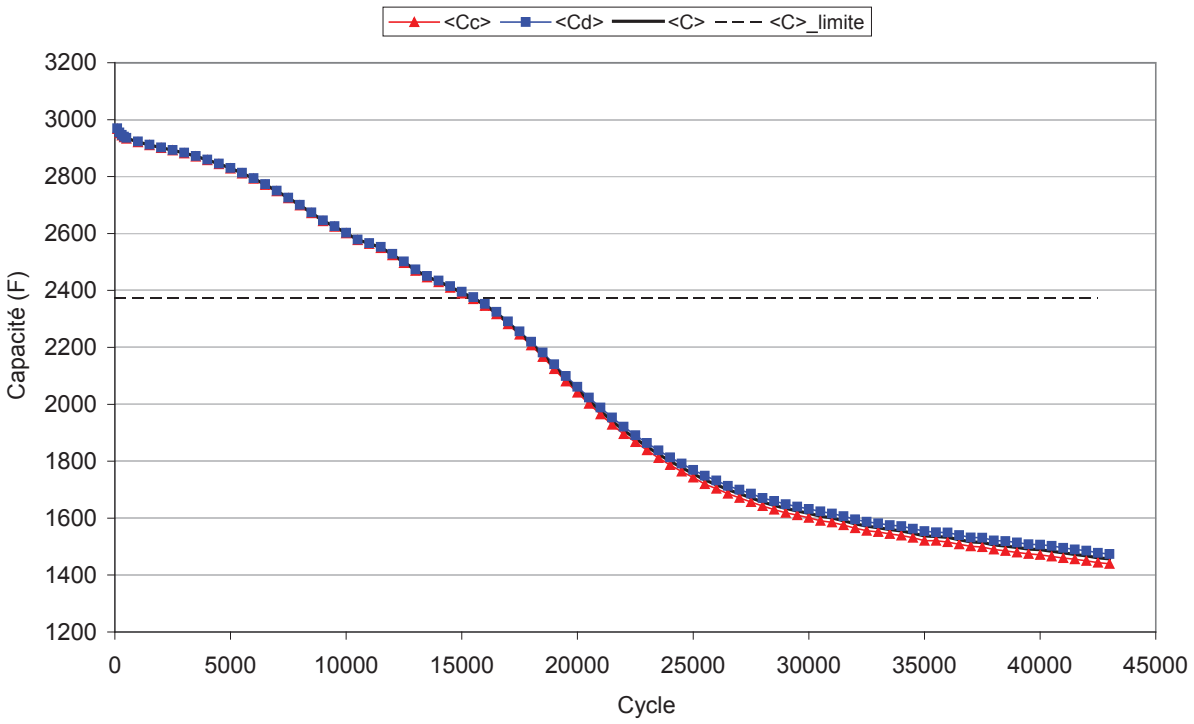


Figure 3. 14: C_c C_d Pack6 (I_{SC} de 300A) : Capacité moyenne de charge C_c et décharge C_d des 4 supercondensateurs

La **Figure 3. 14** montre un faible écart en fin de cyclage entre les résultats obtenus par la méthode constructeur suivant qu'elle soit appliquée lors de la charge ou de la décharge. Les incertitudes amenées par la méthode « constructeur » entre la charge et la décharge conduisent à une capacité C_d supérieure à la capacité C_c, ce qui n'a pas de réel sens physique. Une diminution de 20% de la capacité est obtenue aux alentours des 15000 cycles (temps correspondant de 188 heures ⇔ 7,8 jours).

La **Figure 3. 15** montre les résistances moyennes des 4 supercondensateurs du pack calculées de différentes manières (méthode constructeur à la charge (Rc), et à la décharge (Rd), ainsi que la résistance énergétique (Re)). La valeur équivalente du pack se déduit en multipliant par 4 les courbes moyennes.

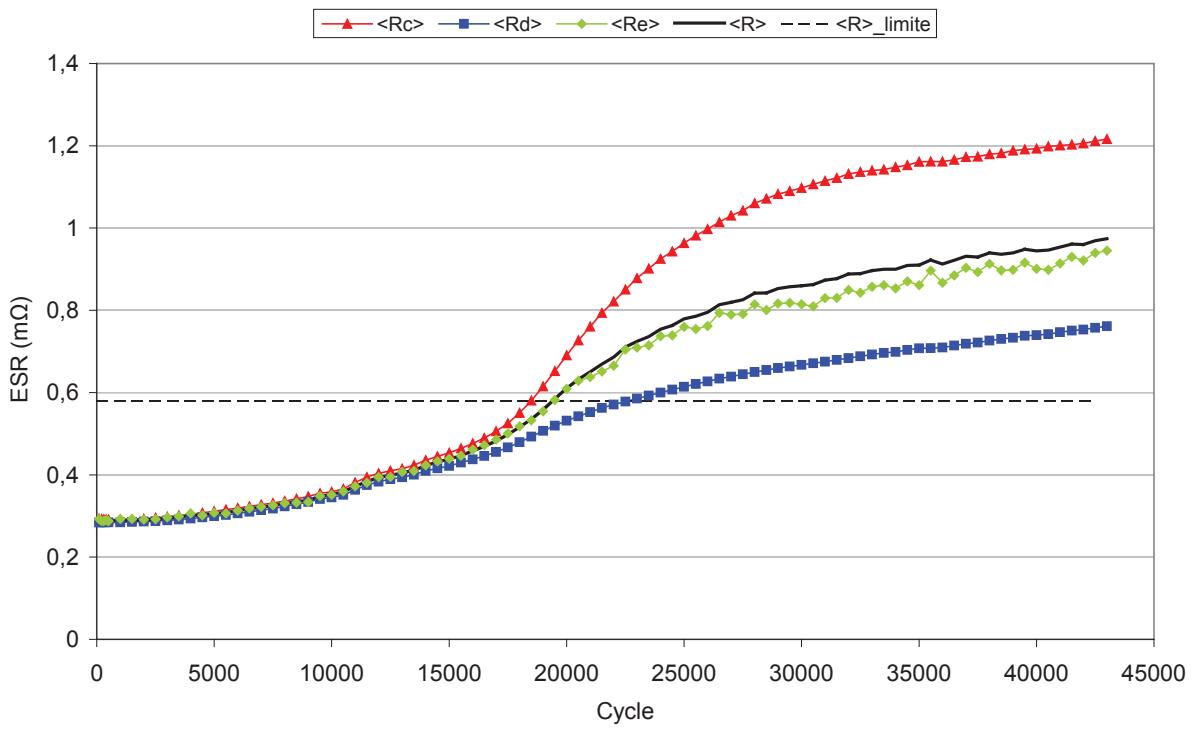


Figure 3. 15 : ESR Pack6 (I_{SC} de 300A) : Evolution de l'ESR moyen pour différentes méthodes de calcul en fonction du nombre de cycles.

La **Figure 3. 15** montre que la résistance moyenne des 4 supercondensateurs augmente au cours du cyclage. Le doublement de $<R_e>$ est atteint aux alentours de 19500ième cycle (temps correspondant de 240 heures ⇔ 10 jours). Les valeurs initiales sont semblables quelques soient la méthode de calcul utilisée (R_c R_d pour la méthode constructeur et R_e calculée sur les pertes ; **paragraphe 2.1.3.1**). Après approximativement 15000 cycles, un écart apparaît entre les ESR calculés à la charge (R_c) et la décharge (R_d) par la méthode constructeur. Au regard de la **Figure 3. 15**, il semble donc qu'au cours du vieillissement la résistance devienne dépendante de la tension de polarisation. La résistance R_e dont le calcul est basé sur les pertes énergétiques, semble se situer en tant que moyenne des deux autres.

La **Figure 3. 16** suivante présente les évolutions individuelles des résistances par les trois méthodes calculs pour les 4 composants.

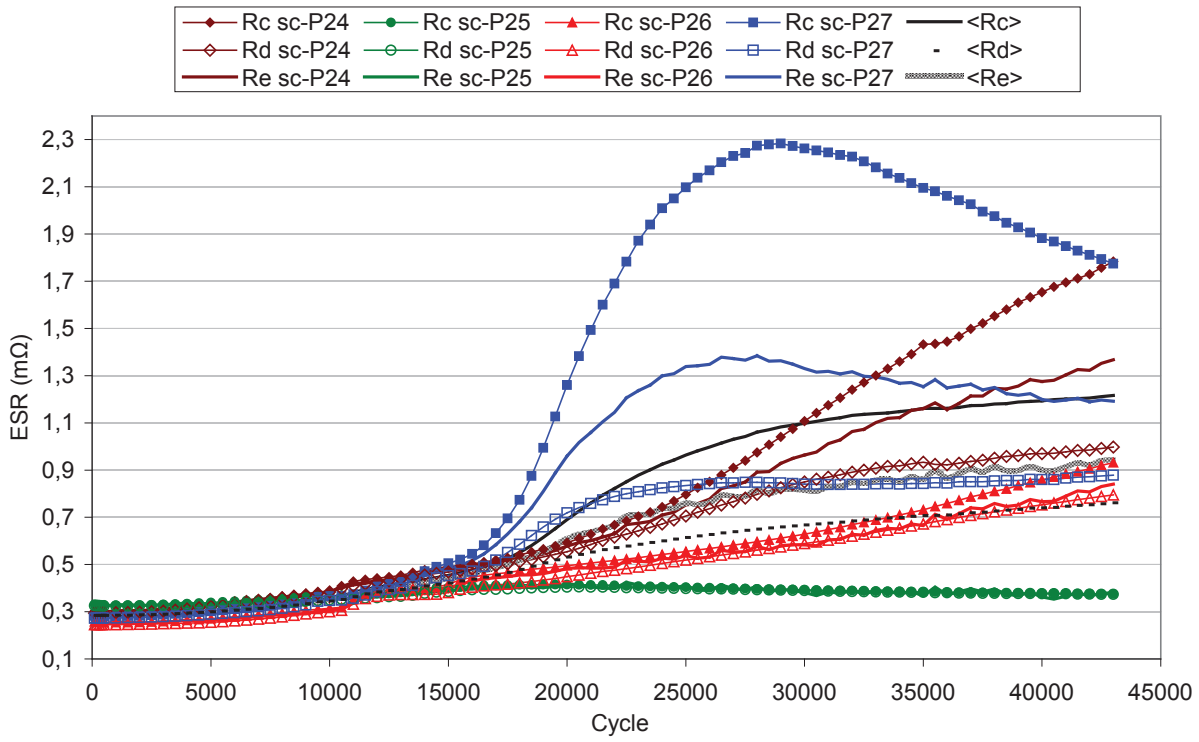


Figure 3. 16: R_c R_d R_e Pack6 (I_{SC} 300A) : Evolution de l'ESR pour les différentes méthodes de calcul

La **Figure 3. 16** montre aussi que le calcul de l'ESR, basé sur les pertes (R_e), moyenne assez bien les valeurs des résistances R_c R_d obtenues individuellement. Il semble que les écarts entre R_c et R_d s'amplifient pour les valeurs élevées de la résistance. La **Figure 3. 16** montre des écarts importants de résistances entre les composants du pack. Étonnamment, des diminutions de l'ESR se produisent : d'une manière importante après une forte croissance pour le composant scP27 et d'une manière lente en fin de cyclage pour le composant scP25.

Les résistances ESR augmentent globalement au cours du cyclage (**Figure 3. 15** et **Figure 3. 16**), alors que le courant efficace diminue (**Figure 3. 13**). Pour prévoir les évolutions des températures, il faut donc remonter à la puissance dissipée dans chaque composant. Les écarts importants de résistance laissent prévoir, d'ores et déjà, des températures différentes entre les composants. Les pertes de chaque composant sont obtenues par l'intégrale de la puissance instantanée. Cette énergie perdue (E_p) est ensuite divisée par le temps du cycle T pour déduire la puissance moyenne perdue durant un cycle (supposée être dissipée par effet Joule ce qui permet d'ailleurs d'identifier R_e).

Eq 51 : $E_P = \int_{t=0}^{t=T} P(t)dt$ et $P_p = \frac{E_P}{T}$ $R_e = \frac{P_P}{I_{eff}^{\ 2}}$

La **Figure 3. 17** montre l'évolution de la puissance dissipée dans chacun des composants au cours du cyclage (ainsi que dans l'encart en plus petit l'énergie perdue par cycle)

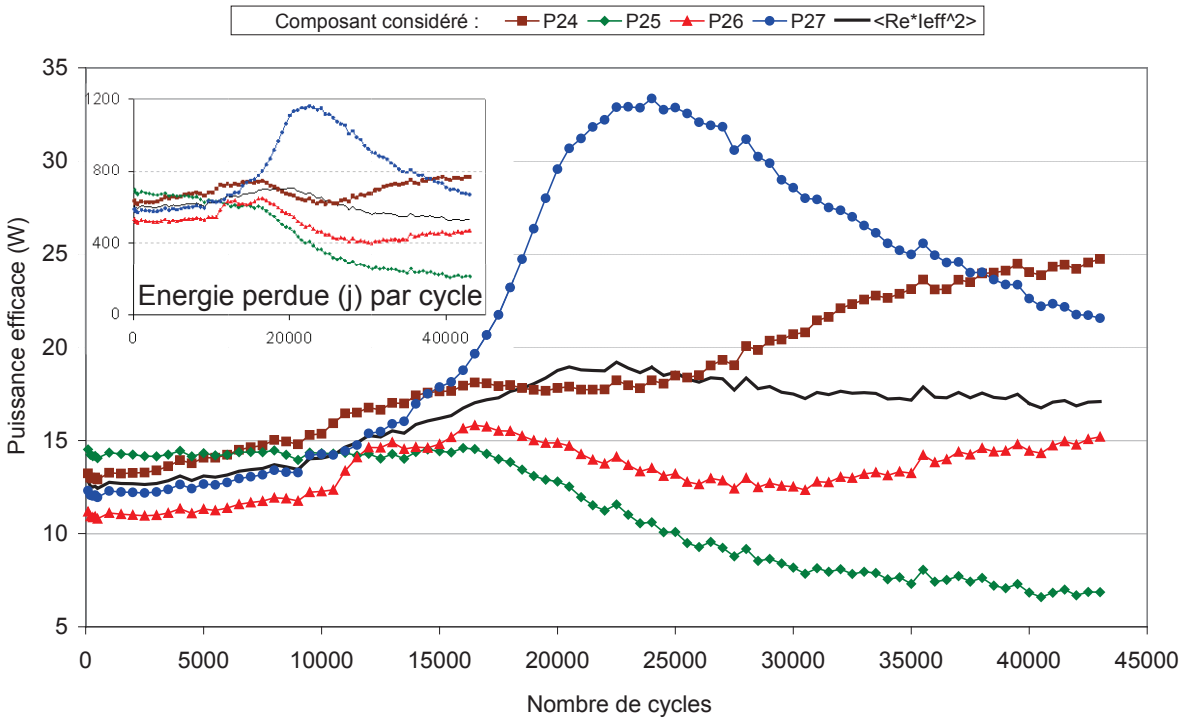
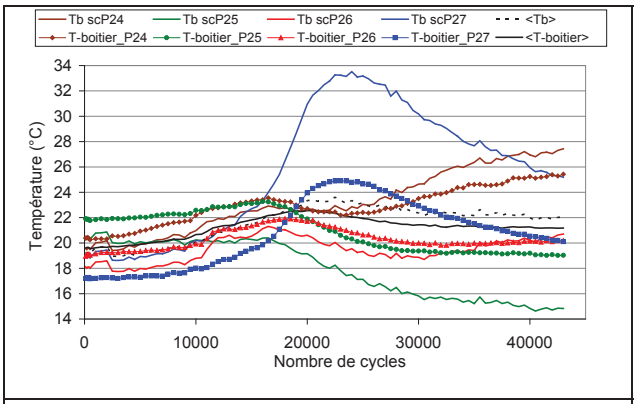


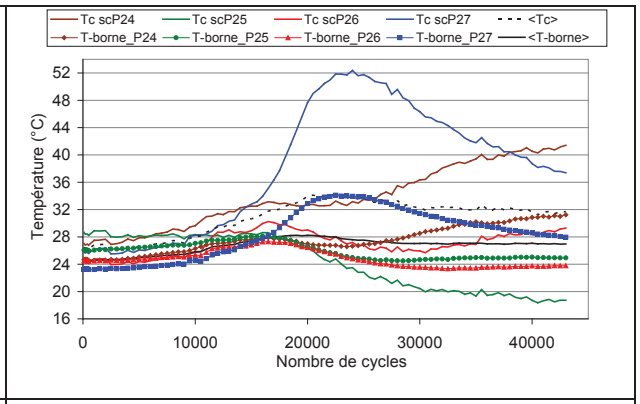
Figure 3. 17: Puissance perdue par cycle (Pack6 ; I_{SC} = 300A)

La **Figure 3. 17** montre que la puissance moyenne dissipée dans les composants augmente durant les 20 000 premiers cycles puis diminue légèrement ensuite.

L'enceinte climatique utilisée pour ce cyclage, brasse fortement l'air de la chambre (température réglée à 10°C). Ce refroidissement par air forcé, augmente les échanges thermiques entre les composants et l'air ambiant. La résistance thermique de convection, $R_{conv\text{-}th}$, utilisée pour modéliser les composants dans l'enceinte climatique a été identifiée sur la moyenne des $R_{conv\text{-}th}$ individuelles de chaque composant ayant cyclé dans l'enceinte (8 composants : Pack5 et 6 ; **Eq 20**). La valeur obtenue de 0,705K.W^{-1} est logiquement plus faible que la valeur de la résistance thermique modélisant les échanges thermiques par convection naturelle (1,77 K.W^{-1}). En utilisant les pertes mesurées dans un composant et le modèle thermique, il est donc possible d'estimer la température boîtier (T_b) et cœur (T_c) de chaque composant. La **Figure 3. 18** compare les températures mesurées et celles estimées.



a) Température boîtier mesurée (T-boitier) et température boîtier estimée (Tb)



b) Température borne mesurée (T-borne) et température cœur estimée (Tc)

Figure 3. 18: Températures mesurées en cours de vieillissement et celles estimées par le modèle thermique

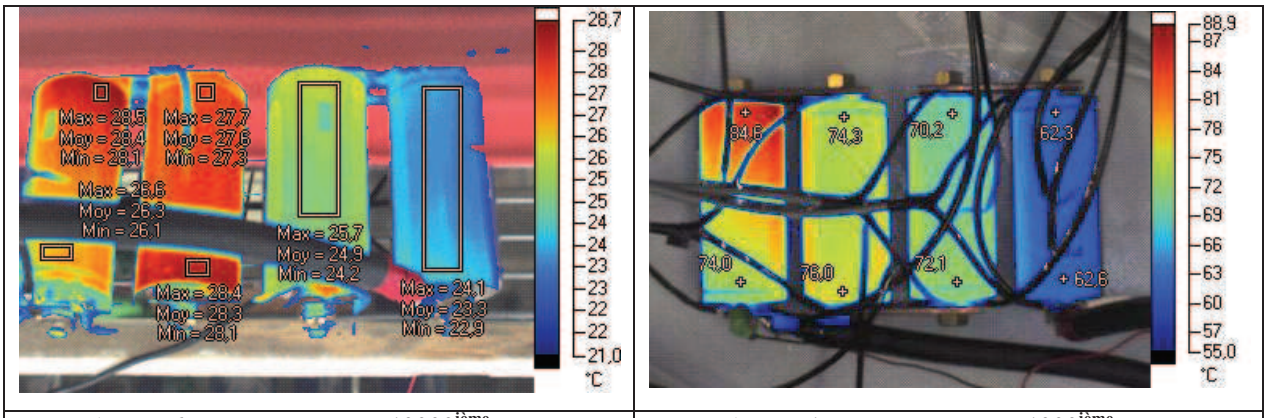
On note sur cette figure des écarts importants entre les valeurs estimées et mesurées. Cependant, une assez bonne concordance existe sur les allures des courbes. La résistance de convection ($R_{conv\text{-}th}$) a été identifiée sur la moyenne des résistances de convection individuelle. De ce fait, les valeurs estimées et mesurées des températures moyennes boîtiers sont relativement proches (**Figure 3. 18 a**). Cependant, comme c'est une moyenne qui a été utilisée pour estimer $R_{conv\text{-}th}$, il apparaît que certaines estimations individuelles surestiment ou sous-estiment la valeur vis-à-vis de la température mesurée. Par ailleurs, le modèle utilisé ne modélise pas les échanges thermiques existant entre les composants d'un même pack. Par exemple, la connectique permet au composant le plus chaud d'échanger de la chaleur avec ses voisins par conduction thermique. La température de ce composant sera donc moins élevée que celle prévue par le modèle thermique. L'ensemble de ces échanges, non modélisés, a tendance à homogénéiser les températures des composants. Il semble donc naturel d'avoir comme extrema les températures estimées par le modèle et que les températures mesurées soient comprises dans ces extrema.

La moyenne des températures cœurs estimée par le modèle thermique est supérieure à la moyenne des températures bornes mesurées. Cette différence provient sûrement du faite que la conduction thermique entre le cœur et la borne du composant ait été négligée.

Malgré les inconvénients cités pour le modèle thermique, celui-ci a été utilisé systématiquement pour remonter aux températures bornes et boîtiers de chaque composant (avec $R_{conv\text{-}th}$ égale à $1{,}77 K.W^{-1}$ ou $0{,}705 K.W^{-1}$ suivant que le cyclage ait eu lieu dans l'enceinte climatique ou pas).

Les mesures de thermocouples sont elles aussi sujettes à des imperfections. Effectivement, la mesure est plus ou moins dépendante du collage des thermocouples (contact plus ou moins proche de la zone à mesurer ; quantité de pâte thermique utilisée …) mais

surtout, des gradients de température de plusieurs degrés peuvent apparaître au sein d'un même composant et rendre ainsi la mesure dépendante de la position du thermocouple. La **Figure 3. 19** illustre cet aspect à l'aide de deux photographies thermiques (le pire gradient observé au cours de l'étude (visible sur la **Figure 3. 19 b**) a été de l'ordre des 10°C).



a) Pack6 aux alentours du 10000ième cycle (dans l'ordre scP24 ; P25 ; P26 ; P27) (300A ; t_{pause} 12s ; T_{amb} 10°C)	b) Pack1 aux alentours du 1000ième cycle (dans l'ordre scE02 ; E03 ; E04 ; E05) (2600W ; t_{pause} 15s ; T_{amb} 25°C)

Figure 3. 19: Photographies infrarouge de deux packs de supercondensateurs

L'existence de ces gradients montre qu'il n'est pas aberrant de se baser sur les pertes dans un composant plutôt que sur les mesures par thermocouple, pour estimer les températures boîtier et bornes. Cependant, les supercondensateurs dissipant peu d'énergie par effet Joule auront des températures sous-estimées par le modèle thermique, car celui-ci ne prend pas en compte l'échauffement dû aux composants voisins.

Globalement, l'ensemble des résultats liés à la température montre, qu'il n'est pas rare d'avoir des gradients importants entre les supercondensateurs d'un même pack. De plus, des emballements thermiques coïncidant avec une augmentation de la résistance, peuvent se produire. Mesurer les pertes aux bornes d'un composant permet d'évaluer ces variations.

La **Figure 3. 20** suivante montre les évolutions en cours de cyclage de la capacité individuelle des 4 supercondensateurs du Pack6 calculées par la méthode constructeur lors de la charge et de la décharge (avec, en médaillon, l'évolution des résistances individuelles déjà présentée sur la **Figure 3. 16**).

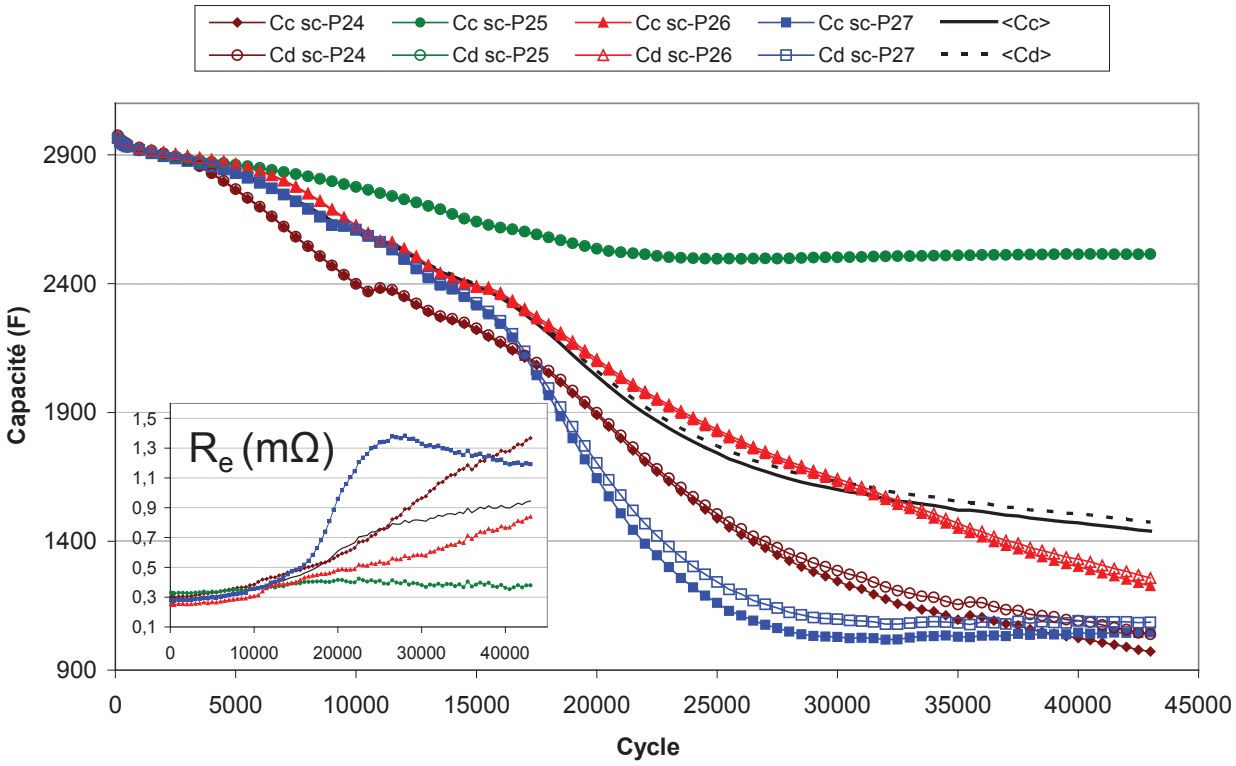


Figure 3. 20: C_c & C_d Pack6 (I_{SC} de 300A) : Capacités de charge et de décharge en fonction de nombre de cycles

La **Figure 3. 20** montre une bonne concordance entre la capacité calculée à la charge C_c et à la décharge C_d par la méthode « constructeur ». Cette concordance est nettement moins bonne lors de cyclages à puissance constante. La corrélation des **Figure 3. 16** et **Figure 3. 20** montre qu'une forte augmentation de la résistance est accompagnée d'une forte réduction de la capacité. De même, lors des diminutions en cours de cyclage de ESR, une augmentation de la capacité est observée.

Les figures suivantes montrent les tensions de fin de charge/décharge (**Figure 3. 21 a**) et les tensions mesurées 5 secondes après la fin de charge/décharge (**Figure 3. 21 b**) de chaque supercondensateur. Ces graphiques permettent d'évaluer la contrainte en tension appliquée sur les composants. L'écart de tension entre les deux graphiques est utilisé pour quantifier la résistance de charge/décharge par la méthode constructeur.

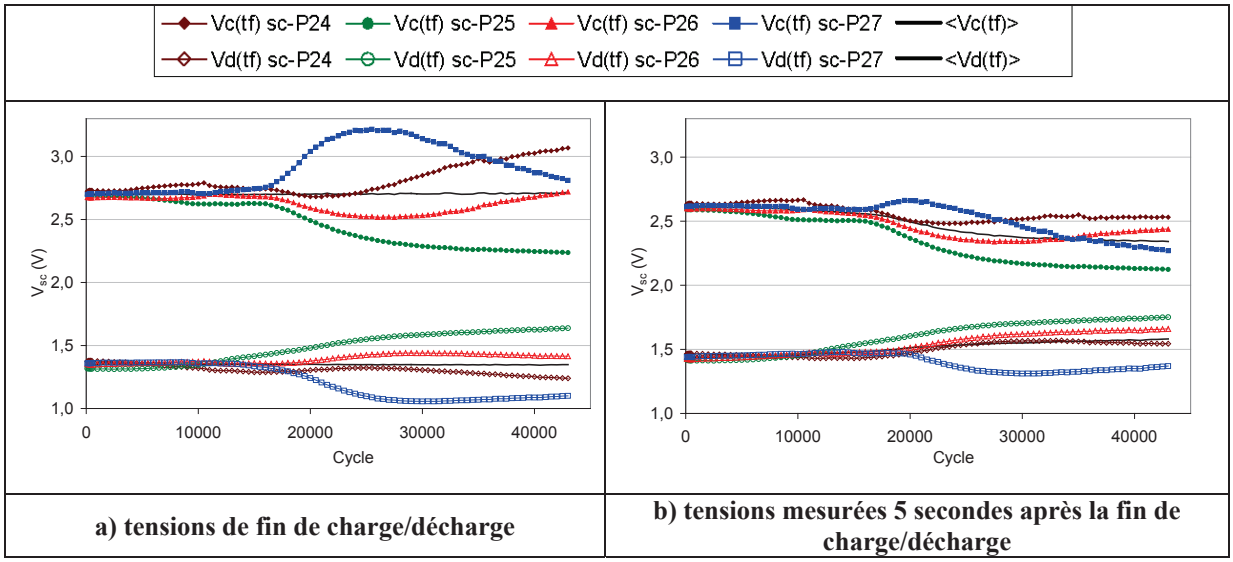


Figure 3. 21: $V_c(t_f)$ & $V_d(t_f)$ Pack6 (I_{SC} de 300A) : Tension individuelle des supercondensateurs

La **Figure 3. 21 a** montre que les tensions moyennes de fin de charge et de décharge sont bien respectivement égales à 2,7V et 1,35V (compte tenu de la consigne de l'alimentation). Cette figure montre qu'une disparité des capacités individuelles se répercute naturellement par une disparité de tension de fin de charge/décharge. La **Figure 3. 21 b** montre les tensions individuelles 5 secondes après la fin de charge/décharge. Aucune tension, 5 secondes après la fin de charge, n'est supérieure à 2,7V. Les surtensions n'apparaissent donc que durant un laps de temps assez limité (<5s). L'augmentation de la résistance provoque des sauts de tension plus importants lors de l'extinction du courant de charge et de décharge. Ces sauts de tensions plus importants expliquent pourquoi, la tension moyenne, 5 secondes après la charge et la décharge, respectivement diminue et augmente (**Figure 3. 21 b**). D'ailleurs, la tension 5 secondes après la charge, diminue plus fortement que l'augmentation de la tension 5 secondes après la décharge, ce qui est en accord avec les écarts entre les résistances R_c et R_d (**Figure 3. 16**).

Globalement, les courbes présentées jusqu'ici, montrent des résultats relativement bien connus, à savoir une diminution de capacité et une augmentation de ESR du pack en cours de cyclage. Cependant, les mesures individuelles sur chacun des composants montrent des emballements, entraînant une forte variation des paramètres internes du supercondensateur, ainsi qu'une forte hausse de la température. Des emballements du même type se sont produits sur d'autres packs. De plus, certains résultats montrent une régénération des performances en cours de cyclage (ESR diminue et C augmente), toujours accompagnée d'une diminution de la température.

Au préalable, une équation de la durée de vie a été identifiée sur deux sources différentes de données issues du vieillissement calendaire. Ces deux identifications sont basées, soit sur les données « constructeur », soit sur les données « expérimentales » (**Tableau 3. 3**). La première loi utilisée pour estimer la durée de vie est de la forme suivante :

Eq 52 : $\tau_s(U_i,\theta_i) = \tau_0 \exp\left(-\frac{U_i}{U_0} - \frac{\theta_i}{\theta_0}\right)$

En considérant soit une diminution de 20% de la capacité, soit un doublement de l'ESR, les deux sources différentes de données ont menée au deux identifications suivantes :

Eq 53 : $\tau_{0_cons} = 1{,}6 \times 10^8\ (j);\quad U_{0_cons} = \frac{0{,}2}{\ln(2)}(V);\quad \theta_{0_cons} = \frac{10}{\ln(2)}(°C)$

Eq 54 : $\tau_{0_\exp} = 2{,}6 \times 10^{13}\ (j);\quad U_{0_\exp} = \frac{0{,}2}{\ln(4{,}9)}(V);\quad \theta_{0_\exp} = \frac{10}{\ln(2{,}25)}(°C)$

A la fin du **paragraphe 3.2.3.2**, une extrapolation de la loi de vieillissement, identifiée sur des contraintes constantes en tension et en température (vieillissement calendaire), a donné lieu à une loi dynamique permettant d'estimer la durée de vie pour des tensions et températures variables. Effectivement, en considérant que la vitesse de dégradation dépend uniquement de ces contraintes appliquées, il devient alors possible de remonter à la vitesse moyenne de dégradation et donc, à la durée de vie correspondante τ_d. L'équation suivante traduit cette considération :

Eq 55 : $\tau_d(U_i(t),\theta_i(t),t) = \frac{t}{\int_0^t \frac{1}{\tau_s(U_i(t),\theta_i(t))}dt}$

La vitesse moyenne de dégradation s'écrit :

Eq 56 : $< v_d(U_i(t),\theta_i(t),t) >= \frac{1}{\tau_d(U_i(t),\theta_i(t),t)} = \frac{1}{t}\int_0^t \frac{1}{\tau_s(U_i(t),\theta_i(t))}dt$

Donc, avec ces hypothèses, une image de la vitesse de dégradation instantanée est régit par l'équation suivante :

Eq 57 : $v_d(U_i(t),\theta_i(t)) = \frac{1}{\tau_s(U_i(t),\theta_i(t))} = \frac{1}{\tau_0}\exp\left(\frac{U_i(t)}{U_0} + \frac{\theta_i(t)}{\theta_0}\right) = \frac{1}{\tau_0}\exp\left(\frac{U_i(t)}{U_0}\right) \times \exp\left(\frac{\theta_i(t)}{\theta_0}\right)$

Cette équation met en évidence la contribution de la tension et de la température dans la détermination de la vitesse de dégradation des composants. Une méthode de calcul est proposée afin d'évaluer la vitesse moyenne de dégradation d'un composant durant un cycle de charge/décharge. Deux facteurs, un pour la tension et l'autre pour la température, sont identifiés et approximés afin de pouvoir remonter plus facilement à la vitesse de dégradation. L'équation suivante fait apparaître deux termes $A_v(U_i(t))$ et $A_T(\theta_i(t))$ qui sont les deux facteurs de vitesse liés respectivement à la tension et à la température du composant considéré :

Eq 58 : $$v_d\left(U_i(t),\theta_i(t)\right)=\frac{1}{\tau_0}\exp\left(\frac{\theta_i(t)}{\theta_0}\right)\times\exp\left(\frac{U_i(t)}{U_0}\right)=\frac{1}{\tau_0}\times A_V(U_i(t))\times A_T(\theta_i(t))$$

La vitesse moyenne de dégradation sur le cycle « n » peut donc être évaluée à l'aide de l'équation suivante :

Eq 59 : $$<v_d\left(U_i(t),\theta_i(t)\right)>_n=\frac{1}{T}\int_0^T\frac{1}{\tau_0}\exp\left(\frac{\theta_i(t)}{\theta_0}\right)\times\exp\left(\frac{U_i(t)}{U_0}\right)dt=\frac{1}{T\times\tau_0}\int_0^T A_V(U_i(t))\times A_T(\theta_i(t))dt$$

La première approximation consiste à considérer une température constante au cours d'un cycle de charge/décharge. Avec cette approximation, l'expression du facteur de vitesse en température sur un cycle devient une constante :

Eq 60 : $$\forall t\in[0;T]\quad A_T\left(\theta_i(t)\right)\approx A_T\left(<\theta_i>_n\right)=\exp\left(\frac{<\theta_i>_n}{\theta_0}\right)$$

L'expression de la vitesse de dégradation sur un cycle peut alors s'exprimer de la manière suivante :

Eq 61 : $$<v_d\left(U_i(t),\theta_i(t)\right)>_n=\frac{1}{T\times\tau_0}\int_0^T A_V(t)A_T(t)\approx\frac{1}{T\times\tau_0}A_T(<\theta_i>_n)\int_0^T A_V(t)dt$$

La deuxième approximation est faite sur le facteur de vitesse en tension. Si on néglige le temps de charge/décharge et que l'on considère une tension constante durant les temps de pause (de durées égales que le supercondendateur soit chargé ou déchargé), alors la tension des supercondensateurs devient un signal carré de rapport cyclique 0,5. La valeur considérée, pour les plateaux du signal carré, est la tension moyenne mesurée durant le temps de pause considéré. La **Figure 3. 22** illustre graphiquement cette approximation.

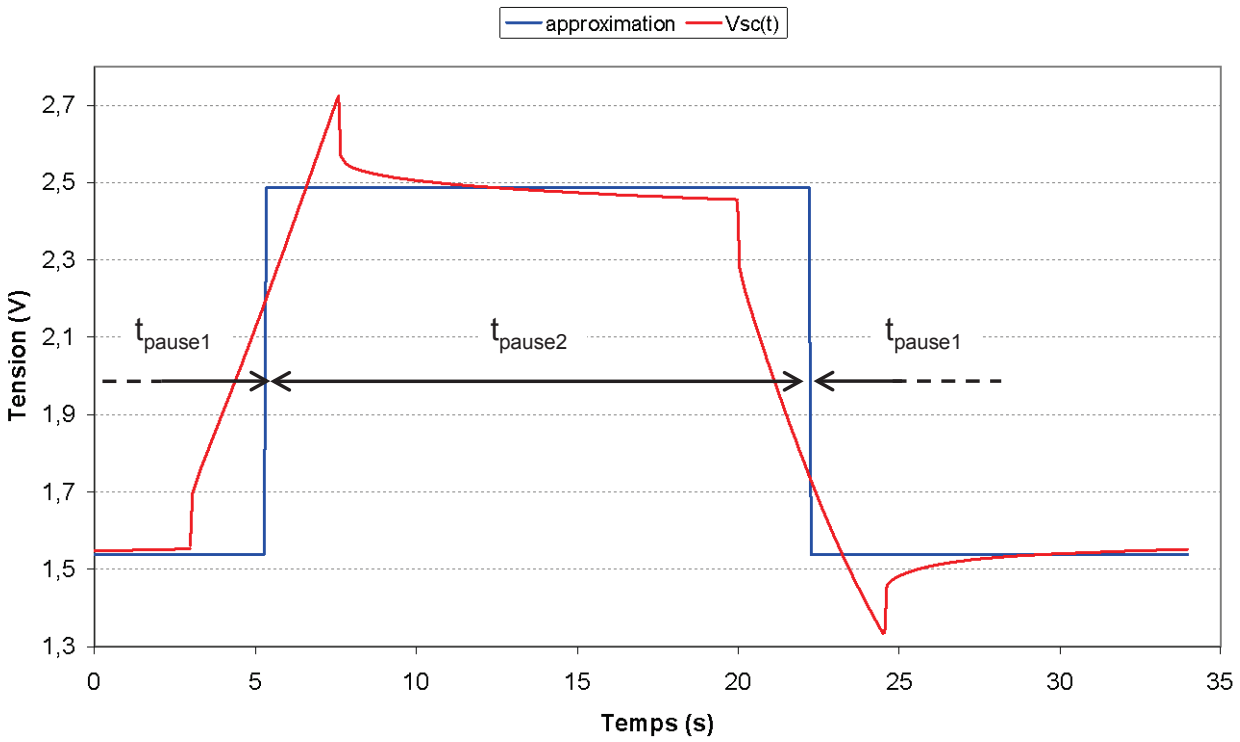


Figure 3. 22: Approximation de la tension réelle aux bornes d'un supercondensateur par un signal carré

Le signal carré approximant la tension sur la **Figure 3. 22** entraîne donc deux vitesses différentes de dégradation : une plutôt élevée lors du temps de pause chargé, et l'autre plutôt faible lors du temps de pause déchargé. Mathématiquement, cette considération permet une simplification dans le calcul du facteur de vitesse lié à la tension.

Eq 62 :

$$\frac{1}{T}\int_0^T A_V(t)dt = \frac{1}{T}\int_0^T \exp\left(\frac{U_i(t)}{U_0}\right)dt \approx \frac{1}{T}\left[\int_0^{T/2}\exp\left(\frac{U_i(t)_n}{U_0}\right)dt + \int_{T/2}^{T}\exp\left(\frac{U_i(t)_n}{U_0}\right)dt\right]$$

$$\frac{1}{T}\int_0^T A_V(t)dt \approx \frac{\exp\left(\frac{U_{tpause1}}{U_0}\right)+\exp\left(\frac{U_{tpause2}}{U_0}\right)}{2}$$

Avec : $U_{tpause1}$ et $U_{tpause2}$ respectivement la tension approximé sur les temps de pause1 et le temps pause 2 ; n le numéro du cycle considéré.

Avec ces deux approximations (l'une sur la température et l'autre sur la tension), l'expression de la vitesse moyenne de dégradation sur un cycle a donc pour image :

Eq 63 :

$$< v_d\left(U_i(t),\theta_i(t)\right) >_n = \frac{1}{T \times \tau_0}\int_0^T A_V(t)A_T(t) \approx \frac{1}{\tau_0}\left[A_T(< \theta_i >_n) \times \frac{\exp\left(\frac{U_{tpause1}}{U_0}\right) + \exp\left(\frac{U_{tpause2}}{U_0}\right)}{2}\right]$$

Cette équation est utilisée pour déduire l'image de la vitesse moyenne de dégradation durant un cycle. L'inverse de cette image est donc la durée de vie théorique (τ_d) du composant pour un cyclage constamment identique au cycle utilisé pour le calcul. Cette durée de vie est considéré comme étant le temps nécéssaire à une réduction de 20% de la capacité et un doublement de la ESR. Effectivement, si on considère une dégradation linéaire, alors un simple rapport permet de déduire les pentes de dégradation pour C (p_C) et R (p_r).

Eq 64 : $p_C\left(< \tau_d >_n\right) = \frac{-0{,}2 \times C_0}{< \tau_d >_n}$ $\qquad p_r\left(< \tau_d >_n\right) = \frac{ESR_0}{< \tau_d >_n}$

Avec : C_0 et ESR_0 respectivement la capacité initiale et la résistance initiale.

En calculant les valeurs des pentes de dégradation pour chaque cycle enregistré, et en les multipliant par le temps écoulé entre ces cycles, il devient possible de reconstituer les dégradations calendaires théoriques de la capacité et de l'ESR de chaque supercondensateur d'un pack. Le **Tableau 3. 4** montre les dégradations estimées par la loi de durée de vie (Eq 52) suivant les constantes et la température utilisées pour son calcul. L'équation suivante est utilisée pour le calcul des différents facteurs d'accélération :

Eq 65 : $a_{ligne} = \frac{< D_{obs} >}{< D_{est} >}$

Avec : a_{ligne} l'accélération des dégradations en cours de cyclage ; $<D_{est}>$ les dégradations moyennes estimées par la loi calendaire ; $<D_{obs}>$ les dégradations moyennes observées en coures de cyclage.

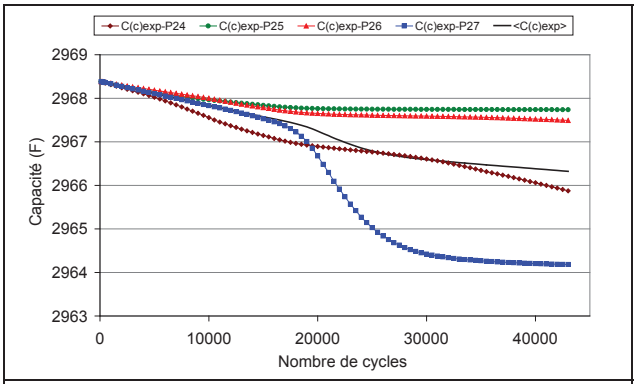
	Température considérée pour le calcul (θ_i) :	Mesure thermocouple				Estimation du modèle thermique			
		T-boitier		T-borne		Tb		Tc	
	Identification calendaire utilisée pour le calcul : →	Exp	Cons	Exp	Cons	Exp	Cons	Exp	Cons
Composant	**Dégradation observée durant le cyclage sur C D_{obs-C} (F) ↓**	**Dégradation estimée par la loi calendaire sur C D_{est-C} (F)**							
P24	1969	1,12	1,31	1,62	1,80	1,11	1,31	2,51	2,72
P25	450	0,41	0,73	0,59	1,01	0,34	0,61	0,65	1,03
P26	1730	0,53	0,85	0,81	1,19	0,49	0,80	0,90	1,34
P27	1898	0,88	1,05	1,66	1,80	1,32	1,49	4,21	3,92
<m>	1512	0,74	0,98	1,17	1,45	0,82	1,05	2,07	2,25
Facteur moyen d'accélération ($a_{C\ ligne}$)	1	2056	1538	1294	1043	1853	1435	**732**	671
Composant	**Dégradation observée durant le cyclage sur ESR $D_{obs-ESR}$ (µΩ)**	**Dégradation estimée sur ESR $D_{est-ESR}$ (µΩ)**							
P24	1080	0,563	0,657	0,812	0,905	0,556	0,661	1,26	1,37
P25	46,7	0,226	0,404	0,327	0,560	0,189	0,340	0,360	0,573
P26	603	0,226	0,360	0,342	0,504	0,209	0,338	0,381	0,569
P27	1000	0,413	0,492	0,780	0,847	0,621	0,699	1,98	1,84
<m>	684	0,357	0,478	0,565	0,704	0,394	0,510	0,995	1,09
Facteur moyen d'accélération ($a_{R\ ligne}$)	1	1915	1430	1210	972	1736	1342	**688**	629

Tableau 3. 4: Bilan des pertes observées au cours du vieillissement et celles estimées pour un vieillissement calendaire équivalent et facteur d'accélération.

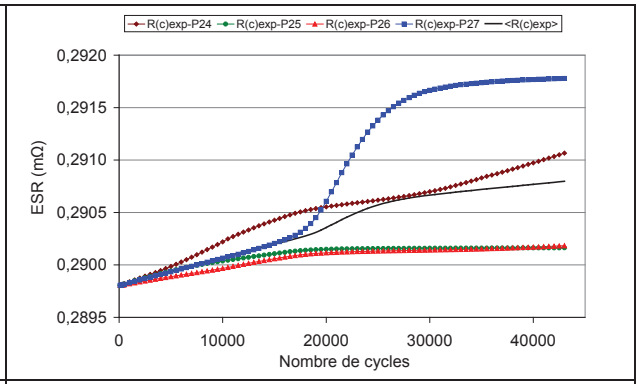
La dégradation théorique calendaire la plus critique (amenant à des estimations de dégradation les plus importantes) du **Tableau 3. 4** est obtenue avec les constantes identifiées sur les données constructeur et la température cœur estimée comme variable en température (cases bleues). Comme la température cœur a la valeur la plus élevée, elle engendre logiquement des estimations de dégradations plus importantes. L'avantage de prendre cette variable (T_c) est que les estimations doivent donc, en théorie, intégrer la contrainte liée à l'échauffement du composant. Si seul, l'échauffement lié au courant détériore celui-ci, alors un vieillissement calendaire, avec une température ambiante égale à la température cœur en cours de cyclage, devrait mener à des durées de vie quasi-similaire. Cependant, le tableau montre que quelque soit les estimations faites, celles-ci sous-estiment les dégradations observées en cours de vieillissement. Il apparaît donc que le vieillissement en cyclage est accéléré par rapport à un vieillissement calendaire.

Contrairement aux résultats présentés dans le **Tableau 3. 4** pour le Pack6, les essais menés sur d'autres packs ont montré que l'estimation la plus contraignante des dégradations était obtenue pour les constantes identifiées à partir des données expérimentales (case rouge). Les températures de fonctionnement, globalement plus importantes sur les autres packs (car non cyclés dans l'enceinte climatique), sont responsables de cette inversion de tendance. De ce fait, dans cette étude, les dégradations considérées comme référence calendaire sont toujours calculées avec une identification des constantes sur les données expérimentales et avec une variable égale à la température cœur estimée par le modèle thermique (soit $\theta_i(t)=T_c$; constantes utilisées : $\tau_0= \tau_{0_exp}$; $U_0=U_{0_exp}$; $\theta_0=\theta_{0_exp}$).

La **Figure 3. 23** montre les évolutions calendaires théoriques de la capacité et de l'ESR de chacun des supercondensateurs du pack6 si ils avaient subit les mêmes contraintes en tension et en température observées lors du vieillissement par cyclage.



a) évolution théorique de la capacité



b) évolution théorique de l'ESR

Figure 3. 23: Evolution théorique d'un vieillissement calendaire ayant pour stress l'équivalent de ceux observés lors du vieillissement par cyclage du Pack6

Cette figure montre des similitudes entre les évolutions réelles des caractéristiques et celles estimées par la loi de durée de vie (malgré des amplitudes très inférieures ; **Figure 3. 16** **Figure 3. 20**). Les évolutions estimées sont toujours dans le sens d'une dégradation au cours du temps, et ne peuvent donc pas retranscrire les régénérations observées en cours de cyclage.

Pour prendre en compte l'accélération des dégradations observées en cours de cyclage par rapport à celles estimées, ces dernières ont été multipliées par les facteurs moyens d'accélération présentés dans le **Tableau 3. 4** (case rouge en gras). Ce facteur multiplicatif permet alors d'obtenir l'égalité entre les moyennes des dégradations estimées et celles observées (Résultats différent de la moyenne des facteurs individuels permettant d'égaliser les dégradations de chacun des composants).

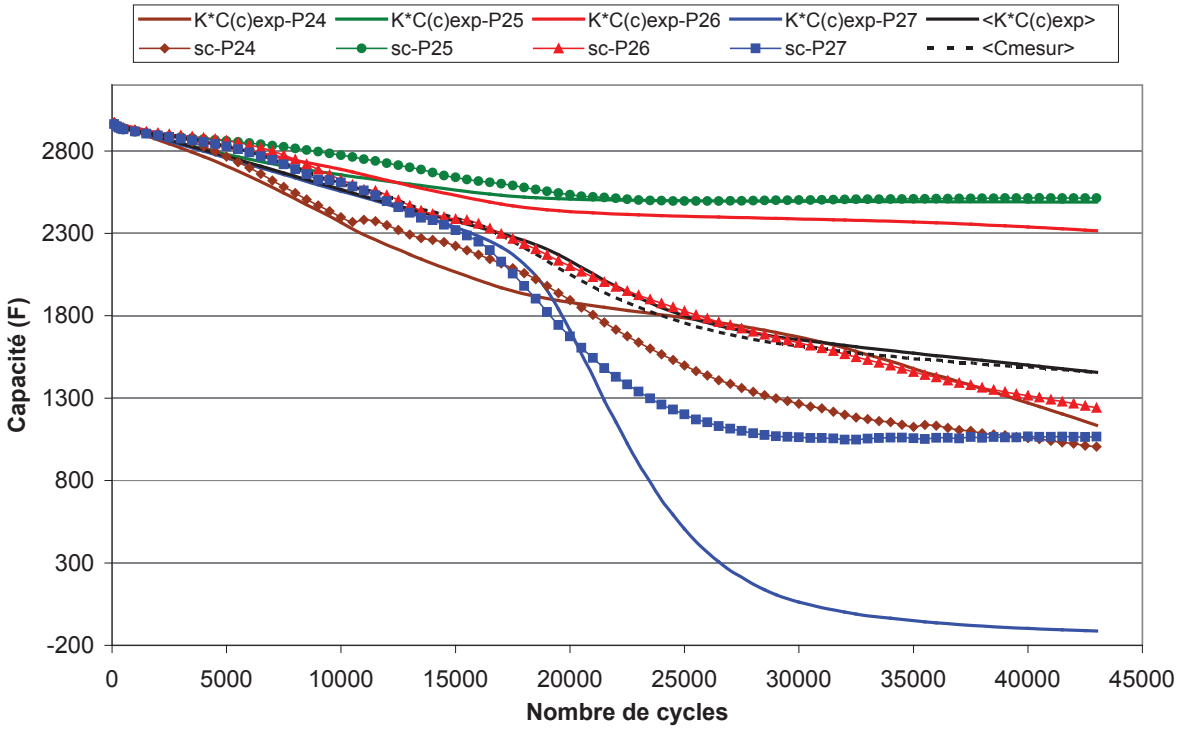


Figure 3. 24: 732 fois l'évolution théorique de la capacité d'un vieillissement calendaire (identification sur données expérimentales et température cœur estimée comme variable en température) et évolution observée lors du vieillissement du Pack6

La **Figure 3. 24** met en évidence qu'une multiplication des dégradations par le facteur 732 (case rouge du **Tableau 3. 4**) permet la concordance finale entre les dégradations moyennes observées et celles estimées.

Une diminution de la capacité en fonction du nombre de cycles entraîne une amplitude en tension qui augmente entre charge et décharge. Souvent, cette augmentation engendre des surtensions lors de la fin de charge, et il en résulte une contrainte en tension croissante. De plus, une diminution de la capacité est très souvent accompagnée d'une augmentation de l'ESR qui engendre aussi une contrainte croissante en température. Pour cette raison, les allures entre les capacités observées et celles estimées ont une certaine ressemblance.

Il a été mis en évidence que les échanges thermiques entre les supercondensateurs d'un même pack (non modélisés pour l'estimation de T_c) ont tendance à homogénéiser la température de ceux-ci. Cette considération peut expliquer l'écart existant entre la capacité estimée et celle observée pour les supercondensateurs P26 et P27. Effectivement, le composant P27, lors de son emballement, a probablement échauffé son composant voisin, a savoir le P26, et a donc, aussi homogénéisé leur vieillissement. D'ailleurs, si on regarde les mêmes courbes que la **Figure 3. 24**, mais avec comme température pour l'estimation, celle mesurée sur la borne plutôt que celle du coeur, on obtient la **Figure 3. 25**.

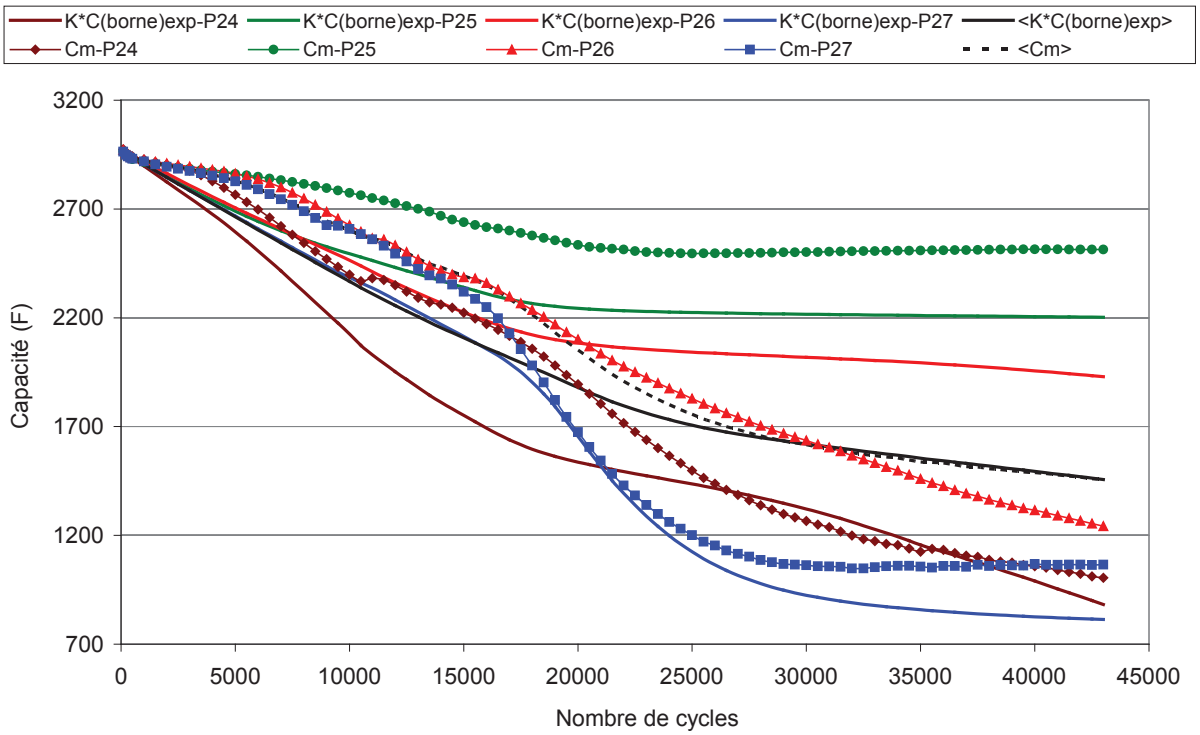


Figure 3. 25: 1294 fois l'évolution théorique de la capacité d'un vieillissement calendaire (identification sur données expérimentales et température borne mesurée comme variable en température) et l'évolution observée lors du vieillissement du Pack6

La **Figure 3. 25** montre une meilleure concordance entre les évolutions observées et celles estimées lorsque l'estimation se base sur les mesures réelles de température. Cependant, comme les mesures de températures bornes n'ont pas toujours été effectuées, il n'est pas possible de les utiliser pour l'ensemble des cyclages. De plus, le coefficient appliqué pour rendre l'amplitude des dégradations estimées égales à celles observées, est plus important lorsque l'on utilise les températures mesurées. Le choix de prendre comme référence l'estimation la plus contraignante permet de s'assurer qu'une accélération existe bien entre le cyclage et le vieillissement calendaire. L'accélération obtenue entre les dégradations observées et celles estimées va donc être un élément important pour quantifier l'impact du cyclage sur le vieillissement. La **Figure 3. 26** montre les courbes d'évolutions estimées pour l'ESR (**Figure 3. 23 b**) dont les dégradations ont été multipliées par 688 (case rouge et en gras du **Tableau 3. 4**) afin d'égaliser les dégradations moyennes observées et estimées.

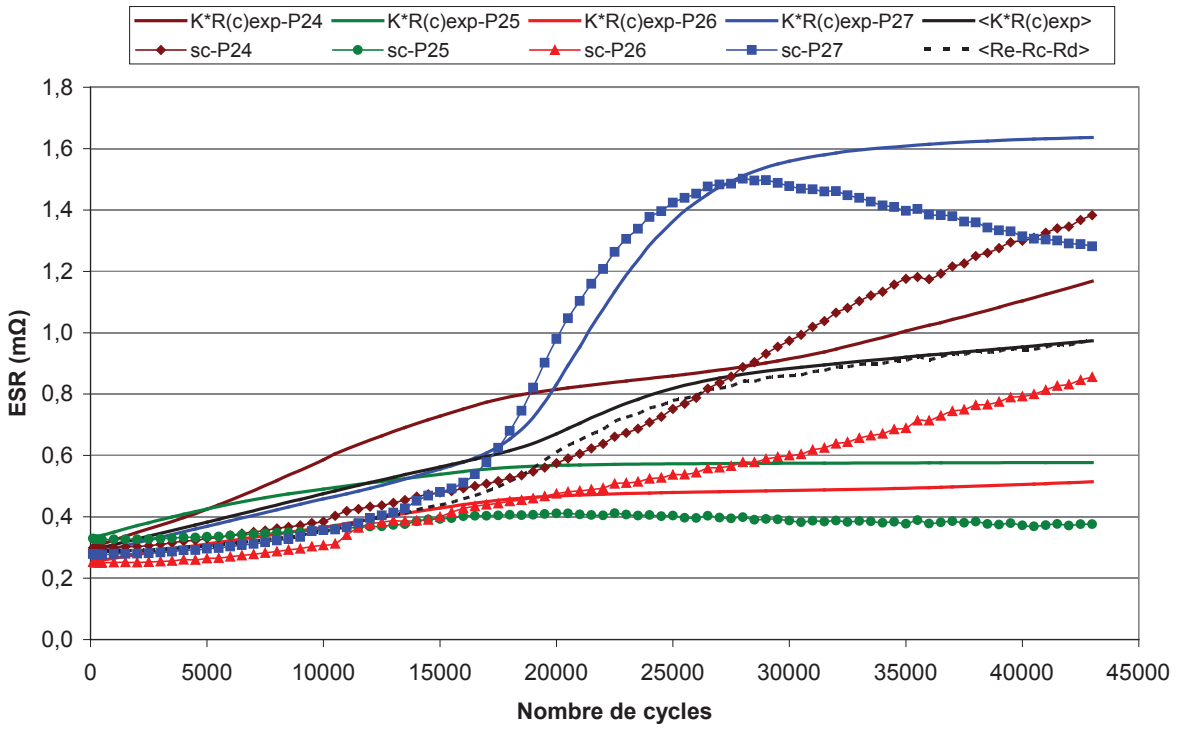


Figure 3. 26: 688 fois l'évolution théorique de l'ESR d'un vieillissement calendaire (identification sur données expérimentales et température cœur estimée comme variable en température) et évolution observée lors du vieillissement du Pack6

Les mêmes remarques que celles formulées sur la **Figure 3. 24** peuvent être faites sur la **Figure 3. 26**. Les coefficients utilisés pour égaliser les dégradations finales sont du même ordre de grandeur, qu'il s'agisse de la résistance ou de la capacité. La dernière partie de ce chapitre utilise ces facteurs d'accélérations pour quantifier l'impact sur le vieillissement en cours de cyclage.

3.3.2.2. Evolution caractéristique en cours de cyclage de la capacité et de la résistance en fonction de la tension de polarisation

Le paragraphe suivant utilise les résultats obtenus par la caractérisation différentielle de la capacité (méthode décrite dans le **paragraphe 2.1.3.2**). La nature des courbes est donc différente de celles qui ont été présentée jusqu'à présent. Pour commencer et afin d'appréhender les résultats sur la capacité différentielle, la **Figure 3. 27** présente les tensions individuelles des supercondensateurs pour deux cycles différents. La lecture de ce graphique permet aussi de mettre en évidence un vieillissement inhomogène entre les composants.

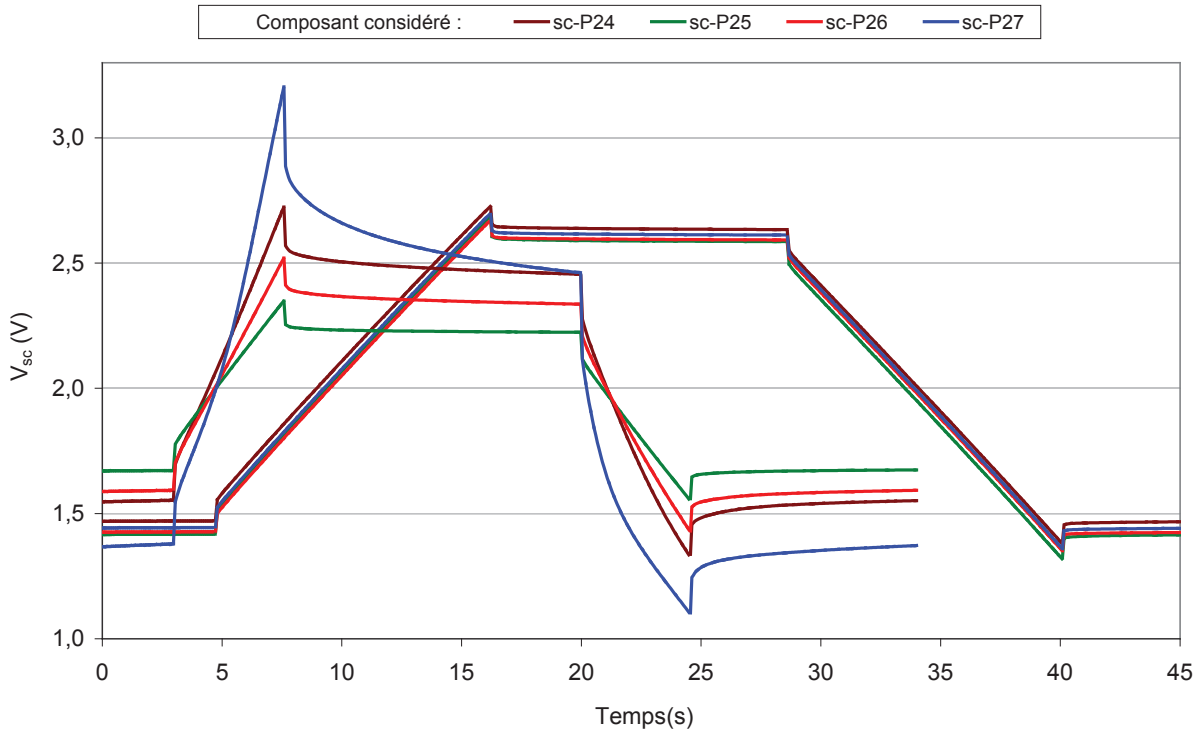


Figure 3. 27 : V_{SC}(t) Pack6 (I_{SC} de 300A) : Tensions individuelles des supercondensateurs pour le 200 et 25000ième cycle

Avant de s'intéresser à la capacité différentielle, on peut constater que la **Figure 3. 27** permet à elle seule de confirmer beaucoup de résultats déjà présentés. Effectivement, les sauts de tensions lors de l'établissement ou l'extinction du courant, ainsi que les pentes en tension lors de la charge et la décharge, sont bien en accord avec les résultats individuels présentés précédemment (**Figure 3. 16 Figure 3. 20**). Initialement, l'ensemble des tensions des supercondensateurs sont proches et, donc, les paramètres internes des supercondensateurs sont proches. Les différences d'amplitude entre les tensions chargées et déchargées sont à l'image de la capacité des composants. La **Figure 3. 27** permet donc d'anticiper les calculs et d'annoncer que pour le 25000ième cycle les capacités sont croissantes dans cet ordre : $C_{27} < C_{24} < C_{26} < C_{25}$, alors qu'initialement, elles sont plutôt proches. Cette réflexion s'applique aussi aux sauts de tensions et permet d'écrire sur les ESR ($R_{27} > R_{24} > R_{26} > R_{25}$).

Cette même figure montre qu'au cours du cyclage, les tensions peuvent être très différentes les une des autres. Cependant, suivant le critère choisi, un déséquilibre en tension peut être perçu ou pas. Si on considère comme critère les écarts en tensions lors du temps de pause chargé, alors le déséquilibre est de plusieurs centaines de millivolts. Par contre, si on prend comme critère les tensions moyennes sur un cycle, les écarts en tension sont faibles car inférieurs à 10mV ($<V_{sc}(t)>_{25000ième}$ ⇔ P24=2V ; P25=1,95V ; P26=1,96V ; P27=1,93V). Des tensions moyennes proches avec des tensions assez éloignées lors des deux temps de pause

s'expliquent par une inversion des écarts entre l'état chargé et l'état déchargé. Cette considération est plus détaillée dans le chapitre suivant lors du paragraphe qui traite des systèmes d'équilibrage.

La **Figure 3. 28** suivante montre la capacité différentielle obtenue à la charge et à la décharge du pack complet pour différents cycles.

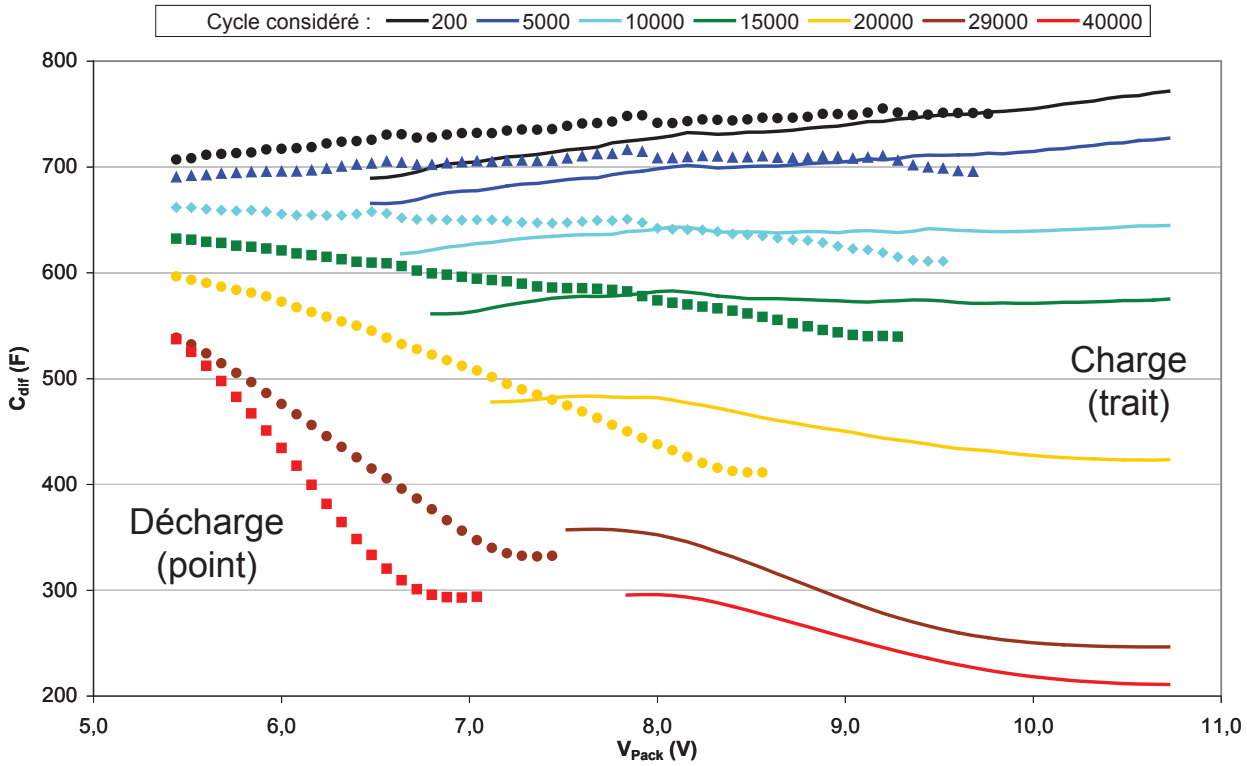


Figure 3. 28: C_{dif} Pack6 (I_{SC} de 300A) : Capacité différentielle obtenue pour différents cycles

La **Figure 3. 28** montre un inversement de la tendance de l'évolution de la capacité avec la tension. Après le 10000ième cycle, il semble que la capacité diminue avec la tension. Ce phénomène ne peut pas s'expliquer à l'aide des différents modèles proposés qui modélisent une capacité plane de la double couche. Pour mener une explication de ce phénomène et afin de s'affranchir du comportement inhabituel du composant P27, les prochaines courbes sont données pour certains supercondensateurs en particulier. La **Figure 3. 28** montre aussi que les tensions de début de charge/décharge évoluent avec le cyclage. Ce phénomène est essentiellement du à l'augmentation de la résistance du pack.

La **Figure 3. 29** montre la capacité différentielle du supercondensateur P24.

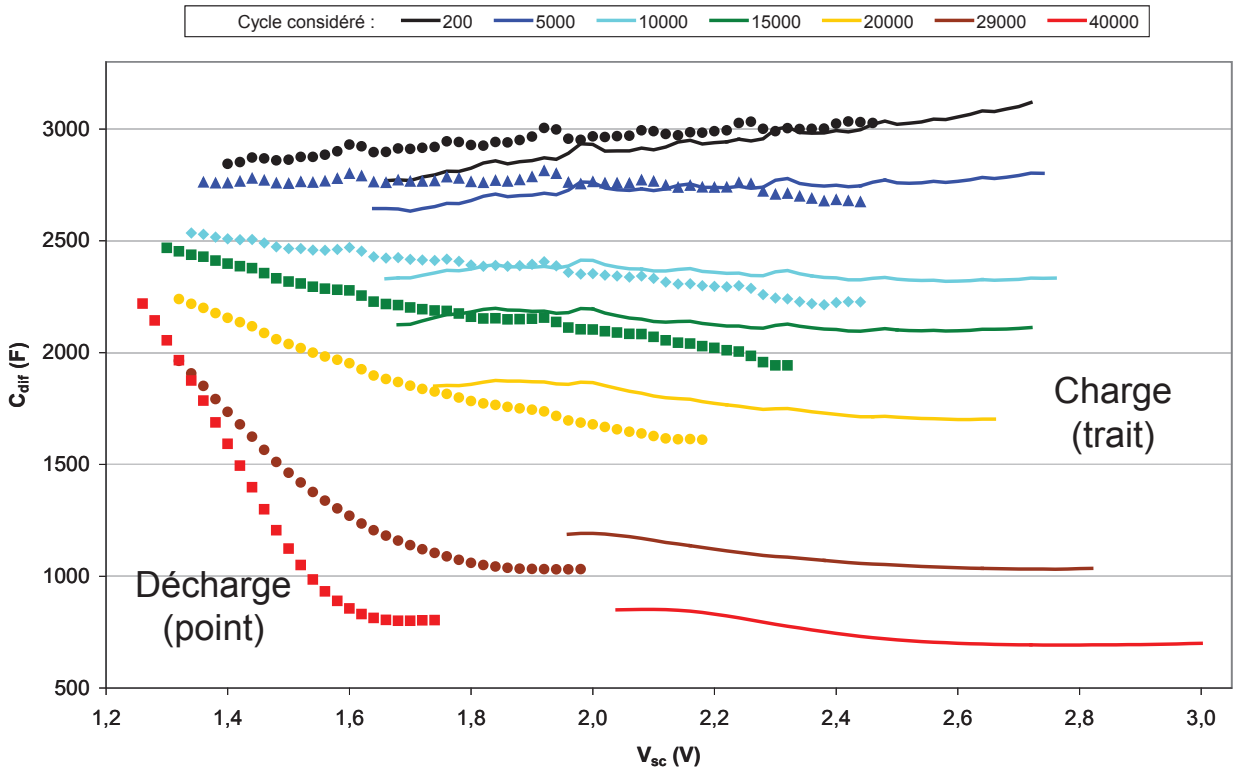


Figure 3. 29: C_{dif} P24 (I_{SC} 300A) : Capacité différentielle obtenue pour différents cycles

L'allure de la **Figure 3. 29** pour le supercondensateur P24 est très proche de celle de la **Figure 3. 28** pour le pack complet. Une inversion de l'évolution de la capacité en fonction de la tension se produit aux alentours du 10000ième cycle. La **Figure 3. 29** montre une continuité de la capacité différentielle calculée lors de la charge, et ce, même pour des tensions supérieures à 2,7V. La variation de la tension est différente en fonction du composant considéré. Uniquement les composants sujets à des surtensions permettent d'évalué la capacité différentielle pour de tension supérieur à V_n. Inversement, les composants n'atteignant pas la tension nominale lors du cyclage ne pourront donc pas être caractérisés pour les tensions élevées.

Les deux **Figure 3. 30 Figure 3. 31** présentent l'évolution de la capacité différentielle pour certaines tensions en fonction du nombre de cycles effectués (avec pour comparaison, la capacité calculée par la méthode « constructeur »)

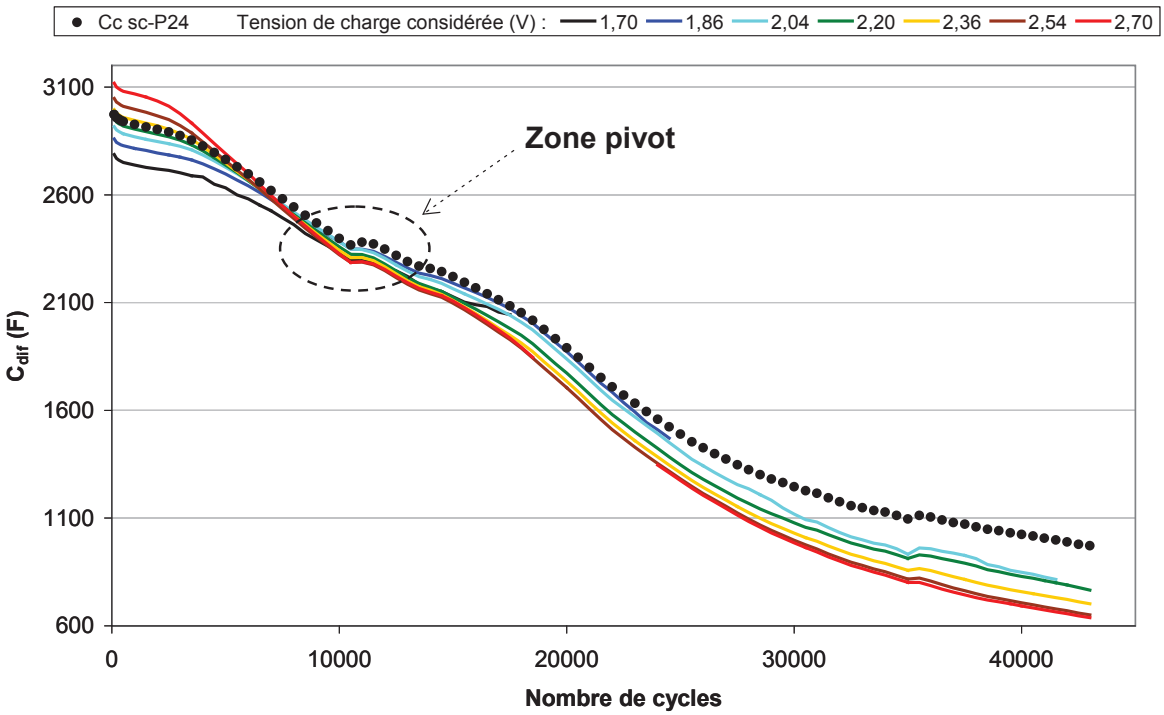


Figure 3. 30: C_{dif} charge et C_c du composant P24 (I_{SC} de 300A) : Capacité différentielle obtenue pour certaines tensions de charge et capacité constructeur en fonction du nombre de cycles

La plage de tensions des capacités différentielles représentées sur les **Figure 3. 30** et **Figure 3. 31** est choisie arbitrairement à 1V (entre 1,7 et 2,7V) permettant une continuité des courbes satisfaisante. Cette représentation permet d'identifier, avec plus d'exactitude, le moment où la pente d'évolution de la capacité en fonction de la tension, s'inverse (zone pivot). Pour la capacité différentielle de charge, cette inversion a lieu aux alentours du 9000ième cycle. La **Figure 3. 31** montre que cette inversion de tendance apparaît plus tôt pour la décharge (aux alentours du 4000ième cycle).

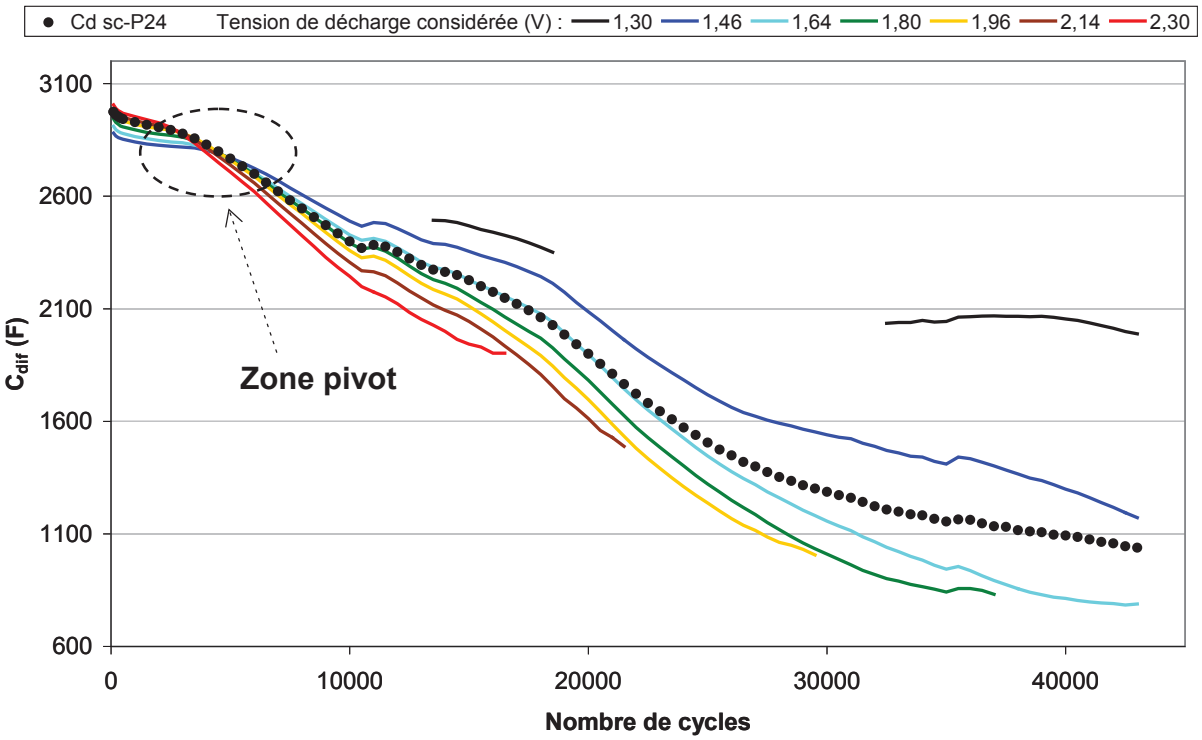
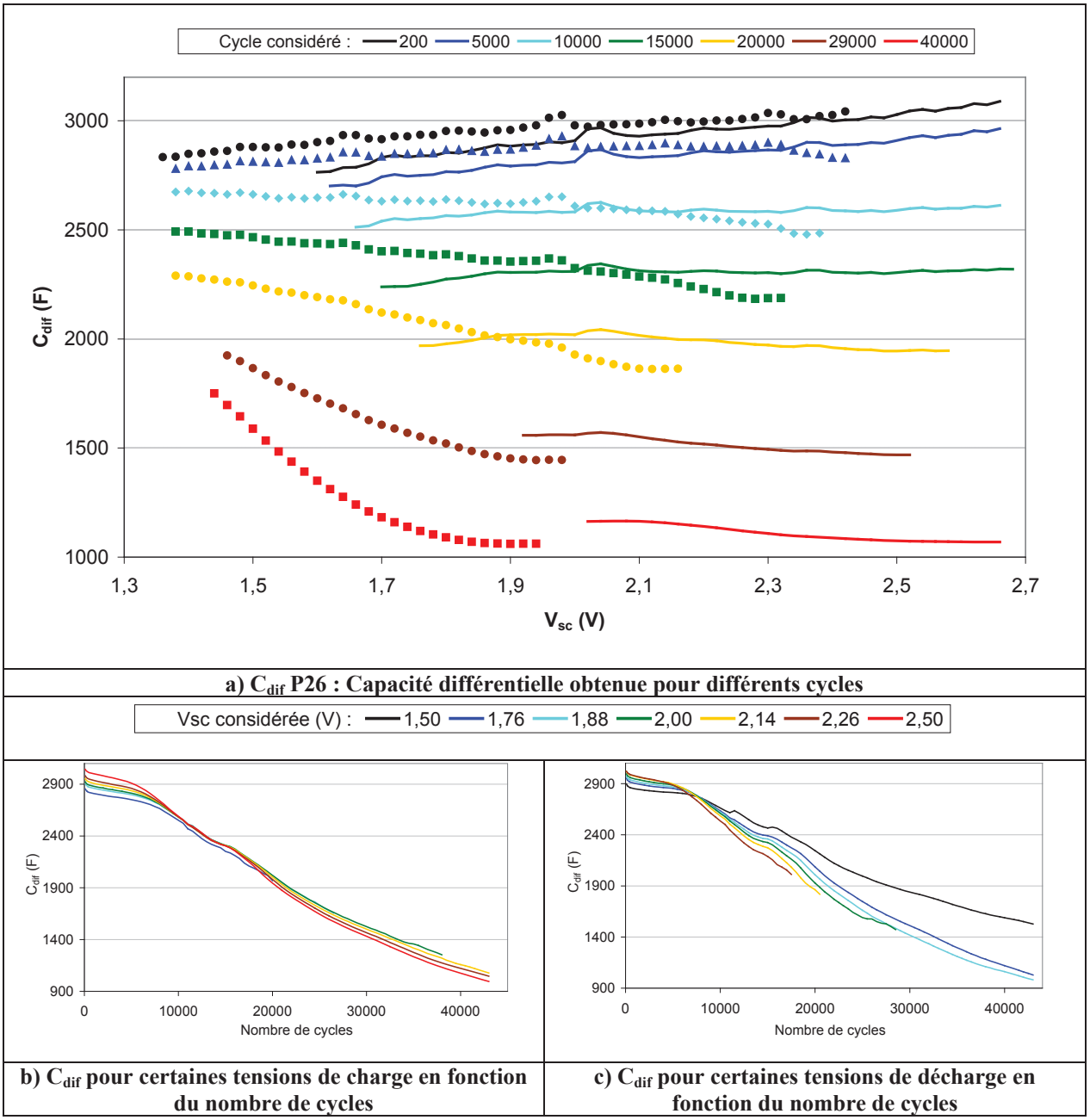


Figure 3. 31: C_{dif} décharge et C_d P24 (I_{SC} de 300A) : Capacité différentielle obtenue pour certaines tensions de décharge et capacité constructeur en fonction du nombre de cycles

Globalement, les différentes méthodes de calcul (« différentielle » et « constructeur ») de la capacité concordent assez bien. Les tendances sont respectées et les écarts sont assez faibles, surtout en début de cyclage. Les capacités différentielles initiales de charge semblent être plus dispersées que celles de décharge. Cette observation s'inverse fortement au cours du cyclage. Les mesures montrent des capacités différentielles de décharge très dispersées en fin de cyclage, alors que les capacités différentielles de charge restent assez proches au cours du cyclage. Afin de montrer que l'évolution de la capacité en fonction de la tension n'est pas liée à l'existence de surtensions, les mêmes courbes sont représentées sur la **Figure 3. 32** pour le supercondensateur P26 qui n'a jamais subi de surtension (**Figure 3. 21 a**).



a) C_{dif} P26 : Capacité différentielle obtenue pour différents cycles

b) C_{dif} pour certaines tensions de charge en fonction du nombre de cycles

c) C_{dif} pour certaines tensions de décharge en fonction du nombre de cycles

Figure 3. 32: C_{dif} du composant P26 représentée de différentes façon

Ces mesures ne sont pas en accord avec les modélisations proposées pour la formation de la double couche à l'interface électrode/électrolyte. Effectivement, les modélisations proposent une augmentation de la capacité avec la tension, ce qui n'est plus valable sur ces mesures dès le 9000ième cycle. Une mesure de spectroscopie complète a été réalisée sur le composant P24, 7h après l'arrêt du cyclage, afin de confirmer ces résultats (protocole non respecté pour cette mesure). La **Figure 3. 33** montre le diagramme de Nyquist obtenu pour cette mesure. On peut y voir une augmentation de la partie imaginaire (en valeur absolue) pour les tensions supérieures à 1,6V ce qui traduit bien une diminution de la capacité avec

l'augmentation de la tension. Les tendances observées en cours de cyclage sur C_{dif} sont donc confirmées, sur la même plage de tension, par la spectroscopie.

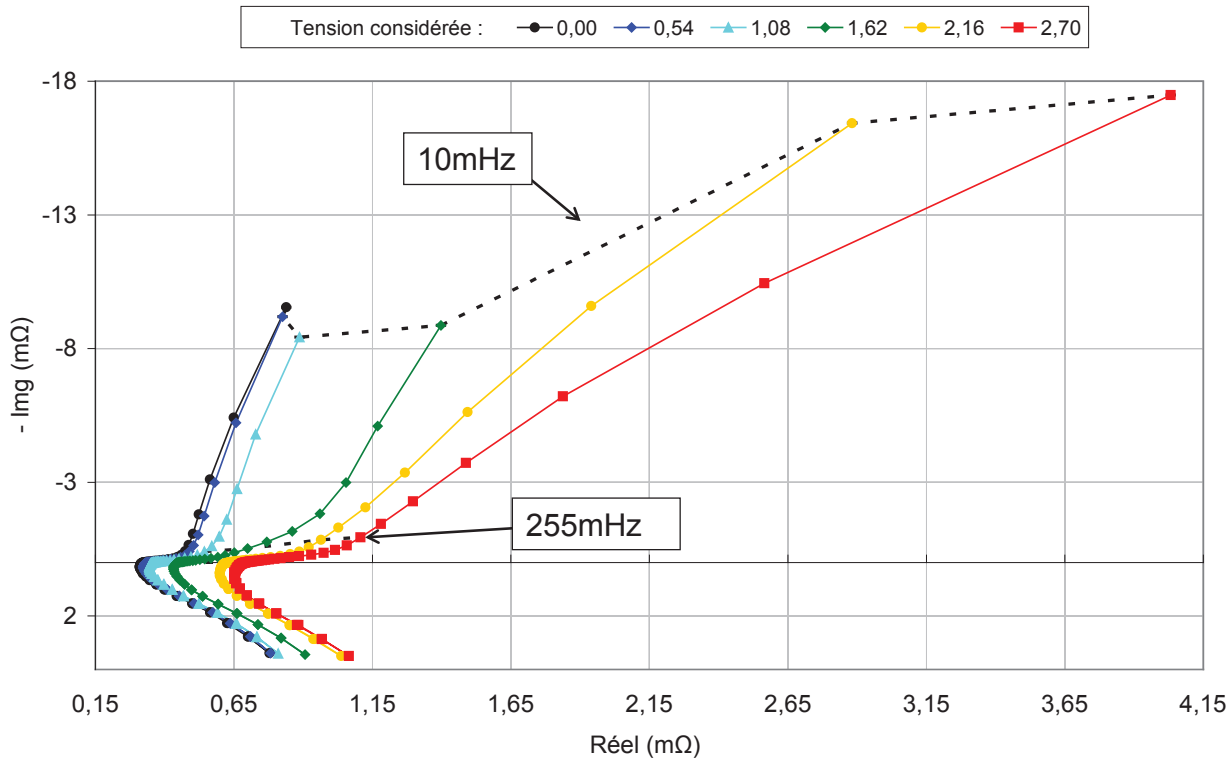


Figure 3. 33: diagramme de Nyquist : spectroscopie complète 7h après arrêt du cyclage (I_{SC} de 300A) du composant P24 (issu du Pack6)

La **Figure 3. 33** permet aussi d'évaluer l'évolution de ESR en fonction de la tension. La résistance à 10mHz est de l'ordre de 0,85mΩ pour les tensions inférieures au Volt et, ensuite, une forte croissance de cette ESR (à 10mHz) est visible avec l'augmentation de la tension pour finir à une valeur de 4 mΩ. La technique constructeur pour le dernier cycle donne, quant à elle, pour la résistance de charge et la résistance de décharge, respectivement les valeurs suivantes : R_c = 1,78 mΩ ; R_d = 0,998 mΩ. Comme la spectroscopie, la méthode « constructeur » rend bien compte d'une augmentation de la résistance entre l'état déchargé et l'état chargé du composant. Le calcul de ces résistances de charge/décharge utilise les tensions de la cellule juste avant la fin de charge/décharge et celles présentes 5 secondes après l'extinction du courant (Par exemple, lors du 43000ième cycle, les tensions considérées à l'état chargé sont : $V_{sc}(tc_f)$ = 3,05V ; $V_{sc}(tc_f+5)$ = 2,53V ; à l'état déchargé : $V_{sc}(td_f)$ = 1,25V ; $V_{sc}(td_f+5)$ = 1,54V **; Figure 3. 21 a)** et **b**). Ce temps de 5 secondes considéré pour calculer les ESR est suffisamment long pour prendre en compte certains phénomènes de redistribution, mais, il est trop court pour tous les prendre en compte. Par similitude, la valeur résistive d'une mesure de spectroscopie à 10mHz prend en compte des phénomènes plus lents (comme en

partie le courant de fuite) que ceux pris en compte lors d'une mesure de résistance par spectroscopie à 1Hz. La **Figure 3. 34** compare les résistances obtenues par spectroscopie en fonction de la période utilisée pour l'excitation et celles obtenues par la méthode constructeur en fonction du temps pris entre les tensions utilisées pour son calcul. Lors de l'identification de la résistance de charge/décharge par la méthode constructeur, la tension de polarisation considérée est proche des tensions utilisées pour le calcul, soit environ 2,53V pour R_c et 1,54V pour R_d.

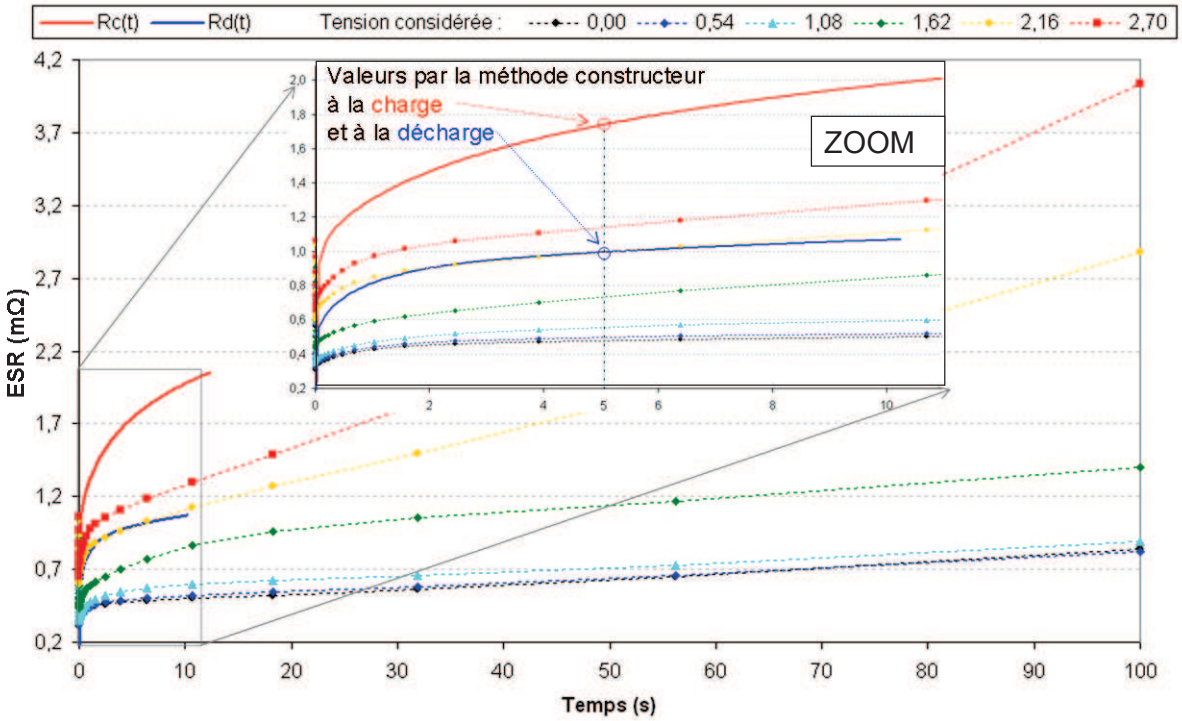


Figure 3. 34: Résistance du composant P26 en fonction du temps utilisé pour sa caractérisation.
a) Rc(t) et Rd(t) = résistances constructeurs obtenues pour un temps t entre la tension de fin de charge/décharge et la seconde tension considérée pour leurs calculs (sur 43000ième cycle)
b) Résistance de spectroscopie représentée en fonction de la période d'excitation, le tout paramétré par la tension de polarisation (spectroscopie complète 7h après arrêt du cyclage).

Bien que les ESR soient calculées à l'aide de mesures très différentes, la **Figure 3. 25** montre une certaine concordance dans l'évolution de celles-ci. Effectivement, la résistance augmente avec le temps utilisé pour son calcul. Les valeurs obtenues par la méthode « constructeur » sont plus grandes que celles obtenues par spectroscopie. Cependant, la spectroscopie a eu lieu 7h après l'arrêt du cyclage et il est possible que des évolutions internes aux supercondensateurs se soient produites dans cette durée. Dans le **paragraphe 3.3.2.3** , il est montré qu'une diminution de la résistance s'opère après le cyclage (régénération du composant)

La **Figure 3. 35** montre l'évolution de la capacité en fonction de la tension pour cette spectroscopie, ainsi que la capacité différentielle obtenue à la charge et décharge du supercondensateur P24 lors du dernier cycle.

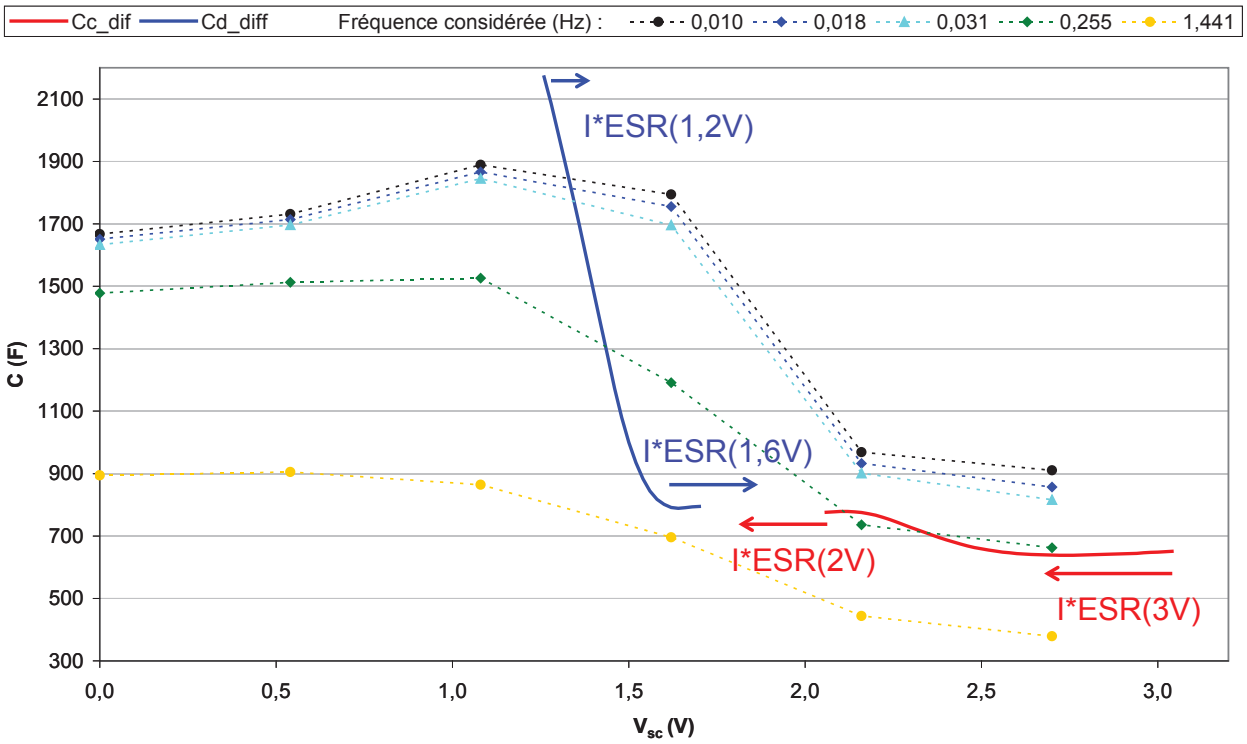


Figure 3. 35: $C_{c_dif}(V_{sc})$ et $C_{d_dif}(V_{sc})$ pour le dernier cycle (43000ième) et $C(V_{sc})$ capacité obtenue par spectroscopie complète 7h après l'arrêt du cyclage, et paramétré par la fréquence, le tout pour le composant P24

La **Figure 3. 35** montre une certaine concordance pour les évolutions des capacités entre les mesures faites en cours de cyclage, et celles obtenues par spectroscopie 7h après l'arrêt du cyclage. Sur la plage de variation de tensions en cours de cyclage, la spectroscopie confirme bien une décroissance de la capacité avec l'augmentation de la tension. Cependant, un écart plus important apparaît entre les résultats, sans doute lié au fait que la capacité différentielle dépend de la tension de mesure et donc de l'ESR qui en plus d'augmenter avec le cyclage, présente des variations importantes avec l'augmentation de la tension de polarisation. Cette variation de l'ESR, avec la tension, provoque une variation de la chute de tension ohmique qui déforme donc la forme de la capacité différentielle en fonction de la tension.

La diminution de la capacité avec l'augmentation de la tension, peut s'expliquer avec la concentration des porteurs de charge disponibles qui diminue fortement avec l'augmentation de la tension. Effectivement, à l'état sain du supercondensateur, les porteurs de charge sont fortement présents avec des concentrations élevées dans l'électrolyte. Cependant, au cours du vieillissement, certains d'entres eux peuvent soit subir des réactions

d'oxydoréduction, soit ne plus être dissous à cause d'une dégradation du solvant (acétonitrile), soit enfin rester prisonniers dans le charbon actif, ce qui a pour effet de réduire leur concentration. Une fois une certaine diminution atteinte, l'adsorption d'ions à l'interface électrode/électrolyte affecte d'une manière non négligeable le nombre de porteurs de charge restant disponibles. Avec un nombre de porteurs de charge disponibles fortement réduit, le stockage d'énergie peut continuer de se faire correctement uniquement jusqu'à une certaine tension seuil (nommée dans cette étude, tension de saturation). Ainsi, pour des tensions supérieures à la tension de saturation, la concentration en porteurs dans l'electrolyte étant plus faible par rapport au composant sain, il faut appliquer une tension plus élévée pour réaliser la charge ionique dans l'electrolyte nécéssaire à créer une charge électronique donnée dans le conducteur. Il en résulte une forte diminution de la capacité à ces tensions.

Cette hypothèse est en accord avec les résultats obtenus pour la variation de l'ESR. Effectivement, la conductivité de l'électrolyte est liée à la concentration de porteur de charge. Une diminution des porteurs implique une augmentation de la résistance de l'électrolyte. Or, la **Figure 3. 33** montre une forte augmentation de la résistance pour des tensions de polarisation supérieures à 1,08V. Pour bien voir ce phénomène, la **Figure 3. 36** suivante montre de nouveau les résultats de la suite à une spectroscopie effectué 7h après l'arrêt du cyclage mais sur un diagramme de post-Nyquist.

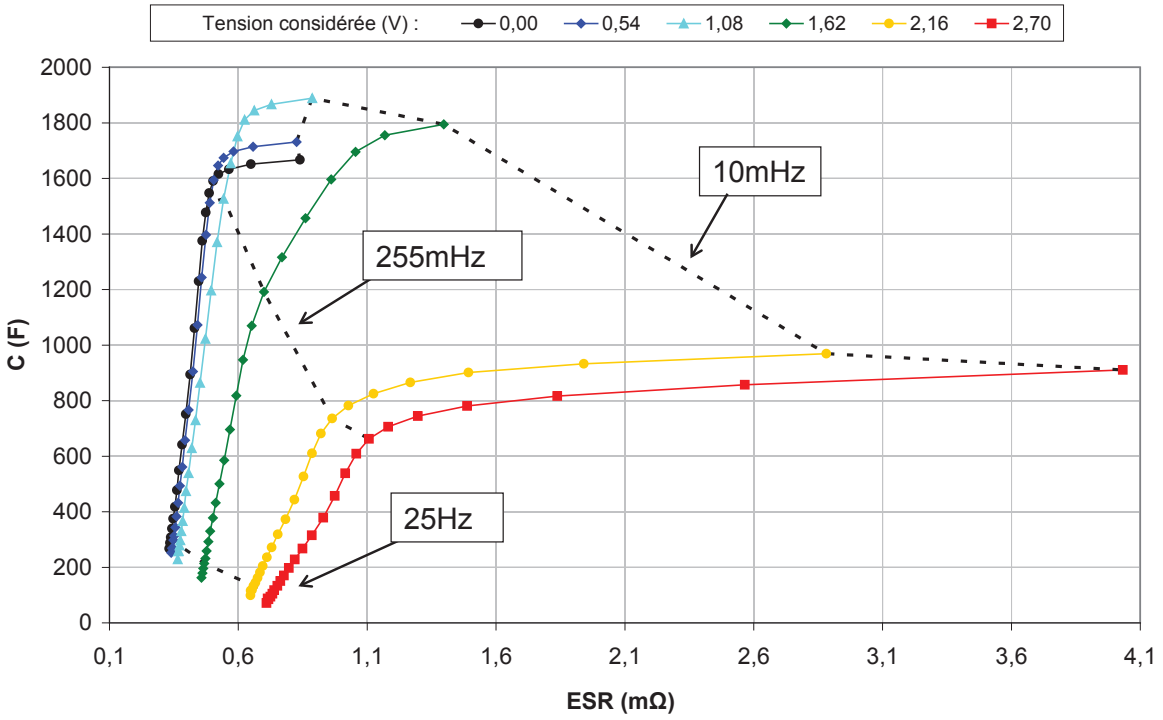


Figure 3. 36: diagramme de Post-Nyquit : spectroscopie complète 7h après arrêt du cyclage du composant P24

Les résultats obtenus sur la **Figure 3. 36** pour des tensions de polarisation inférieures à 1,08V sont assez conformes à ceux obtenus pour un supercondensateur sain. Une réduction de la capacité et une augmentation de ESR sont tout de même visibles. Elles sont sûrement dues à l'obstruction de certains pores par des dépôts d'oxydoréduction, due essentiellement aux impuretés.

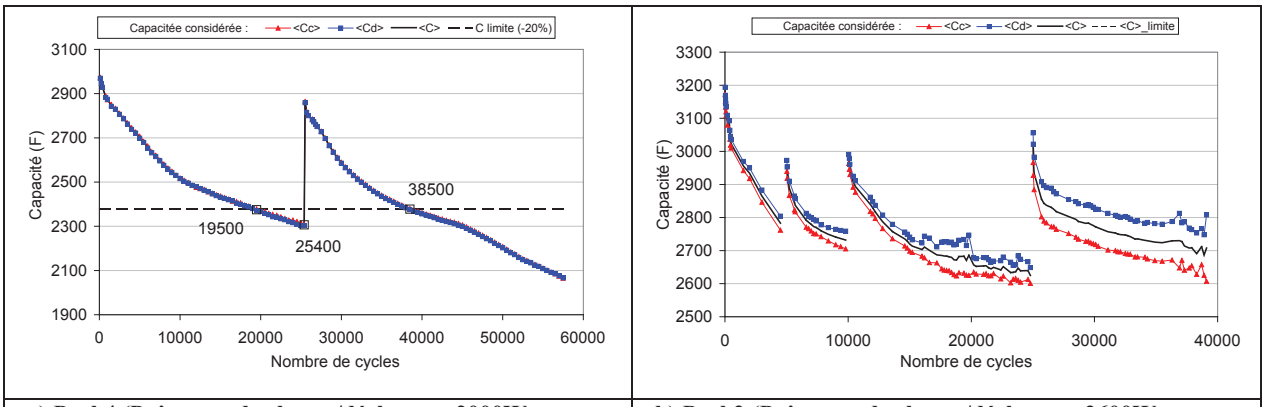
Pour la tension de polarisation suivante (1,62V), la forme change et l'augmentation de l'ESR se fait plus importante avec la diminution de la fréquence. La concentration de porteurs de charge semble avoir suffisamment diminuée (due à l'adsorption) pour changer sensiblement la conductivité de l'électrolyte. Cependant, pour les très faibles fréquences, il semblerait qu'il y ait suffisamment d'ions à l'interface électrode/électrolyte, permettant de former la double couche électrostatique et assurant ainsi une bonne valeur capacitive. Pour les tensions de polarisations encore plus élevées (2,16 et 2,7V), il semblerait que la majorité des porteurs de charge soit déjà utilisée pour le stockage de l'énergie de polarisation. En conséquence, la réponse aux sollicitations de 10mV faite par le spectromètre, ne trouve pas assez de porteurs ioniques permettant d'assurer une couche supplémentaire à l'interface électrode/électrolyte. Ce manque de porteurs de charge serait à l'origine de la chute brutale de la capacité et de l'augmentation importante de l'ESR.

3.3.2.3. Observation et caractérisation de la régénération post cyclage

Le cyclage du pack 6 a duré un peu moins de 19 jours (période moyenne d'un cycle = <T> = 37,8s). Celui-ci a perdu 20% de sa capacité aux alentours de 7,8 jours, et a doublé son ESR environ 10 jours après le début du cyclage. A la fin du cyclage, le pack 6 présente une capacité diminuée d'environ 50% et une résistance qui a triplé. Certain supercondensateurs ont présenté des surtensions lors du cyclage, ce qui a du accélérer significativement leur vieillissement. Cependant, le supercondensateur P26 qui n'a pas présenté de surtension, a perdu plus de 40% de sa capacité initiale et, a plus que triplé son ESR au cours du cyclage. Sa température borne (plus chaude que sa température boîtier) n'a jamais dépassé 28°C avec une moyenne inférieure à 25°C. Le modèle thermique donne une température moyenne cœur de l'ordre de 27°C (T_c). Le composant ayant le moins vieilli (P25) a tout de même perdu plus de 15% de sa capacité initiale. A la vue de ces vitesses de dégradation, il apparaît légitime d'affirmer que la température de l'échauffement du composant n'est pas la seule responsable avec la tension du vieillissement et que le courant joue un rôle primordial sur l'évolution des caractéristiques du supercondensateur en cours de cyclage. Ceci peut être affirmé au vu des

résultats obtenu pour le vieillissement calendaire le plus contraignant (2,7V ; 70°C) qui présentent des durées de vie plus importantes (>40j) (d'un facteur 5) par rapport au vieillissement par cyclage du pack 6 avec des contraintes tension-température modérées.

Par ailleurs, certains résultats obtenus pour d'autres packs montrent l'importance jouée par les arrêts lors du cyclage. La **Figure 3. 37** montre des récupérations capacitives lors de ces arrêts, et l'importance que celles-ci engendrent sur la durée de vie.



a) Pack4 (Puissance de charge/décharge : 2000W ; temps de pause : 2*17s ; T_{amb} = 24°C) | **b) Pack2 (Puissance de charge/décharge : 2600W ; temps de pause : 2*40s ; T_{amb} = 24°C)**

Figure 3. 37: capacité constructeur de charge et décharge moyenne des 4 composants

La **Figure 3. 37 a)** montre que le critère de -20% de la capacité (fin de vie) du Pack 4 est atteint dès 19500 cycles. Cependant, après un arrêt prolongé permettant une régénération des composants, le Pack 4 a retrouvé une partie de sa capacité. Les performances ainsi retrouvées prolongent la durée de vie d'un facteur proche de 2. La **Figure 3. 37 b)** montre que le phénomène est répétitif et que la régénération est durable dans le temps Ces exemples ont motivé une étude sur le comportement des supercondensateurs après cyclage.

Une série de spectroscopies faites à des temps plus ou moins longs après le cyclage du Pack 5 et 6 a mis en évidence une régénération non négligeable des composants. Ce paragraphe tente donc de caractériser la régénération post cyclage. Après l'arrêt du cyclage, les composants sont court-circuités et, ils subissent régulièrement une spectroscopie simple à 0V ou une spectroscopie complète. Le choix de ne pas faire systématiquement une spectroscopie complète est dû au temps nécessaire pour cette mesure (6h30 pour un supercondensateur) ainsi de l'éventuel impact sur le phénomène à observer. L'origine du temps, pour toutes les figures qui suivent, est donc l'arrêt du cyclage.

Les deux **Figure 3. 38 Figure 3. 39** montrent les diagrammes de Nyquist et de Post-Nyquist obtenus via 3 spectroscopies complètes faites après l'arrêt du cyclage du composant P24. Elles permettent donc de visualiser le comportement du composant P24 à 3 temps

différents, après l'arrêt du cyclage. Les résultats de la première spectroscopie, 7h après l'arrêt du cyclage, ont déjà été présentés plusieurs fois (**Figure 3. 33 Figure 3. 36**).

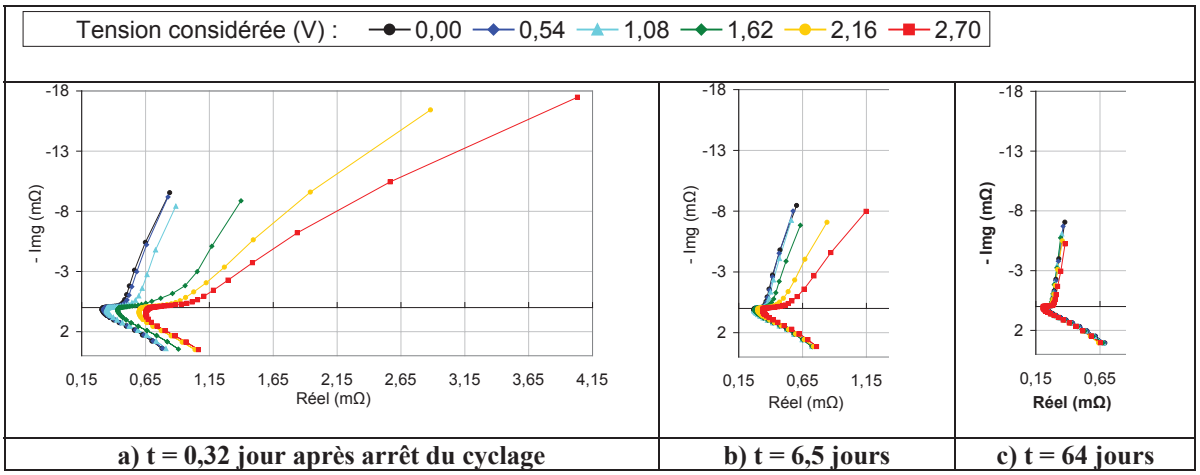


Figure 3. 38: Diagramme de Nyquist du scP24 pour 3 différents temps après cyclage

Le choix de garder la même échelle pour les trois graphiques a) b) et c) des **Figure 3. 38** et **Figure 3. 39** permet de bien visualiser l'évolution du supercondensateur au cours du temps (après cyclage). Sur ces figures et pour des tensions de polarisation élevées (> 1,5V), des fortes évolutions de l'impédance à basse fréquence sont observables. Au cours du temps et pour l'ensemble des fréquences, s'opère une récupération de capacité ainsi qu'une diminution de la résistance. Cette phase post-cyclage est, par conséquent, associée à une régénération du composant. La régénération améliore fortement le comportement des composants pour les tensions de polarisation élevées (supérieures à 1V).

Cette régénération peut s'expliquer par une succession de réactions d'oxydoréduction inverses de celles produites durant le cyclage. Effectivement, certaines réactions lors du cyclage, ayant besoin d'une tension supérieure au potentiel d'oxydoréduction pour avoir lieu, leur régénération nécessite une tension suffisamment faible pour être possible. Ces réactions inverses libèrent les pores obstrués au cours du cyclage ainsi que des porteurs de charge. Ce renouvellement de porteurs de charge permet alors de nouveau la formation complète de la double couche électrostatique ainsi qu'une meilleure conductivité de l'électrolyte. La **Figure 3. 39** présente le même résultat sur des diagrammes de Post-Nyquist afin de mieux évaluer les valeurs capacitives.

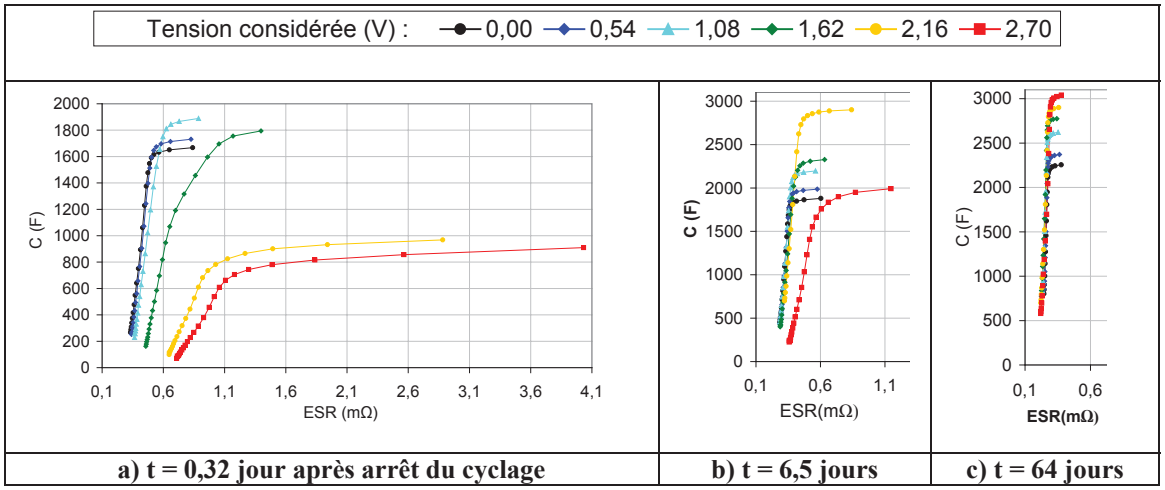
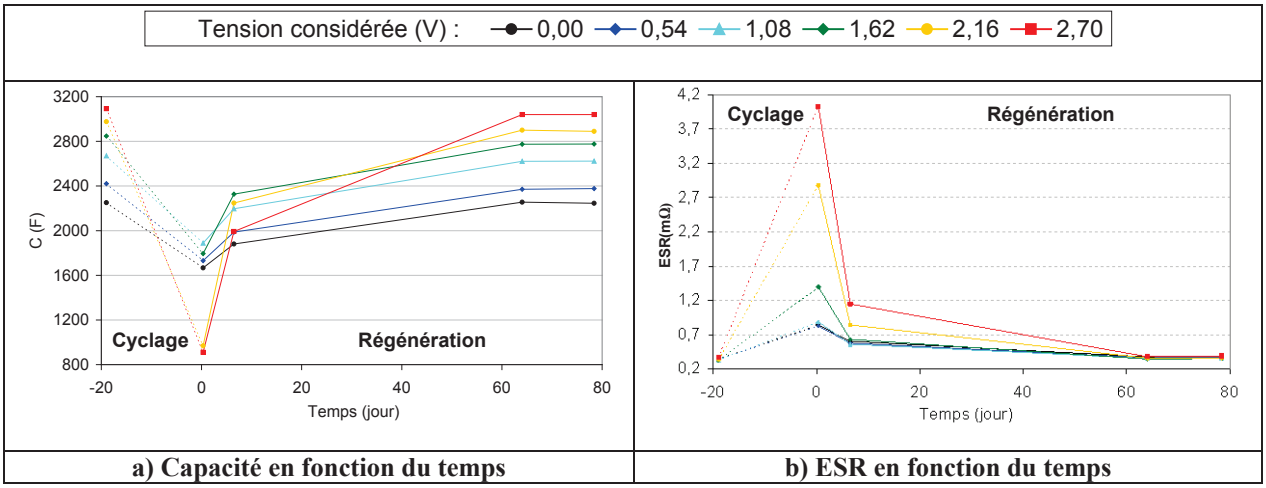


Figure 3. 39: régénération de la capacité et de la résistance du scP24 pour 3 différents temps après cyclage

La **Figure 3. 39** confirme que la tension de polarisation influence significativement la concentration de porteurs de charge restant disponibles au sein de l'électrolyte. Effectivement, au cours de la régénération, des porteurs de charges sont libérés et en conséquence, il faut une tension de polarisation plus importante pour arriver de nouveau à l'état saturé. Cette considération peut être visualisée sur la **Figure 3. 39**. Il semble que 7h après le cyclage, la tension de saturation se situe aux alentours des 1,6V, alors que 6,5 jours après l'arrêt, la tension de saturation est comprise entre 2,16 et 2,7V. Cela est visualisable sur la **Figure 3. 39 b)** qui montre une diminution de la capacité et une augmentation de l'ESR entre ces deux tensions de polarisation, caractéristiques du passage à un état « saturé ». Par contre, la dernière figure (3.39 c) présente une croissance de la capacité sur toute la plage de tensions. La saturation ne semble donc ne plus avoir lieu car suffisamment de porteurs de charge ont été libérés par les réactions inverses. Les courbes de la **Figure 3. 40 a)** et **b)** présente respectivement la capacité et la résistance à 10mHz en fonction du temps post cyclage.



a) Capacité en fonction du temps | **b) ESR en fonction du temps**

Figure 3. 40: régénération de la capacité et de la résistance paramétrées par la tension pour la fréquence de 10mHz (composant considéré : scP24)

Les **Figure 3. 38** et **Figure 3. 39** montrent clairement une régénération de la capacité et de la résistance série, et la **Figure 3. 40** montre que les variations des de la capacité et de l'ESR liées à cette régénération semble suivre une exponentielle. Une différence de régénération en capacité pour les tensions supérieures ou inférieures à 2V est visible. Juste après l'arrêt du cyclage, les tensions de polarisation supérieures à 2V ont été jugées suffisamment élevées pour que la quantité de porteurs de charge encore disponibles soit fortement amoindries. Cette considération explique donc la régénération plus importante pour ces mêmes tensions. Une interprétation possible est d'attribuer une part de la régénération à la ré-accessibilité de certains pores (pour l'ensemble des tensions de polarisations) et une autre partie au renouvellement des porteurs de charges (visible essentiellement pour les tensions élevées). La libération d'un pore obstrué s'accompagne d'une libération de porteurs de charge. Cependant, les porteurs de charge libérés influencent plus fortement les caractéristiques du composant proche de la pleine charge que de l'état déchargé.

Les spectroscopies simples effectuées à 0V, dont la mesure nécessite beaucoup moins de temps qu'une spectroscopie complète (et est aussi supposée moins perturbante), permet d'enrichir en nombre de points les courbes de régénérations à 0V de la **Figure 3.30**. La **Figure 3.41** montrent des résultats issus d'une sélection de spectroscopies d'impédances à 0V sur le composant scP24. Parmi elles, certaines sont issues d'une sélection des 8 spectroscopies simples effectuées (petits points remplis) et les 3 autres sont issues des spectroscopies complètes déjà présentées (gros points vides).

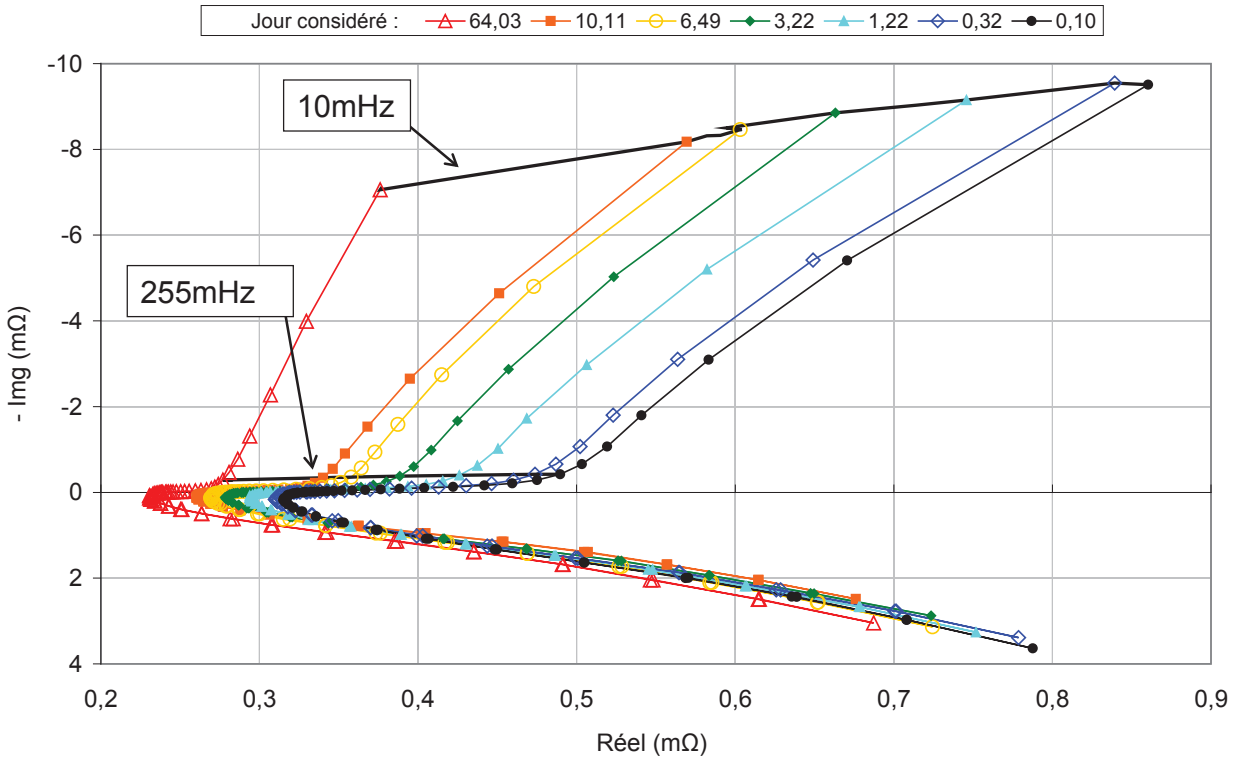
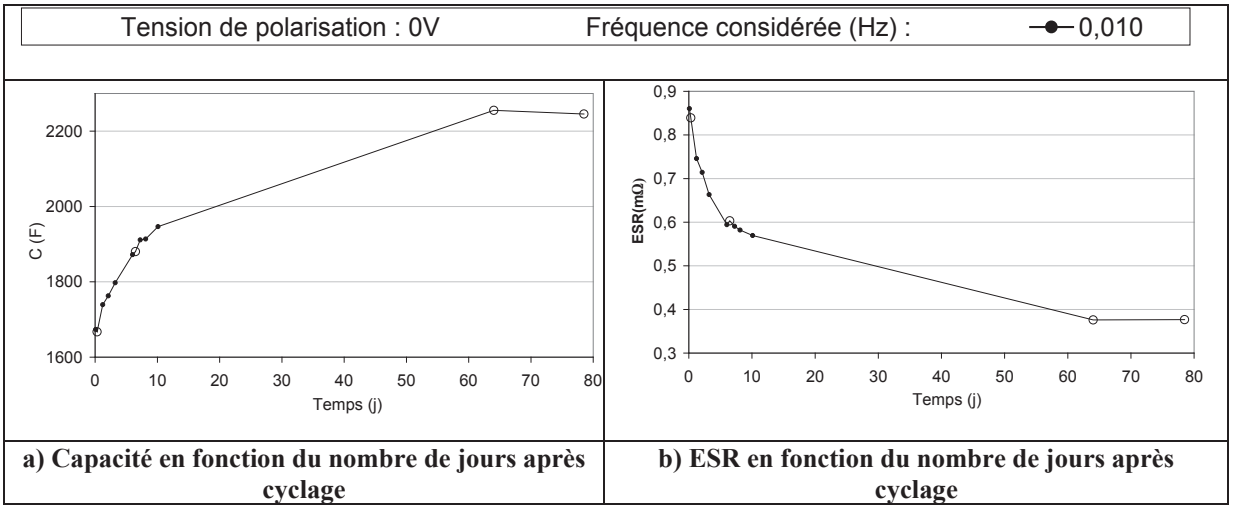


Figure 3. 41: diagramme de Nyquist pour plusieurs spectroscopies simples faites à différents temps après l'arrêt du cyclage pour le composant scP24

Une diminution de la résistance est observable pour l'ensemble des fréquences. Cependant, R_s (résistance à la résonance) décroît beaucoup moins que l'ESR à basse fréquence. Cette considération est en accord avec une régénération de l'électrolyte qui entraîne majoritairement une diminution de l'ESR à basse fréquence. Sur l'ensemble des points où le composant est fortement capacitif, correspondant à des fréquences inférieures à 255 mHz, une régénération de la capacité est observable. Cette régénération semble être plus liée à la ré-accessibilité de certains pores qu'à la régénération des porteurs de charge (puisqu'à 0V le nombre de porteurs de charge disponibles est suffisant). Effectivement, les **Figure 3. 38, Figure 3. 39** et **Figure 3. 40** ont montré que la saturation en porteurs de charges intervient pour des tensions de polarisation plus élevées.

Les courbes de la **Figure 3. 42 a)** et **b)** montrent donc respectivement l'évolution de la capacité et de l'ESR du supercondensateur scP24 caractérisées à une tension de polarisation de 0V et une fréquence d'excitation de 10mHz.



a) Capacité en fonction du nombre de jours après cyclage | **b) ESR en fonction du nombre de jours après cyclage**

Figure 3. 42: régénération de la capacité et de la résistance du scP24 après cyclage

Sur cette figure, le nombre de points de mesure plus conséquent confirme l'allure exponentielle des courbes. La régénération semble s'être complètement réalisée après 60 jours d'arrêt sur le composant scP24 du Pack6. Les caractérisations, avec une tension de polarisation de 0V, ont été utilisées pour évaluer la constante de temps de régénération des composants. Les courbes des régénérations obtenues pour la capacité et la résistance de chacun des supercondensateurs ont été approximées à l'aide des équations suivantes :

Eq 66 : $$C_i(t) = C_{tf_i} - C_{régé_i} \times \exp\left(\frac{-t}{\tau_{C-régé}}\right)$$

Avec : C capacité à 10mHz en fonction du temps (F); C_{tf} la valeur finale de la capacité (F); $C_{régé}$ l'amplitude de la régénération capacitive (F); $\tau_{C\text{-}régé}$ constante de temps de la régénération (jours); t le temps avec comme origine l'arrêt du cyclage (jours); i l'indice du composant considéré.

Eq 67 : $$R_i(t) = R_{tf_i} + R_{régé_i} \times \exp\left(\frac{-t}{\tau_{R-régé}}\right)$$

Avec : R l'ESR à 10mHz en fonction du temps (Ω); R_{tf} la valeur finale de l'ESR (Ω); $R_{régé}$ l'amplitude de la régénération d'ESR (Ω); $\tau_{R\text{-}régé}$ constante de temps de la régénération (jours).

Les **Figure 3. 43** et **Figure 3. 44** représentent les points de mesure, respectivement pour la capacité et la résistance, obtenus à 0V et à 10mHz ainsi que les courbes liées aux équations **Eq 66** et **Eq 67**, identifiées par la méthode des moindres carrés.

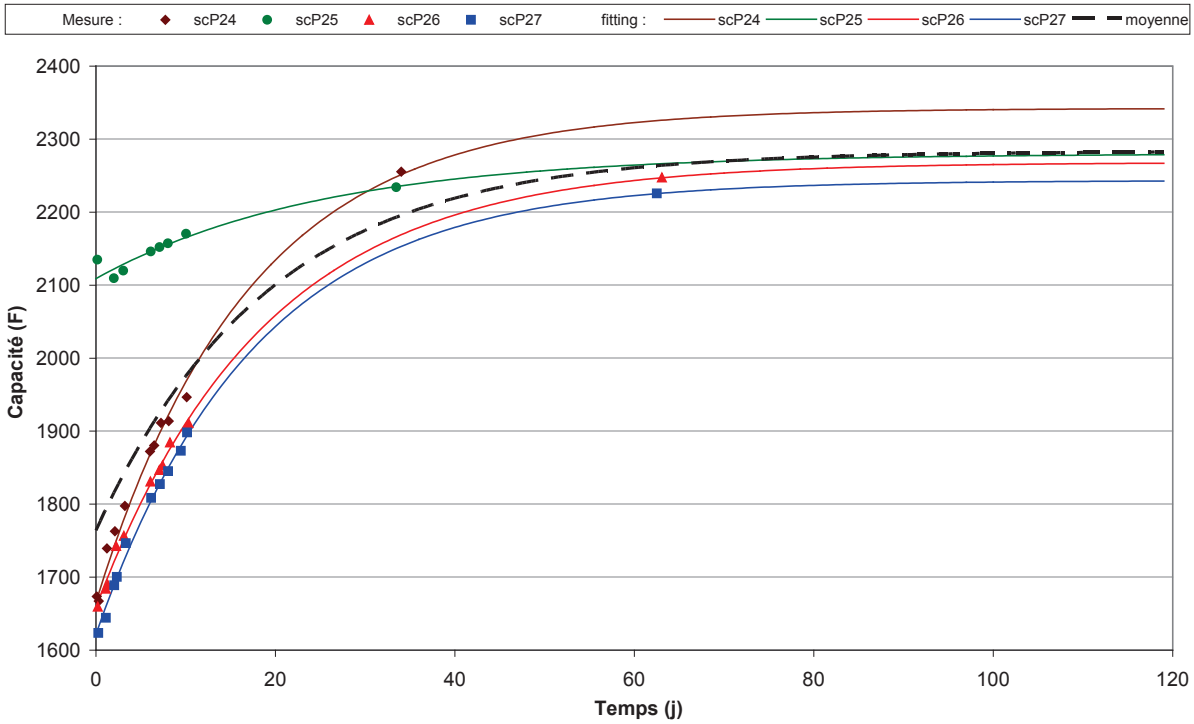


Figure 3. 43 : régénération de la capacité des différents supercondensateurs du Pack6 après cyclage

La **Figure 3. 43** montre que les composants ayant subit la plus grande dégradation présente la plus grande régénération. L'amplitude moyenne de régénération est importante avec une valeur légèrement supérieure à 500 Farads. La figure suivante représente l'évolution de l'ESR à 10mHz et 0V pour l'ensemble des supercondensateurs du pack6.

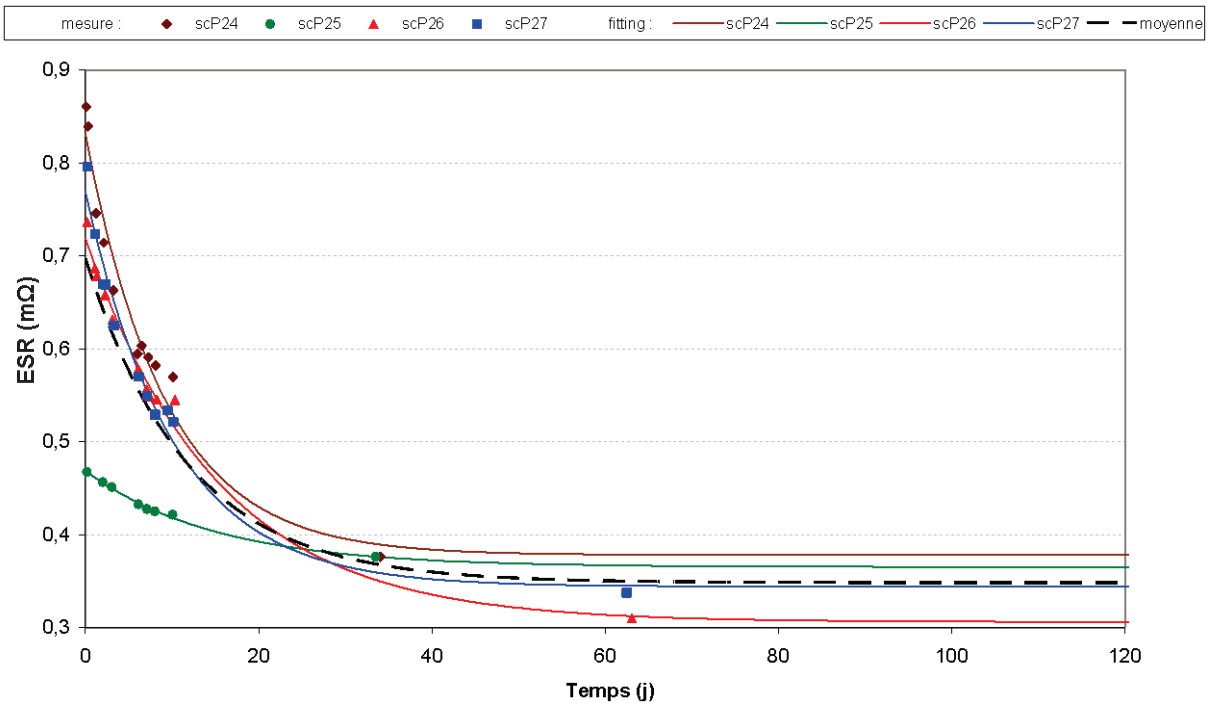


Figure 3. 44: régénération de la capacité des différents supercondensateurs du Pack6 après cyclage

Les mêmes constats peuvent être faits sur les courbes de la **Figure 3. 44**. Effectivement l'amplitude de régénération dépend de l'amplitude de la dégradation subie au préalable. Les coefficients identifiés par la méthode des moindres carrés pour les courbes présentées sur les **Figure 3. 43** et **Figure 3. 44** sont indiqués dans le **Tableau 3. 5** suivant :

	$C_{régé}$(F)	C_{tf}(F)	$\tau_{C\text{-régé}}$(j)	$R_{régé}$(mΩ)	R_{tf}(mΩ)	$\tau_{R\text{-régé}}$(j)
sc P24	676	2342	16,9	0,453	0,378	9,23
sc P25	171	2280	25,1	0,104	0,365	15,0
sc P26	609	2268	18,7	0, 413	0,306	15,2
sc P27	621	2243	17,6	0,425	0,344	10,1
Moyenne	519	2283	19,6	0,349	0,348	12,4

Tableau 3. 5: Coefficients des équations de régénération des composants du Pack6 identifiés par la méthode des moindres carrés

La régénération des composants est très importante. Le **Tableau 3. 5** montre que la capacité moyenne après régénération est 30% supérieure à celle en fin de cyclage (=519/(2283-519) d'après **Eq 66**) et que la résistance moyenne régénérée est la moitié de celle en fin de cyclage (=0,348/(0,349+0,348) d'après **Eq 67**).

La **Figure 3. 45** résume les régénérations observées et identifiés sur les composants du Pack5.

	$C_{régé}$(F)	C_{tf}(F)	$\tau_{C\text{-régé}}$(j)	$R_{régé}$(mΩ)	R_{tf}(mΩ)	$\tau_{R\text{-régé}}$(j)
sc P19	231	2238	14,8	0,200	0,370	8,0
sc P21	412	2282	20	0,418	0,328	7,6
sc P22	188	2293	11,3	0,341	0,362	5,2
sc P23	152	2328	11,2	0,151	0,310	7,8
Moyenne	246	2286	14,4	0,278	0,342	7,2

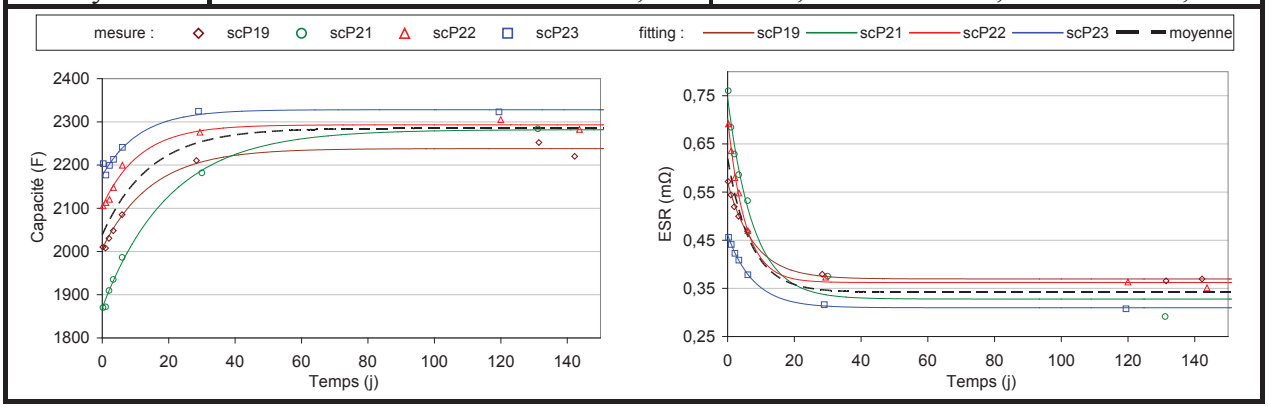


Figure 3. 45: Coefficients des équations identifiés par la méthode des moindres carrés et courbes des régénérations des composants du Pack5

L'amplitude des régénérations est différente, cependant les états finaux obtenus pour les composants sont proches. Effectivement, on retrouve des valeurs pour la capacité et l'ESR

à 0V proche pour l'ensemble des composants des Pack 5 et 6. Le **paragraphe 3.3.3** propose une méthode pour évaluer l'amplitude des régénérations.

La constante de temps des régénérations résistives semble plus courte que celles capacitives. Cependant, pour simplifier la prise en compte de la régénération, la moyenne de l'ensemble des constantes de temps (capacitives et résistives) est considérée. Cette moyenne a été estimée autour de 13 jours. Il en résulte que pour atteindre l'état régénéré proche du permanent (95%), il faut donc environ 39 jours (moyenne calculée sur les packs 5 et 6), soit à peu près 1 mois.

Les régénérations observées sont issues d'un cyclage en enceinte climatique à 10°C. Il est possible que les conditions de vieillissement influencent les dynamiques de régénérations. Cependant, l'absence de mesures sur les autres packs ne permettra pas d'évaluer cette éventuelle dépendance. Nous considérerons donc que l'identification proposée ici, est une image correcte de la dynamique de régénération quelque soit les conditions de vieillissement.

3.3.2.4. Dégradations irréversibles observées

La **Figure 3. 46** propose une comparaison entre les spectroscopies initiales et finales du composant P24 pour les différentes tensions de caractérisation.

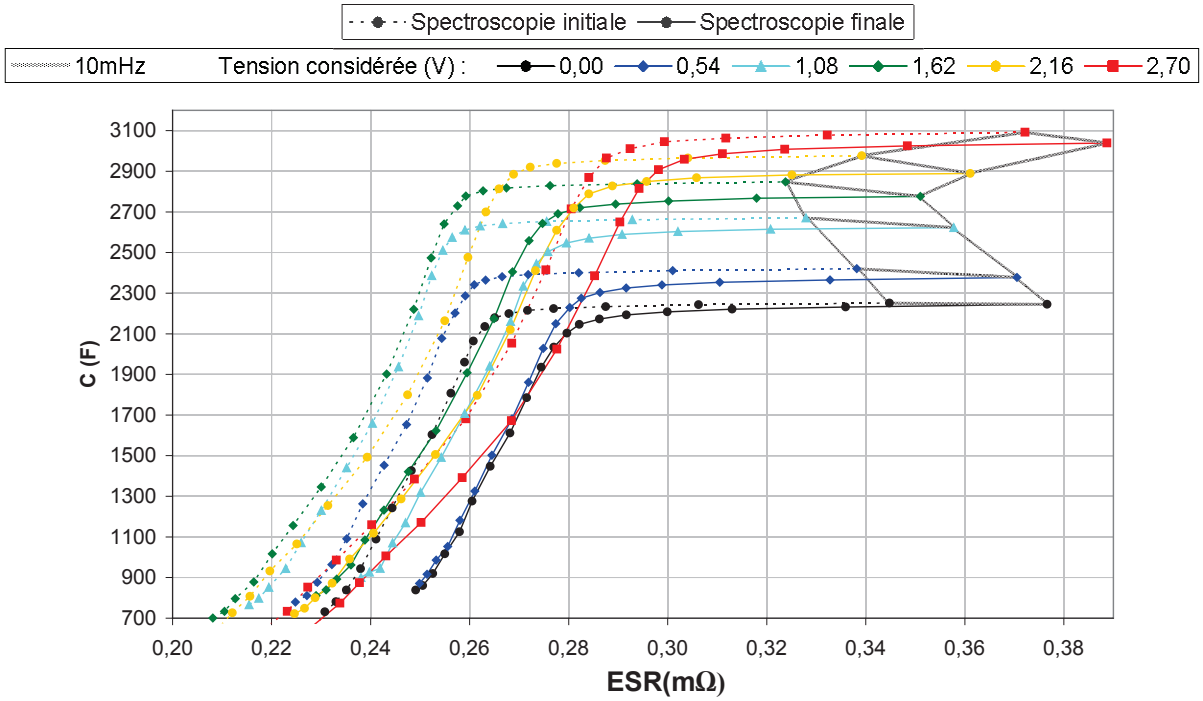


Figure 3. 46: diagramme de Post-Nyquist des mesures initiales et finales du supercondensateurs scP24

La spectroscopie finale de la **Figure 3. 46** a été réalisée longtemps après l'arrêt du cyclage (78 jours). Tous les composants du Pack6 présente des diagrammes de Post-Nyquist quasi-similaires à la **Figure 3. 46**. Cette figure montre clairement l'existence des dégradations irréversibles mais qui n'ont rien à voir avec les dégradations qui ont pu être observées en cours de cyclage ou juste après son arrêt. Effectivement, après régénération, il ne persiste sur l'ensemble des composants qu'une faible augmentation de l'ESR et une légère perte de la capacité. Le vieillissement est beaucoup plus homogène après régénération qu'en cours de cyclage. Le **Tableau 3. 6** regroupe les résultats obtenus pour la capacité à 10mHz lors des spectroscopies initiales et finales de chaque composant.

Capacité (F) initiale (C_0) et finale (C_f) à 10mHz								
Tension		0V	0,54V	1,08V	1,62V	2,16V	2,7V	<m>
sc P24	C_0	2251	2421	2671	2848	2977	3092	2710
	C_f	2246	2377	2623	2776	2890	3040	2659
	$\%_{irr-C}$	-0,25	-1,79	-1,78	-2,51	-2,93	-1,71	-1,83
	$\tau_c(j)$	1488	211	212	150	129	221	206
sc P25	C_0	2239	2391	2641	2841	2974	3090	2696
	C_f	2231	2350	2564	2753	2909	3054	2643
	$\%_{irr-C}$	-0,38	-1,74	-2,93	-3,09	-2,19	-1,14	-1,91
	$\tau_c(j)$	1004	217	128	122	172	332	197
sc P26	C_0	2225	2400	2667	2874	3005	3102	2712
	C_f	2238	2358	2601	2763	2886	3031	2646
	$\%_{irr-C}$	0,58	-1,72	-2,48	-3,87	-3,94	-2,30	-2,29
	$\tau_c(j)$	---	219	152	97	96	164	165
sc P27	C_0	2225	2393	2648	2847	2976	3080	2695
	C_f	2226	2362	2582	2746	2876	3010	2633
	$\%_{irr-C}$	0,01	-1,31	-2,50	-3,57	-3,37	-2,26	-2,17
	$\tau_c(j)$	---	288	150	105	112	167	174
<m>	$<C_0>$	2235	2401	2657	2853	2983	3091	**2703**
	$<C_f>$	2235	2362	2592	2759	2890	3034	**2645**
	$<\%_{irr-C}>$	-0,01	-1,64	-2,42	-3,26	-3,11	-1,85	**-2,05**
	$<\tau_c(j)>$	49260	230	155	116	121	204	**184**

Tableau 3. 6: Récapitulatif des capacités caractérisées à 10mHz par spectroscopie complète d'impédance avant cyclage et après régénération post cyclage (avec C_0 et C_f respectivement la capacité initiale et finale ; $\%_{irr-C}$ le pourcentage de dégradation irréversible et τ_C la durée de vie estimée ; <m> différentes moyennes)

Le durée de vie ($\tau_c(j)$) présentée dans le **Tableau 3. 6** se base sur une diminution de 20% de la capacité initiale C_0 comme critère de fin de vie. Pour connaître la durée de vie d'un composant, nous avons considéré, dans son calcul, la dégradation moyenne de sa capacité sur l'ensemble des tensions de polarisations. L'équation utilisée pour son calcul est donc :

Eq 68 : $\tau_C(j) = Durée_{cyclage} \times \frac{20}{<\%_{irr-C}>}$

Avec : $D_{cyclage}$ la durée du cyclage (j) ; $<\%_{irr-C}>$ le pourcentage de dégradation moyen de la capacité

Cette équation implique une variation linéaire de la dégradation du composant au cours du temps et du nombre de cycles. Pour convertir cette durée de vie en jours en une durée de vie en cycles, il suffit de remplacer $D_{cyclage}$ dans l'équation par le nombre de cycles effectués (soit 43000). Considérer une dégradation irréversible, régie par une loi linéaire en fonction du temps ou du nombre de cycles, ne donne pas toujours de bons résultats. Cependant, dans un souci de simplification, cette approximation linéaire des dégradations irréversibles est considérée.

La cyclage ayant durée 18 jours et les dégradations moyennes irréversibles sur la capacité étant aux alentours de 2%, la durée de vie du Pack6, avec régénérations comprises, est estimée 10 fois plus importante que la durée de cyclage, soit de 184 jours (ou 430 000 cycles).

Le **Tableau 3. 7** est similaire au **Tableau 3. 6** avec les résultats relatifs aux résistances caractérisées à 10 mHz.

Résistance (mΩ) initiale (R_0) et finale (R_f) à 10mHz								
Tension		0V	0,54V	1,08V	1,62V	2,16V	2,7V	<m>
sc P24	ESR_0	0,345	0,338	0,328	0,324	0,339	0,372	0,341
	ESR_f	0,377	0,371	0,358	0,351	0,361	0,389	0,368
	$\%_{irr-ESR}$	9,2	9,6	9,1	8,4	6,5	4,4	7,9
	$\tau_r(j)$	204	197	207	224	292	423	239
sc P25	ESR_0	0,352	0,353	0,338	0,340	0,353	0,388	0,354
	ESR_f	0,376	0,374	0,360	0,363	0,369	0,401	0,374
	$\%_{irr-ESR}$	6,7	6,1	6,6	6,6	4,5	3,3	5,6
	$\tau_r(j)$	282	311	284	284	420	564	334
sc P26	ESR_0	0,285	0,284	0,274	0,277	0,288	0,315	0,287
	ESR_f	0,315	0,306	0,298	0,300	0,305	0,330	0,309
	$\%_{irr-ESR}$	10,6	7,8	8,6	8,5	5,8	4,8	7,7
	$\tau_r(j)$	178	241	219	222	327	395	246
sc P27	ESR_0	0,304	0,302	0,293	0,292	0,306	0,338	0,306
	ESR_f	0,338	0,331	0,324	0,322	0,322	0,354	0,332
	$\%_{irr-ESR}$	11,0	9,4	10,5	9,9	5,5	4,6	8,5
	$\tau_r(j)$	171	199	179	190	343	409	221
<m>	$<ESR_0>$	0,322	0,319	0,308	0,308	0,322	0,353	**0,322**
	$<ESR_f>$	0,351	0,345	0,335	0,334	0,339	0,368	**0,346**
	$<\%_{irr-ESR}>$	9,4	8,2	8,7	8,4	5,5	4,3	**7,4**
	$<\tau_r(j)>$	201	229	216	225	340	439	**254**

Tableau 3. 7: Récapitulatif des résistances caractérisées à 10mHz par spectroscopie complète d'impédance avant cyclage et après régénération post cyclage (avec : ESR_0 et ESR_f respectivement l'ESR initiale et finale ; $\%_{irr-ESR}$ le pourcentage de dégradation irréversible sur l'ESR et τ_R la durée de vie estimée)

Les remarques faites sur le calcul de la durée de vie après le **Tableau 3. 6** peuvent être reformulées pour le **Tableau 3. 7**. Cependant, l'équation utilisée pour le calcul diffère car le critère de fin de vie considéré est le doublement de l'ESR :

Eq 69 : $$\tau_R(j) = Durée_{cyclage} \times \frac{100}{<\%_{irr-ESR}>}$$

Avec : $Durée_{cyclage}$ la durée du cyclage (jours) ; $<\%_{irr-ESR}>$ le pourcentage d'augmentation de ESR.

La durée de vie estimée sur l'ESR est supérieure à celle estimée sur la capacité. En effet, on est plus proche d'une diminution de 20% de la capacité que d'une augmentation de 100% de l'ESR (critéres de fin de vie).

Le **Tableau 3. 8** suivant compare les dégradations estimées, par la loi calendaire, lors du vieillissement et les dégradations irréversibles mesurées après la régénération (spectroscopie). Le facteur d'accélération est calculé à l'aide de l'équation suivante :

Eq 70 : $a_{irr} = \frac{D_{irr-obs}}{D_{est}}$

Avec : a_{irr} l'accélération sur les dégradations irréversibles ; D_{obs} les dégradations observées en cours de cyclage ; D_{est} le dégradations estimée par la loi calendaire.

	Dégradation estimée (D_e)		Dégradation mesurée par spectroscopie (D_{ob})		Facteur d'accélération (a_{irr})	
Caractéristique	D_{estC} (F)	D_{estESR} (Ω)	D_{irr-C} (F)	$D_{irr-ESR}$ (Ω)	C	ESR
sc P24	10,1	$1,26.10^{-6}$	51,3	$2,66.10^{-5}$	5	21
sc P25	2,60	$3,60.10^{-7}$	52,6	$1,98.10^{-5}$	20	55
sc P26	3,59	$3,81.10^{-7}$	65,9	$2,19.10^{-5}$	18	57
sc P27	16,8	$1,98.10^{-6}$	61,5	$2,57.10^{-5}$	4	13
<m>	8,27	$9,95.10^{-7}$	57,8	$2,35.10^{-5}$	7	24

Tableau 3. 8: Comparaison entre les pertes estimées lors du cyclage et celles mesurées par spectroscopie après régénération des composants du Pack6 (avec : D_{estC} et $D_{festESR}$ respectivement les dégradations estimées déjà présenté au Tableau 3. 4 ; D_{irr-C} et $D_{irr-ESR}$ les dégradations irréversibles observés par spectroscopie qui peuvent ce déduire du tableaux 3.6 et 3.7)

Le **Tableau 3. 8** montre que sur l'ensemble des composants, les dégradations mesurées après régénération sont plus importantes que celles estimées pour un vieillissement calendaire avec contraintes équivalentes en tension et en température de cœur (T_c). Ce résultat laisse penser qu'une accélération du vieillissement a bien lieu lors du cyclage des composants. Cependant, les facteurs d'accélération sont bien plus modestes si on considère la régénération qui s'opère après cyclage.

3.3.3. Bilan des observations sur l'ensemble des packs et approximation de l'accélération du vieillissement par cyclage

La quasi-totalité des résultats liés au cyclage du Pack6 ont été présentés. Cette étude a été étendue à l'ensemble des cyclages, excepté pour la régénération s'opérant après le cyclage qui a été uniquement observée pour les Pack 5 et 6. Beaucoup de résultats concernant les différents packs sont similaires à ceux déjà présentés. Par exemple, la zone pivot, où la tendance de C_{dif} s'inverse, a pu être observée sur la quasi-totalité des composants cyclés.

La suite tente de quantifier l'impact des cycles de charge/décharge sur le vieillissement des composants. Comme la durée de vie proposée à l'issue des vieillissements calendaires ne prend pas en compte le « stress » subi lors des cycles de charge/décharge une meilleure évaluation de la durée de vie est proposée. En effet, il a été observé, sur l'ensemble des packs, des dégradations en cours de cyclage bien supérieures à celles estimées par la loi

calendaire. Même après régénération post cyclage, les dégradations irréversibles sont encore supérieures aux estimations faites en cours de cyclage (à l'aide de la loi de vieillissement calendaire). Cependant, la régénération ne peut pas être négligée, car les dégradations irréversibles observées sont beaucoup plus faibles que celles observées en cours de cyclage.

Le tableau suivant montre les paramètres d'entrée de l'ensemble des cyclages effectués (les paramètres d'entrée correspondant aux grandeurs maîtrisables) et quelques paramètres de sorties (courant efficace ; températures mesurées (Tboitier) ; température estimées (Tb ; Tc)).

	ENTREE							SORTIE					
	Puissance									Température moyenne			
Pack	Charge	Décharge	Tamb	Isc max	Temps pause	Nb cycles effectués	Temps équivalent au cyclage (j)	< Ieff >	Ieff 1er cycle	sc	Tboitier	Tb	Tc
Pack1	2600	2600	24	480	22,5	1500	1,04	**158**	187	E02	69	73	**88**
										E03	70	55	**65**
										E04	65	58	**69**
										E05	50	53	**63**
										<m>	63	60	**71**
Pack2	2600	2600	24	480	40,7	40000	44,3	**122**	136	E07	45	51	**60**
										E08	41	40	**46**
										E09	42	44	**50**
										E10	41	40	**45**
										<m>	42	44	**50**
Pack3	2600	2600	24	480	31,1	25500	23,41	**148**	162	P11	45	43	**49**
										P12	52	57	**68**
										P13	48	39	**44**
										P14	44	44	**51**
										<m>	47	46	**53**
Pack4	2000	2000	24	370	17,6	57500	38,11	**159**	167	P15	46	43	**49**
										P16	47	43	**49**
										P17	45	41	**46**
										P18	41	39	**44**
										<m>	45	41	**47**
Pack5	2600	2600	10	480	12,4	31500	14,7	**197**	220	P19	22	20	**28**
										P21	22	21	**30**
										P22	23	26	**39**
										P23	20	20	**28**
										<m>	22	22	**31**
Pack6	moyenne 2590	moyenne 2150	10	300	12,4	43000	18,84	**171**	209	P24	23	22	**33**
										P25	21	17	**24**
										P26	20	19	**26**
										P27	21	25	**37**
	I = 300A	*I = -300A*								<m>	21	21	**30**

Tableau 3. 9: Paramètres d'entrée et quelques paramètres de sortie de l'ensemble des cyclages effectués (avec : sc le composant considéré ; Isc max la valeur maximale absolue du courant de cyclage ; < I_{eff} > la moyenne des courants efficaces ; Tboitier la température boîtier mesurée ; Tb et Tc respectivement la température boîtier et la température cœur estimées par le modèle thermique).

Remarque : La puissance moyenne de charge et décharge du Pack 6 est une conséquence du cyclage à courant constant de 300A. En conséquence, ces puissances ne sont donc pas considérées comme une entrée.

Le **Tableau 3.9** montre qu'aucun test ne s'est effectué dans les mêmes conditions. Initialement, les trois premiers cyclages (Pack 1 2 et 3) devaient permettre d'étudier l'impact

de la valeur du courant efficace sur la dynamique de dégradation. Le cyclage du Pack 4 devait déterminer si la puissance de charge/décharge influe sur la dynamique du vieillissement. Cependant, comme pour le Pack 6, le courant efficace varie en cours de cyclage, comme beaucoup d'autres variables d'ailleurs (exceptées celles présentées comme entrées dans le **tableau 3.9**). Le courant efficace moyen sur l'ensemble du test est donc dépendant du temps de cyclage. De plus, le protocole établi au départ ne prend pas en compte les régénérations qui influencent énormément la poursuite d'un cyclage ayant subit un arrêt. Ces considérations ont rendu l'exploitation des résultats très difficiles. Trop de paramètres varient lors d'un cyclage et de plus, d'une manière différente, entre les cyclages. Il a donc été difficile d'identifier correctement l'impact d'une grandeur physique sur le vieillissement.

Les deux derniers cyclages (Pack 5 et Pack 6) ont été réalisés en enceinte climatique afin de prouver que le vieillissement par cyclage engendre un vieillissement rapide des composants et ce, même avec des températures cœur assez faibles. Ce vieillissement rapide a bien eu lieu que ce soit au regard des dégradations en temps réel des composants, ou au regard des dégradations irréversibles sur les composants.

Le choix de cycler le dernier pack (Pack6) à courant constant a été fait pour s'assurer que les observations faites sur la capacité différentielle ne dépendaient pas des formes de courant plus complexes engendrées par la consigne en puissance constante.

Le **Tableau 3. 10** relève les caractéristiques initiales et finales (avec C la moyenne de C_c et C_d ; ESR est la moyenne des résistances R_c ; R_d et R_e) relevées respectivement en début et fin de cyclage. Le pourcentage de dégradation totale (réversible et irréversible) y est aussi noté ($\%D_{obs}$). En fin de tableau, les pertes estimées par l'équation de la durée de vie calendaire sont indiquées. De même est présenté le facteur d'accélération obtenu égal au rapport des dégradations réelles et estimées par la loi calendaire. Le facteur d'accélération moyen basé sur le rapport entre les moyennes de dégradations observées et estimées est considéré comme le facteur représentatif du test.

		Observé durant le cyclage (= les pertes observées sont donc partiellement réversibles)										Perte estimée en calendaire (Tc ; Vsc)		Facteur d'accélération vis-à-vis du vieillissement calendaire	
		Capacité					Résistance								
Pack	sc	C_0	C_f	$\%D_{obs-C}$	Durée de vie (jour)	Durée de vie (cycle)	ESR_0	ESR_f	$\%D_{obs-ESR}$	Durée de vie (jour)	Durée de vie (cycle)	D_{est-C}	$D_{est-ESR}$	a_{C_ligne}	a_{ESR_ligne}
Pack1	E02	3158	2858	9,50	2,2	3159	9,71E-04	1,23E-03	26,3	4,0	5697	5,0	7,65E-06	60,3	33,4
	E03	3146	2848	9,46	2,2	3173	6,65E-04	6,86E-04	3,2	32,7	47113	0,9	9,04E-07	347,8	23,4
	E04	3181	2895	9,01	2,3	3331	7,07E-04	7,62E-04	7,7	13,5	19409	1,6	1,80E-06	176,7	30,3
	E05	3163	2956	6,53	3,2	4591	6,33E-04	6,66E-04	5,2	20,1	29034	2,2	2,21E-06	93,7	14,8
	<m>	3162	2889	8,62	2,4	3479	7,44E-04	8,35E-04	12,2	8,5	12258	2,4	3,14E-06	112,9	29,0
Pack2	E07	3176	2707	14,75	60,1	54232	6,95E-04	1,26E-03	81,6	54,3	48997	17,1	1,98E-05	27,4	28,6
	E08	3101	2668	13,98	63,4	57229	6,54E-04	6,74E-04	3,1	1420,3	1282453	7,3	8,04E-06	59,4	2,5
	E09	3208	2770	13,66	64,9	58574	6,51E-04	8,38E-04	28,8	153,8	138887	7,1	7,65E-06	61,5	24,5
	E10	3247	2685	17,29	51,3	46277	6,07E-04	6,88E-04	13,3	332,7	300379	3,8	3,75E-06	148,5	21,5
	<m>	3183	2708	14,93	59,3	53568	6,52E-04	8,66E-04	32,8	134,9	121795	8,8	9,82E-06	53,8	21,8
Pack3	P11	3055	2568	15,94	29,4	31995	3,92E-04	5,14E-04	31,2	75,1	81811	13,0	8,65E-06	37,4	14,1
	P12	2977	2521	15,32	30,6	33293	5,40E-04	1,13E-03	109,3	21,4	23322	31,4	2,96E-05	14,5	20,0
	P13	2971	2546	14,29	32,8	35695	3,53E-04	3,82E-04	8,2	286,5	312117	8,0	4,87E-06	53,2	5,9
	P14	2999	2258	24,72	18,9	20630	4,11E-04	5,94E-04	44,5	52,6	57339	22,9	1,63E-05	32,4	11,2
	<m>	3001	2473	17,57	26,6	29025	4,24E-04	6,55E-04	54,5	43,0	46808	18,8	1,48E-05	28,0	15,6
Pack4	P15	2949	2281	22,66	33,6	50740	3,72E-04	4,96E-04	33,2	114,6	172962	16,7	1,08E-05	40,0	11,5
	P16	2994	2330	22,16	34,4	51902	2,93E-04	4,21E-04	43,5	87,6	132169	24,2	1,20E-05	27,4	10,6
	P17	2967	1631	45,05	16,9	25526	2,89E-04	7,06E-04	144,6	26,3	39756	31,4	1,56E-05	42,5	26,7
	P18	2974	2024	31,94	23,9	36000	2,95E-04	4,65E-04	57,5	66,3	99974	29,2	1,48E-05	32,5	11,5
	<m>	2971	2066	30,45	25,0	37768	3,12E-04	5,22E-04	67,1	56,8	85678	25,4	1,33E-05	35,6	15,8
Pack5	P19	2976	2220	25,42	11,6	24780	2,93E-04	4,41E-04	50,6	29,1	62300	0,9	4,26E-07	873,7	347,5
	P21	2998	1690	43,61	6,7	14445	2,46E-04	7,12E-04	189,6	7,8	16611	2,3	9,49E-07	565,2	491,5
	P22	2994	1528	48,98	6,0	12862	2,74E-04	7,07E-04	158,5	9,3	19868	9,2	4,19E-06	159,8	103,5
	P23	3079	2305	25,15	11,7	25052	2,72E-04	4,29E-04	57,5	25,6	54824	1,2	5,48E-07	624,4	285,3
	<m>	3012	1935	35,73	8,2	17630	2,71E-04	5,72E-04	111,1	13,2	28364	3,4	1,53E-06	316,6	197,0
Pack6	P24	2974	1005	66,20	5,7	12992	2,99E-04	1,38E-03	362,5	5,2	11862	2,5	1,26E-06	783,2	857,8
	P25	2964	2514	15,18	24,8	56639	3,29E-04	3,76E-04	14,2	132,9	303368	0,6	3,60E-07	693,5	129,5
	P26	2972	1242	58,20	6,5	14776	2,53E-04	8,56E-04	238,8	7,9	18007	0,9	3,81E-07	1929,4	1583,3
	P27	2964	1066	64,03	5,9	13430	2,78E-04	1,28E-03	360,3	5,2	11933	4,2	1,98E-06	451,2	507,8
	<m>	2968	1457	50,92	7,4	16889	2,90E-04	9,74E-04	236,1	8,0	18214	2,1	9,95E-07	731,5	687,6

Tableau 3. 10: Paramètres liés aux observations faites en cours de cyclage

Plusieurs idées ont émergé pour tenter de trouver le ou les termes permettant de quantifier l'impact causé par le cyclage sur la vitesse de dégradation des supercondensateurs. Par exemple, la quantité d'énergie échangée peut être une limite dans la durée de vie du supercondensateur. Cependant, il a été remarqué que la quantité d'énergie transférée par cycle est à peu prés identique pour tous, car tous correspondent approximativement à une charge/décharge entre V_n et $V_n/2$ de l'ensemble des composants alors que les durées de vie en nombre de cycles sont très différentes.

Le courant apparaît logiquement comme l'une des grandeurs significatives de l'utilisation des supercondensateurs. Plus spécifiquement, le courant efficace semble être la grandeur la plus représentative de la sollicitation appliquée au composant. Les cycles effectués ne possédant aucune régulation en courant, ils n'ont pas permis de réaliser de cyclage à courant efficace constant. De plus, sans régulation en température, ce type d'essai causerait l'augmentation progressive de la température des composants pouvant amener à terme leur destruction.

Considérer seulement le courant efficace ne permet pas de prendre en compte la forme temporelle des courants. Des termes de type « facteur de forme » sont aussi souvent considérés dans les recueils de fiabilité afin d'estimer la durée de vie des composants. Cette

intégration n'a pas été faite dans notre estimation de la durée de vie, le nombre et la nature des essais réalisés ne permettant pas d'exploiter les données de manière précise.

Notre étude s'appuie sur l'indentification des facteurs nécessaires à l'égalisation des moyennes des dégradations estimées et observées. La température considérée, pour l'estimation des dégradations via la loi calendaire, est la température cœur estimée par le modèle thermique. Celle-ci prend donc en compte l'auto-échauffement des composants dû au cyclage. La température cœur est estimée sur les pertes mesurées dans le composant et prend donc en compte indirectement la valeur de l'ESR de celui-ci. D'une manière un peu similaire, cette estimation des dégradations prend aussi en compte les différences existant sur les tensions de chacun des composants. Effectivement, un supercondensateur, présentant des tensions élevées à ses bornes durant le temps de pause à l'état chargé, aura des dégradations estimées plus importantes qu'un autre ayant une tension plus faible (à température égale). Cette méthode est sans doute imprécise, mais elle permet d'évaluer et d'extraire l'impact de la température et de la tension sur les composants pour déterminer le facteur d'accélération dû au cyclage.

La **Figure 3. 47** propose donc de tracer le facteur d'accélération observé sur les dégradations totales caractérisées en cours de cyclage vis-à-vis des dégradations estimées par la loi calendaire (**Eq 49**).

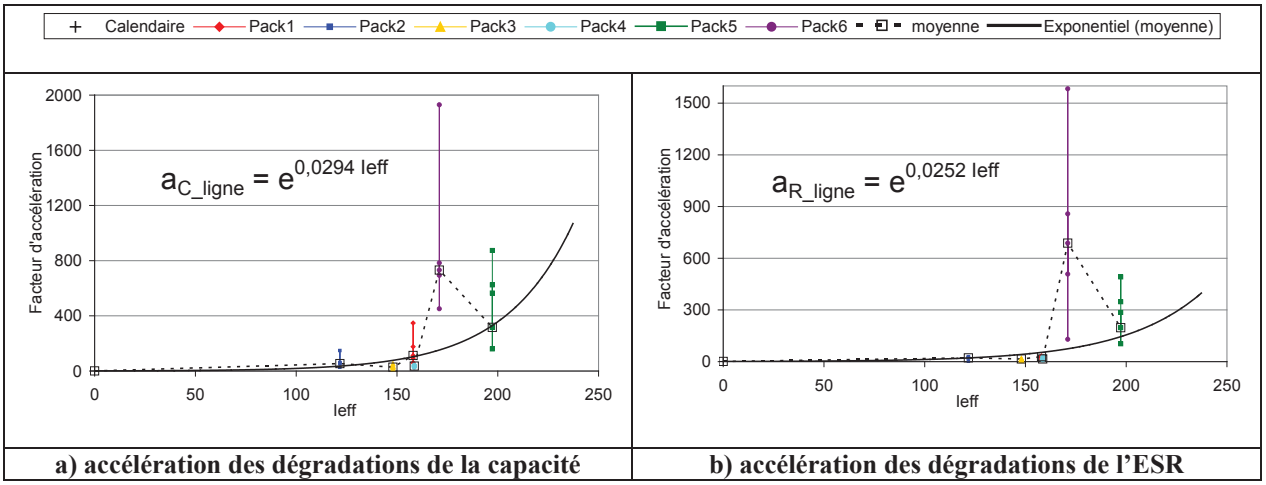


Figure 3. 47: Facteur d'accélération entre les dégradations observées lors du cyclage et celles estimées par la loi calendaire en fonction du courant efficace

Sur la **Figure 3. 47** sont tracées les courbes de tendance basées sur les points du facteur d'accélération identifiés sur les essais. Un point supplémentaire pour un courant efficace nul a été ajouté. Il correspond à un facteur d'accélération égal à 1 synonyme d'un vieillissement

purement calendaire. Une légère différence apparaît entre les facteurs d'accélération résistifs et capacitifs. Cependant, pour simplifier l'étude, uniquement la moyenne de ces deux facteurs est utilisée. Considérer uniquement le courant efficace pour estimer l'accélération du vieillissement par cyclage vis-à-vis du calendaire, néglige donc tous les autres facteurs intervenant dans la dynamique de dégradation. Cette considération peut expliquer la dispersion des points avec certaine tendance identifiée. On peut remarquer que les Pack 5 et 6 ayant cyclé dans une enceinte climatique ont une dispersion plus importante que les autres. Le facteur de forme peut aussi être responsable d'une partie des dispersions. Ces considérations sont importantes car elles montrent la subjectivité de l'indentification proposée.

Les points considérés pour l'identification sur la **Figure 3. 47** sont issus de l'accélération nécessaire à appliquer à la moyenne des dégradations estimées afin de l'égaliser à la moyenne des dégradations observées en fin de cyclage (**Tableau 3. 4**). L'équation suivante est donc utilisée pour calculer l'accélération représentative d'un pack :

Eq 71 : $$a_{C_ligne} = \frac{\frac{1}{4}\sum_i D_{obs_Ci}}{\frac{1}{4}\sum_i D_{est_Ci}} \quad \textbf{et} \quad a_{R_ligne} = \frac{\frac{1}{4}\sum_i D_{obs_ESRi}}{\frac{1}{4}\sum_i D_{est_ESRi}}$$

Avec : a_{ligne} l'accélération des dégradations en cours de cyclage représentative d'un pack ; D_{est_i} les dégradations estimées par la loi calendaire pour le composant i; D_{obs_i} les dégradations observées en cours de cyclage pour le composant i (i prend 4 valeurs car il y a 4 composants par pack).

Compte tenu des approximations faites, les résultats obtenus pour quantifier les dégradations sont approximatifs L'expression de la vitesse de dégradation est donc considérée comme un multiple de la vitesse de dégradation calendaire. Avec la méthode retenue, ce multiple dépend uniquement du courant efficace I_{eff}. L'équation suivante en fonction du courant efficace est donc représentative de la vitesse moyenne de dégradation pour un cycle :

Eq 72 : $$< v_{d_ligne}(U_i(t), \theta_i(t), I_{eff}) >_n = a_{ligne_n}(I_{eff}) < v_d(U_i(t), \theta_i(t)) >_n$$

Avec : $<v_{d_ligne}>$ vitesse moyenne de dégradation en cours de cyclage pour le cycle n ; $< v_d >$ la vitesse de dégradation équivalent au calendaire ; « n » le numéro du cycle considéré.

Et :

Eq 73 : $$a_{ligne_n}(I_{eff}) = \exp(\frac{0{,}0294 + 0{,}0252}{2} I_{eff}) = \exp(0{,}0273 \times I_{eff})$$

Si on remplace la vitesse de dégradation estimée par la loi calendaire $<v_d(U_i(t),\theta_i(t))>_n$ par son expression (**Eq 63**) et que l'on considère la moyenne des facteurs d'accélération moyen de la capacité et de l'ESR, on obtient l'équation suivante :

Eq 74 : $$<v_{d_ligne}(U_i(t),\theta_i(t),I_{eff})>_n = \frac{\exp(0{,}0273 \times I_{eff}(n))}{\tau_0} A_T(<\theta_i>_n) < A_v(U_i(t))>_n$$

Avec : $<v_{d_ligne}>$ vitesse moyenne de dégradation en cours de cyclage pour le cycle n ; $A_T(<\theta_i>_n)$ et $A_v(U_i(t))$ respectivement le facteur de vitesse lié à la température et la tension.

L'inverse de cette équation exprime la durée de vie des supercondensateurs si le cycle considéré est utilisé de manière répétitive.

Eq 75 : $$\tau_{d_ligne}(U_i(t),\theta_i(t),I_{eff})_n = \frac{1}{<v_{d_ligne}(U_i(t),\theta_i(t),I_{eff})>_n}$$

Avec : $<\tau_{d_ligne}>$ durée de vie estimée pour atteindre le critère de fin de vie en cours de cyclage (j).

Dans notre étude, la durée de vie est considérée comme le temps nécessaire à la dégradation de 20% de la capacité ainsi qu'à une augmentation de 100% de l'ESR. Si on considère des dégradations linéaires au cours du vieillissement, les pentes de dégradations peuvent donc être approximées par l'équation suivante :

Eq 76 : $$p_{C_ligne}(\tau_{d_linge_n}) = \frac{-0{,}2 \times C_0}{\tau_{d_ligne_n}} \qquad p_{R_ligne}(\tau_{d_ligne_n}) = \frac{R_0}{\tau_{d_ligne_n}}$$

Avec : p_{C_ligne} la pente de dégradation de la capacité en cours de cyclage ($F.j^{-1}$) ; p_{R_ligne} la pente de dégradation de l'ESR en cours de cyclage ($\Omega.j^{-1}$).

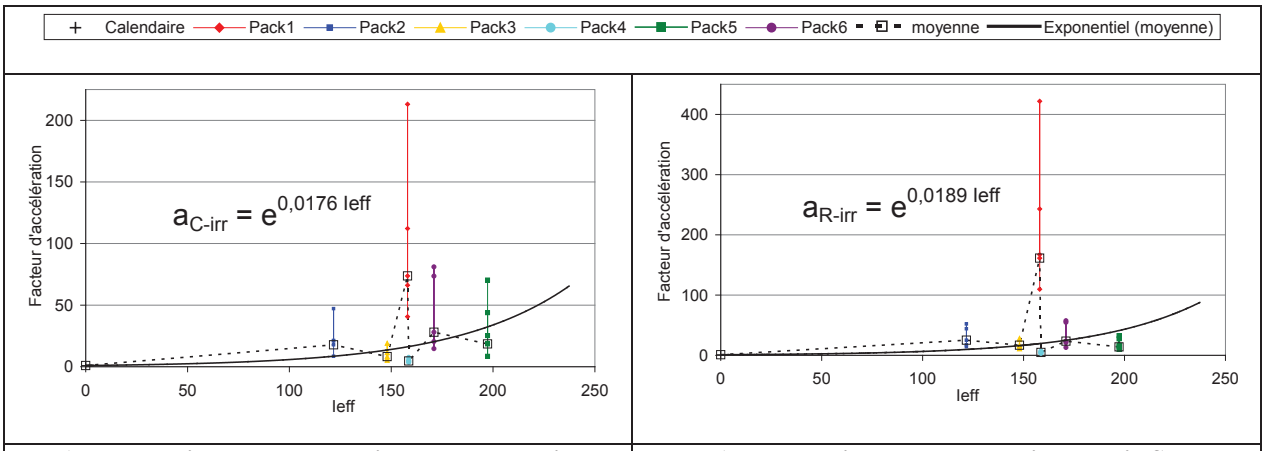
Ces deux dernières expressions peuvent donc approximer les pentes des dégradations, en cours d'utilisation, de la capacité et de l'ESR. Cependant, rappelons que pour aboutir à cette loi, des hypothèses simplificatrices ainsi que des approximations importantes ont été réalisées.

La même approche peut être développée en considérant les dégradations irréversibles. Le **Tableau 3.11** compare les dégradations irréversibles mesurées au spectromètre entre l'état initial et l'état final. Ces dégradations sont, là aussi, comparées avec celle estimées par la loi calendaire. Cette comparaison permet comme précédemment d'évaluer l'accélération que fait subir le cyclage sur les dégradations irréversibles.

		Spectroscopie initiale et finale (= les dégradations observées sont donc irréversibles)										Perte estimée en calendaire (Tc ; Vsc)		Facteur d'accélération vis-à-vis du vieillissement calendaire	
		Capacité					Résistance								
Pack	sc	C_0	C_f	$\%_{irr-C}$	Durée de vie (jours)	Durée de vie (cycles)	ESR_0	ESR_f	$\%_{irr-ESR}$	Durée de vie (jours)	Durée de vie (cycles)	D_{est-C}	$D_{est-ESR}$	a_{C_irr}	a_{ESR_irr}
Pack1	E02	2980	2778	-6,30	3,3	4760	7,82E-04	1,62E-03	110,7	0,9	1355	5,0	7,65E-06	40,6	109,8
	E03	2934	2752	-5,72	3,6	5245	5,01E-04	8,83E-04	82,9	1,3	1810	0,9	9,04E-07	213,1	421,9
	E04	2980	2798	-5,62	3,7	5341	4,99E-04	9,37E-04	95,9	1,1	1564	1,6	1,80E-06	112,2	243,0
	E05	2926	2780	-4,49	4,6	6684	4,72E-04	8,41E-04	84,5	1,2	1774	2,2	2,21E-06	66,1	167,1
	<m>	2955	2777	-5,53	3,8	5423	5,64E-04	1,07E-03	93,5	1,1	1604	2,4	3,14E-06	73,7	161,4
Pack2	E07	2850	2704	-5,16	171,8	155108	7,45E-04	1,09E-03	46,5	95,4	86105	17,1	1,98E-05	8,5	17,4
	E08	2799	2647	-5,49	161,5	145835	7,59E-04	8,74E-04	15,3	289,4	261296	7,3	8,04E-06	20,9	14,2
	E09	2885	2734	-5,25	168,7	152328	6,93E-04	1,03E-03	48,9	90,6	81842	7,1	7,65E-06	21,3	44,1
	E10	2914	2736	-6,06	146,2	132027	6,54E-04	8,50E-04	31,1	142,7	128816	3,8	3,75E-06	47,2	52,2
	<m>	2862	2705	-5,49	161,4	145756	7,13E-04	9,61E-04	35,4	125,1	112922	8,8	9,82E-06	17,8	25,2
Pack3	P11	2800	2651	-4,96	94,4	102857	3,25E-04	5,68E-04	77,8	30,1	32767	13,0	8,65E-06	11,5	28,1
	P12	2752	2589	-5,55	84,3	91819	4,39E-04	8,88E-04	105,5	22,2	24172	31,4	2,96E-05	5,2	15,2
	P13	2741	2589	-5,12	91,4	99526	3,09E-04	4,36E-04	44,0	53,2	57930	8,0	4,87E-06	19,0	26,1
	P14	2755	2602	-5,13	91,3	99458	3,21E-04	4,97E-04	61,2	38,2	41637	22,9	1,63E-05	6,7	10,8
	<m>	2762	2608	-5,19	90,2	98243	3,48E-04	5,97E-04	72,1	32,4	35346	18,8	1,48E-05	8,2	16,8
Pack4	P15	2714	2589	-4,34	175,5	264819	3,81E-04	4,57E-04	20,7	183,8	277327	16,7	1,08E-05	7,5	7,1
	P16	2775	2650	-4,31	176,8	266816	3,26E-04	3,96E-04	21,8	174,5	263333	24,2	1,20E-05	5,1	5,8
	P17	2732	2618	-3,96	192,6	290580	2,97E-04	3,57E-04	20,5	186,2	280867	31,4	1,56E-05	3,6	3,8
	P18	2734	2624	-3,83	199,0	300309	3,09E-04	3,61E-04	17,3	220,5	332720	29,2	1,48E-05	3,8	3,5
	<m>	2739	2620	-4,11	185,5	279811	3,28E-04	3,93E-04	20,1	189,8	286343	25,4	1,33E-05	4,7	4,8
Pack5	P19	2706	2645	-2,19	134,5	288202	3,47E-04	3,61E-04	4,2	351,9	754038	0,9	4,26E-07	70,3	32,7
	P21	2751	2693	-2,00	147,3	315584	2,73E-04	2,89E-04	6,0	245,5	526139	2,3	9,49E-07	25,3	16,8
	P22	2753	2675	-2,72	108,0	231507	3,02E-04	3,43E-04	13,6	108,4	232249	9,2	4,19E-06	8,5	9,7
	P23	2815	2761	-1,85	158,6	339788	2,98E-04	3,13E-04	5,1	288,2	617639	1,2	5,48E-07	43,9	27,4
	<m>	2756	2693	-2,19	134,3	287748	3,05E-04	3,26E-04	7,2	204,0	437081	3,4	1,53E-06	18,5	14,0
Pack6	P24	2710	2659	-1,83	206,1	470443	3,41E-04	3,68E-04	7,9	239,5	546520	2,5	1,26E-06	20,4	21,1
	P25	2696	2643	-1,91	197,1	449937	3,54E-04	3,74E-04	5,6	334,2	762864	0,6	3,60E-07	81,0	54,9
	P26	2712	2646	-2,29	164,7	375818	2,87E-04	3,09E-04	7,7	245,6	560523	0,9	3,81E-07	73,5	57,4
	P27	2695	2633	-2,17	173,9	397019	3,06E-04	3,32E-04	8,5	221,4	505402	4,2	1,98E-06	14,6	13,0
	<m>	2703	2645	-2,05	183,9	419823	3,22E-04	3,46E-04	7,4	253,9	579435	2,1	9,95E-07	28,0	23,6

Tableau 3. 11: Paramètres liés à la comparaison de la spectroscopie initiale et finale (après régénération des composants)

Le **tableau 3.11** montre que tous les composants présentent une dégradation plus importante que l'estimation faite par la loi calendaire. Au regard des pourcentages de dégradation irréversible, très peu de composants n'ont atteint leur fin de vie, excepté les composants du Pack 1 si on considère les termes résistifs (qui sont d'ailleurs initialement déjà élevés). Estimer la durée de vie avec une majorité de composants n'ayant pas atteint leur fin de vie peut être source d'erreur. Il serait judicieux de poursuivre le vieillissement de ces composants afin de s'assurer que les tendances observées sur les tendances de dégradations initiales perdurent bien sur l'ensemble de la durée de vie des composants. Une courbe de tendance a été identifiée sur le facteur d'accélération des dégradations observées vis-à-vis de celles estimées. La **Figure 3. 48** montre, les accélérations obtenues pour chacun des composants, le point représentatif de chaque pack, ainsi que la courbe de tendance identifiée.



a) accélération des dégradations de la capacité	b) accélération des dégradations de l'ESR

Figure 3. 48: Facteur d'accélération entre les dégradations irréversibles observées longtemps après cyclage et celles estimées par la loi calendaire en fonction du courant efficace

Pour simplifier l'étude, la moyenne des facteurs identifiés est considérée en négligeant ainsi la différence de résultats entre l'ESR et la capacité. Cette courbe de tendance est utilisée pour estimer les durées de vie des composants après régénération.

Eq 77 : $$\tau_{d_irr}\left(U_i(t),\theta_i(t),I_{eff}\right)_n = \frac{1}{<v_{d_irr}\left(U_i(t),\theta_i(t),I_{eff}\right)>_n} = \frac{1}{a_{irr_n}(I_{eff})\times <v_d\left(U_i(t),\theta_i(t)\right)>_n}$$

Avec : $<\tau_{d_irr}>$ durée de vie estimée pour atteindre le critère de fin de vie après régénération (h) ; $<v_{d_irr}>$ l'image de la vitesse de dégradation irréversible ; a_{irr} facteur d'accélération des dégradations irréversible ; n le numéro du cycle considéré.

Et :

Eq 78 : $$a_{irr_n}(I_{eff}) = \exp\left(\frac{0,0176+0,0189}{2} I_{eff}\right) = \exp(0,01825\times I_{eff})$$

Les pentes de dégradations irréversibles existantes peuvent aussi être déduites à l'aide des équations suivantes :

Eq 79 : $$p_{C_irr}\left(\tau_{d_irr\,n}\right) = \frac{-0,2\times C_0}{\tau_{d_irr-n}} \qquad p_{R_irr}\left(\tau_{d_irr\,n}\right) = \frac{R_0}{\tau_{d_irr-n}}$$

Avec : p_{C_irr} la pente de dégradation irréversible de la capacité ($F.j^{-1}$) ; p_{R_irr} la pente de dégradation irréversible de l'ESR ($\Omega.j^{-1}$) ; $<\tau_{d_irr\text{-}n}>$ durée de vie estimée pour atteindre le critère de fin de vie après régénération (j).

A l'aide des deux courbes de tendances d'accélération, une pour estimer la dégradation en cours d'utilisation des supercondensateurs et l'autre pour estimer les dégradations irréversibles après régénérations, il devient théoriquement possible d'estimer l'évolution des caractéristiques des supercondensateurs pour différents types d'utilisations. Effectivement,

l'amplitude de régénération peut être alors évaluée à l'aide de la différence des dégradations entre celles estimées en cours de cyclage, qui sont partiellement réversibles, et celles estimées irréversibles. La constante de temps fixant la dynamique de la régénération est estimée au paragraphe précédent comme étant égale à la moyenne des dynamiques observées sur les composants des packs 5 et 6. Le paragraphe suivant propose d'appliquer la méthode pour un fonctionnement inspiré de l'application trolleybus.

3.4. Application de la méthode proposée pour une utilisation proche de l'application « trolleybus »

Les trolleybus ont un fonctionnement par intermittence. Effectivement, la nuit les transports en commun sont arrêtés et les trolleybus sont à l'entrepôt. Durant ces phases d'arrêt, le système de stockage par supercondensateurs va donc pouvoir se régénérer partiellement. Les temps d'arrêt étant inférieurs à la constante de temps de régénération, celle-ci n'a pas le temps de se faire complètement.

Le trolleybus sollicite chaque jour, d'une manière quasi similaire, le système de stockage. Avec la méthode proposée, ces sollicitations journalières vont engendrer des dégradations en cours d'utilisation et des dégradations irréversibles d'une ampleur à peu près répétitive. Cependant, les régénérations n'ayant pas le temps de se faire complètement durant la nuit, leurs amplitudes augmentent théoriquement au fur et à mesure des jours de fonctionnement. Pour éviter de dégrader inutilement le système de stockage, et peut être aussi, pour favoriser la régénération, le système de stockage doit être déchargé avant de laisser au repos le trolleybus la nuit. Avec le cycle de fonctionnement décrit ci-dessus, il est probable que la butée de fin de vie (-20% de la capacité ou/et doublement de l'ESR) soit atteinte alors que les supercondensateurs complètement régénérés pourraient encore être utilisés ultérieurement. La **Figure 3. 49** illustre l'évolution théorique de la capacité du système de stockage au cours de plusieurs jours d'utilisation.

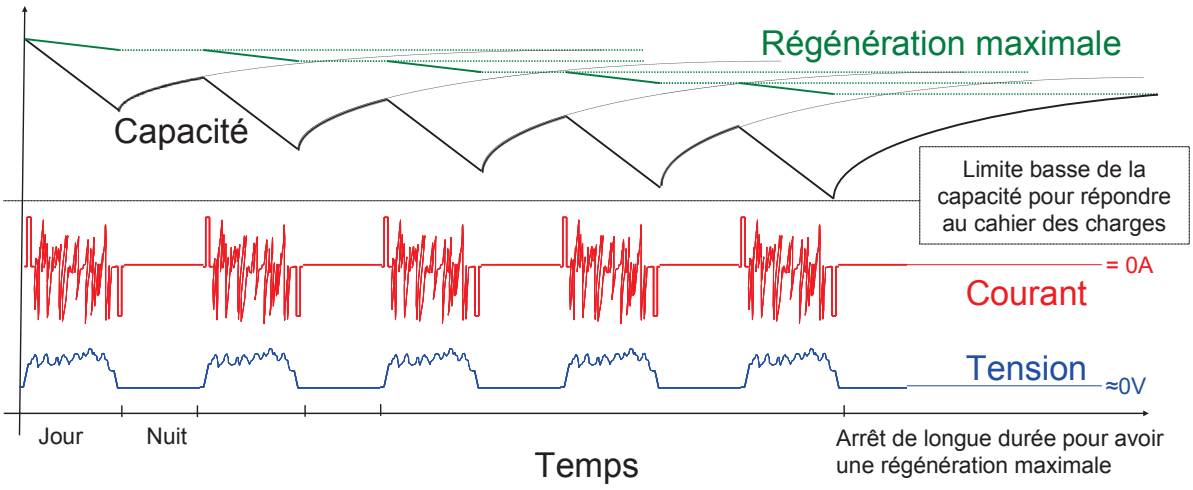


Figure 3. 49: évolution théorique de la capacité d'un système de stockage au cours de son utilisation pour un fonctionnement proche de l'application trolleybus

Sur la **Figure 3. 49**, les temps nécessaires représentés pour atteindre la fin de vie sont donnés à titre d'illustration. Pour la courbe d'évolution de l'ESR, il suffit d'inverser les pentes de l'évolution théorique de la capacité.

Comme représenté sur la **Figure 3. 49**, un arrêt prolongé de l'utilisation du système de stockage, lorsque celui-ci arrive en fin de vie, peut être intéressant. Effectivement, cet arrêt peut permettre une régénération totale des caractéristiques amputées par les dégradations irréversibles liées à son utilisation antérieure. Après quoi, il peut être réutilisé pour une durée, certes plus courte qu'initialement, mais pas forcément négligeable. Effectivement, des exemples réels sur les packs cyclés ont montré un prolongement important de la durée de vie après régénération de leurs caractéristiques.

Pour quantifier les pentes en fonction du temps des dégradations irréversibles et en cours d'utilisation, des mesures sur le trolleybus en cours de fonctionnement doivent être réalisées. Il est en effet nécessaire de connaître le courant efficace et d'évaluer les facteurs de vitesse de dégradation liés à la tension et à la température.

Illustrons ces propos par un exemple concret. Considérons que la plage horaire de circulation d'un trolleybus va de 5h à 23h. Le système de stockage est donc sollicité par jours pendant 18h et se régénère pendant 6h. Supposons que pendant son utilisation le système de stockage voit un courant efficace moyen de 80A, une tension équivalente à son fonctionnement de 2,2V et une température cœur représentative de 45°C. Les pertes irréversibles de capacité par jour peuvent alors être évaluées à l'aide de l'équation suivante issue des équations **Eq 77** et **Eq 79** :

Eq 80 : $$perte_{irr_jour} = \frac{18}{24} \times \frac{0{,}2 \times C_0}{\tau_{0_exp}} \exp\left(\frac{45}{\theta_{0_exp}} + \frac{2{,}2}{U_{0_exp}} + 80 \times 0{,}01825 \right)$$

Avec : $perte_{irr_jour}$ les pertes irréversibles pour chaque jour de fonctionnement (18h par jour), pour un courant éfficace de 80A, une température de 45°C et une tension de 2,2V ; 0,01825 est défini dans l'équation Eq 78 ; $\tau_{0_exp} = 2.6.10^{13}$ j; $U_{0_exp} = 0.126$ V; $\theta_{0_exp} = 12.3$ °C (Eq 41) ; $C_0 = 3000$F.

L'application numérique donne une dégradation de 0,56 Farad par jour. Cette dégradation est environ 4,3 fois plus importante que celle obtenue pour un vieillissement purement calendaire (due au courant efficace non nul). Si une réduction de 20% de la capacité est considérée comme la fin de vie alors elle est obtenue au plus tard pour une durée de 1069 jours soit environ 3 ans. Notons que cette durée de vie est maximale car elle considère uniquement les dégradations irréversibles et ne considère pas les dégradations réversibles.

A l'aide d'une équation du même type, il est possible d'évaluer les dégradations en temps réel des composants dont une partie est réversible (**Eq 74** et **Eq 76**).

Eq 81 : $$perte_{ligne_jour} = \frac{18}{24} \times \frac{0{,}2 \times C_0}{\tau_{0_exp}} \exp\left(\frac{45}{\theta_{0_exp}} + \frac{2{,}2}{U_{0_exp}} + 80 \times 0{,}0273 \right)$$

Avec : $perte_{ligne_jour}$ les pertes par jour au cours du fonctionnement (18h par jour), pour un courant éfficace de 80A, une température de 45°C et une tension de 2,2V ; 0,0273 est défini dans l'équation Eq 73 ; $\tau_{0_exp} = 2.6.10^{13}$ j; $U_{0_exp} = 0.126$ V; $\theta_{0_exp} = 12.3$ °C (Eq 41) ; $C_0 = 3000$F.

L'application numérique donne une dégradation de 1,16 Farad par jour. Cette dégradation est environ 8,9 fois plus importante que celle obtenue pour un vieillissement purement calendaire (due au courant efficace non nul). Avec ce résultat, une perte de 20% de la capacité du système de stockage s'obtiendrait en 518 jours. Un facteur 2 existe entre ce résultat qui considère les pertes identifiées en temps réel lors du fonctionnement et le résultat précédent qui considère uniquement les pertes irréversibles (1069 jours).

Cependant, le fonctionnement considéré pour le trolleybus prévoit un arrêt de 6h chaque nuit. Durant cet arrêt, le système va partiellement se régénérer. Comme l'illustre la **Figure 3. 49**, la régénération ne peut pas se faire intégralement durant la nuit. En conséquence, l'amplitude de la régénération de la capacité et de l'ESR qu'il serait possible d'obtenir, va s'accroître au cours de l'utilisation du système de stockage. L'équation suivante évalue la capacité qui pourrait être régénérée après un jour de fonctionnement (**Eq 80** ; **Eq 81**) :

Eq 82 : $$\Delta perte_{réversible} = \frac{18}{24} \times \frac{0{,}2 \times C_0}{\tau_{0_exp}} \exp\left(\frac{45}{\theta_{0_exp}} + \frac{2{,}2}{U_{0_exp}}\right)\left(a_{ligne}(I_{eff}) - a_{irr}(I_{eff})\right)$$

Avec : $\Delta perte_{réversible}$ la différence entre les pertes en cours de fonctionnement et les pertes irréversibles lors du premier jour de fonctionnement.

L'application numérique donne une valeur de 0,6 Farad. Comme le temps de pause n'est pas assez long pour régénérer l'intégralité de cette amplitude, la valeur réellement régénérée dans le laps de temps attribué est régit par l'équation suivante :

Eq 83 : $$régé = \Delta perte_{réversible} \times \exp\left(\frac{t}{<\tau_{régé}>}\right) = \Delta perte \times \exp\left(\frac{6}{13 \times 24}\right)$$

Avec : régé le pourcentage de régénération s'opérant en 6h par rapport à la régénération complète ; $\tau_{régé}$ la constante de temps de la régénération (j) ; t le temps de régénération ; $<\tau_{régé}>$=13 jours x 24 h.

Pour un arrêt de 6h, la dynamique de régénération limite la régénération à 2% de l'amplitude maximale pouvant être potentiellement régénérée (soit environ 11mF pour le premier arrêt et pour le dernier arrêt au 1014 jours environ 600mF. Ces 1014 jours sont définis comme la durée s'étant écoulée avant la première fois où le critère de fin de vie est atteint).

A l'aide d'une boucle réitérant les calculs présentés précédemment, il devient alors possible d'évaluer le temps nécessaire pour engendrer une dégradation de 20% de la capacité. Pour le fonctionnement considéré ici, ce temps de fonctionnement a été estimé à 1014 jours. La prise en compte de la régénération durant la nuit a rapproché fortement la durée de vie estimée de celle prenant en compte uniquement les pertes irréversibles. Après cette durée de fonctionnement, un arrêt prolongé, d'environ 1 mois, permettrait théoriquement une récupération d'environ 31F par composant. Avec cette régénération, le système de stockage peut alors de nouveau fonctionner pendant environ 1 mois.

Toujours en considérant les mêmes paramètres d'utilisation du système de stockage, la **Figure 3. 50** trace le temps de fonctionnement nécessaire en fonction du courant I_{eff} pour atteindre la première perte de 20% de la capacité ainsi que le temps de fonctionnement cumulé pour un système ayant pu se régénérer complètement 2 fois (donc comprenant 3 phases de fonctionnement)

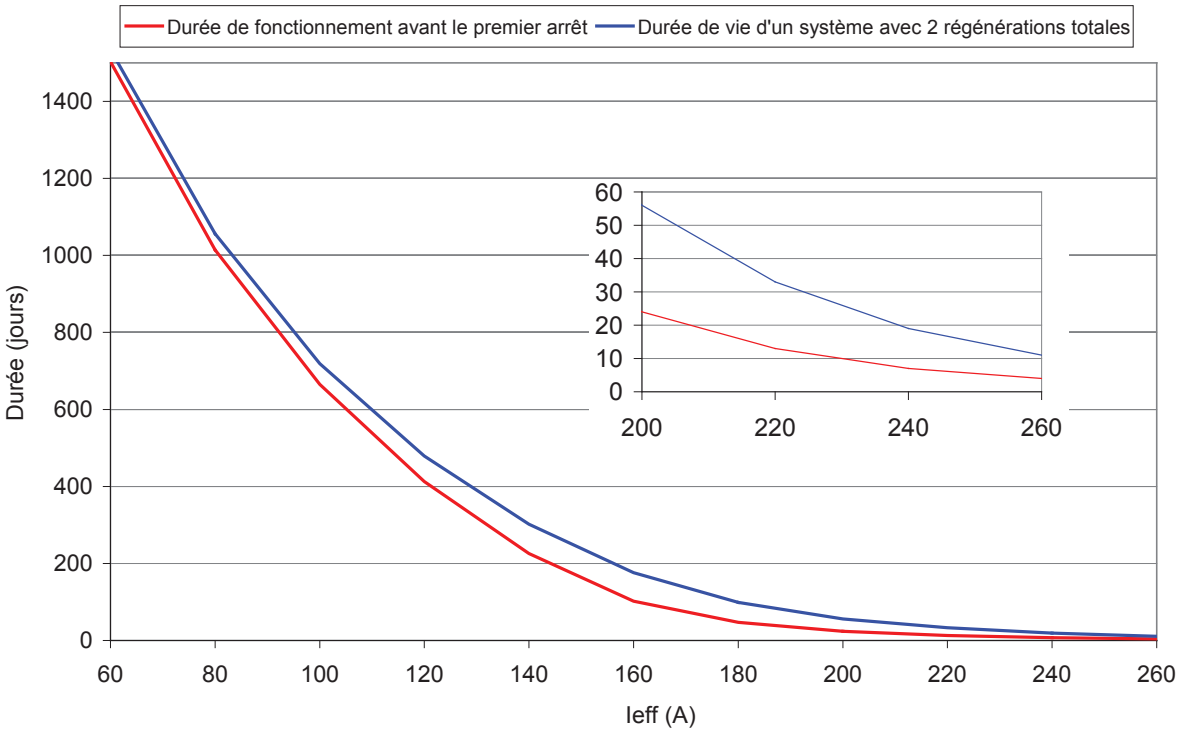


Figure 3. 50: Durée de fonctionnement pour atteindre initialement -20% de la capacité et après 2 régénérations totales (condition : 2,2 V ; 45°C)

La **Figure 3. 50** montre logiquement une diminution de la durée de vie avec l'augmentation du courant efficace. Pour une plage d'utilisation où le courant efficace est compris entre 100A et 180A, la régénération semble jouer un rôle assez important sur la durée de vie du système. Pour un courant efficace très faible, le vieillissement ressemble beaucoup à un vieillissement calendaire et par conséquent, les régénérations sont faibles voir inexistantes. Cette considération explique pourquoi les durées de vie de la **Figure 3. 50** converge pour les faibles valeurs de courant efficace. La **Figure 3. 51** représente le facteur d'accélération sur les dégradations irréversibles et en temps réel en fonction du courant efficace.

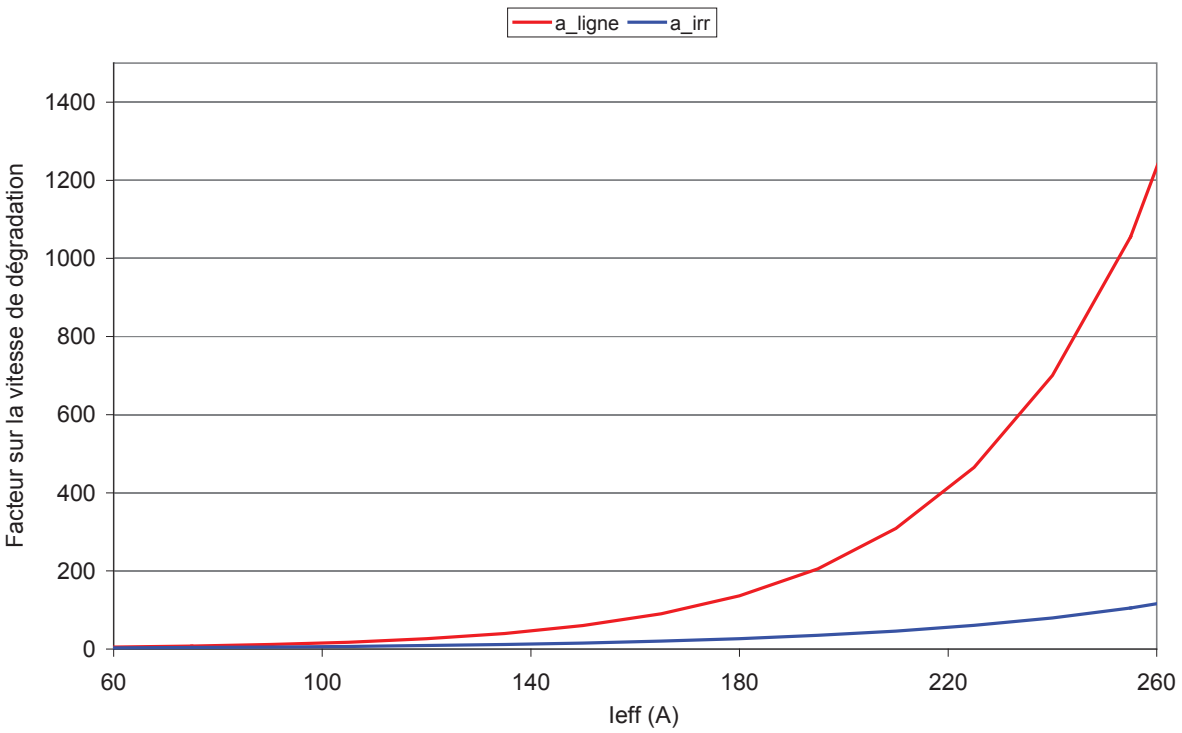


Figure 3. 51: Facteur d'accélération de la dégradation des supercondensateurs en fonction du courant efficace

La **Figure 3. 51** montre des écarts de vitesses de dégradation qui deviennent de plus en plus importants avec l'augmentation du courant efficace. Cependant, la durée de vie, quant à elle, diminue fortement avec cette augmentation du courant efficace. En conséquence le gain amené par la régénération est d'autant plus important que la durée de vie est faible (zoom **Figure 3. 50**).

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons effectué une description des phénomènes liés au vieillissement. Nous avons considéré que les réactions d'oxydoréduction parasites se produisant au sein du supercondensateur sont les raisons principales de leur vieillissement. Des équations permettant leur prise en compte afin d'estimer la durée de vie ont ensuite été présentées. Les tests de vieillissement calendaires ont permis une première identification de ces lois à l'aide d'une formule d'Eyring fonction de la tension et de la température. Son application sur les composants vieillissant en cyclage, sous-estimait les dégradations vis-à-vis de celles réellement observées. Nous avons alors proposé d'ajouter un « stress » supplémentaire, le courant efficace, à la formule d'Eyring. Pour une meilleure évaluation des dégradations, deux identifications sont proposées, une pour estimer les dégradations en cours de cyclage et l'autre pour estimer les dégradations irréversibles. Une méthode est ensuite élaborée permettant d'évaluer les dégradations des composants avec une

sollicitation proche de l'application trolleybus. Cependant, la méthode utilisée l'estimation de la durée de vie repose sur beaucoup d'hypothèses et d'approximations. Elle permet tout de même de se rapprocher des résultats observés. Des résultats complémentaires, avec des objectifs mieux ciblés, pourraient donc facilement améliorer la loi proposée.

Le chapitre suivant présente un test d'endurance de deux systèmes de stockage par supercondensateurs. Une disparité en température entre les composants rend plus compliquée l'estimation de la durée de vie d'un système complet.

Chapitre 4

4. Test d’endurance du coffre

Le test d'endurance consiste au cyclage de deux coffres développés par l'entreprise ERCTEEL. Le cyclage d'un dispositif de stockage complet (supercondensateurs + convertisseur) permet de s'approcher des conditions réelles d'utilisation et d'évaluer les difficultés que celles-ci peuvent engendrer. En effet, un grand nombre de supercondensateurs en série peuvent être sujets à des dispersions (températures, tensions) qui peuvent être source d'un vieillissement inhomogène **[42]**. Ces considérations ont mené à des réflexions sur des solutions permettant d'amoindrir l'effet des dispersions. Les interprétations et les équations de ce chapitre n'évoquent pas l'impacte du courant car celui-ci est identique pour l'ensemble des composants d'un coffre (aux courants d'équilibrage près qui sont négligeables devant ceux de charge/décharge).

Ce chapitre propose, dans le premier paragraphe, une présentation du banc de test, dans le second paragraphe, les principaux résultats obtenus et enfin, dans le dernier paragraphe, des réflexions sur d'éventuelles améliorations permettant de palier à certains problèmes soulevés par cette expérience.

4.1. Présentation du banc de test

Dans le 2.3, le système de stockage contenant 120 supercondensateurs en série avec un convertisseur DC/DC a été présenté. Nous ne reviendrons donc pas en détail sur la constitution interne des deux coffres qui ont subis le test d'endurance. Seul le banc de test dans son ensemble va être ici présenté. Dans un premier temps, une présentation globale du banc d'endurance est décrite. Puis, les aspects liés au transfert d'énergie sont détaillés (découpage en différentes phases d'un cycle suivant les transferts de puissances). Dans un troisième temps, le choix de l'instrumentation et la stratégie d'acquisition sont exposés permettant ainsi le suivi individuel de l'évolution de certains éléments de stockage.

4.1.1. Présentation globale du matériel utilisé pour le test d'endurance

Le banc de test d'endurance se compose essentiellement de deux coffres ERC150 et d'une alimentation continue. L'énergie transite d'un coffre à l'autre et l'alimentation compense les pertes afin d'assurer toujours la pleine charge du coffre considéré. Des capteurs de courant et de tension ont été implémentés dans chacun des coffres mais aussi à leur sortie (interface entre les deux coffres). Un module d'instrumentation National Instruments (NI)

(identique à celui utilisé au **paragraphe 3.3** pour le cyclage de pack ; voir **annexe 1.5**) permet l'acquisition des données (températures via des thermocouples et tensions/courants via des capteurs spécifiques ; voir **annexe 7.4**) et offre aussi 4 sorties de type « tout ou rien » via un module comprenant 4 relais. La **figure 4.1** présente une photo du banc de test.

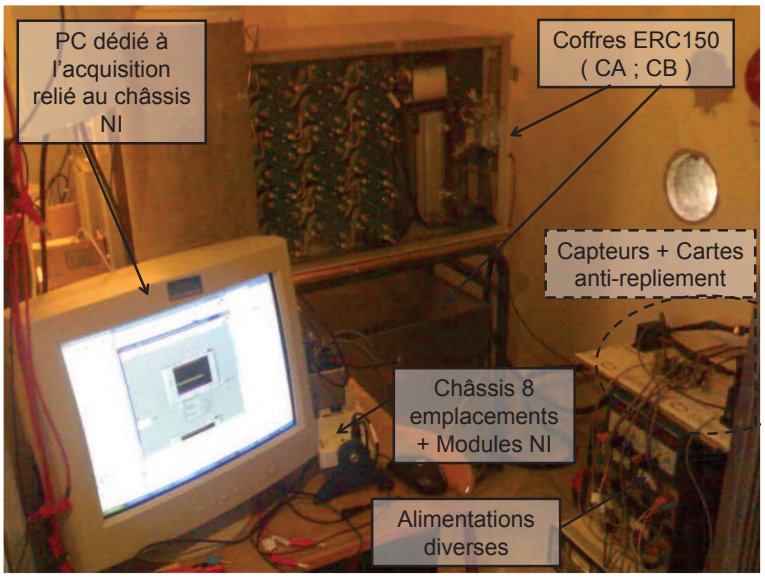


Figure 4. 1 : Photo du banc de test d'endurance

Les alimentations visibles sur la **Figure 4. 1** permettent d'alimenter les capteurs, les cartes de commande de chacun des coffres ainsi que des cartes électroniques nécéssaires au pré-conditionnement des signaux (voir **annexe 7.6**). L'alimentation de puissance permettant de compenser les pertes entre les coffres n'apparaît pas sur la photo.

Le PC utilisé est connecté au module d'acquisition NI. Via un programme Labview, le PC a donc accès aux mesures et peut aussi commander individuellement les 4 relais présents sur un des modules NI (**Figure 4. 2**). Grâce à ces mesures, il est possible de suivre l'évolution, quasiment en temps réel, du cyclage afin de s'assurer de son bon déroulement. Si une anomalie est détectée, une procédure de sécurité permet d'ouvrir le ou les relais d'arrêt d'urgence de chacun des coffres (**Figure 4. 2**). Les mesures de températures associées à deux relais (T1 et T2 ; **Figure 4. 2**) permettent une certaine régulation du temps de pause. En fonction de la température mesurée, le programme peut choisir une des quatre configurations possibles de ces deux relais, afin de faire correspondre le temps de pause jugé adéquat. Au préalable, 4 temps de pause différents auront été chargés de façon similaire dans les deux coffres. Chacun des 4 temps correspondant à une position différente des deux relais. Une

configuration relais correspond donc à un temps de pause spécifique mais cependant identique pour les deux coffres.

Ce même PC enregistre aussi régulièrement toutes les données disponibles relatives à un cycle, afin de voir les évolutions qu'il y a eu au cours du cyclage. Cette phase d'exploitation est faite en post-traitement, après rapatriement des données sur un autre PC.

Le schéma de la **Figure 4. 2** représente le banc de test dans sa quasi-intégralité. Les deux coffres (CA et CB) sont représentés. Ils contiennent chacun, un convertisseur DC/DC, 120 supercondensateurs en série, une carte de commande (carte supervision dont le rôle a déjà été décrit à l'aide de la **Figure 2. 30**) légèrement modifiée pour le test d'endurance et un relais commandable relié à l'autre coffre.

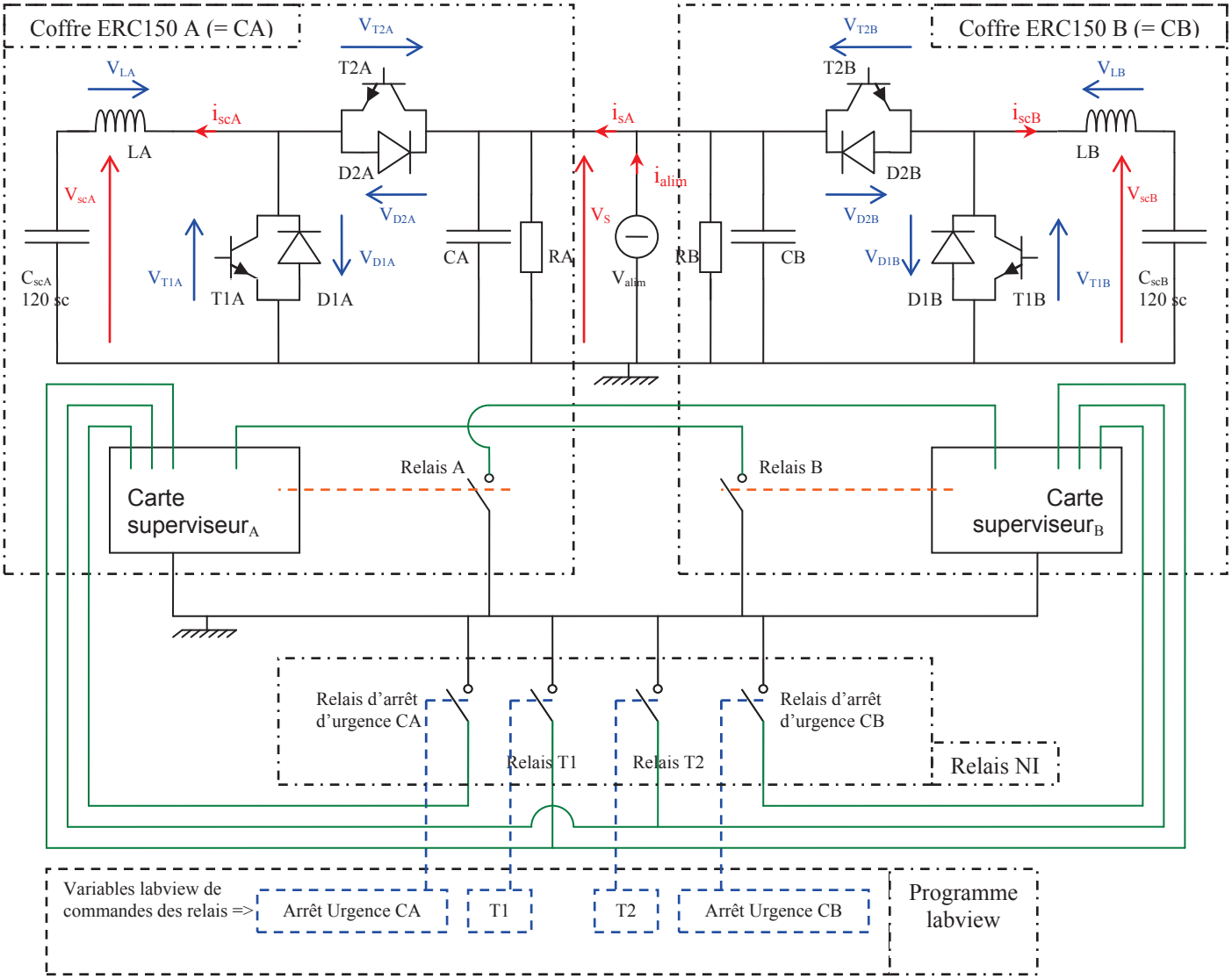


Figure 4. 2 : Schéma global du banc de test d'endurance

Les grandeurs électriques représentées en rouge sur la **Figure 4. 2** sont toutes mesurées à l'aide de capteurs permettant une isolation galvanique (mesures effectuées : V_s ; i_{alim} ; V_{scA} ; i_{scA} ; i_{sA} ; V_{scB} ; i_{scB} ; données constructeurs des capteurs LEM utilisés en **annexe 7.4**).

Chacune des deux cartes superviseurs possèdent 4 entrées et une sortie auxiliaire de type « tout ou rien ». L'une des entrées correspond à l'arrêt d'urgence, dont l'état est commandée par Labview (relais d'arrêt d'urgence CA et CB **Figure 4. 2**). Deux autres entrées sont mises en commun sur chacun des coffres et permettent la pseudo régulation du temps de pause (à l'aide des relais T1 et T2 **Figure 4. 2**). La dernière entrée « tout ou rien » est connectée au relais constituant la sortie auxiliaire de l'autre coffre (Relais A et Relais B de la **Figure 4. 2**). Cette configuration permet au deux coffre de communiqué dont le protocole est expliqué dans le paragraphe suivant.

4.1.2. Puissance

Dans leur application réelle, les coffres doivent réguler la tension de bord du véhicule à sa tension nominale de 350V, afin d'assurer le bon fonctionnement de l'ensemble des systèmes embarqués. Leur fonctionnement au sein du test d'endurance est légèrement différent. Effectivement, les coffres vont basculer entre deux modes de fonctionnement dont deux de leurs consignes vont être modifiées. En décharge, la puissance maximale est de 50kW et la consigne pour la régulation de la tension de sortie (V_s) est de 350V. En charge, la puissance maximale est de 45kW et la consigne pour la régulation de la tension de sortie (V_s) est de 330V. Ces différences de consignes et de limitations entre charge et décharge, permettent de contrôler le déroulement du cyclage, comme l'explique le **Tableau 4. 1**).

Dans ce paragraphe, les différentes phases du cyclage vont être détaillées en portant l'accent sur les puissances et les transferts d'énergies qui ont lieu. La **figure 4.3** présente le schéma simplifié relatif à la puissance :

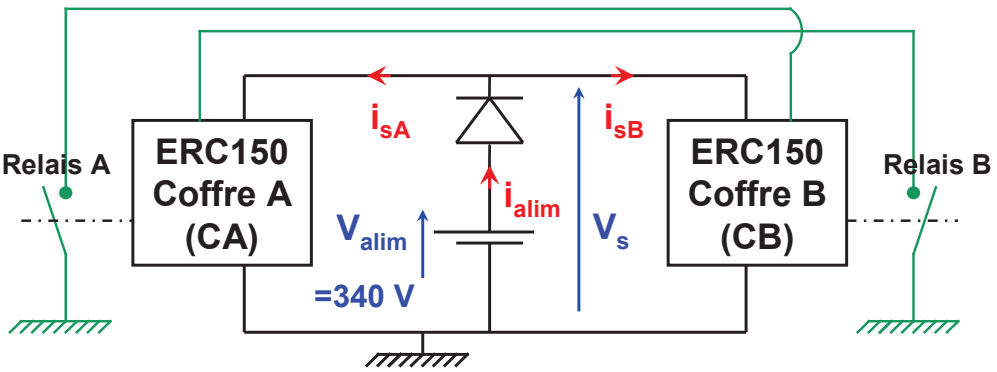
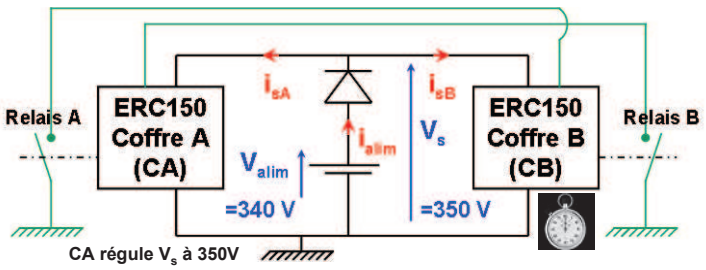


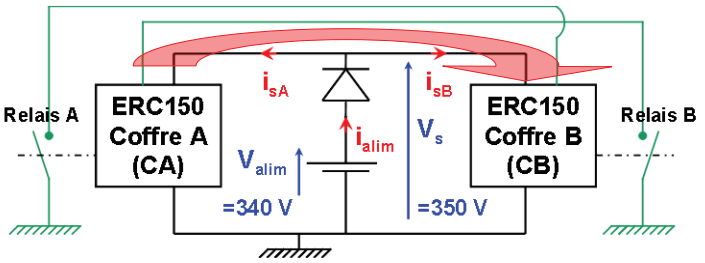
Figure 4. 3: Schéma de puissance du banc de test d'endurance

L'ensemble de la **Figure 4. 3** présente les deux coffres ERC150 ainsi que l'alimentation DC de puissance qui sont tous les trois mis en parallèle. Le transfert d'énergie s'effectue d'un coffre à l'autre, c'est-à-dire que l'un se décharge pendant que le second se charge. L'alimentation permet de compenser les pertes qui ont majoritairement lieu durant les transferts d'énergie. En effet, l'alimentation va fournir l'énergie nécessaire à aboutir à la pleine charge du coffre considéré, alors que son voisin est déjà déchargé.

Le **Tableau 4. 1** présente les différentes phases d'un demi-cycle.

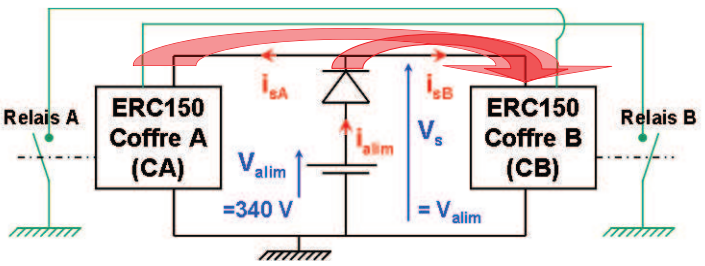
Consignes	Valeurs théoriques	Schéma représentatif du transfert de puissance
Phase 0 :		
CA chargé : ○ $P_{max} = 50kW$ ○ $V_{s_cons} = 350V$	○ $P_A \approx 0W$ ○ $i_{sA} \approx 0$ A ○ $P_B = 0kW$ ○ $i_{sB} = 0$ A ○ $i_{alim} = 0$ A ○ $P_{alim} = 0kW$ ○ $V_s = 350$ V	
CB pause		
Le coffre CA est complètement chargé (⇔ V_{scA} = 300V) et régule la tension de sortie à 350V ($V_{s_cons} = V_s$). Le coffre CB est complètement déchargé (⇔ V_{scB} = 120V) et est en pause (ce qui permet aux supercondensateurs de se refroidir).		

Phase 1 :

CA se décharge : ○ $P_{max} = 50kW$ ○ $V_{s_cons} = 350V$ **CB se charge :** ○ $P_{max} = 45kW$ ○ $V_{s_cons} = 330V$	○ $P_A < -45$ kW ○ $i_{sA} = -130$ A ○ $P_B = 45$kW ○ $i_{sB} = 130$ A ○ $i_{alim} = 0$ A ○ $V_s = 350$ V	

Le coffre CB est arrivé à la fin de sa pause et bascule donc en charge. La différence de limitation en puissance entre les deux coffres permet au coffre CA de fournir la puissance de charge au coffre CB et de réguler la tension de sortie V_s à 350V. Le coffre CB ne parvenant pas à réguler la tension de sortie V_s à 330V, va se charger à pleine puissance (45kW). Tant que le coffre CA remplit pleinement son rôle, l'alimentation ne débite aucun courant.

Phase 2 :

CA décharge : ○ $P_{max} = 50kW$ ○ $V_{s_cons} = 350$ **CB charge :** ○ $P_{max} = 45kW$ ○ $V_{s_cons} = 330V$	○ $0 W < P_A < -50$ kW ○ $0 A > i_{sA} > -130$ A ○ $P_B = 45$kW ○ $i_{sB} = 130$ A ○ $130 > i_{alim} > 0$ A ○ $-i_{sA} + i_{alim} = 130$ A ○ $P_{alim} = P_B - P_A$ ○ $V_s = 340$ V	

Le coffre CA est proche de l'état déchargé (V_{scA} < 166V). Le niveau de tension des supercondensateurs (V_{scA}) ne permet plus au coffre CA d'assurer seul la puissance de charge du coffre CB (sans dépasser la limitation en courant de 300A ; **Figure 2.33**). Par conséquent, la tension V_s chute à la valeur de tension de l'alimentation, qui va donc fournir la différence entre la puissance de charge du coffre CB (45kW) et la puissance fournie par le coffre CA. Le coffre CB ne parvient toujours pas à réguler la tension V_s à sa consigne et finit donc de se charger à puissance maximale.

<u>Remarque</u> : À l'approche de l'état complètement déchargé (V_{scA} < 166V), une régulation spéciale s'opère. Effectivement, dans un premier temps la limitation en courant à 300A bride la puissance de décharge. Puis une fois la tension limite atteinte (V_{scA} = 120V), une diminution progressive du courant s'opère afin d'assurer une tension constante de 120V aux bornes des supercondensateurs (**Figure 4. 4**).

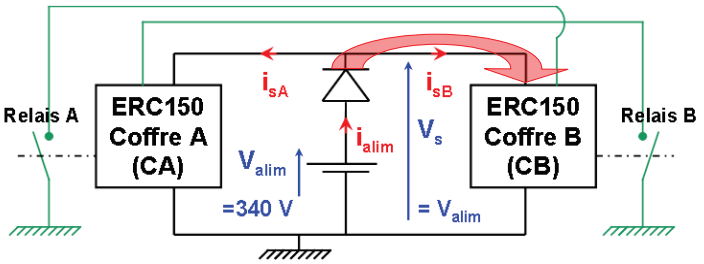
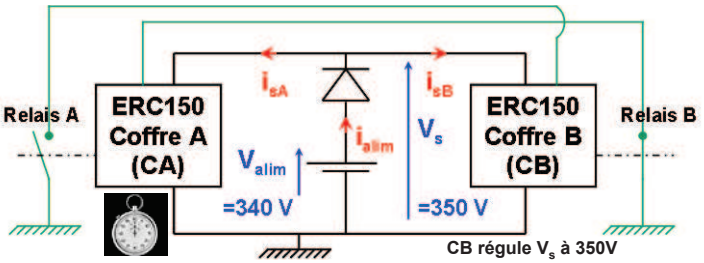
Phase 3 :		
CA en attente	○ $P_A = 0W$ ○ $i_{sA} = 0$ A ○ $P_B \approx 45kW$ ○ $i_{sB} \approx 130$ A ○ $i_{alim} \approx 130$ A ○ $P_{alim} \approx 45kW$ ○ $V_s = 340$ V	
CB charge : ○ $P_{max} = 45kW$ ○ $V_{s_cons} = 330V$		
Le coffre CA est complètement déchargé (⇔ V_{scA} = 120V). L'alimentation fournit seule la puissance de charge du coffre CB. Remarque : À l'approche de l'état complètement chargé, une régulation spéciale s'opère. Effectivement, le courant de charge diminue progressivement afin d'assurer une tension constante de 300V aux bornes des supercondensateurs. Dans les faits, cette phase est souvent atteinte avant que le coffre CA ne soit complètement déchargé. En conséquence l'alimentation fournit rarement une puissance de 45kW.		
Phase 4 :		
CA en pause **Lancement d'un timer**	○ $P_A = 0W$ ○ $P_B \approx 0kW$ ○ $i_s = 0$ A	
CB décharge : ○ $P_{max} = 50kW$ ○ $V_{s_cons} = 350V$	○ $i_{alim} = 0$ A ○ $P_{alim} = 0kW$ ○ $V_s = 350$ V	
Le coffre CB est complètement chargé (⇔ V_{scB} = 300V), en conséquence, il bascule de mode de fonctionnement et régule la tension de sortie V_s à 350V. Il ferme aussi son relais afin d'en informer le coffre CA. Celui-ci commence alors une pause durant laquelle les supercondensateurs vont pouvoir se refroidir.		

Tableau 4. 1 : Découpage d'un demi cycle (décharge CA / charge CB) en 5 phases distinctes

Pour la description du deuxième demi cycle, il suffit d'inverser les indices A et B du **tableau 4.1**. La loi des nœuds permet de déduire le courant i_{sB} des mesures des courants i_{sA} et i_{alim} de la manière suivante :

Eq 84 : $i_{sB} = i_{alim} - i_{sA}$

Les **Figure 4. 4** et **Figure 4. 5** suivantes présentent les courbes mesurées et le courant i_{sB} déduit lors des deux demi-cycles. Les courbes ont été au préalable filtrées (fréquence de coupure $f_c = 50$ Hz) afin de s'affranchir des oscillations dues au découpage à 10 kHz des convertisseurs DC/DC de chacun des coffres.

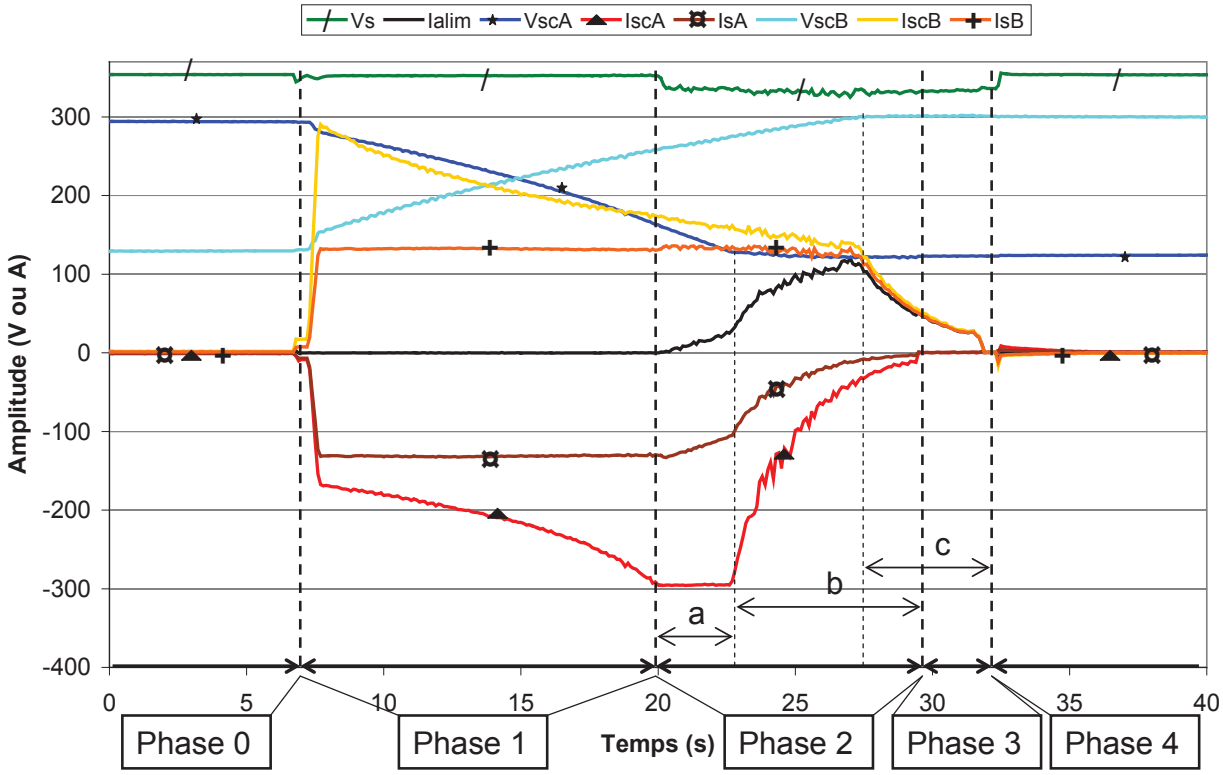


Figure 4. 4 : Courbes des courants (A) et des tensions (V) relatives à la décharge CA / charge CB

La **Figure 4. 4** est découpée en chacune des phases détaillées dans le **Tableau 4. 1**. Les périodes repérées à l'aide des minuscules (« a », « b », « c ») correspondent au temps où des régulations particulières ont lieu (les durées « a » et « b » sont liées à la fin de décharge du coffre CA et la durée « c » est liée à la fin de charge du coffre CB). Durant la période « a », la limitation en courant bride la puissance de sortie du coffre CA qui doit donc être compensée par l'alimentation ($I_{alim} > 0A$). Les phases « c » et «b » correspondent, respectivement, à une diminution du courant de charge/décharge des supercondensateurs du coffre CB/CA afin de maintenir la tension butoir de charge/décharge constante. La **Figure 4. 5** suivante montre les courbes découpées en chacune des phases mais pour l'autre moitié de cycle (charge CA / décharge CB).

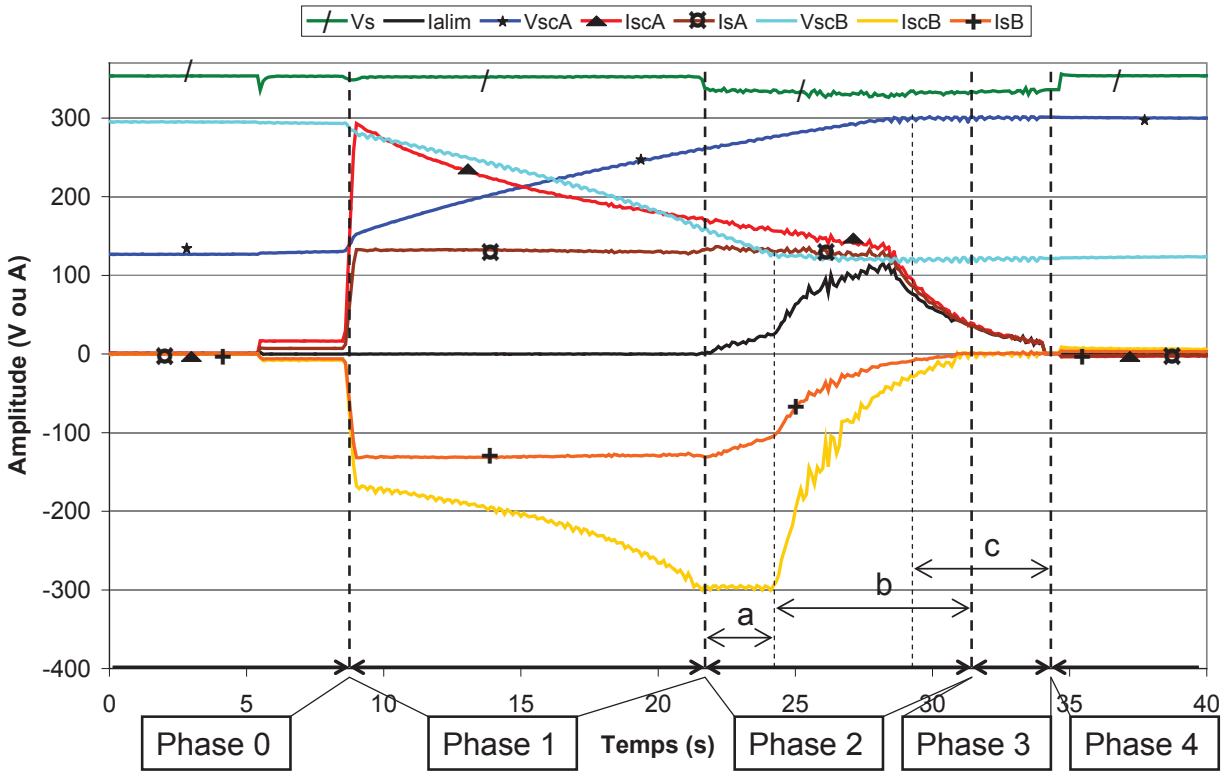


Figure 4. 5 : Courbes des courants (A) et des tensions (V) relatives à la charge CA / décharge CB

Avec l'ensemble de ces courbes, il est possible de calculer la capacité de chacun des coffres en appliquant la méthode « constructeur » (**paragraphe 2.1.3.1**). Des bilans de puissance et donc, des rendements, peuvent aussi être calculés (rendements des 120 supercondensateurs, des convertisseurs, des coffres dans leur ensemble). En se basant sur les pertes des 120 supercondensateurs montés en séries, il est possible d'évaluer une « résistance énergétique » (**paragraphe 2.1.3.1**). Cependant, la présence d'un système d'équilibrage dissipatif a tendance à surévaluer cette résistance. En effet, l'énergie dissipée par le système d'équilibrage n'étant pas connu, elle est attribuée à des pertes dans les supercondensateurs. Néanmoins, des tendances pourront être déduites de ces relevés.

4.1.3. Acquisitions

Le châssis NI utilisé (compact DAQ), sur lequel peut venir s'encliqueter au maximum 8 modules, est relié par une liaison USB au PC dédié à l'acquisition. En fonction du module choisi, il est possible d'effectuer différentes mesures d'une même grandeur à une fréquence maximale d'acquisition variable suivant le module. Les 8 modules suivants ont été choisis pour réaliser notre système :

○ 4 modules permettant d'acquérir sur chacun d'eux 4 tensions comprises entre ± 10V à une fréquence maximale de 100kHz. L'ensemble des ces 4 modules permettent donc la mesure simultanée d'un maximum de 16 voies en tensions. 7 d'entres elles sont déjà utilisées pour l'acquisition des grandeurs suivantes : V_s ; i_{alim} ; V_{scA} ; i_{scA} ; i_{sA} ; V_{scB} ; i_{scB} (voir **Figure 4. 2**)

○ 3 autres modules permettant d'acquérir sur chacun d'eux 4 tensions multiplexées dédiées aux thermocouples. Ces 3 modules permettent donc l'acquisition de 12 températures différentes.

○ Le dernier module est constitué de 4 relais commandables qui permet d'interagir directement avec le cyclage en court. Son rôle a déjà été présenté dans le **paragraphe 4.1.1**.

Afin d'utiliser judicieusement les mesures possibles restantes, une mesure à la caméra thermique a été réalisée afin d'évaluer les gradients de température présent au sein d'un coffre. La **Figure 4. 6** représente une photo thermique d'une face du coffre CA.

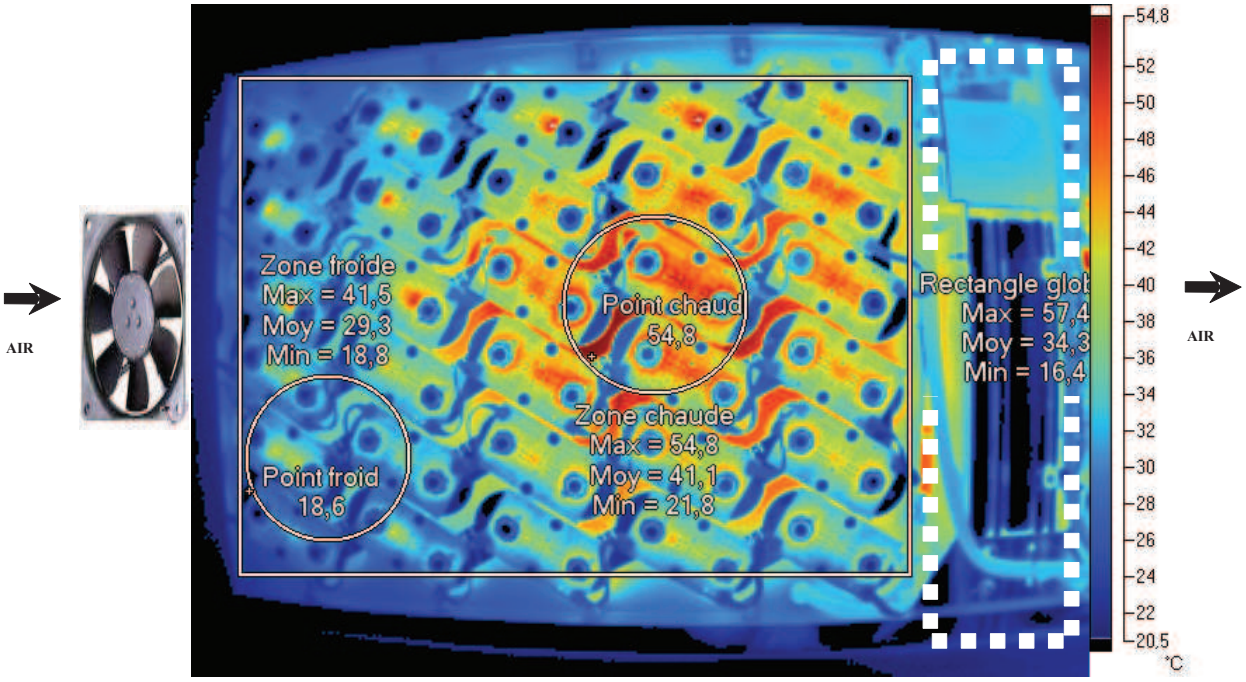


Figure 4. 6 : Image thermique d'une face du coffre CA avec des zones indicatives sur les températures relevées.

Avant d'ouvrir le capot du coffre et d'arrêter la ventilation pour prendre la photo thermique de la **Figure 4. 6**, le coffre a subi un cyclage assez contraignant pendant un temps suffisamment long pour que le régime thermique permanent ait été atteint. Il apparaît plusieurs zones distinctes sur la **Figure 4. 6** : un point chaud, un point froid ainsi que 3 zones (zone froide, zone chaude et zone globale) à coté desquelles sont indiquées les températures

maximales, minimales et moyennes. La zone globale permet d'évaluer les températures de l'ensemble des supercondensateurs, alors que les deux autres zones (chaude et froide) se concentrent sur des ensembles plus restreints. Les valeurs absolues de températures sont données à titre indicatif car les coefficients d'émissions diffèrent suivant les matériaux observés. Cependant, en permiére approximation, les températures crêtes locales sont réparties sur des isothermes concentriques (comme sur le schéma de **Figure 4. 21**) dont le centre chaud peut être vu approximativement comme la zone chaude repérée sur la **Figure 4. 6** **[43]**.

Le choix fait pour positionner les mesures additionnelles (permettant de suivre certains supercondensateurs de plus près) essaie de prendre en compte le plus large gradient possible en température. La **Figure 4. 7** montre le choix retenu pour l'acquisition de données individuelles supplémentaires. Sur cette même figure, les cercles rouge et bleu localisent respectivement les zones chaudes et froides identifiées à partir de la photo thermique de la **Figure 4.6**. Enfin, deux mesures de températures ambiantes sont également effectuées. L'une se situe à proximité de l'entrée d'air et une autre à proximité de la sortie d'air du coffre CA.

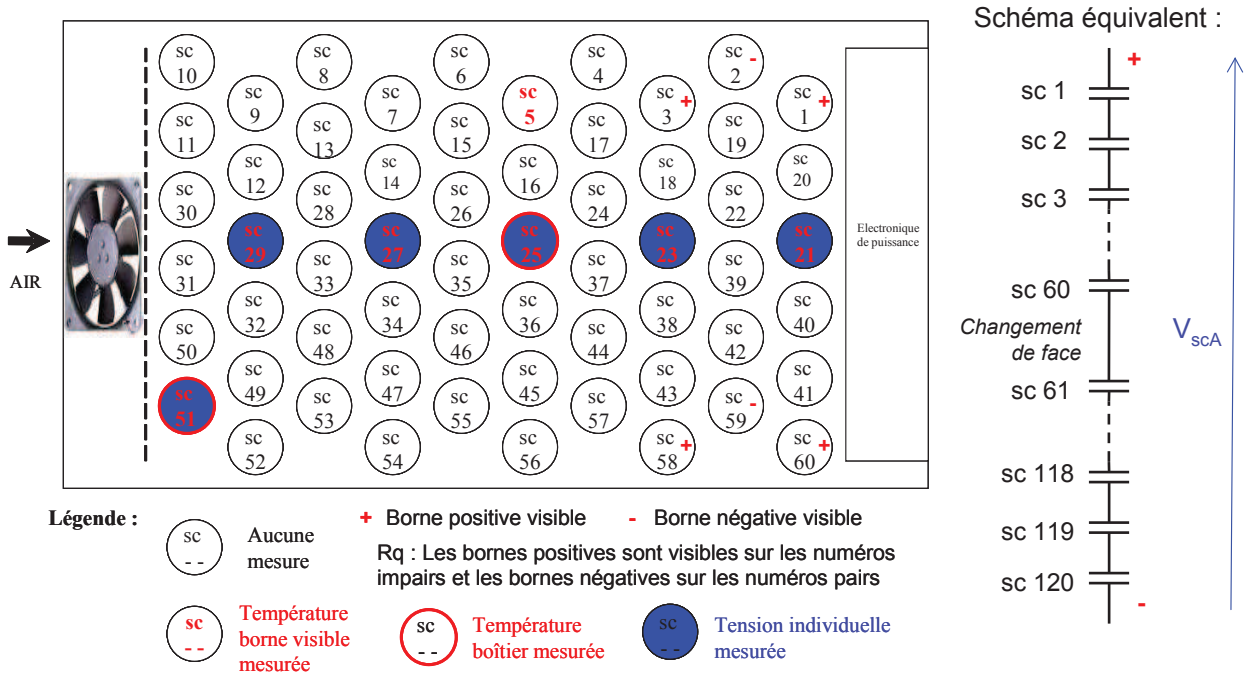


Figure 4. 7 : Schéma d'implantation des mesures additionnelles

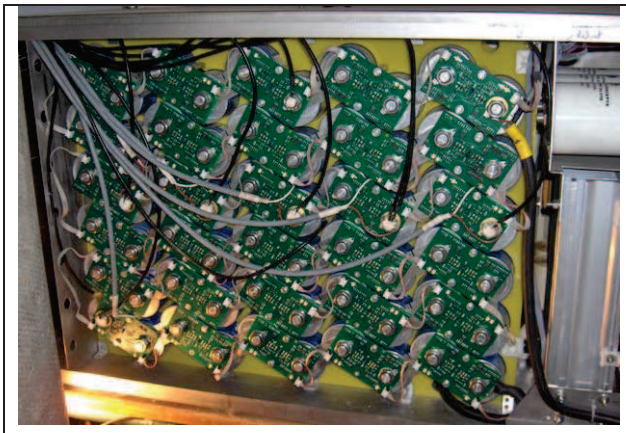
6 mesures de tensions individuelles ont donc été rajoutées permettant ainsi de suivre de plus près les supercondensateurs numérotés 21 ; 23 ; 25 ; 27 ; 29 et 51. Enfin, 11 mesures de températures relatives au coffre CA sont effectuées réparties comme telles : 7 mesures des

températures aux bornes des supercondensateurs 5-21-23-25-27-29-51, 2 mesures des températures boîtier (25-51) et 2 mesures de la température ambiante. La voie restante en température a été utilisée pour acquérir une température du coffre CB à l'endroit de la zone chaude identifié sur le coffre CA.

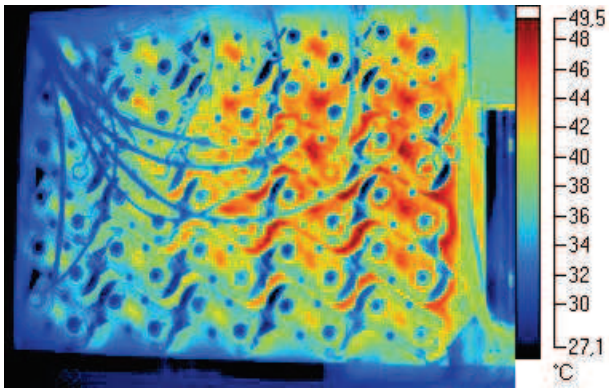
Avant de mettre en place les mesures supplémentaires, l'ensemble des 60 supercondensateurs, constituant la face instrumentée, ont été sortis et caractérisés en effectuant deux cycles de charge/décharge à courant constant entre les tensions nominales (de 2,7V) et 0V (un essai a été effectué à 250A et un autre à 500A). De plus, les supercondensateurs instrumentés ont aussi subi une spectroscopie complète d'impédance à température ambiante. Ces mesures constitueront l'état initial du coffre, dont les résultats seront présentés en même temps que ceux obtenus après le cyclage d'endurance.

L'acquisition des voies en tensions peut se faire à 100kHz au maximum. Dans le cas idéal, et d'après le théorème de Shannon, seul les signaux contenant des fréquences inférieures ou égales à la demi-fréquence d'acquisition (50kHz) peuvent être correctement reconstitués. De ce fait, il est important de filtrer, avant même l'acquisition, les signaux analogiques mesurés. Ces filtres sont communément appelés filtres anti-repliement. Par conséquent, chaque voie en tension est filtrée par un circuit analogique utilisant des amplificateurs opérationnels (AOP). Le filtre anti-repliement retenu pour notre application, est un filtre avec une fréquence de coupure (f_c) de 40kHz, d'ordre 4, avec une structure de type Sallen&Key et une réponse de type Bessel (**annexe 7.6**).

La **Figure 4. 8** montre une photo dans le domaine visible (**a**) et une autre en infrarouge (**b**) de la face instrumentée du coffre CA.



a) Photo de la face instrumentée du coffre CA



b) Photo thermique de la face instrumentée

Figure 4. 8 : Photo visible et infrarouge de la face instrumentée du coffre CA

Sur la **Figure 4. 8 a)**, on peut distinguer deux types de câbles pour deux types de mesures différentes. Les câbles gris mesurent la tension aux bornes d'un supercondensateur à l'aide de deux rondelles soudées à leurs extrémités. Les câbles noirs sont des thermocouples qui ont été collés avec de la pâte thermique aux bornes ou sur le boîtier de certains supercondensateurs. Les capots supérieurs des coffres ont été percés afin de faire sortir les fils de mesures sans perturber sensiblement la ventilation interne.

Le matériel utilisé ainsi que le déroulement d'un cycle a été présenté au début de ce paragraphe. Les acquisitions, qui ont été choisies, se justifient par une volonté de prendre en considération les composants présentant entre eux un fort gradient de température. L'écart maximum de température au sein du coffre peut être évalué grâce au plus grand différentiel de température existant entre les composants suivis.

Dans la suite nous allons présenter les résultats liés au cyclage et au vieillissement qu'il engendre.

4.2. Cyclage et vieillissement

Le test d'endurance, de deux systèmes complets de stockage, est difficilement exploitable pour obtenir avec précision les causes du vieillissement. Dans le paragraphe précédent, des dispersions de températures ont été mises en évidence à l'aide de photographies thermiques. Ces dispersions thermiques laissent présager un vieillissement inhomogène des composants de stockage. L'existence d'une dispersion en tension peut aussi accroître la dispersion du vieillissement et ce malgré la présence d'un système d'équilibrage.

Les prototypes utilisés n'ont pas été développés à des fins scientifiques mais plutôt pour répondre à un cahier des charges industriels. En conséquent, il n'a pas été prévu de régulation fine des grandeurs jugées intéressantes pour le vieillissement (température, tension …). Ces considérations expliquent en grande partie la complexité de l'exploitation des résultats issus de ce test. Cependant, l'utilisation d'un système complet met en évidence certaines problématiques supplémentaires et permet d'évaluer la dispersion du vieillissement.

Pour des raisons de sécurité, le vieillissement des coffres s'est fait dans une pièce située sur le toit du bâtiment abritant le laboratoire. La température en toiture varie fortement entre l'été et l'hiver mais aussi entre la journée et la nuit, surtout s'il s'agit d'un jour ensoleillé. Cependant, l'implantation prévue sur le trolleybus étant aussi en toiture, il n'est donc pas aberrant d'effectuer des tests d'endurance dans cette même configuration.

Les résultats obtenus en cours de cyclage sont tout d'abord présentés, puis des comparaisons sont faites entre les observations initiales et après cyclage.

4.2.1. Vieillissements et défaillances observés en cours de cyclage

Au cours du cyclage, le seul paramètre d'entrée maîtrisé est le temps de pause. Les 4000 premiers cycles des coffres ont été utilisés pour plusieurs essais préliminaires. Tout d'abord, les coffres ont subi des cyclage pour la réalisation de photos thermiques permettant la déduction des points chauds. En même temps, le déverminage du programme réalisé sur Labview a pu être commencé et s'est poursuivi avec la mise en place des mesures additionnelles. Ensuite, des cyclages à temps de pause constant ont été réalisés permettant à M. Hijazi d'identifier certains paramètres du modèle électrothermique du coffre qu'il a développé **[27]** (**Figure 4. 9**). Ces essais consistaient à obtenir l'échauffement des supercondensateurs en fonction de différents temps de pause fixes et, pour deux valeurs différentes de la vitesse de ventilation. La **Figure 4. 9** montre les températures sur les bornes des composants mesurées sur une face du coffre CA pour 180 cycles effectués avec un temps de pause entre charge/décharge de 90s. L'ensemble des résultats obtenus par ces tests ainsi que le modèle électrothermique développé ont fait l'objet d'un chapitre de la thèse de M. Hizaji **[27]**.

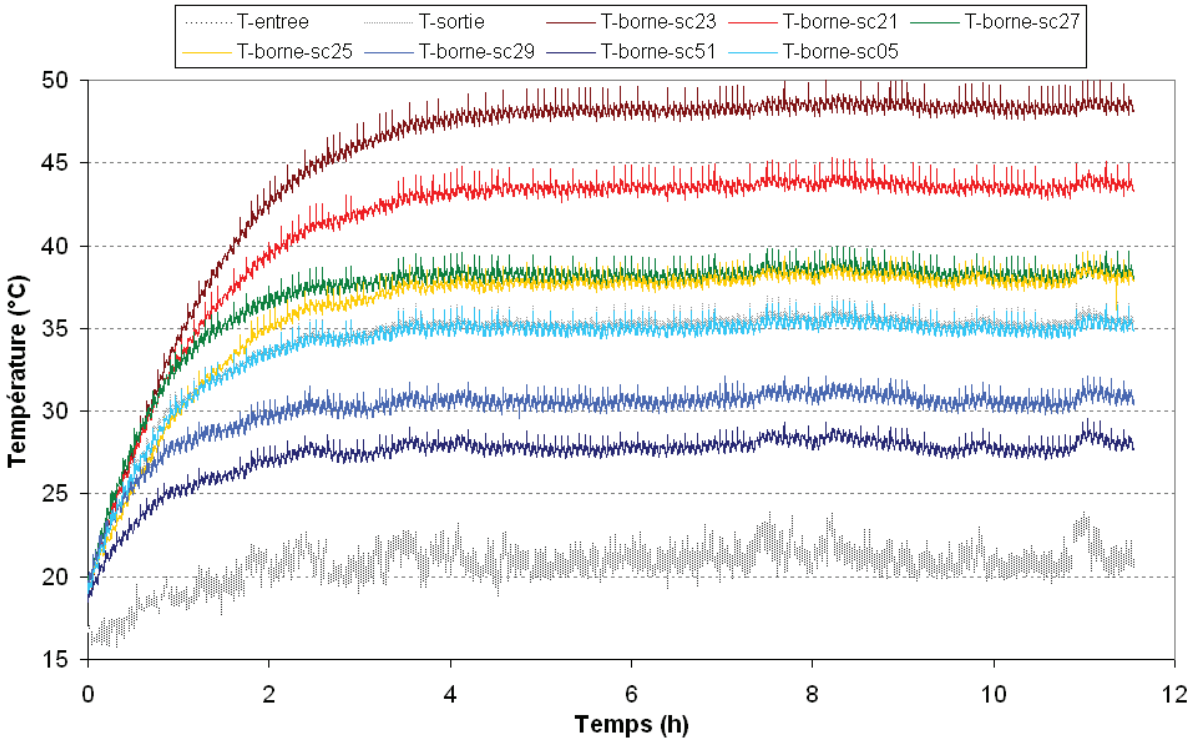


Figure 4. 9 : Echauffement des supercondensateurs instrumentés

Les échauffements observables sur la **Figure 4. 9** montrent une certaine similitude avec les écarts attendus au vu de la photographie infrarouge **Figure 4. 8 b).** Pour une meilleure lisibilité des courbes, les couleurs choisies pour chacun des supercondensateurs sont identiques tout au long de ce chapitre et sont représentatives de leur position vis-à-vis du point chaud identifié sur les photographies infrarouges.

Le programme Labview développé pour nos essais permet de gérer les temps de pause des coffres. A l'aide des 4 positions possibles des deux relais T1 et T2 (**Figure 4. 2**), le programme peut faire basculer le temps de pause sur l'une des quatre valeurs préchargées dans les deux coffres. Les 4 temps de pause préchargés dans les deux coffres sont identiques, mais ont été régulièrement changés en fonction des conditions climatiques. Le choix du temps de pause se fait en fonction de la température maximale mesurée et de deux butées (une haute, une basse) saisies par l'utilisateur dans le programme Labview (typiquement 62 °C et 50 °C). Effectivement, si la température maximale mesurée est en dessous ou en dessus respectivement de la butée basse ou de la butée haute, le temps de pause est alors respectivement augmenté ou diminué. Dans le cas critique où la température maximale est dépassée, alors que le temps de pause appliqué est déjà le plus long des temps préchargés, le programme stoppe le cyclage (à l'aide des relais d'arrêt d'urgence représentés sur la **Figure 4.**

2). Sur la **Figure 4. 10**, la température mesurée en entrée d'air du coffre CA, le temps de pause appliquée (à l'échelle ½ pour une meilleure lisibilité) ainsi que les courants efficaces mesurés durant le cyclage, sont représentés. Il apparaît que le temps de pause appliqué est intimement lié à la température ambiante, ce qui influence directement les courants efficaces.

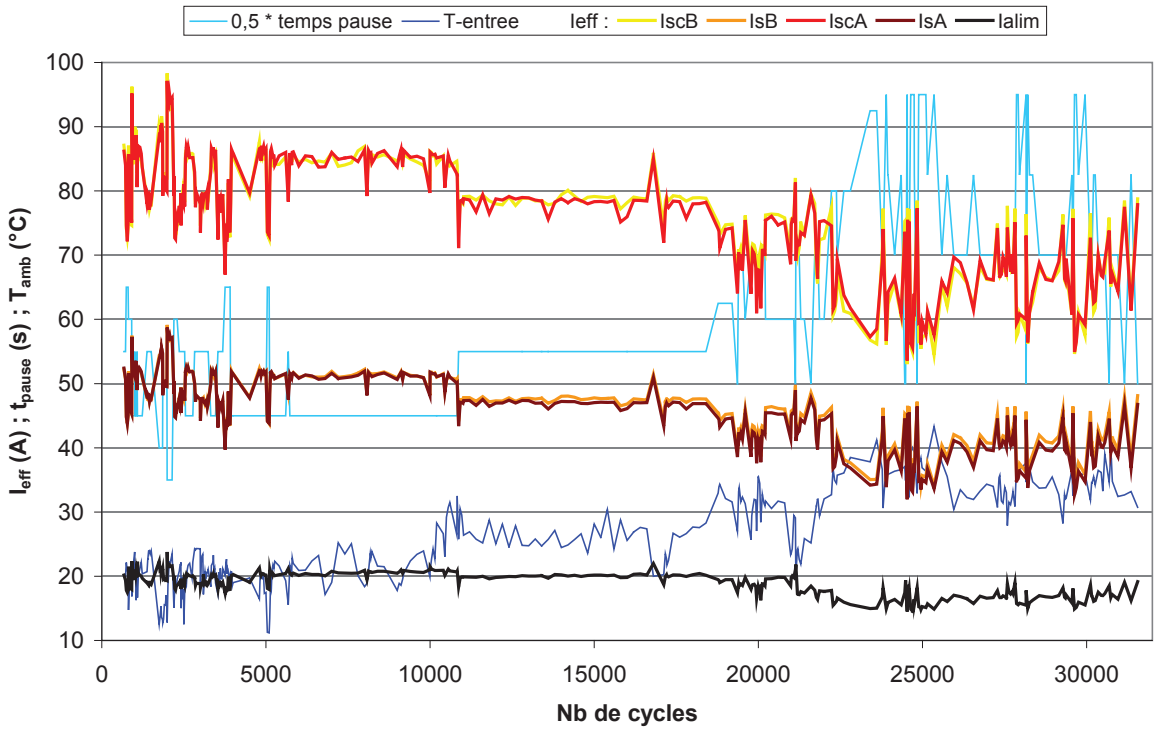


Figure 4. 10 : Courants efficaces (IscA ; IscB ; IsA ; IsB), temps de pause, et température ambiante (T-entree) au cours du cyclage.

Lors d'une reprise du cyclage, la pièce est échauffée et la température ambiante augmente jusqu'à atteindre un nouveau point d'équilibre. On peut voir sur la **Figure 4. 10** que la température ambiante chute régulièrement en dessous des 20°C pour les 10 000 premiers cycles, car ceux-ci ont eut lieu durant une période hivernale 2009/2010. Puis, au fur et à mesure que l'été approche, la température ambiante et le temps de pause augmente, et par conséquence, les courants efficaces diminuent. Sur la **Figure 4. 11**, les températures des bornes mesurées sont représentées en fonction du nombre de cycles effectués.

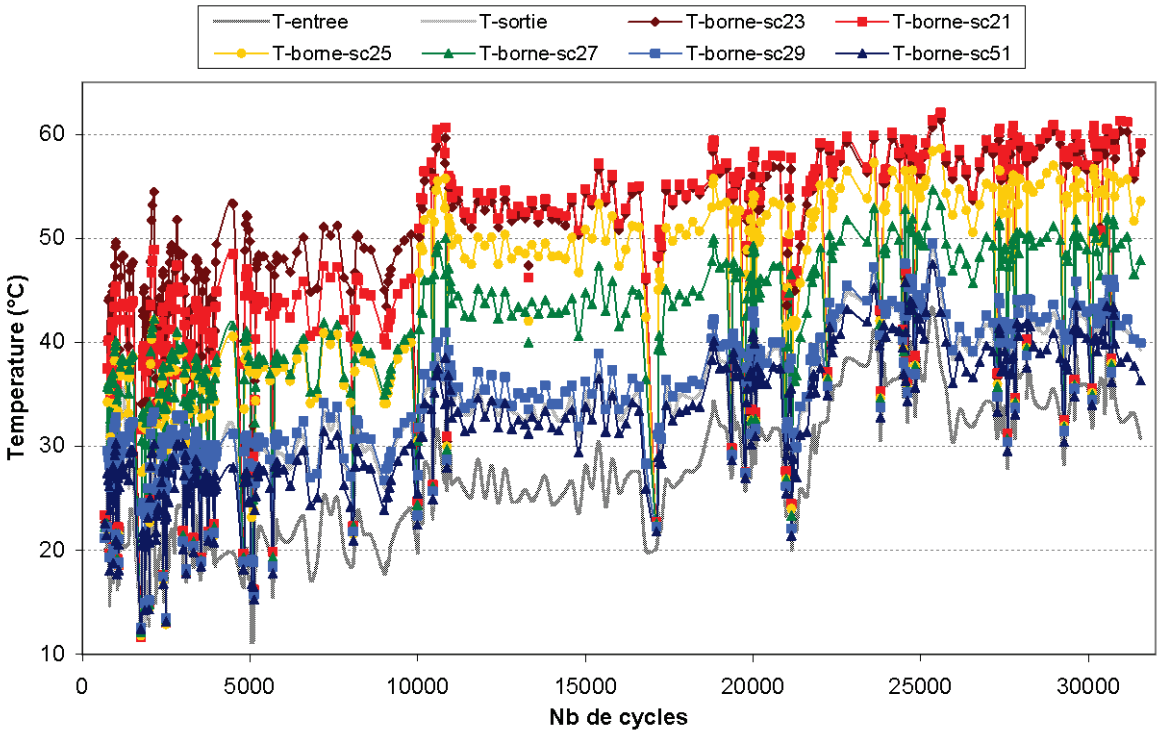


Figure 4. 11 : Températures d'entrée et sortie d'air ainsi que les températures bornes relevées au cours du cyclage

Sur la **Figure 4. 10**, on peut voir que le temps de pause passe de 90s à 110s aux alentours des 10 000 cycles, ce qui coïncide avec l'augmentation de la température ambiante. Cependant, sur la **Figure 4. 11**, on remarque que les températures des bornes sont tout de même plus importantes. D'ailleurs, sur la figure suivante, qui représente l'échauffement des bornes, on ne voit pas de diminution de l'échauffement (il s'agit des mêmes courbes auxquelles la température ambiante d'entrée a été retranchée).

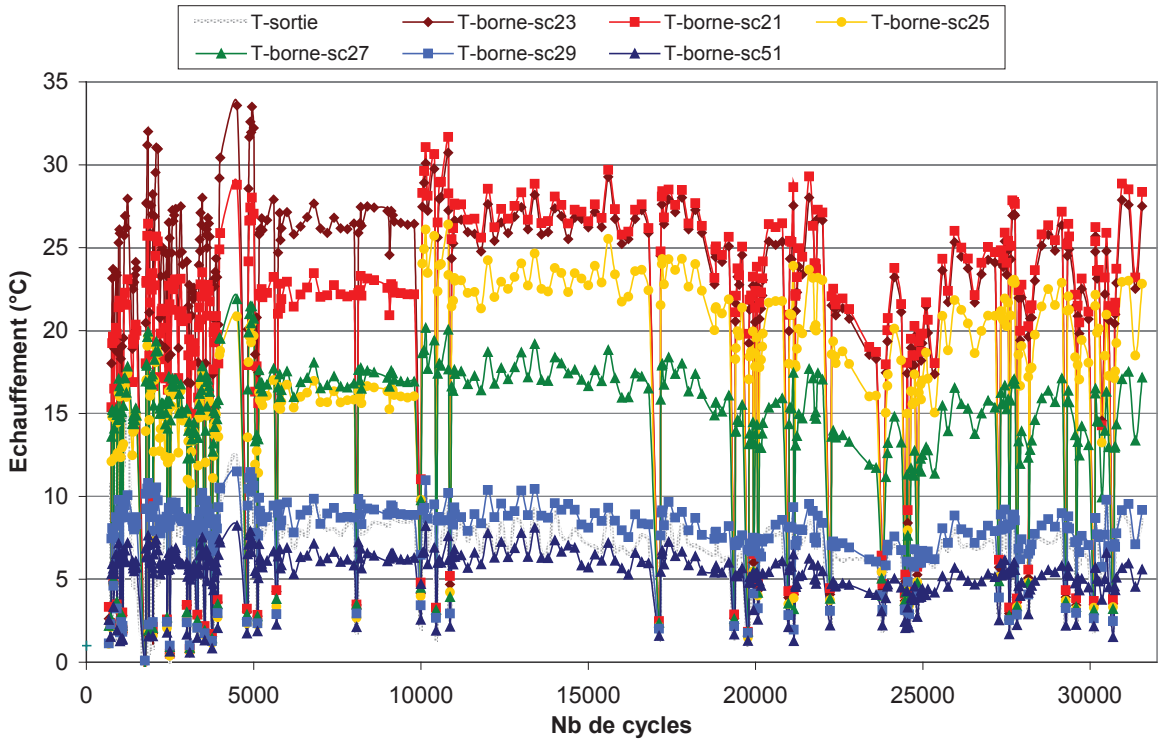


Figure 4. 12 : Echauffement des bornes et de l'air relevés au cours du cyclage

De plus, sur la **figure 4. 12** après les 10 000 premiers cycles, on peut constater que les températures bornes des supercondensateurs 21 et 25 sont étrangement plus importantes qu'avant, alors que le courant efficace a diminué. Effectivement, un premier arrêt important, a eu lieu aux alentours des 10 000 cycles à cause d'une panne de la carte de commande des IGBTs du coffre CA. Cette panne a, peut-être, eu une influence sur l'état de santé de certains supercondensateurs. Le test d'endurance a souvent subi des arrêts pour plusieurs types de problèmes (température mesuré excessive, détection d'erreur et plantage de l'acquisition, coupure de courant …). Ces arrêts sont identifiables sur la **figure 4. 12** par une valeur de l'échauffement proche de 0°C.

Les deux figures précédentes (**4. 11** et **4. 12**) mettent en évidence des différences importantes entre les bornes des supercondensateurs. Ces différences peuvent dépasser les 20°C. Ces écarts importants de température laissent envisager des durées de vie très hétérogènes entre composants (pouvant être dans un facteur 4 entre les composants d'un même coffre). Sur les 10 000 derniers cycles, l'augmentation de la température ambiante entraîne la diminution du courant efficace (temps de pause augmenté).

De ce fait, l'amplitude des échauffements et leur écart diminuent (**figure 4. 12**). Ce phénomène n'était pas observable aux alentours de 10 000 cycles. Cependant, les contraintes liées à la

température ne diminuent pas lors de ces derniers 10 000 cycles, car les températures de fonctionnement ont, quant à elles, augmentées (**figure 4. 11**).

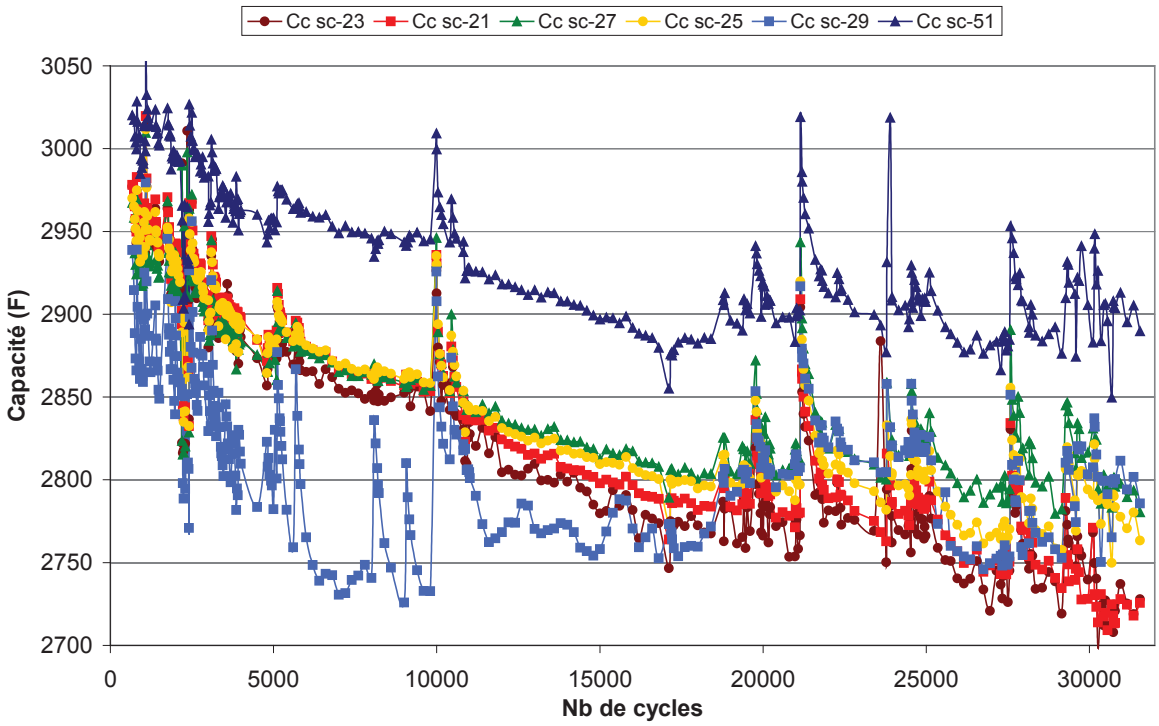


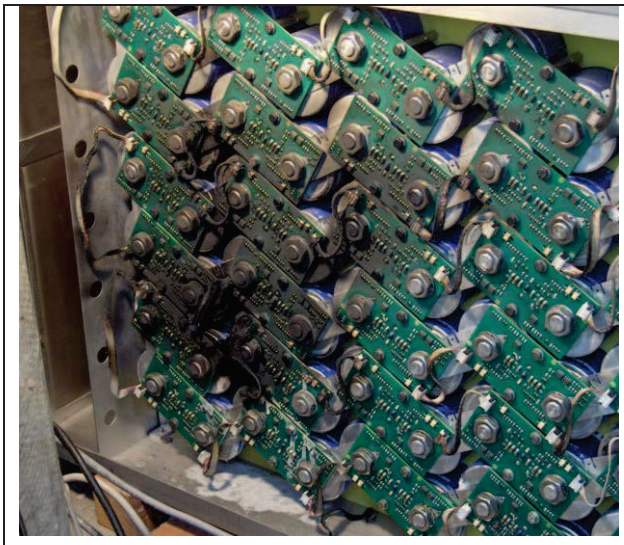
Figure 4. 13 : Evolution des capacités « méthode constructeur » en cours de cyclage

La **Figure 4. 13** montre l'évolution de la capacité au cours du vieillissement. Avant le cyclage (nombre de cycle nul) les valeurs initiales des capacités ne sont pas liées à leur position dans le coffre ni à leur température observée sur la **Figure 4. 7**. Les capacités des deux composants situés dans des zones froides (sc29 et sc51) constituent les deux extremums des capacités suivies. Les autres supercondensateurs ont une valeur capacitive aux alentours de leur valeur nominale. Cependant, au cours du cyclage, les capacités des composants les plus chauds diminuent plus fortement que les capacités des composants les plus froids indiquant un effet de la température à long terme indéniable.

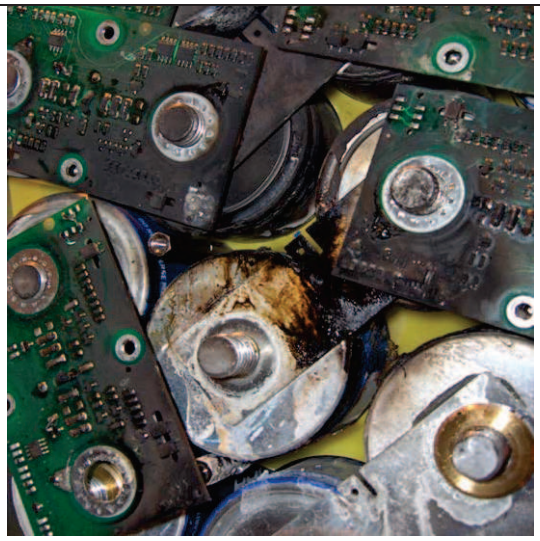
Des régénérations fréquentes des capacités sont observables sur la **Figure 4. 13**. Ces régénérations coïncident avec des arrêts occasionnels du cyclage, comme le changement de la carte de commande des IGBT du coffre CA aux alentours des 10 000 cycles. Le deuxième arrêt important a eu lieu à cause d'une surchauffe des supercondensateurs du coffre CB au alentour du 21000ème cycle. Sur la **Figure 4. 13**, on peut donc observer une régénération importante pour l'ensemble des composants lors de ces deux arrêts prolongés. Cependant,

tous les composants ne semblent pas se régénérer exactement de la même manière, certain semblant être plus sensibles que d'autres aux arrêts, même de courte durée.

La **Figure 4. 14** est un ensemble de photographies prises lors du dépannage du coffre CB après la surchauffe survenue aux alentours du 21 000 cycles. Les cartes d'équilibrage d'origines étant endommagées, celles-ci ont été remplacées par d'autres cartes plus petites vendues par Maxwell (**Figure 4. 14 d**).

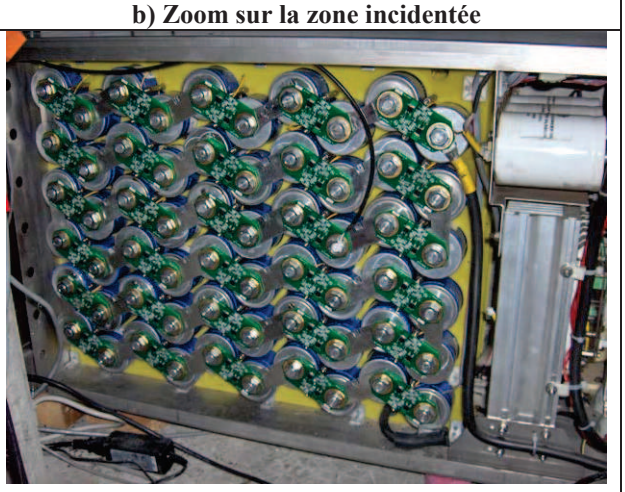


a) Vue d'ensemble de la face incidentée



b) Zoom sur la zone incidentée

c) Supercondensateur le plus endommagé



d) Vue d'ensemble de la face après intervention suite à l'incident

Figure 4. 14 : Photographies suite à l'incident sur le coffre CB

Sur les photographies de la **Figure 4. 14 a)** et **b)**, un dépôt noir est observable sur une zone importante du coffre. La présence d'un dépôt blanc d'électrolyte sur le bas du coffre CB, visible sur la **Figure 4. 14 a)**, indique la destruction et la fuite de plusieurs supercondensateurs sûrement liés à une température excessive.

Certaines fuites ont été observées au niveau de la vis d'autres sont liées à une rupture d'étanchéité au niveau de la base du cylindre du boîtier (comme les fuites qui ont eu lieu en vieillissement calendaire). Enfin un supercondensateur a fui par l'ouverture de la rainure sur le boîtier (**Figure 4. 14 c)**. Les supercondensateurs jugés visiblement endommagés, ou de poids trop faible, ont été échangés avec des nouveaux.

Afin d'avoir une idée des contraintes en tension appliquées au supercondensateur, la **Figure 4. 15** montre les tensions individuelles aux bornes des supercondensateurs après la charge et la décharge complète du coffre CA.

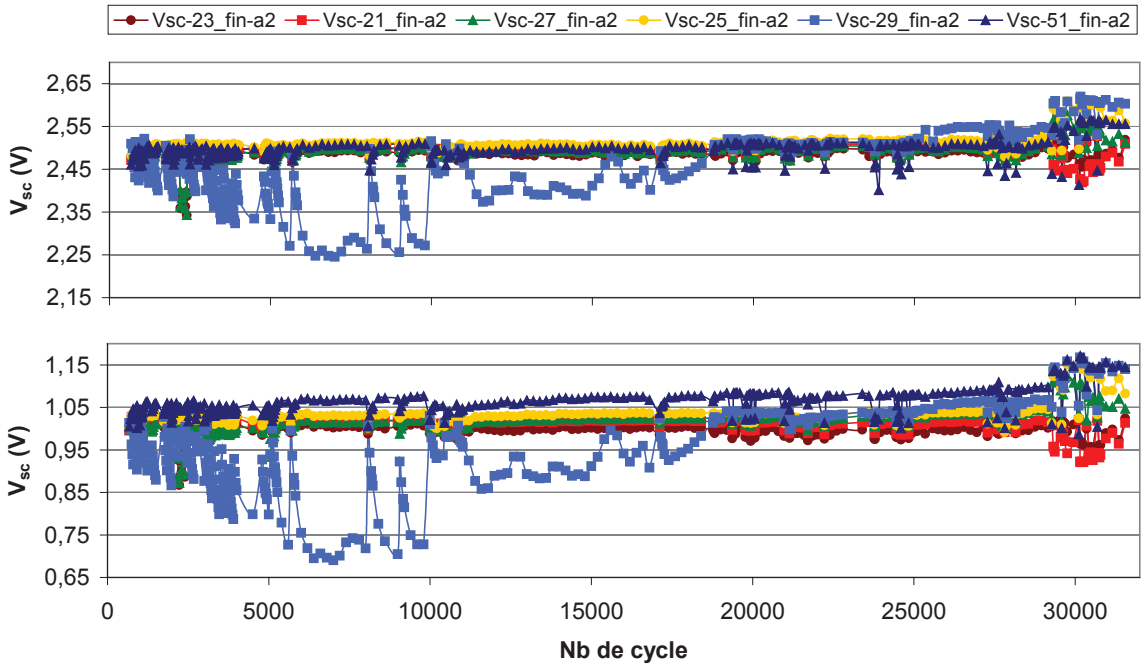
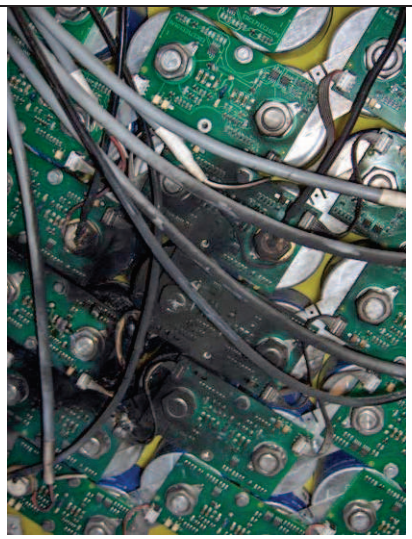


Figure 4. 15 : Tension de fin charge (haut) /décharge (bas) des composants suivis de la face instrumentée du coffre CA

Cette figure montre que l'équilibrage s'est bien effectué jusqu'au 29000ème cycle. Ensuite, il semble que l'équilibrage soit devenu défaillant car des tensions pouvant atteindre 2.6 V sont apparues sur certains supercondensateurs suivis. Cette défaillance est sûrement à l'origine de l'incident qui a eu lieu au sein de coffre CA avant l'arrêt complet du cyclage. Il est d'ailleurs probable que ce soit ce même type de défaut qui soit à l'origine de la surchauffe de certains supercondensateurs du coffre CB aux alentours de 21 000 cycles.

La **Figure 4. 16** regroupe 2 photographies du coffre CA après l'incident survenu en fin de cyclage sur la face instrumentée.



a) Zone endommagée de la face instrumentée (coffre CA)	b) Zoom sur le supercondensateur le plus endommagé

Figure 4. 16 : Photographie suite à l'incident sur le coffre CA

La zone noircie sur la photographie de la **Figure 4. 16 a)** par l'incident est plus petite que précédemment. Cependant le supercondensateur sc32 semble avoir été exposé à des températures plus élevées, vu que son boîtier a fondu (**Figure 4. 16 b**).

Il semblerait que les deux incidents soient dus à un dysfonctionnement de l'équilibrage. Effectivement, l'absence d'équilibrage engendrerait la montée en température de certains composants fortement déséquilibrés et présentant de fortes surtensions. Cette surtension couplée à une température excessive amènerait à une fuite d'électrolyte du composant. Cette fuite n'entraînant pas la mise hors service du coffre, le composant défaillant peut continuer à fonctionner d'une manière dégradée. Cette situation peut l'amener à s'échauffer d'avantage, et dans un cas critique, à s'enflammer.

Les composants encore dans un état correct ont subi après le cyclage une caractérisation de charge /décharge à courant constant de 250 et 500A. Les composants suivis de plus près ont quant à eux, subit en plus une spectroscopie complète. Le paragraphe suivant compare ces résultats avant et après cyclage.

4.2.2. Comparaison des résultats initiaux à ceux post cyclage

Dans ce paragraphe, les résultats des caractérisations initiales sont comparés à ceux obtenus après le cyclage.

4.2.2.1. Comparaison entre les spectroscopies initiales et finales

Chacun des composants suivis de près ont subi deux spectroscopies complètes. La première a eu lieu lorsqu'ils ont été sélectionnés à la vue de la photographie thermique initiale, et la seconde après l'arrêt définitif du test d'endurance. La **Figure 4. 17** regroupe sur un même diagramme de Post-Nyquist les deux spectroscopies, initiale et finale, pour les basses fréquences. L'analyse et la comparaison de l'évolution des capacités et des résistances s'effectueront pour une fréquence de 10 mHz.

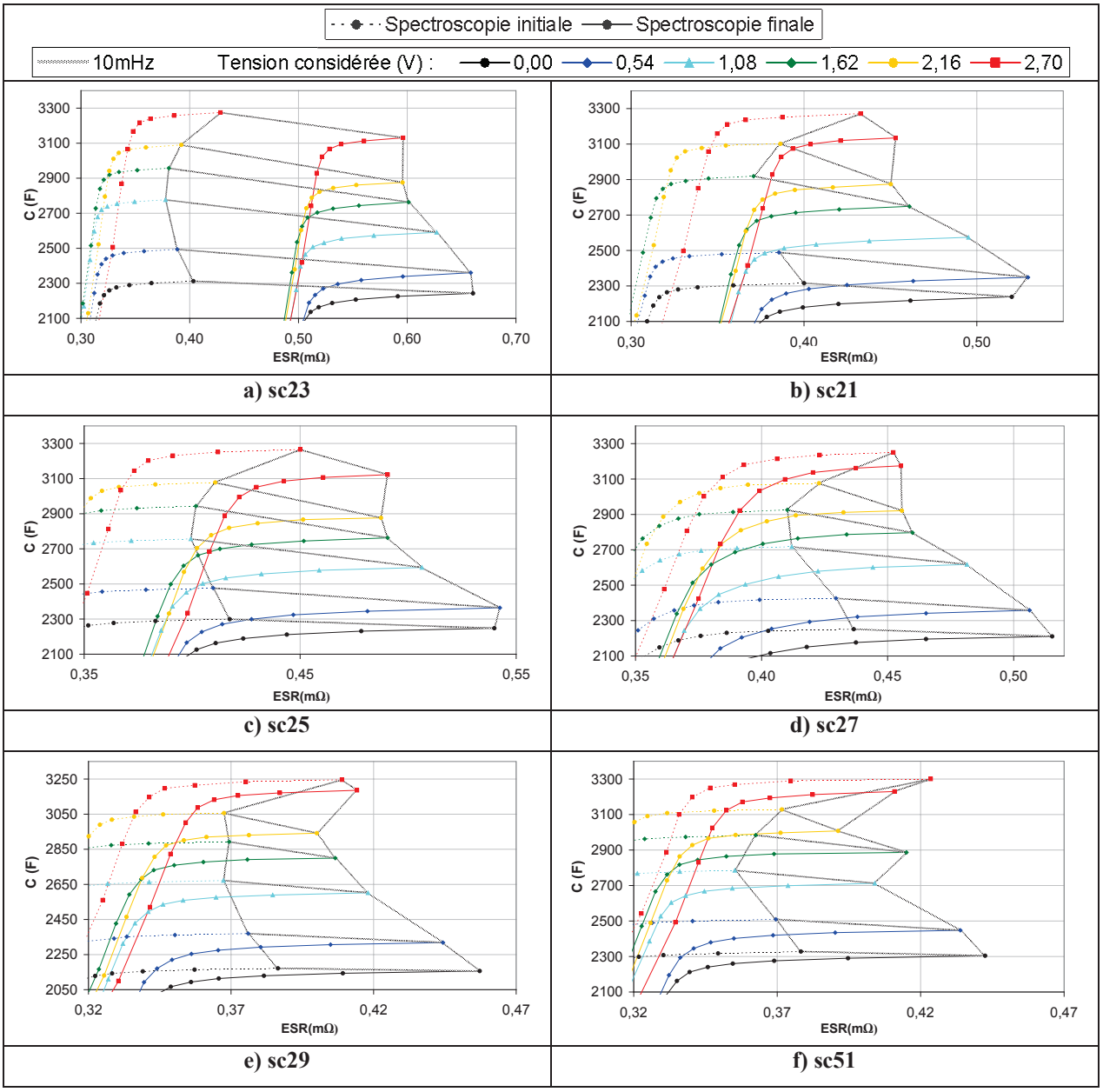


Figure 4. 17 : Diagrammes de Post-Nyquist initiaux et finaux des 6 supercondensateurs suivis de près

Les diagrammes de Post-Nyquist des supercondensateurs sont rangés par ordre décroissant en fonction de la température borne mesurée. La **Figure 4. 17 a)** fait référence au sc23 qui avait la température la plus élevée alors que la **Figure 4. 17 f)** fait référence au composant le plus froid. Les dégradations suivent quasiment cet ordre décroissant, c'est-à-dire que le supercondensateur le plus chaud présente la dégradation permanente la plus importante.

Dans les **Tableau 4. 2** et **Tableau 4. 3**, les durées de vie moyennes sont calculées vis-à-vis des dégradations moyennes, et en supposant que le vieillissement est linéaire. Pour un cyclage de 30000 cycles, l'équation de la durée de vie devient :

Eq 85 :

$$\tau(c) = 30000 \times \frac{20}{<\%>}$$

a) Pour la capacité

$$\tau(c) = 30000 \times \frac{100}{<\%>}$$

b) Pour la résistance

Avec : τ(c) le durée de vie en nombre de cycle ; <%> la valeur moyenne des dégradations observée pour l'ensemble des tensions de polarisations.

Le **Tableau 4. 2** quantifie les dégradations obtenues pour la capacité mesurée par spectroscopie d'impédance à la fréquence de 10 mHz :

Capacité (F) initiale (C_0) et finale (C_f) à 10 mHz								
Tension		0V	0,54V	1,08V	1,62V	2,16V	2,7V	<m>
sc23	C_0	2313	2494	2777	2957	3090	3275	2818
	C_f	2243	2360	2591	2763	2876	3131	2661
	%	-3,01	-5,35	-6,69	-6,56	-6,94	-4,41	-5,49
	τ (c)	$1,99.10^5$	$1,12.10^5$	$8,97.10^4$	$9,15.10^4$	$8,64.10^4$	$1,36.10^5$	$1,09.10^5$
sc21	C_0	2316	2489	---	2919	3102	3272	2819
	C_f	2239	2349	2574	2748	2874	3134	2653
	%	-3,33	-5,65	---	-5,84	-7,35	-4,21	-5,28
	τ (c)	$1,80.10^5$	$1,06.10^5$	---	$1,03.10^5$	$8,16.10^4$	$1,43.10^5$	$1,14.10^5$
sc25	C_0	2299	2477	2757	2944	3078	3266	2803
	C_f	2248	2364	2594	2763	2876	3122	2661
	%	-2,24	-4,54	-5,91	-6,15	-6,55	-4,40	-4,97
	τ (c)	$2,68.10^5$	$1,32.10^5$	$1,01.10^5$	$9,75.10^4$	$9,16.10^4$	$1,36.10^5$	$1,21.10^5$
sc27	C_0	2251	2426	2717	2926	3076	3250	2774
	C_f	2211	2358	2617	2797	2921	3175	2680
	%	-1,80	-2,78	-3,69	-4,40	-5,03	-2,33	-3,34
	τ (c)	$3,34.10^5$	$2,16.10^5$	$1,63.10^5$	$1,37.10^5$	$1,19.10^5$	$2,58.10^5$	$1,80.10^5$
sc29	C_0	2172	2370	2672	2893	3056	3246	2735
	C_f	2156	2318	2602	2800	2942	3186	2667
	%	-0,70	-2,18	-2,63	-3,21	-3,75	-1,85	-2,39
	τ (c)	$8,52.10^5$	$2,76.10^5$	$2,28.10^5$	$1,87.10^5$	$1,60.10^5$	$3,24.10^5$	$2,51.10^5$
sc51	C_0	2328	2510	2785	2984	3129	3300	2839
	C_f	2304	2448	2712	2886	3007	3230	2765
	%	-1,02	-2,47	-2,61	-3,26	-3,87	-2,15	-2,56
	τ (c)	$5,87.10^5$	$2,43.10^5$	$2,30.10^5$	$1,84.10^5$	$1,55.10^5$	$2,80.10^5$	$2,34.10^5$
<m>	$<C_0>$	2280	2461	2742	2937	3088	3268	2798
	$<C_f>$	2233	2366	2615	2793	2916	3163	2681
	<%>	-2,02	-3,83	-4,31	-4,90	-5,58	-3,22	-4,00
	<τ(c)>	$2,97.10^5$	$1,57.10^5$	$1,39.10^5$	$1,22.10^5$	$1,07.10^5$	$1,86.10^5$	$1,50.10^5$

Tableau 4. 2: Tableau récapitulatif des dégradations en capacité des supercondensateurs suivis de près au sein du coffre CA

Les durées de vie du **Tableau 4. 2** sont croissantes avec la diminution en température, exceptée pour les supercondensateurs sc29 et sc51. Ces résultats suivent donc la tendance d'une diminution de la durée de vie avec l'augmentation de la température. Le **Tableau 4. 3** est similaire au **Tableau 4. 2** sauf qu'il se base sur l'ESR obtenue par spectroscopie d'impédance à 10mHz.

Résistance (mΩ) initiale (R_0) et finale (R_f) à 10mHz								
Tension		0V	0,54V	1,08V	1,62V	2,16V	2,7V	<m>
sc23	R_0	0,403	0,388	0,378	0,381	0,392	0,428	0,395
	R_f	0,661	0,658	0,627	0,601	0,596	0,596	0,623
	%	63,8	69,5	66,0	57,9	51,9	39,2	58,0
	τ (c)	$4,71.10^4$	$4,32.10^4$	$4,54.10^4$	$5,18.10^4$	$5,78.10^4$	$7,65.10^4$	$5,17.10^4$
sc21	R_0	0,400	0,386	---	0,371	0,386	0,433	0,395
	R_f	0,520	0,530	0,495	0,461	0,450	0,453	0,485
	%	30,0	37,4	---	24,3	16,5	4,7	22,6
	τ (c)	$9,98.10^4$	$8,03.10^4$	---	$1,23.10^5$	$1,82.10^5$	$6,38.10^5$	$1,33.10^5$
sc25	R_0	0,417	0,410	0,399	0,402	0,411	0,450	0,415
	R_f	0,540	0,542	0,506	0,490	0,487	0,490	0,510
	%	29,3	32,4	26,8	22,1	18,7	9,0	23,0
	τ (c)	$1,02.10^5$	$9,26.10^4$	$1,12.10^5$	$1,36.10^5$	$1,61.10^5$	$3,34.10^5$	$1,30.10^5$
sc27	R_0	0,437	0,430	0,412	0,410	0,423	0,452	0,427
	R_f	0,515	0,506	0,481	0,460	0,456	0,455	0,479
	%	18,0	17,9	16,9	12,1	7,8	0,7	12,2
	τ (c)	$1,66.10^5$	$1,68.10^5$	$1,78.10^5$	$2,48.10^5$	$3,86.10^5$	$4,46.10^6$	$2,45.10^5$
sc29	R_0	0,386	0,376	0,367	0,369	0,368	0,409	0,379
	R_f	0,457	0,444	0,418	0,407	0,400	0,414	0,423
	%	18,3	18,2	13,8	10,1	8,9	1,3	11,8
	τ (c)	$1,64.10^5$	$1,65.10^5$	$2,17.10^5$	$2,98.10^5$	$3,39.10^5$	$2,33.10^6$	$2,55.10^5$
sc51	R_0	0,378	0,370	0,355	0,363	0,372	0,424	0,377
	R_f	0,443	0,434	0,404	0,415	0,391	0,411	0,416
	%	17,0	17,4	13,7	14,5	5,3	-3,0	10,8
	τ (c)	$1,77.10^5$	$1,72.10^5$	$2,18.10^5$	$2,07.10^5$	$5,68.10^5$	---	$2,77.10^5$
<m>	<R_0>	0,404	0,393	0,382	0,383	0,392	0,433	0,398
	<Rf>	0,523	0,519	0,489	0,472	0,463	0,470	0,489
	<%>	29,4	32,1	27,4	23,5	18,2	8,6	23,1
	<τ(c)>	$1,02.10^5$	$9,34.10^4$	$1,09.10^5$	$1,28.10^5$	$1,65.10^5$	$3,47.10^5$	$1,30.10^5$

Tableau 4. 3: Tableau récapitulatif des dégradations des résistances des supercondensateurs suivis de près au sein du coffre CA

Les données du **Tableau 4. 3** indiquent aussi des durées de vie croissantes avec la diminution de la température (excepté pour les composants sc21 et sc25). Les résultats issus de spectroscopies confirment donc que le vieillissement est plus rapide pour les composants

ayant une température plus importante. Cependant, suivant le critère de fin de vie choisi (-20% de la capacité ou doublement de l'ESR), il semblerait que les facteurs d'accélération soient différents. (**Tableau 4. 5**). Les écarts en température doivent être étudiés pour tenter d'expliquer les différentes vitesses de dégradation.

Le **Tableau 4. 4** récapitule certaines données relatives à la température. Les premières lignes donnent les températures et les échauffements moyens observés au cours des cycles. Les écarts moyens en température avec le composant sc51 sont aussi fournis sur la cinquième ligne du tableau. La température moyenne n'est théoriquement pas la valeur représentative du « stress » dû à la température. Effectivement, la température affecte de manière exponentielle la durée de vie, or la valeur moyenne de l'exponentielle d'une variable x n'est pas égale à l'exponentielle de la moyenne de x.

$$< \exp(T) > \neq \exp(< T >)$$

De ce fait, la température moyenne ne reflète pas le vieillissement moyen. La température θ_{eq} à considérer est celle qui engendre une vitesse de dégradation égale à la moyenne des vitesses de dégradation estimées en cours de cyclage. L'équation utilisée est donc la suivante :

Eq 86 : $$\theta_{eq} = -\theta_0 \times \ln\left(\frac{t}{\int_0^t \exp\left(\frac{-\theta_i}{\theta_0}\right)dt}\right)$$

Avec : θ_{eq} le température équivalente en terme de vitesse de dégradation ; θ_i température borne mesurée (Figure 4. 11) ; θ_0 constante identifiée soit sur les données « constructeur » soit sur les données « expérimental ».

Suivant l'identification de θ_0 utilisée (constructeur ou expérimental), les températures calendaires équivalentes au cyclage différent.

Au sein du **Tableau 4. 4**, des différences importantes peuvent être observées entre les températures moyennes et celles engendrant une vitesse de dégradation équivalente (calculé à l'aide de l'équation **Eq 86**).

L'échauffement est la différence de températures entre celle du composant et celle de l'entrée d'air du coffre (Tentrée). L'échauffement relatif est défini comme étant la différence de température entre les différents supercondensateurs et sc51, pris comme référence.

Composant	sc51	sc29	sc27	sc25	sc21	sc23
Mesures	Données relatives aux températures bornes mesurées (°C)					
Température moyenne < θ_i>	32,9	35,2	42,1	45,2	49,3	49,9
Echauffement moyen	5,2	7,7	14,6	17,7	21,8	22,4
Echauffement relatif	0	2,5	9,4	12,5	16,6	17,2
Température calendaire équivalente avec l'identification « constructeur » $\theta_{0\ cons}$=14,4°C						
Température θ_{eq}	34,3	36,6	43,8	48,0	52,1	52,2
Echauffement	5,5	7,9	15,2	18,8	23,2	23,9
Echauffement relatif $\Delta\theta_i$	0,0	2,4	9,7	13,3	17,7	18,4
Température calendaire équivalente avec l'identification « expérimental » $\theta_{0\ exp}$=12,3°C						
Température θ_{eq}	40,3	43,1	51,5	56,6	61,4	61,4
Echauffement	6,4	9,2	17,9	22,2	27,4	28,2
Echauffement relatif $\Delta\theta_i$	0,0	2,8	11,5	15,8	21,0	21,7

Tableau 4. 4 : Températures et échauffements moyens et équivalents des supercondensateurs instrumentés sur une face du coffre CA

Le **Tableau 4. 5** regroupe les durées de vie déduites des mesures de spectroscopie et plusieurs facteurs d'accélération de la dégradation. Les premiers types de facteurs sont calculés à l'aide des identifications faites sur les essais de vieillissement calendaire et la différence de températures durant le cyclage (en prenant le composant sc51 comme référence ; voir **Eq 87**). L'équation de ces facteurs est la suivante :

Eq 87 : $$a_{calendaire} = \exp\left(\frac{\Delta\theta_i}{\theta_0}\right)$$

Avec : $a_{calendaire}$ le facteur d'accélération issu des essais de vieillissement calendaire ; $\Delta\theta_i$ la différence de température entre le composant de référence (sc51) et celui observé ; θ_0 une constante avec deux identifications différentes (constructeur / expérimental).

$\Delta\theta_i$ utilisé est calculé via l'équation calendaire identifiée sur les données « constructeur » ou « expérimental ».

Les seconds types de facteurs sont calculés par un simple rapport entre la durée de vie du composant considéré et la durée de vie du composant de référence (sc51) :

Eq 88 : $$a_{accélération} = \frac{\tau(c)}{\tau_{ref}(c)}$$

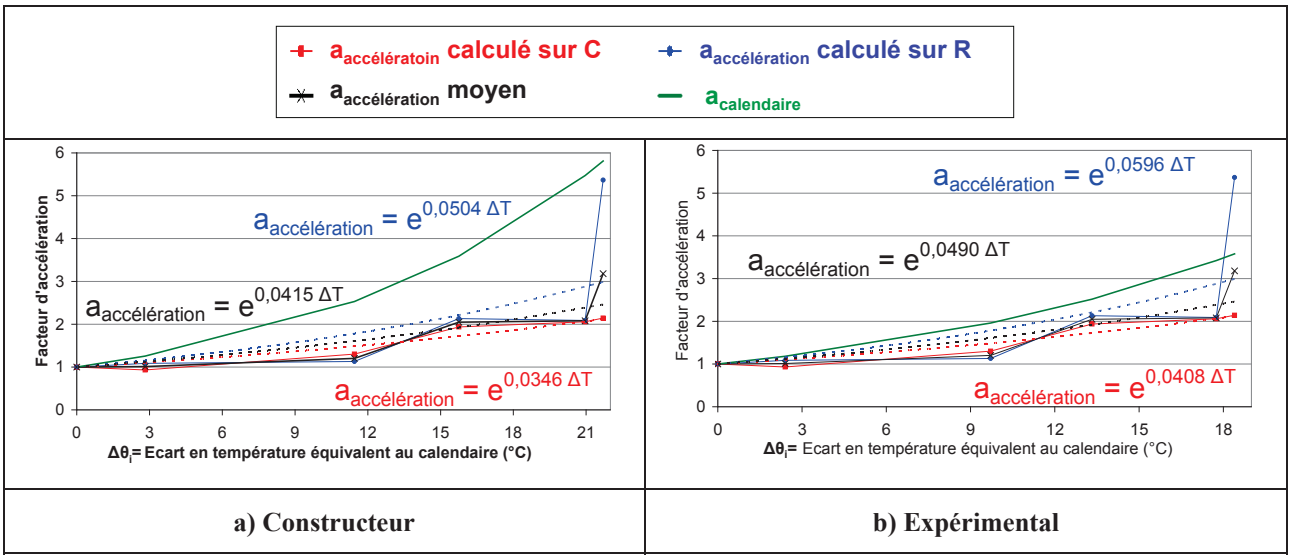
Avec : $a_{accélération}$ le facteur d'accélération issu de l'essai d'endurance ; $\tau(c)$ la durée de vie déduite des mesures de spectroscopie exprimées en nombre de cycles ; $\tau_{ref}(c)$ la durée de vie de référence exprimée en nombre de cycles ($\tau_{ref}(c)= \tau_{sc51}(c)$)

Le **Tableau 4. 5** compare les différents facteurs d'accélérations. Cependant, relier les différences de dégradation obtenues aux écarts des températures des bornes mesurées, sous entend que l'impact en tension sur le vieillissement est considéré comme identique pour l'ensemble des composants. Au regard de la **Figure 4. 15**, il semblerait que cette hypothèse n'introduise pas une erreur trop importante, excepté peut être pour le composant sc29 (qui a d'ailleurs une tension assez différente des autres ; voir la **Figure 4. 15**).

Composant		sc51	sc29	sc27	sc25	sc21	sc23
		Durée de vie estimée sur la dégradation (Nb de cycles)					
Critère : -20% C_i(10mHz)		$2{,}34.10^5$	$2{,}51.10^5$	$1{,}80.10^5$	$1{,}21.10^5$	$1{,}14.10^5$	$1{,}09.10^5$
Critère : +100% R_i(10mHz)		$2{,}77.10^5$	$2{,}55.10^5$	$2{,}45.10^5$	$1{,}30.10^5$	$1{,}33.10^5$	$5{,}17.10^4$
Moyenne entre les 2 critères		$2{,}56.10^5$	$2{,}53.10^5$	$2{,}13.10^5$	$1{,}25.10^5$	$1{,}23.10^5$	$8{,}05.10^4$
		Différents calculs de facteur d'accélération					
$a_{calendaire}$	Constructeur	1	1,19	1,92	2,38	3,16	3,29
	Expérimental	1	1,22	2,14	2,76	3,84	4,03
$a_{accélération}$	Capa	1	0,93	1,3	1,94	2,06	2,14
	ESR	1	1,09	1,13	2,13	2,09	5,37
	Moyenne	1	1,01	1,22	2,03	2,07	3,75

Tableau 4. 5 : Températures, échauffements et facteurs d'accélérations moyens pour les supercondensateurs instrumentés sur la face du coffre CA

La **Figure 4. 18** trace les facteurs d'accélérations du **Tableau 4. 5** en fonction de la température calendaire équivalente du **Tableau 4. 4** (suivant les identifications utilisées données constructeur ou expérimentale).



a) Constructeur | **b) Expérimental**

Figure 4. 18 : Facteurs d'accélérations moyens pour les supercondensateurs instrumentés sur la face du coffre CA

Les variations de dégradations observées en fonction de l'écart en température semblent plus proches de celles obtenues à partir des données « constructeur », que celles évaluées par l'identification « expérimental ». Le **Tableau 4. 6** récapitule les facteurs d'accélérations trouvés pour une augmentation de 10°C de la température (en supposant, comme pour le vieillissement calendaire, que les tendances observées sont valables quelque soit la température absolue) :

Vieillissement calendaire	Constructeur	Expérimental
	2	2,25
Test d'endurance	Constructeur	Expérimental
Basé sur la dégradation de C	1,50	1,41
Basé sur la dégradation de ESR	1,81	1,66
Moyenne	1,63	1,51

Tableau 4. 6: Facteurs d'accélération identifiés par différentes méthodes obtenus pour une augmentation de 10°C de la température

Le **Tableau 4. 6**, comme la **Figure 4. 18**, montre une bonne concordance entre l'exponentielle identifiée sur l'accélération de dégradations de l'ESR en fonction de l'écart en température des composants et la théorie proposée par le constructeur. Cependant, durant les arrêts fréquents du cyclage d'endurance, un vieillissement a pu s'opérer alors que les composants, encore sous tension dans ces moments là, ont une température sensiblement identique. Si ce vieillissement s'avère non négligeable, celui-ci peut alors minimiser l'impact des différences en température entre les composants.

Le prochain paragraphe s'intéresse aux résultats obtenus par caractérisation de l'ensemble des composants constituants la face instrumentée du coffre CA. En effet, tous les supercondensateurs ont subi un cyclage de charge/décharge à courant constant (250 et 500A) avant et après les cyclages d'endurance.

4.2.2.2. Comparaison des résultats issus des caractérisations de charge/décharge à courant constant avant et après cyclage.

La caractérisation de charge/décharge à courant constant de 250 et 500A entre la tension nominale de 2,7Vet 0V permet d'identifier la capacité (C_c et C_d) et une résistance série (R_c et R_d) en utilisant la méthode constructeur (**paragraphe 2.1.3.1**). Cette caractérisation ayant été faite avant et après le cyclage, des évolutions ont pu être observées. Ce paragraphe est consacré à la présentation et à l'interprétation des résultats obtenus par ces caractérisations.

Le **Tableau 4. 7** montre les moyennes obtenues lors des caractérisations initiales et finales. A l'aide des moyennes de dégradations, le pourcentage utilisé de la durée de vie peut être estimé à l'aide des équations suivantes :

Eq 89 :

$$\%_{\tau_utilisé} = \frac{\%_{dégradation}}{20}$$

a) Pour la capacité

$$\%_{\tau_utilisé} = \frac{\%_{dégradation}}{100}$$

b) Pour la résistance

Avec : $\%_{\tau_utilisée}$ le pourcentage de la durée de vie consommée ; $\%_{dégradation}$ le pourcentage de dégradation du critère observé.

Ces équations supposent, elles aussi, que la dégradation est linéaire au cours de la durée de vie des composants.

Moyenne sur 60 composants	250A		500A		250A		500A	
	Cc	Cd	Cc	Cd	Rc	Rd	Rc	Rd
initiale	2917	2879	2840	2841	0,328	0,249	0,292	0,230
finale	2784	2750	2718	2723	0,396	0,364	0,356	0,338
différence	133	128	122	119	0,0676	0,115	0,0643	0,108
$\%_{dégradation}$	-4,6	-4,5	-4,3	-4,2	+20,6	+46,4	+22,0	+46,8
$\%_{\tau\ utilisée}$	22,8	22,3	21,5	20,9	20,6	46,4	22,0	46,8

Tableau 4. 7 : Moyenne obtenue par la caractérisation par cycle de charge décharge complète des 60 composants de la face instrumentée.

Le **Tableau 4. 7** montre des dégradations des composants de l'ordre d'une vingtaine de pourcents par rapport aux critères de fin de vie. Avec les hypothèses faites, il est estimé que le coffre a vécu à peu près un cinquième de sa durée de vie.

La **Figure 4. 19** montre la dispersion en capacité à l'état initial et à l'état final pour la caractérisation à la décharge de 500A. Les intervalles ont une largeur de 10F et l'effectif total correspond aux 60 supercondensateurs de la face instrumentée.

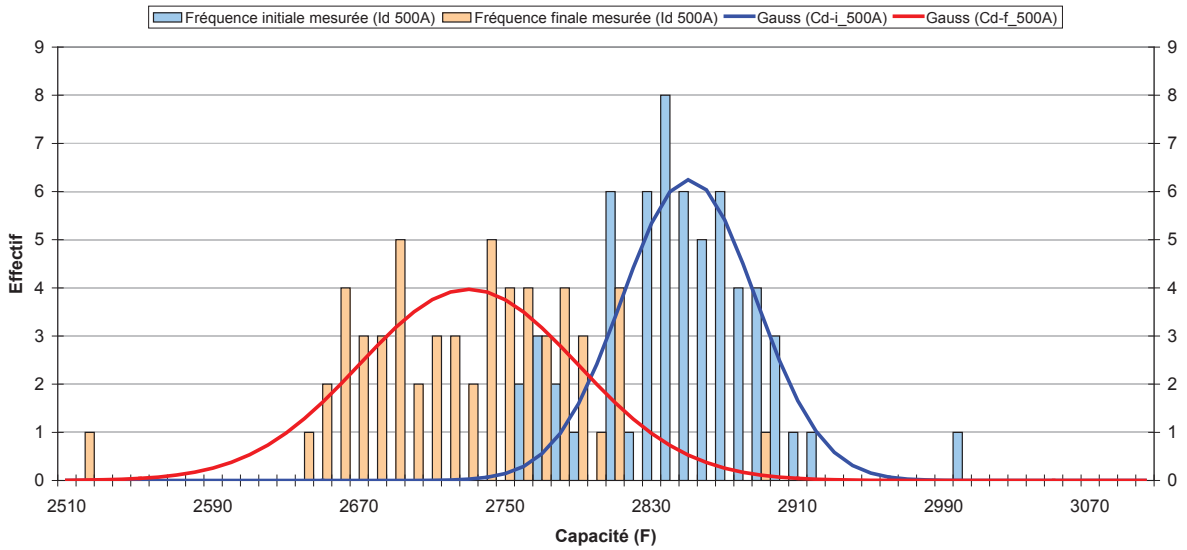


Figure 4. 19 : Distribution initiale et finale de la capacité obtenue par la méthode constructeur pour une décharge à 500A

La **Figure 4. 19** représente également les courbes gaussiennes identifiées par la méthode des moindres carrés. L'équation d'une gaussienne peut s'écrire à l'aide de l'équation suivante :

Eq 90 : $$Gauss = a \times \exp\left(\frac{-(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right)$$

Avec : a l'amplitude ; μ la moyenne et σ l'écart type

Le tableau suivant donne les identifications obtenues pour les deux gaussiennes représentées sur la **Figure 4. 19** :

	Amplitude : a	Moyenne : μ (F)	Ecart type : σ (F)
Initiale	6,24	2850	36,6
Finale	3,97	2730	59,8

Tableau 4. 8 : Paramètres identifiés par les gaussiennes des capacités initiales et finales caractérisées par un cycle de charge/décharge entre V_n et 0V à courant constant de 500A

Le **Tableau 4. 8** met en évidence que la moyenne des capacités s'est logiquement abaissée avec le cyclage, mais aussi que l'écart type s'est élargi.

Intuitivement, il semble cohérent que la dispersion initiale liée au processus de fabrication des composants soit identifiable à une gaussienne. Par contre, une étude peut être

menée afin de déterminer théoriquement la forme de la distribution finale. Par exemple, si on considère que les écarts en température sont les seuls responsables des différences de dégradation des composants, alors la distribution des écarts en température au sein du coffre est sûrement l'élément clef permettant de prédire la distribution finale des capacités. La répartition en température de la photographie infrarouge de la **Figure 4. 8 b)** est représentée sur le diagramme de la **Figure 4. 20** :

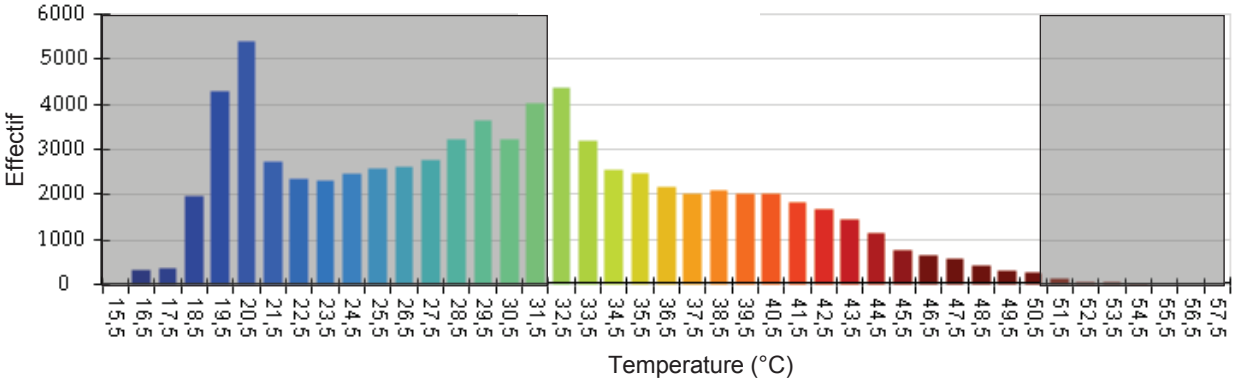
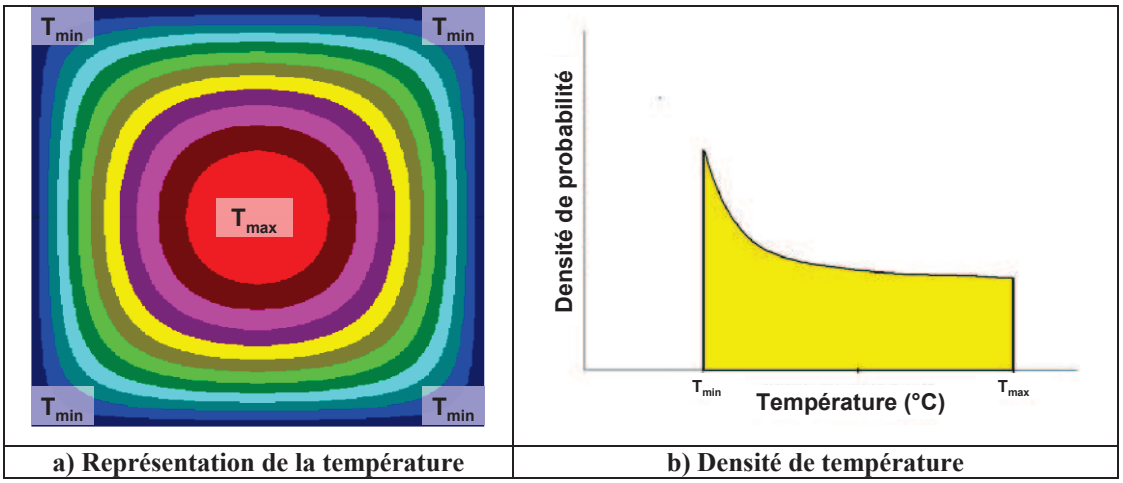


Figure 4. 20 : Densité de probabilité en température au sein de la face instrumentée du coffre CA

Les zones grisées sur **Figure 4. 20** correspondent aux températures à l'extérieur des extremums de températures mesurées par les thermocouples. Le choix ayant été fait pour avoir le gradient maximum, il est probable que les températures, en dehors de cet intervalle, ne soient pas des températures relevées sur les supercondensateurs. Effectivement, il a été observé à la caméra infrarouge que certaines résistances d'équilibrage sur les cartes en façade peuvent avoir des températures élevées quand elles dissipent une puissance. Quant aux températures les plus faibles elles peuvent être liées, par exemple, aux interstices qui existent entre les supercondensateurs, ou aux barres de connectiques, ou encore, à d'autres éléments comme les cartes d'équilibrages. Cependant, même au sein de la gamme de températures considérées, il est très probable que des températures non relatives aux supercondensateurs soient aussi considérées. Une étude théorique sur la densité de probabilité qu'a un composant d'appartenir à une certaine zone de température avec une répartition de celle-ci proche du notre cas a été publiée **[43]**. La **Figure 4. 21** présente certains de ces résultats :



a) Représentation de la température | b) Densité de température

Figure 4. 21 : Résultat d'une distribution en température proche de celle observé sur le coffre CA [43]

Sur la **Figure 4. 21 a)** est représentée une distribution de la température concentrique assez proche de celle relevée. La **Figure 4. 21 b)** représente la densité de probabilité en température pour un composant situé sur le carré de la **Figure 4. 21 a)**. La **Figure 4. 21 b)** montre qu'il y a moins de composants situés au centre du carré, là où la température est élevée, qu'en périphérie du carré, là où la température est plus faible. Une certaine similitude peut tout de même être observée entre les deux densités de probabilités des **Figure 4. 20** et **Figure 4. 21 b)**. Intuitivement, il apparaît alors que la distribution de sortie en capacité n'est sûrement pas une gaussienne. La figure suivante tente d'illustrer pourquoi :

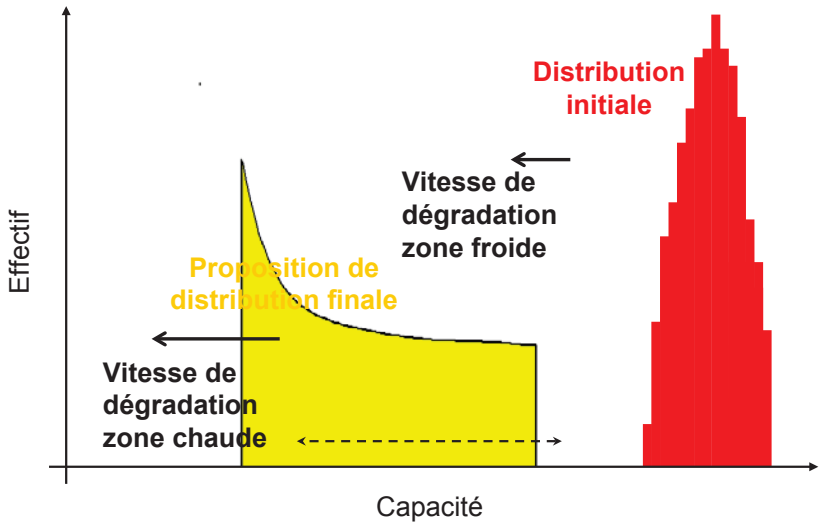


Figure 4. 22: Evolution intuitive de la répartition des capacités

La **Figure 4. 22** illustre le fait qu'une petite quantité de composants, situés dans la zone chaude, va se dégrader rapidement, alors que la majorité située dans une zone moins chaude va se dégrader plus lentement. Cette considération explique la dilatation de la répartition

finale observée sur la **Figure 4. 19** ($\sigma_{initial} < \sigma_{final}$; voir **Tableau 4. 8**). Cependant, l'étude proposée ici n'a pas été menée et ne permet donc pas d'établir sous quelle forme théorique doit être approximée la répartition finale. La **Figure 4. 23** représente les pertes en capacité en fonction de la position du composant au sein du coffre.

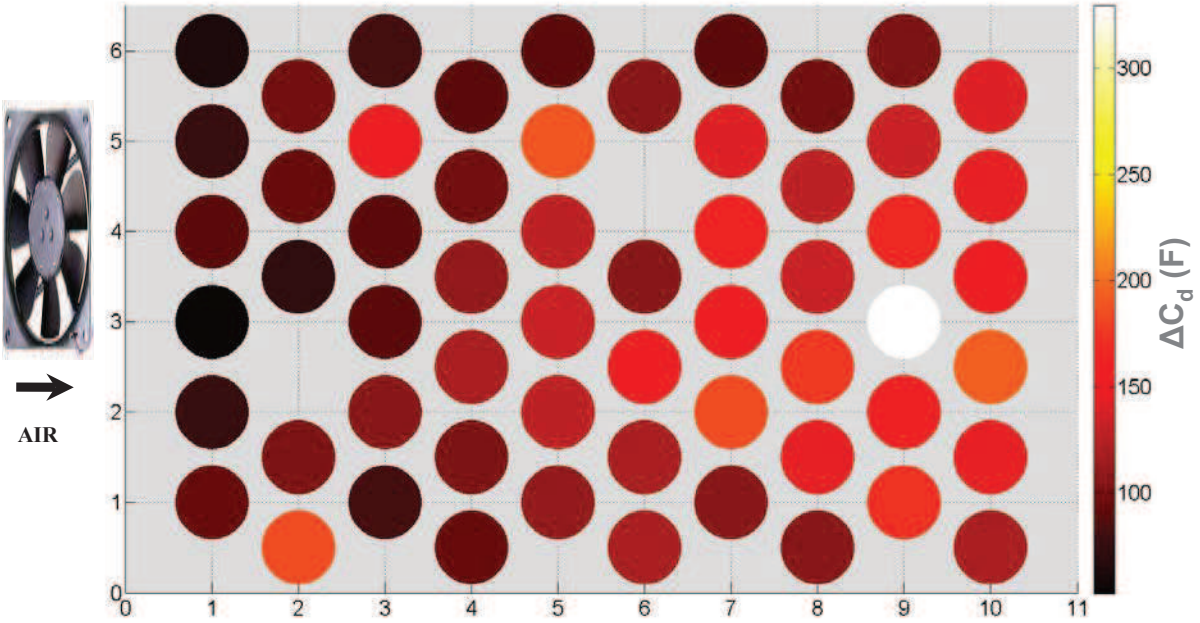


Figure 4. 23: Différence de capacité entre l'état initial et final obtenue par la méthode constructeur appliquée lors de la décharge à 500A

La **Figure 4. 23** met en évidence que les pertes capacitives sont principalement localisées autour de la zone chaude. Le composant sc32 ayant été trop endommagé par l'incident (**Figure 4. 16 b**), il n'a pas pu être caractérisé. Une erreur de manipulation a aussi rendu impossible la caractérisation du sc16, ce qui explique le deuxième trou dans les données représentées sur la **Figure 4. 23**.

La dégradation observée en capacité est en assez bonne concordance avec les photographies thermiques. Afin d'évaluer, une fois de plus, l'accélération due à une différence de température, les données issues de l'image infrarouge **Figure 4. 8** ont été utilisées. Le logiciel d'exploitation des photographies thermiques permet de générer une matrice dont les lignes et les colonnes sont les coordonnées géographiques d'un point, et dont la valeur matricielle est la température. La matrice de température obtenue pour un rectangle centrale (comme la **Figure 4. 6**) de dimension (240*180), a été réduite à 10 colonnes et 6 lignes (10*6) en moyennant les sous matrices (24*30) constituant la matrice initiale. Ainsi, une température pour chaque composant de la face instrumenté du coffre CA est obtenue. La matrice (10*6) acquise a ensuite été réduite à des valeurs comprises entre 0 et 1 donnant ainsi une image de la répartition des gradients de températures. Enfin, en multipliant cette matrice par

l'amplitude moyenne de l'échauffement relatif (17,2 °C ; voir **Tableau 4.3**) ont obtient une matrice des écarts en température entre les composants. Cette matrice des écarts en température est donc issue d'une photographie thermique calibrée sur les extrema mesurés par les thermocouples. La **Figure 4. 24** trace le facteur d'accélération sur la dégradation de la capacité de chaque composant vis-à-vis du composant de référence (sc51) en fonction de son écart en température avec celui-ci. Cette figure complète la **Figure 4. 18 a)** qui avait été tracée à l'aide de mesure de spectroscopie pour les composants instrumentés.

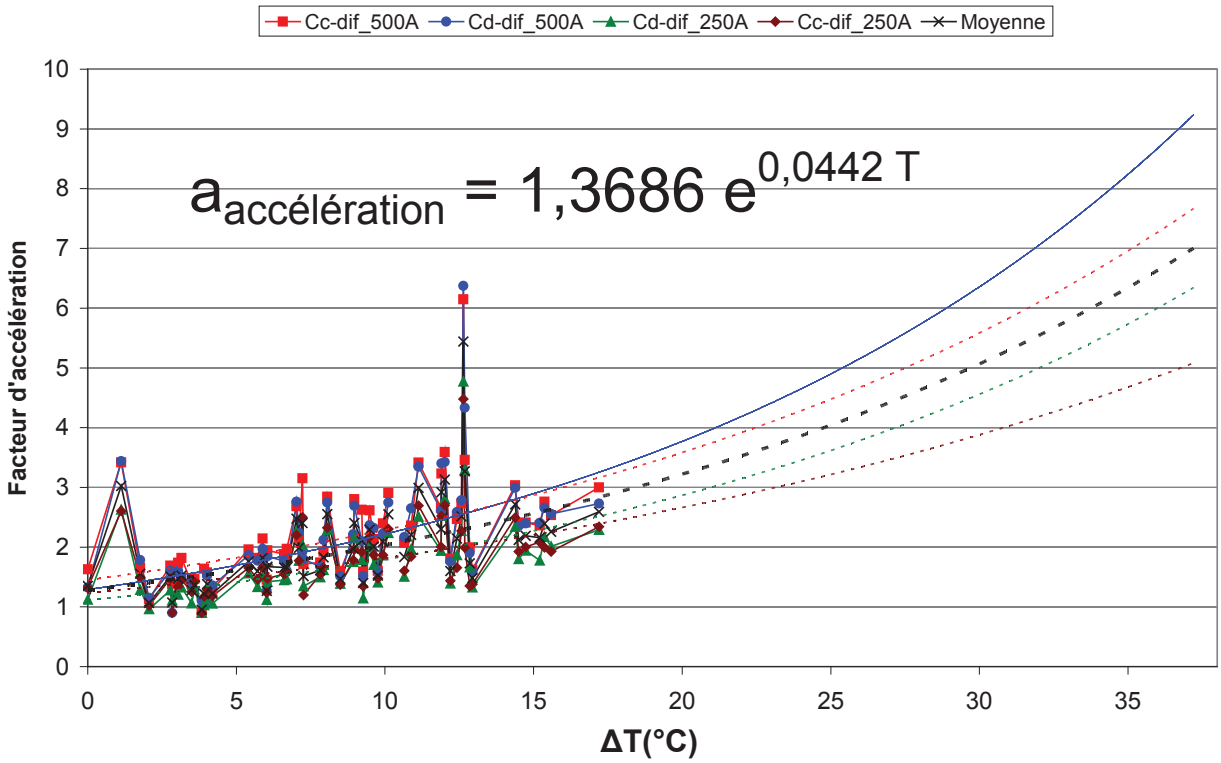


Figure 4. 24: Facteur d'accélération identifié sur le cycle de caractérisation en charge/décharge initiale et finale en fonction de l'échauffement estimé à l'aide d'une photographie infrarouge et des extrema mesurées par les thermocouples

L'exponentielle identifiée sur la **Figure 4. 24** indique une augmentation d'un facteur 1,56 de la vitesse de dégradation pour une augmentation de 10°C de la température borne. Cependant, si un vieillissement non négligeable a eu lieu durant les arrêts du test d'endurance, il se peut que ce facteur sous-estime l'impact des écarts de températures relevés durant le cyclage du test d'endurance.

Les mêmes résultats que pour la capacité, vont être présentés pour la résistance série ESR. Les résultats pour l'évolution de ESR concordent moins bien avec la température que ceux présentés pour la capacité. De ce fait, la figure présentant les facteurs d'accélérations en

fonction des écarts en températures ne sera pas présentée. La **Figure 4. 25** représente les distributions initiale et finale obtenues pour l'ESR par la méthode constructeur à la décharge.

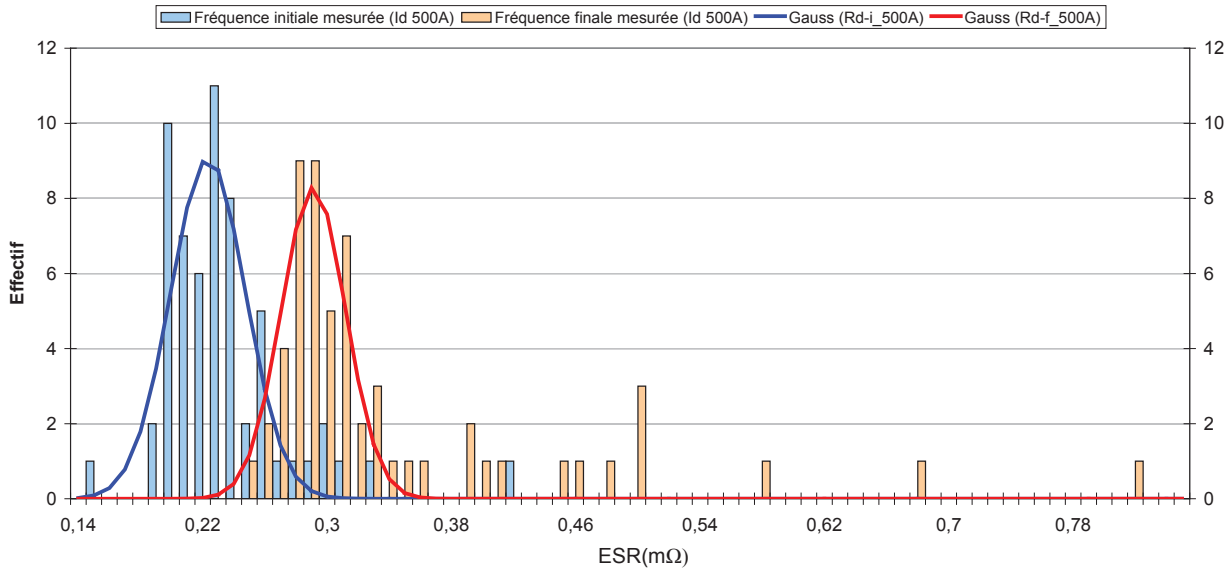


Figure 4. 25: Distributions initiale (Rd-i) et finale (Rd-f) des ESR obtenues par la méthode constructeur pour un cycle de charge décharge à 500A

Sur la **Figure 4. 25**, la moyenne de la gaussienne identifiée sur la distribution finale de la résistance a augmenté vis-à-vis de la gaussienne identifiée sur l'ESR initiale. L'écart type issu des identifications a, quant à lui, diminuer. Pour tant, cette **Figure 4. 25** met clairement en évidence une dispersion sporadique et plus importante de la résistance après le cyclage. Le **Tableau 4.9** donne les paramètres des deux gaussiennes identifiées sur la **Figure 4. 25**.

	Amplitude : a	Moyenne : μ (mΩ)	Ecart type : σ (mΩ)
Initiale	9,07	0,224	0,0241
Finale	8,30	0,291	0,0207

Tableau 4. 9: Paramètres identifiés pour les gaussiennes des capacités initiales et finales caractérisées par une décharge entre V_n et 0V à courant constant de 500A

La même remarque que sur l'évolution de la distribution de la capacité peut aussi être formulée sur la distribution de ESR : identifier la distribution finale de la résistance sur une gaussienne ne semble pas être en accord avec la théorie.

On peut observer, sur la **Figure 4. 25**, que plusieurs composants ont une résistance qui a plus que doublée. Effectivement, en comparant les distributions finales, il apparaît que la capacité reste plus groupée et, a une évolution plus homogène alors que l'ESR est plus sujette à des variations spécifiques importantes. Ces dernières sont certainement liées à des mécanismes de défaillance particuliers qui engendrent principalement une augmentation de

ESR sans modifier de façon aussi significative la capacité. Par exemple c'est le cas lorsqu'il y a dégradation du contact « collecteur de courant » « charbon actif ».

La **Figure 4. 26** montre les différences d'ESR entre l'état initial et final des supercondensateurs en fonction de leurs positionnements sur la face du coffre CA.

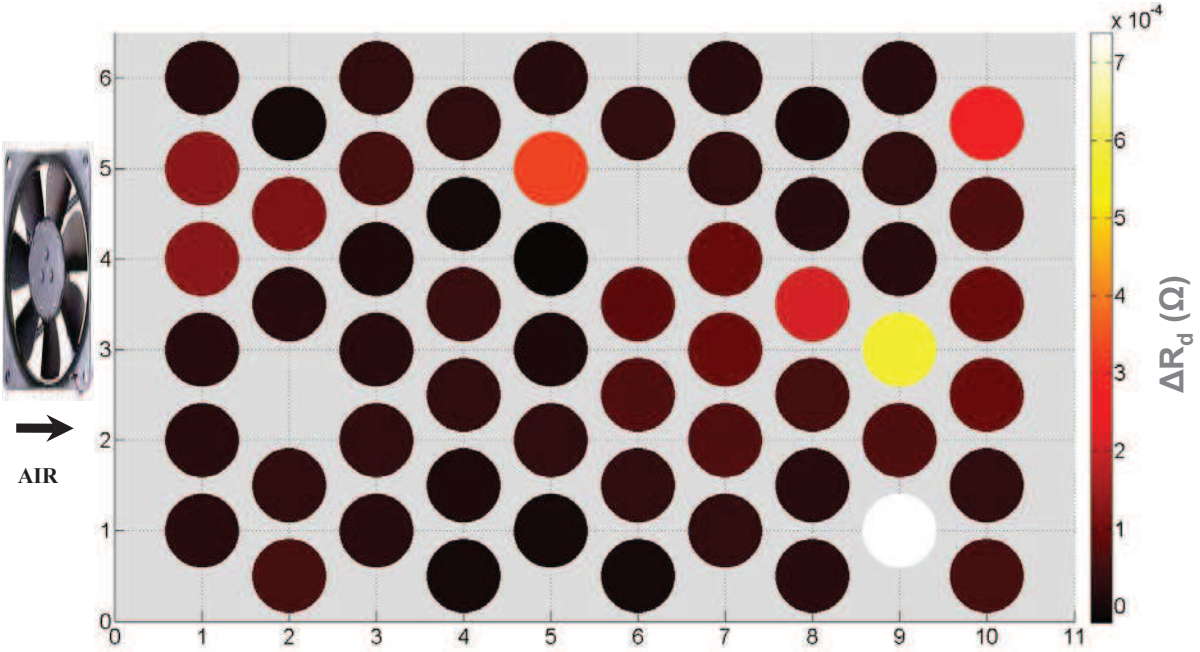


Figure 4. 26 : Différences d'ESR entre l'état initial et final obtenues par la méthode constructeur appliquée lors de la décharge à 500A

La **Figure 4. 26** n'est pas très lisible car seul les supercondensateurs qui ont une ESR ayant plus que doublée, sont représentés d'une couleur bien distincte des autres. La **Figure 4. 27** propose de retracer les mêmes résultats épurés des 5 composants ayant eu une forte variation de leur résistance.

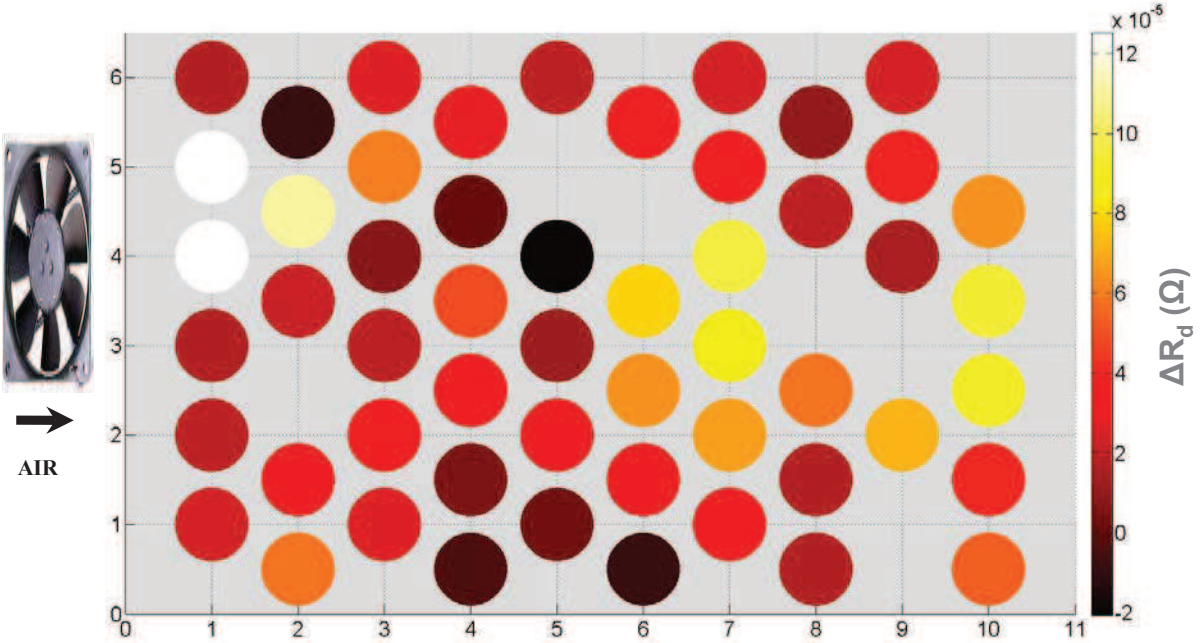


Figure 4. 27 : Différences d'ESR entre l'état initial et final obtenue par la méthode constructeur appliquée lors de la décharge à 500A

La **Figure 4. 27** ne montre pas explicitement une dépendance entre la variation de la résistance et les gradients de température entre les composants. Le couplage entre la variation de l'ESR avec les gradients de température afin de déterminer un facteur d'accélération ne donne donc pas un résultat intéressant.

Les résultats des caractérisations initiales et finales des 60 supercondensateurs d'une face d'un coffre ont permis de mettre en évidence certains résultats attendus. Les distributions initiales et finales ont pu être observées. Ainsi, elles ont pu mettre en évidence la dégradation des composants. De plus, la dégradation de la capacité des 60 composants a montré une dépendance avec la température de fonctionnement des composants. Cette dépendance a été utilisée pour identifier l'impact d'une différence en température sur la vitesse de dégradation de la capacité. Cependant, les arrêts fréquents du test d'endurance peuvent avoir minimisés cet impact : si un vieillissement non négligeable a eu lieu à température homogène durant les arrêts du cyclage, alors les résultats finaux ont tendance à s'homogénéiser.

La fin de ce chapitre s'intéresse aux améliorations possibles à apporter au système de stockage dans son ensemble.

4.3. Proposition d'évolution pour un meilleur système de stockage

Le test d'endurance a permis de mettre en évidence certains phénomènes et de faire émerger certaines améliorations possibles du système. La proposition la plus aboutie est sur la commande d'équilibrage et constitue le premier sous paragraphe. Les autres sous paragraphes sont, soit des remarques rapides sur un aspect observé, soit des idées qui n'ont pas eu le temps d'être développées plus profondément mais qui sembleraient intéressantes à étudier.

4.3.1. L'équilibrage thermique

Les incidents ayant eu lieu lors du test d'endurance semblent être dus à une panne du système d'équilibrage. Si cette hypothèse est avérée, elle montre bien l'importance du rôle joué par ce système. L'étude proposée dans ce paragraphe vise à étendre le rôle joué par les systèmes d'équilibrage. Effectivement, une dépendance entre la dégradation de la capacité des composants et les gradients de températures au sein du coffre a été montrée au paragraphe précédent. Il devient donc intéressant de chercher un équilibrage en tension qui permet, en plus d'éviter l'apparition d'une surtension sur un composant, d'homogénéiser la durée de vie des composants. C'est dans cette logique qu'une stratégie d'équilibrage en tension, prenant en compte la température individuelle des composants, a été développée et simulée sur Simplorer. La stratégie consiste à réduire les écarts estimés entre les durées de vie des composants dues aux gradients de températures en intervenant sur les tensions de fonctionnements.

4.3.1.1. Introduction

Sur le principe, le système simulé est proche du coffre utilisé pour le test d'endurance, à savoir un ensemble de supercondensateurs en série avec en parallèle un système d'équilibrage par « résistance commandée ». Effectivement, pour qu'une telle stratégie puisse se faire, le système d'équilibrage doit forcement être commandable. Le système simulé est représenté schématiquement sur la **Figure 4. 28** :

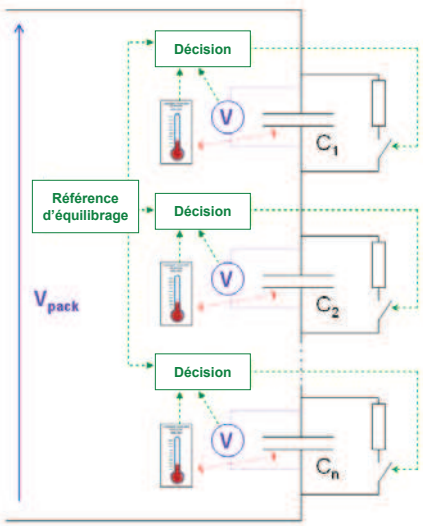


Figure 4. 28 : Système d'équilibrage retenu

La commande souhaitée nécessite une mesure individuelle de la tension et de la température pour chaque supercondensateur. L'ensemble de ces mesures doivent être ensuite rapatriées et traitées afin d'établir la référence d'équilibrage. La référence d'équilibrage est ensuite communiquée à l'ensemble des systèmes d'équilibrage qui vont alors prendre la décision de s'enclencher ou pas.

4.3.1.2. Stratégie de commande

Cette configuration série implique que les supercondensateurs subissent tous quasiment la même contrainte en courant car dans les applications de type transport, les courants d'équilibrage sont considérés comme négligeables devant les courants de fonctionnement. Les différences de vieillissement sont donc imputées seulement aux différences de tensions ou de températures pouvant apparaître entre les composants. Cette considération justifie pourquoi l'équation de la durée de vie utilisée dans cette étude, est uniquement fonction de la tension et de la température (**Eq 49** avec i l'indice du composant considéré) :

Eq 91 : $$\tau_{id}(U_i,\theta_i) = \frac{t}{\int_0^t \frac{1}{\tau_0 \times \exp\left(-\frac{U_i(t)}{U_0} - \frac{\theta_i(t)}{\theta_0}\right)} dt}$$

Dans cette étude, les constantes U_0 et θ_0 considérées sont celles identifiées sur les données communiquées par le constructeur. Cependant, rien n'empêche de refaire l'étude avec

d'autres identifications pour ces constantes. Nous avons vu que l'expression de la durée de vie s'appuie sur l'inverse de la vitesse moyenne de dégradation du composant. L'équation suivante donne donc une image de la vitesse de dégradation pour une température et une tension définis :

Eq 92 : $$\nu_{id}(U_i,\theta_i) = \frac{1}{\tau_0 \times \exp\left(-\frac{U_i}{U_0} - \frac{\theta_i}{\theta_0}\right)}$$

Pour calculer la référence d'équilibrage, une nouvelle variable est posée. Cette variable est nommée « tension thermique » et est définie par l'équation suivante :

Eq 93 : $$U_{thi}(U_i,\theta_i) = U_i + \frac{U_0}{\theta_0}\theta_i$$

La tension thermique est la somme de la tension électrique plus une contribution due à la température du composant. Théoriquement, la tension thermique (U_{thi}) est égale à la tension électrique qu'il faudrait appliquer à 0°C pour engendrer une vitesse de dégradation équivalente aux contraintes de tension et de température réelles appliquées (U_i ; θ_i). Avec ce changement de variable, les équations régissant la durée de vie et la vitesse de dégradation à un instant donné deviennent :

Eq 94 : $$\tau_{is}(U_i,\theta_i) = \tau_0 \exp\left(-\frac{U_{thi}}{U_0}\right)$$

Avec : τ_{is} la durée de vie instantanée (équivalente à la durée de vie calendaire pour des sollicitations statiques) ;

Eq 95 : $$\nu_{id}(U_i,\theta_i) = \frac{1}{\tau_0 \times \exp\left(-\frac{U_{thi}}{U_0}\right)}$$

En égalisant la tension thermique, on égalise théoriquement les vitesses de dégradation et donc, les durées de vie des supercondensateurs.

La **Figure 4. 29** a déjà été présentée (**Figure 3. 27**) et a été volontairement répétée ici car elle illustre bien les problèmes que peut engendrer un équilibrage en continu des tensions des supercondensateurs.

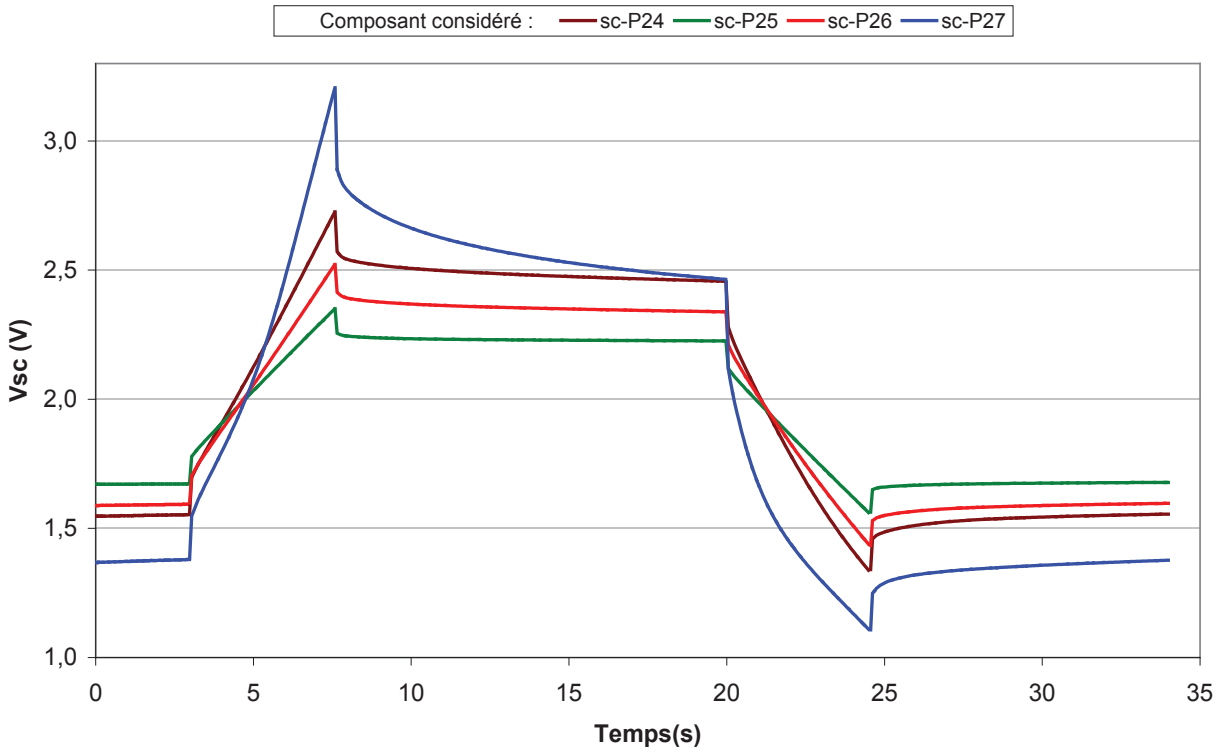


Figure 4. 29 : Tensions individuelles du 25 000ième cycle lors du cyclage à courant constant (300A)

Sur la **Figure 4. 29**, le composant scP27 présente une surtension durant le temps pause à l'état chargé, et inversement présente un défaut de charge durant le temps de pause à l'état déchargé. Si la condition d'équilibrage est basée sur la tension moyenne aux bornes des composants, alors l'équilibrage s'enclenche alternativement pour les composants scP24 et 27 durant le temps de pause après la charge, et pour les composant scP25 et 26 durant les temps de pause après décharge. Avec cet exemple et cette stratégie, la commande n'identifie pas le composant qui doit être déchargé afin d'obtenir un fonctionnement stable et équilibré. Une contradiction apparaît donc et de l'énergie est dissipée inutilement dans les résistances d'équilibrages. La solution proposée pour éviter ce type de fonctionnement est d'activer les systèmes d'équilibrage uniquement quand les vitesses de dégradations présentent des écarts jugés importants. L'existence même d'écarts importants nécessite que les tensions électriques de charge des supercondensateurs soient suffisamment élevées comme l'illustre la **Figure 4. 30**

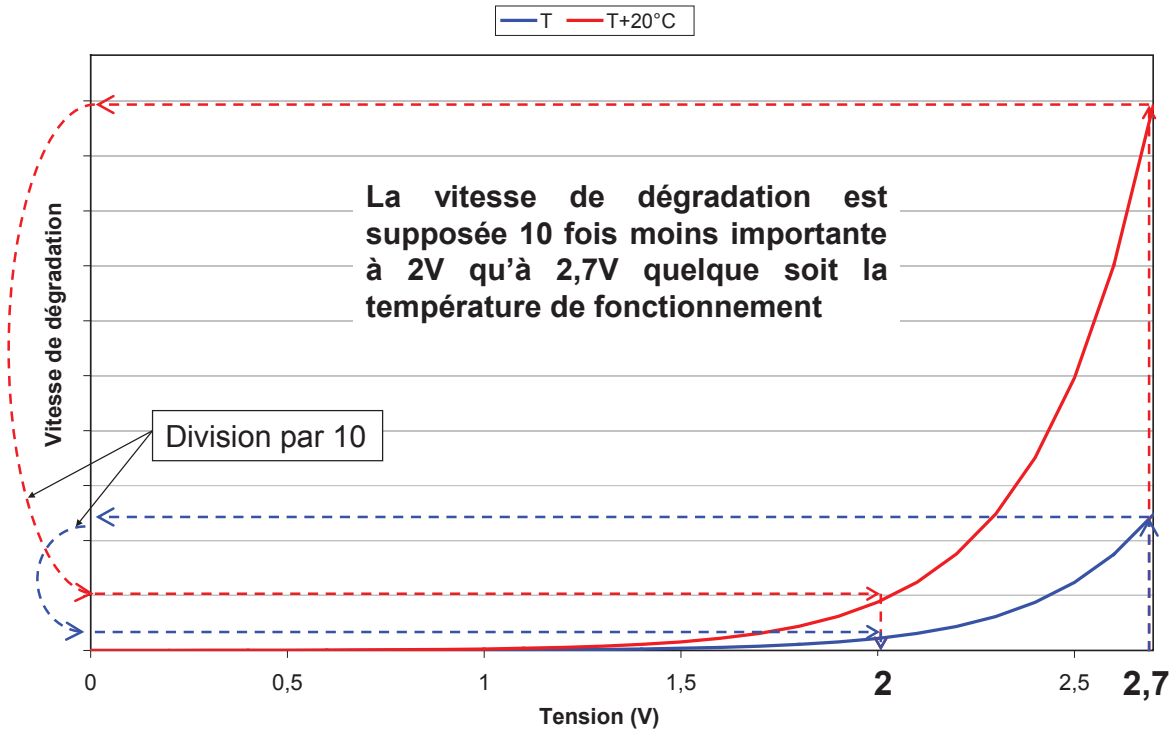


Figure 4. 30 : Vitesse de dégradation en fonction de la tension aux bornes d'un supercondensateur

Cette figure dont les courbes sont issues de l'indentification de l'impact de la tension sur les vieillissements calendaires constructeur, montre une vitesse de dégradation théoriquement 10 fois inférieures à 2V qu'à 2,7V (et ce quelque soit la température du composant, voir **Figure 3. 7** et **Tableau 3. 3**). En conséquence, le vieillissement durant les phases déchargées des supercondensateurs est négligeable devant celui qui a lieu à l'état chargé. C'est pourquoi dans cette étude, seules les vitesses de dégradations obtenues pour des tensions strictement supérieures à 2V sont considérées suffisantes pour éventuellement engendrer des écarts significatifs de vieillissement.

4.3.1.3. Dimensionnement

Le dimensionnement du système d'équilibrage peut se faire en raisonnant sur le courant. Celui-ci doit être un compromis entre rapidité d'équilibrage et prix du système. Un système rapide doit être capable de dissiper une puissance importante qui le rend en général volumineux et coûteux. La méthode proposée pour le dimensionnement est basée sur un temps d'équilibrage maximum donné permettant d'inhiber un fort déséquilibre. Dans un premier temps, il convient donc d'estimer les déséquilibres pouvant apparaître.

Les différences entre les tensions thermiques sont dues, d'une part à l'existence d'un gradient de température, et d'autre part à des tensions électriques différentes aux bornes des supercondensateurs. Pour quantifier les écarts pouvant apparaître entre les tensions thermiques, un cas assez critique a été considéré pour l'application numérique. Il s'agit d'un écart dû à une différence de 20°C en température et de 340mV en tension. L'écart en tension correspond à l'écart apparaissant entre deux supercondensateurs, initialement chargés à 1V, ayant une différence de capacité de 20% et que l'on charge jusqu'à l'obtention de la tension nominale (2,7V) sur le composant de faible capacité (0,2*(2,7-1)=0,34V). L'écart en température est choisi de l'ordre de grandeur de l'écart maximum observé sur les coffres utilisés pour le test d'endurance. L'application numérique donne ainsi une différence assez critique de la tension thermique de l'ordre de 740 mV.

Pour pouvoir suivre les évolutions en température du système de stockage, les temps de réponse des systèmes d'équilibrage doivent être du même ordre de grandeur que la constante de temps thermique des supercondensateurs. La quantité de charge devant être dissipée dans le système d'équilibrage, doit donc se faire en un temps proche de celui nécessaire aux supercondensateurs pour atteindre leurs températures permanentes (= 3 fois la constante de temps thermique). L'équation suivante traduit cette considération pour dimensionner le courant des systèmes d'équilibrage :

Eq 96 : $I_b = \dfrac{C_0 \times \Delta U_{th}}{3\tau_{th}}$

Avec : I_b le courant d'équilibrage ; τ_{th} la constante thermique ; ΔU_{th} l'écart critique estimé pour la tension thermique ; C_0 la capacité initiale des supercondensateurs.

En prenant en compte la constante de temps thermique du constructeur (1600s), l'application numérique de l'équation donne un courant d'équilibrage de 460 mA. Cependant, la constante de temps thermique peut être influencée par le système de refroidissement ou le placement du composant au sein du système de stockage. Pour un système donné, il faut idéalement considérer la plus petite des constantes de temps thermiques.

Une tension minimale de fonctionnement et un temps de réponse ont été évalués pour les systèmes d'équilibrage. Ces deux considérations peuvent être utilisées pour formuler une équation de la résistance d'équilibrage à utiliser :

Eq 97 : $R = \dfrac{U_{sc_min}}{I_b}$

Avec : R la résistance d'équilibrage et U_{sc_min} la tension minimale pour laquelle le système d'équilibrage peut être activé.

L'application numérique donne une résistance de 4,4 Ω devant dissiper au maximum une puissance de 1,6 W. Cette solution semble technologiquement envisageable.

Les commandes utilisées dans cette étude pour les systèmes d'équilibrage sont de types « commande par hystérésis ». Une commande par hystérésis est définie par deux seuils : un seuil haut et un seuil bas et l'écart entre ces deux seuils est la fenêtre d'hystérésis. Deux commandes sont proposées avec une variable de contrôle différente.

4.3.1.4. Équilibrage en tension thermique

La première commande proposée est basée sur la tension thermique des supercondensateurs pour piloter les systèmes d'équilibrages (**Eq 93**). Son but est de rendre les écarts entre les différentes tensions thermiques inférieures à la fenêtre choisie pour l'hystérésis.

L'équilibrage ne peut que diminuer la tension thermique d'un supercondensateur, en abaissant sa tension électrique via un courant de décharge dans la résistance d'équilibrage. La convergence peut donc se faire uniquement par la décroissance des tensions thermiques. Le choix du seuil bas de la fenêtre d'hystérésis correspond, donc, au minimum des tensions thermiques de l'ensemble des supercondensateurs considérés.

Le fonctionnement de la commande est donc d'activer le système d'équilibrage correspondant à un supercondensateur qui a sa tension thermique supérieure au seuil haut de la fenêtre d'hystérésis. L'interrupteur du système d'équilibrage reste alors fermé jusqu'à que la tension thermique du supercondensateur concerné atteigne le seuil bas de la fenêtre. Ce seuil bas correspond à la tension thermique du supercondensateur présentant la durée de vie la plus grande.

La fenêtre d'hystérésis ne doit pas être trop large afin d'homogénéiser le mieux possible les durées de vie. Cependant, en fonction de la résolution des mesures faites pour calculer la tension thermique, une certaine largeur de la fenêtre est nécessaire. L'amplitude de la tension thermique utilisée pour la fenêtre d'hystérésis est arbitrairement choisie à 33mV. Cette valeur représente environ 4,5% de la surtension maximale (estimée à 740mV).

Eq 98 : $\Delta U_{thH} = 0{,}45 \times \Delta U_{th} = 33mV$

Les écarts de vieillissement sont considérés uniquement pour des valeurs importantes de la tension thermique. Effectivement, des inversions d'équilibrages peuvent apparaître entre l'état chargé et déchargé, comme l'illustre la **Figure 4. 29**. Comme lors du dimensionnement de

la résistance d'équilibrage, les tensions thermiques sont considérées faibles quand les vitesses de dégradations statiques correspondantes sont inférieures d'au moins 10 fois à la vitesse de dégradation maximale (soit pour 2,7V ; 65°C).

Eq 99 : $U_{th_\min} = U_{th_\max} - U_0 \ln(10) = 3{,}33\ V$

Avec : U_{th_min} la tension thermique minimale pour laquelle le système d'équilibrage peut être activé ; U_{th_max} la tension thermique maximale (2,7V ; 65°C).

4.3.1.5. Équilibrage en durée de vie approximée

La seconde commande cherche à palier le problème lié à un équilibrage en continu. Pour ce faire, elle utilise un filtre sur son paramètre de commande par hystérésis. Son fonctionnement est donc quasi-similaire à la commande précédente, excepté que la tension thermique est remplacée par la durée de vie. Le filtrage de la durée vie, permettant de limiter ses variations en fonction de l'état de charge, permet d'utiliser l'équilibrage en continu. Ce filtrage ne pouvait pas s'effectuer sur la tension thermique, car la tension thermique moyenne n'est pas à l'image du vieillissement moyen. L'équation suivante a donc été utilisée pour calculer la duré de vie approximée :

Eq 100 : $$\tau_{ida} = \frac{1}{mg\left(\frac{1}{\tau_{is}}\right)}$$

Avec : τ_{ida} la durée de vie dynamique (avec U_i et θ_i qui varient) approximée par une moyenne glissante ; τ_{is} la durée de vie statique (calendaire) ; mg la moyenne glissante

La moyenne glissante permet d'approximer la durée de vie en s'affranchissant des variations dues à l'état de charge du supercondensateur. La constante de temps de la moyenne glissante est choisie, pour être grande devant la durée des cycles de charges/décharges, mais petite devant la constante de temps thermique. Le temps d'un cycle de charge/décharge entre 1 et 2,7 V à 147 A (limite de courant acceptable en continu vis-à-vis de l'échauffement) avec une capacité de 3000F est de 71 s. La constante de temps thermique considérée est toujours de 1600 s. La moyenne géométrique de ces deux grandeurs est utilisée dans notre étude, afin de se placer à mi-chemin sur une échelle logarithmique. La constante de temps de la moyenne glissante est donc choisie égale à 342 s.

Le système d'équilibrage ne peut qu'augmenter la durée de vie des supercondensateurs en diminuant leur tension électrique. Donc, pour les mêmes raisons que dans le **paragraphe 4.3.1.4**, le seuil haut de la fenêtre correspond au maximum des durées de vie calculées.

L'amplitude de la fenêtre d'hystérésis définie au **paragraphe 4.3.1.4** (ΔU_{thH} = 33mV) va être utilisé pour évaluer la nouvelle fenêtre d'hystérésis de cette commande. L'équation suivante traduit comment cette fenêtre se transforme en une valeur multiplicative (89%) qui doit être appliqué sur la durée de vie maximale :

$$\tau_{ida_\min} = \frac{1}{mg\left(\frac{1}{\tau_0 \exp\left(-\frac{U_{thi} + \Delta U_{thH}}{U_0}\right)}\right)} = \frac{\exp\left(-\frac{\Delta U_{thH}}{U_0}\right)}{mg\left(\frac{1}{\tau_0 \exp\left(-\frac{U_{thi}}{U_0}\right)}\right)} = \Delta k_{\tau H} \times \tau_{ida_\max}$$

Eq 101 :

Avec : $\Delta k_{\tau H}$ la fenêtre d'hystérésis multiplicative (= 0,89); τ_{ida_min} la durée de vie dynamique approximée engendrant l'activation du système d'équilibrage ; τ_{ida_max} la durée de vie dynamique approximée maximale du système à équilibrer.

L'activation du système d'équilibrage se fait, donc, lorsque la durée de vie du supercondensateur considéré, est inférieure à 89 % de la durée de vie maximale des supercondensateurs.

4.3.1.6. Schéma simulé et résultats

Le logiciel Simplorer a été utilisé pour simuler les commandes développées précédemment. Le circuit simulé est constitué de 3 supercondensateurs en séries modélisées par un modèle RC différent pour chacun d'eux (supercondensateur neuf 3000 F ; 0,28 mΩ), (supercondensateur vieilli 2400 F ; 0,56 mΩ) (supercondensateur en milieu de vie 2700 F ; 0,42 mΩ). La **Figure 4. 31** est le schéma simulé sur Simplorer :

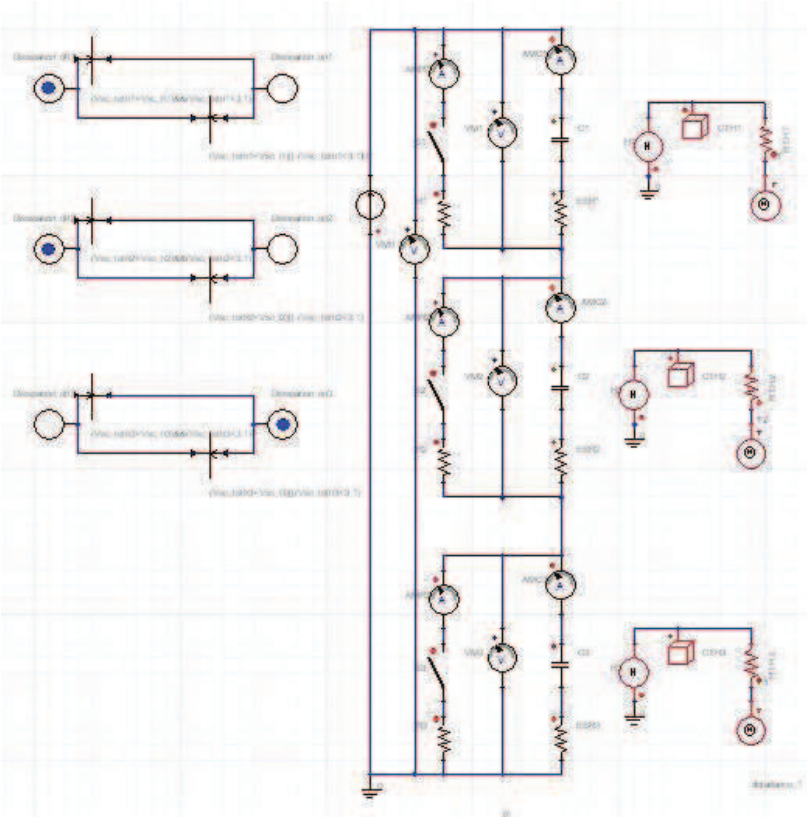


Figure 4. 31: Schéma Simplorer sur lequel les commandes d'équilibrage ont été simulées

La dispersion en température a été créée implicitement par les valeurs différentes des résistances internes. Effectivement, les différences de puissance perdues par effet Joule dans ces résistances, se répercutent ensuite dans le modèle thermique.

Le cyclage en courant utilisé pour la simulation est présenté sur la **Figure 4. 32** :

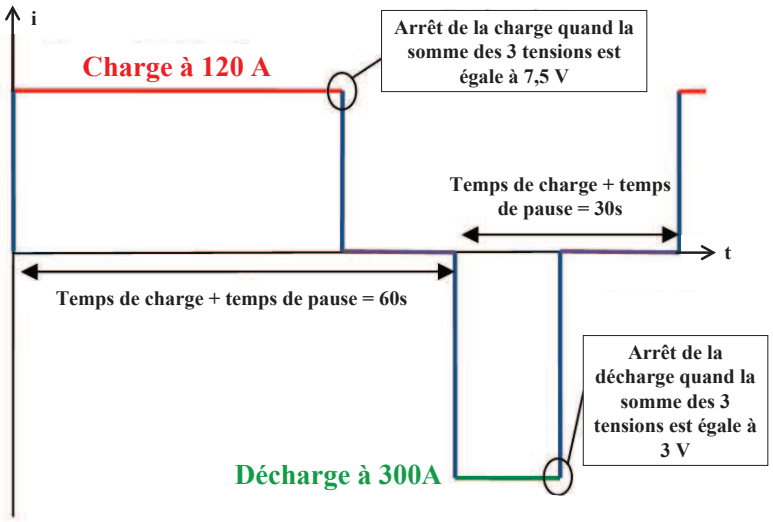
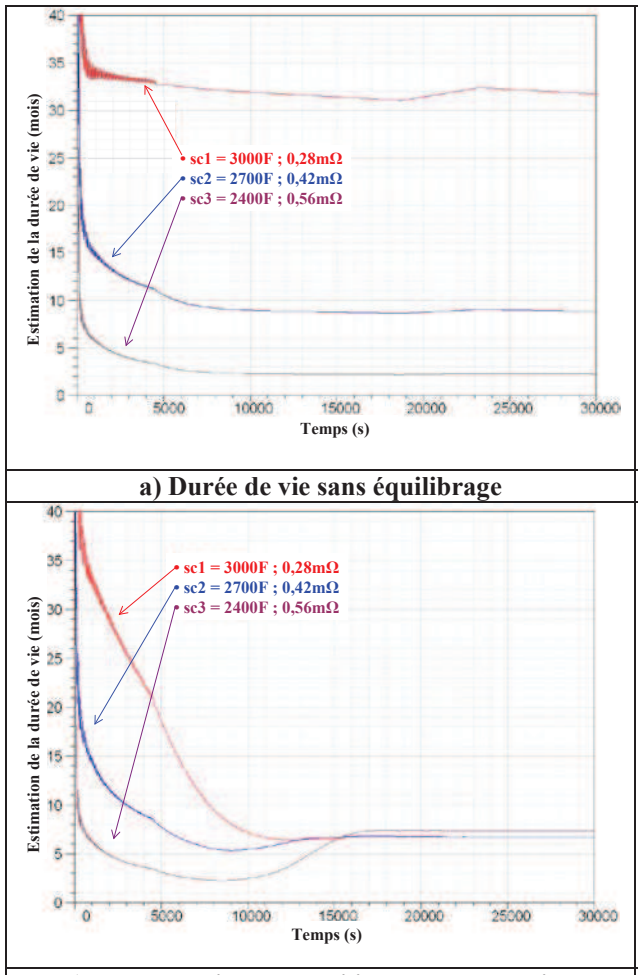


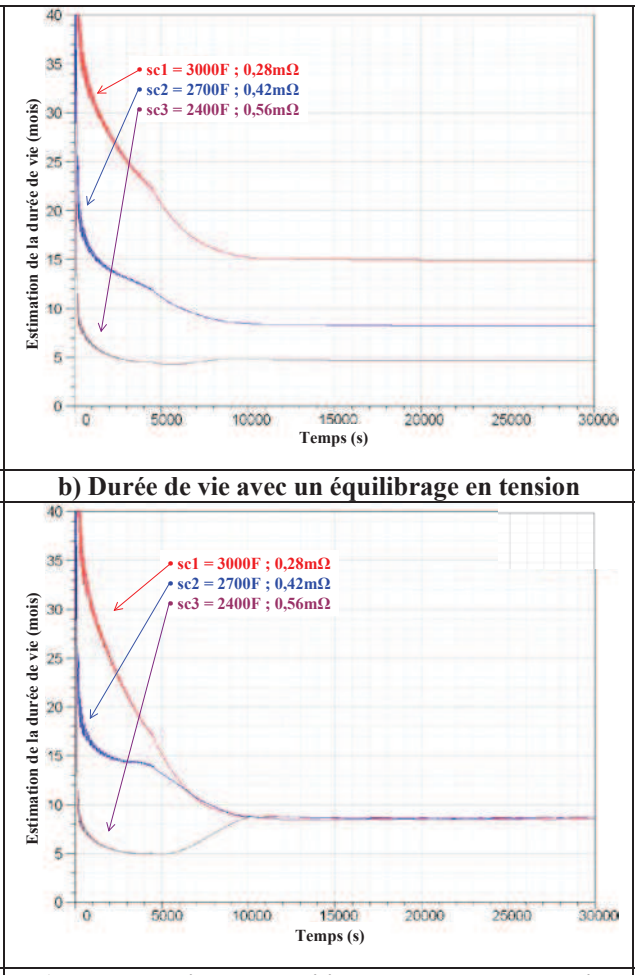
Figure 4. 32: Cycle utilisé pour la simulation

Le cyclage simulé est une succession de charges à 120 A et de décharges à 300 A entrecoupées de temps de pause. La tension aux bornes des 3 supercondensateurs en séries constitue la condition d'arrêt de charge/décharge et varie entre 3 et 7,5 V.

Plusieurs commandes ont été simulées dont les résultats sont présentés sur la **Figure 4. 33**.



a) Durée de vie sans équilibrage



b) Durée de vie avec un équilibrage en tension

c) Durée de vie avec équilibrage de la tension thermique

d) Durée de vie avec équilibrage de la durée de vie filtrée.

Figure 4. 33 : Durées de vie obtenues pour plusieurs commandes des systèmes d'équilibrage

La **Figure 4. 33 a)** représente les durées obtenues sans système d'équilibrage. Ce résultat est utilisé comme référence pour la comparaison des différentes commandes d'équilibrage. Avec les caractéristiques des composants considérés, la durée de vie minimale est approximativement de 2 mois.

La **Figure 4. 33 b)** représente la durée de vie obtenue pour un équilibrage classique cherchant à égaliser les tensions électriques de chaque composant lorsque les tensions sont supérieures à 2V (afin d'éviter les problèmes liés à l'équilibrage en continu). Au régime stationnaire, des écarts importants de durée vie existent toujours. Cependant, la plus mauvaise durée de vie est deux fois supérieure à un système sans équilibrage.

La **Figure 4. 33 c)** présente les résultats obtenus pour un équilibrage de la tension thermique. L'équilibrage n'est actif que pour des valeurs supérieures à 3,33V de la tension thermique. Les écarts statiques entre les durées de vie sont bien minimisés. L'ensemble des durées de vie est d'environ 4 fois supérieures à la plus mauvaise durée de vie du système sans équilibrage.

La **Figure 4. 33 d)** présente les résultats obtenus pour un équilibrage des durées de vie filtrées. Avec cette commande, l'équilibrage est actif en continu. Cette considération explique pourquoi le temps de réponse est meilleur que la commande sur la tension thermique. Les résultats statiques sont similaires à la commande équilibrant les tensions thermiques.

Le **Tableau 4. 10** récapitule les durées de vie obtenues pour les 3 supercondensateurs en fonction de la commande considérée.

Figure 4.33 considérée :	a)	b)	c)	d)
Durée de vie sc1 (mois)	31,73	14,94	8,29	8,69
Durée de vie sc2 (mois)	2,25	4,67	9,13	8,56
Durée de vie sc3 (mois)	8,84	8,24	8,35	8,68
Durée de vie minimale (mois)	2,25	4,67	8,29	8,56
Temps de stabilisation (h) :	2,2	3,3	4,7	2,8

Tableau 4. 10: Récapitulation des résultats de durées de vie obtenus suivant la commande utilisée

Le **Tableau 4. 10** met en évidence l'homogénéisation théorique des durées de vie avec l'utilisation d'une commande d'équilibrage prenant en compte la température des composants. L'utilisation d'une telle commande doit, donc, aboutir à des maintenances plus espacées dans le temps. Les différents composants atteignent leur durée de vie en même temps.

4.3.2. La décharge du système de stockage

La décharge du coffre lors d'un arrêt prolongé se fait par l'intermédiaire d'une résistance en parallèle avec les 120 supercondensateurs (la résistance RA de la **Figure 4. 2** pour le coffre CA). De plus, le système d'équilibrage n'est plus actif lorsque la tension des 120 supercondensateurs en série chute en dessous des 160V. Cependant, si un déséquilibre important persiste ou se crée entre les tensions en dessous de 160V, alors la décharge complète du système de stockage peut engendrer des problèmes. Il est possible que certains composants se retrouvent avec une tension négative, alors que la tension aux bornes des 120 supercondensateurs en série, s'approche d'une tension nulle. Lors d'un arrêt prolongé, cette

polarisation en inverse de certains composants peut être à l'origine d'une hausse de ESR de ceux-ci. Si la décharge complète des composants se faisait par l'intermédiaire des résistances d'équilibrages, alors il ne serait plus possible d'avoir une tension de polarisation inverse sur un composant. Si la décharge complète des composants dans les systèmes d'équilibrages est jugée trop longue, la décharge par résistance d'équilibrage peut être réservée uniquement à la fin de la décharge. En effet, à l'aide d'un interrupteur, il est envisageable de combiner les deux décharges (décharge par RA puis par le système d'équilibrage).

4.3.3. La mise en parallèle série

L'avantage de la mise en parallèle a été développé lors du **paragraphe 2.2.4**. Effectivement, les déséquilibres en tension lorsque beaucoup de supercondensateurs sont mis en parallèle sont moins importants. La fiabilité de l'ensemble est aussi améliorée. Cependant, lorsqu'un seul système de stockage ne suffit pas pour répondre au cahier des charges de l'application, la solution adoptée est souvent celle consistant à utiliser plusieurs systèmes de stockage en parallèle sans connections entre les composants de stockage. Pour profiter des avantages qu'offrent la mise en parallèle des supercondensateurs, il est préférable de permettre dans la limite du possible une interconnection entre les systèmes de stockage mis en parallèle. Cette interconnexion permettrait de bénéficier d'un équilibrage naturel entre les deux systèmes. Cependant, des difficultés de packaging ou de sécurité peuvent apparaître lors de l'étude de faisabilité d'un système permettant des d'interconnections avec un autre sytème.

4.3.4. La minimisation des contraintes liée au vieillissement

Les gradients de températures relevés au sein des composants d'une face sont importants. L'existence de ces gradients est à l'origine des vieillissements inhomogènes des composants au sein d'un même coffre. Il semble qu'une amélioration du point de vue thermique est envisageable pour le coffre. Effectivement, augmenter les distances entre composants et/ou ventiler plus les composants devraient amener une meilleure durée de vie et diminuer les dispersions de vieillissement. Cependant, ces deux solutions ont aussi des inconvénients comme augmenter le volume ou la consommation du coffre et le prix global du système.

Au début de ce chapitre, le test d'endurance ainsi que son fonctionnement ont été présentés. Des différences de contraintes thermiques existant au sein du système de stockage ont été observées. Les caractérisations initiales et finales des composants (par spectroscopie et par cycles de charge/décharge) ont bien mis en évidence les évolutions des dispersions entre les composants. Une dépendance de la dégradation de la capacité avec la température a été mise en évidence et quantifier. Ce test d'endurance a aussi fait émerger l'idée que le système d'équilibrage doit pouvoir aussi agir sur l'homogénéisation des durées de vie grâce à la prise en compte des différences de températures entre les composants.

Conclusions

5. Conclusions générales et perspectives

Cette étude avait comme objectif l'estimation de la durée de vie d'un système de stockage par supercondensateurs pour une application de type trolleybus. Celle-ci est caractérisée par des sollicitations fortes du système de stockage et des temps de fonctionnement journalier important. Pour évaluer la durée de vie d'un système complet, deux grands axes de recherches ont été développés dans ces travaux. Le premier est l'observation du vieillissement des supercondensateurs afin de corréler la dégradation de ceux-ci avec les contraintes qui leurs sont appliquées. Le second axe est l'étude du vieillissement des supercondensateurs au sein d'un système de stockage complet ce qui permet de se rapprocher du fonctionnement et du conditionnement réel des supercondensateurs. Certains résultats observés dans cette dernière étude ont confirmé une partie des conclusions observées lors des vieillissements individuels et ont fait émerger d'autres observations qui pourront conduit à une optimisation globale du système de stockage.

Pour évaluer la durée de vie du système de stockage, il faut au préalable caractériser le vieillissement des supercondensateurs. Pour ce faire, deux types de vieillissements accélérés (calendaire et cyclage) ont été menés sur des lots de 3 ou 4 supercondensateurs. Le but de chacun de ces tests a été d'observer et de quantifier la vitesse de dégradation des composants.

Le vieillissement calendaire fait vieillir les composants avec une tension de polarisation constante à leurs bornes et une température constante. Pour ce type d'essai, les composants ne subissent donc pas de vraies sollicitations en courant.. Les dégradations en cours de test, quantifiées par des variations de la capacité et de la résistance équivalente série ESR, sont alors observées. Dans cette étude, nous les avons estimé comme étant linéaires. A l'aide d'un ensemble de tests calendaires déterminant la durée de vie pour plusieurs tensions et plusieurs températures, il devient alors possible d'estimer la vitesse de dégradation des composants sur l'ensemble de leurs plages d'utilisation (en tension et en température). Les essais calendaires ont montré une vitesse de dégradation dépendant exponentiellement de la température et de la tension. A l'aide des exponentielles ainsi identifiées, des premières équations ont pu être formulées. Ainsi, une grandeur proportionnelle à une vitesse de dégradation a été formulée en fonction de la température et de la tension. L'inverse de cette grandeur permet d'obtenir la durée de vie calendaire pour cette tension et cette température. A l'aide de ces équations, il devient possible de calculer la vitesse moyenne de dégradation d'un composant à l'aide de son historique en tension et en température. Ces vitesses moyennes permettent en théorie d'évaluer les dégradations des supercondensateurs pour une tension et

une température variables, en supposant que ces paramètres sont les seuls à influencer la dégradation du composant. Cette considération s'avère vérifiable pour un vieillissement calendaire mais incomplète pour évaluer les dégradations et la durée de vie lors d'un vieillissement par cyclage.

En effet, les premiers essais réalisés ont mis en évidence une accélération importante des dégradations en cours de cyclage vis-à-vis de ceux estimés par la loi calendaire. Ces résultats préliminaires de vieillissement par cyclage ont donc fait émerger le besoin d'améliorer les équations issues des vieillissements calendaires. Pour ce faire, plusieurs packs de 4 supercondensateurs ont été cyclés dans des conditions différentes. Il est apparu au cours de l'avancement de ces tests, qu'une régénération des composants avait lieu pendant les arrêts ou après le cyclage. Celles-ci se sont révélées très significatives et l'étude a alors été réorientée pour tenter de les prendre en compte. Les dynamiques de régénération ont été interprétées en s'appuyant sur une étude bibliographique complémentaire et caractérisées qualitativement et quantitativement. La régénération s'explique par une dégradation réversible de l'électrolyte. Lors du cyclage, l'électrolyte se dégrade et, en conséquence le nombre de porteurs de charge disponibles diminue. Les composés réagissant (solvant et/ou sel) ainsi que les mécanismes de dégradation n'ont pas pu cependant être identifiés clairement lors de cette étude car aucune analyse post mortem n'a été réalisée. Cependant, il est apparu que ces mécanismes étaient réversibles car au cours du temps d'arrêt, les caractéristiques du supercondensateur se régénéraient. En phase d'arrêt, des mécanismes inverses libèrent des porteurs de charge qui vont de nouveau pouvoir jouer un rôle dans le stockage électrostatique. Cette interprétation semble être en accord avec l'identification d'une tension de saturation qui, lorsqu'elle est dépassée, fait chuter fortement la capacité. Cette tension de saturation n'existe sur la plage de tension d'utilisation (0-2,7V), qu'après une dégradation significative de l'électrolyte. Les spectroscopies complètes post-cyclage ont montré une tension de saturation qui augmentait au cours des premiers jours après le cyclage et qui finissaient par disparaître dès lors que le composant s'était suffisamment régénéré.

Pour rendre compte de l'ensemble des dégradations, une méthode s'appuyant sur les travaux expérimentaux (calendaire + cyclage) a été développée. Celle-ci repose sur l'identification de coefficients multiplicateurs à appliquer aux estimations calendaires afin de retrouver les dégradations observées en cours de cyclage ou les dégradations observées après régénérations des composants. Ces coefficients, nommés facteurs d'accélération en temps réel ou irréversibles suivant les cas, ont montré une dépendance vis-à-vis du courant de sollicitation. Cette dépendance des facteurs d'accélération a été approximée à l'aide d'une

exponentielle en fonction du courant efficace. Les facteurs d'accélération en temps réel ou irréversibles permettent d'évaluer les dégradations respectivement en cours de cyclage et celles après régénération des composants. La différence entre ces dégradations permet, quant à elle, d'évaluer les amplitudes de régénérations. De plus, en supposant que les dynamiques de régénération observées soient représentatives, il devient alors possible d'estimer l'évolution des supercondensateurs pour un cyclage comprenant des arrêts. Pour illustrer la méthode issue de ces travaux, un exemple proche de l'application trolleybus a été développé. Celui-ci montre une dépendance de la durée de vie en fonction de l'utilisation en courant, tension et température des supercondensateurs, mais aussi en fonction des temps d'arrêts de l'application (permettant ainsi des régénérations).

Cette étude faite sur des petits lots de supercondensateurs a donc contribué à mieux comprendre les phénomènes intervenant lors de leur vieillissement. Nous avons montré que le cyclage influence de manière significative le vieillissement mais qu'une partie importante est réversible. L'ensemble de ces essais a permis l'élaboration d'une méthode intégrant l'impact du cyclage pour quantifier les vitesses de dégradations. Finalement, une nouvelle méthode pour déterminer la durée de vie est proposée. Celle-ci semble mieux intégrer l'utilisation en cyclage faite des composants pour estimer leur durée de vie.

En parallèle à cette étude, un test d'endurance sur deux systèmes complets de stockage a été mené. Ce test a fait émerger des difficultés liées à l'utilisation d'un grand nombre de supercondensateur en série. La problématique majeure issue de ce test est liée à la présence de forts gradients de température au sein d'un coffre. Ces différences de température ont engendré un vieillissement hétérogène des composants. Les résultats obtenus sur le test d'endurance ont clairement montré cette dépendance entre température de fonctionnement et dégradation. Ces différences ont permis une nouvelle fois d'évaluer l'impact de la température sur le vieillissement. Comme le courant dans chaque supercondensateur en série est identique, les écarts de dégradation entre les composants se sont avérés sensiblement en accord avec les tendances d'accélération dues aux différences de température estimées par les vieillissements calendaires.

Ces gradients de température sont néfastes pour le système de stockage. En effet, les composants les plus chauds brident l'utilisation en courant du système et sont majoritairement responsables du vieillissement ainsi que des éventuelles pannes du coffre. L'aspect thermique est donc apparu comme un axe majeur de l'étude de conception d'un système de stockage.

Pour tenter de minimiser ces écarts de température, une commande spécifique aux systèmes d'équilibrage a été proposée. Celle-ci propose d'équilibrer les tensions des supercondensateurs en prenant en compte leurs températures de fonctionnement afin d'homogénéiser les vitesses théoriques de dégradation. Cette commande permet aux composants les plus chauds de travailler à des tensions plus faibles et inversement, aux composants les plus froids de travailler à des tensions proches des tensions maximales autorisées. Cette commande devrait en théorie espacer les interventions de maintenance et faire coïncider la fin de vie du système avec la fin de vie de l'ensemble des composants de stockage.

Avec le recul, les tests proposés dans cette étude pour identifier l'impact du cyclage auraient pu être sensiblement améliorés. Effectivement, un cyclage intégrant une régulation sur le temps de pause et sur la température permettrait de réaliser des essais à courant efficace et à température (boîtier ou cœur) constants. Ces essais permettraient d'extraire des tendances plus fiables sur l'accélération du vieillissement en fonction du courant efficace. D'autres facteurs, tels que le facteur de forme du courant peuvent aussi influencer les vitesses de dégradation. D'autres essais, faisant varier le facteur de forme mais en gardant un courant efficace constant, pourraient mettre en évidence cette dépendance. Ce type d'étude permettrait d'améliorer la quantification des dégradations dues au cyclage.

La prise en compte tardive de l'importance jouée par la régénération n'a pas permis l'élaboration d'un protocole complet pour sa caractérisation. Il est envisageable que les dynamiques ainsi que les amplitudes de régénération soient dépendantes de l'historique de fonctionnement du supercondensateur comme par exemple le temps de cyclage ou la profondeur des dégradations avant arrêt. Une étude plus poussée pourrait être menée dans cette optique afin d'affiner la méthode proposée dans cette thèse.

Les interprétations physiques qui ont été faites au regard des phénomènes observés doivent encore être étudiées afin qu'elles soient confirmées. Des recherches plus spécifiques au domaine de l'électrochimie pourraient donc être menées sur les composés responsables de la dégradation de l'électrolyte ainsi que des éléments de réponse pour tenter de les amoindrir.

Il conviendrait aussi de travailler sur la structure du système de stockage en créant par exemple, par une mise en parallèle de plusieurs sous systèmes, un équilibrage naturel.

Enfin, l'étude faite pour homogénéiser la durée de vie des composants à l'aide d'une commande spécifique pour l'équilibrage peut éventuellement s'étendre à d'autres moyens d'actions. Prenons l'exemple d'un système de stockage avec une architecture à plusieurs

convertisseurs interconnectés. Cette architecture permet donc de solliciter préférentiellement certains supercondensateurs. De ce fait, la commande peut donc, intégrer une consigne d'homogénéisation des durées de vie en sollicitant plus souvent les supercondensateurs situés dans la zone thermique la moins contraignante.

6. Références

[1] Site officiel du GIEC. [Online]. HYPERLINK "http://unfccc.int/portal_francophone/documentation/documents/items/3283.php" http://unfccc.int/portal_francophone/documentation/documents/items/3283.php

[2] (2006, Decembre) RAPPORT INITIAL DE LA France - Selon le Protocole de Kyoto. [Online]. HYPERLINK "http://unfccc.int" http://unfccc.int

[3] Chronologie du GIEC. [Online]. HYPERLINK "http://www.ladocumentationfrancaise.fr/dossiers/changement-climatique/chronologie.shtml" http://www.ladocumentationfrancaise.fr/dossiers/changement-climatique/chronologie.shtml

[4] Jean-Louis Le Mouël, Vincent Courtillot, Elena Blanter, and Mikhail Shnirman, "Evidence for a solar signature in 20th-century temperature data from the USA and Europe," External Geophysics, Climate and Environment, vol. 340, no. 7, pp. 421-430, 2008.

[5] "Véhicules électriques de demain ," La recherche , aout 2010.

[6] K. T. Chau and Y. S. Wong, "Overview of power management in hybrid electric vehicles," Energy Conversion and Management, vol. 43, no. 15, pp. 1953-1968, 2002.

[7] J. chabas and G. coquery, "THALES : Hybrid tram-train using ultracapacitors for electric power supply," in PROSPER'01, Karlsruhe, 2001.

[8] K. Rechenberg, "System variants for operation of trams without catenary," in ESSCAP, Belford.

[9] M. Klohr, S. Pagiela M. Steiner, "Energy Storage System with UltraCaps on Board of Railway Vehicles," in EPE, Aalborg, 2007.

[10] Wolfgang Evers, "Energy Storage on bord of Trolleybus," in ESSCAP, Lausanne, 2006.

[11] M Gasiewski, P Gizinski, Z Gizinsk, M Zulawnik, and K Tomczuk, "Traction energy storage system with supercapacitors for trolleybuses in lublin and kaunas," in ESSCAP, Rome, 2008.

[12] Pascal Venet, "Amélioration de la sureté de fonctionnement des élements de stockage d'énergie," Université Claude Bernard, Lyon, HDR 2007.

[13] C. Largeot, "Développement de supercondensateurs carbone/carbone : relation entre la taille des ions de l'électrolyte et la taille des pores de la matière active," Université Toulouse III, Toulouse, Thése de doctorat 2009.

[14] P. AZAÏS, "Recherche des causes du vieillissement de supercondensateurs à électrolyte organique a base de carbones actives," Université d'Orléans, Orléans, Thèse de doctorat 2003.

[15] C. Emmenegger, "Nanostructure de carbone," Université de Fribourg, Fribourg, Thèse de doctorat 2002.

[16] X Andrieu, L Moreau, and B Pichon, "Etude comparative d'électrodes de carbone pour supercapacités à électrolyte organique," in Jounée d'etudes sur les supercondensateurs, Paris, 1998.

[17] Yasser Diab, Pascal Venet, Hamid Gualous, and Gerard Rojat, "Electrical, Frequency and Thermal Measurement and Modelling of Supercapacitor Performance," in ESSCAP'08-3rd European Symposium on Supercapacitors and Applications, Rome, 2008.

[18] A Hammar, "Modélisation du supercondensateur et étude de son vieillissement : Utilisation dans les applications de transport ferroviaire," Université Lyon 1, Lyon, Thèse de doctorat 2006.

[19] S Rael, B Davat, and F Belhachemi, "Supercondensateurs à couche double électrique : principes de fonctionnement et comportement électrique," in Journée électrotechniques du club EEA, Cachan, 2002.

[20] F Belhachemi, "Modélisation et caracterisation de supercondensateurs à couche double électrique utilisés en électronique de puissance," Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, Thèse de doctorat 2001.

[21] Jingsong Huang, Bobby G. Sumpter, and Vincent Meunier, "Theoretical Model for Nanoporous Carbon Supercapacitors," Angewandte Chemie , vol. 43, no. 3, pp. 520-524, 2007.

[22] Product Guide-. [Online]. HYPERLINK "http://www.maxwell.com/ " Site officiel de Maxwell , 2009.

[23] J.C. Lasségue, "Supercondensateur," Technique de l'ingénieur, 2001.

[24] Yasser Diab, "Etude et modélisation des supercondensateurs : Appilcations aux systémes de puissance," Université Claude bernard, Lyon, Thèse de doctorat 2009.

[25] A. Hammar, P. Venet, R. Lallemand, G. Coquery, and G. Rojat, "Study of accelerated aging of supercapacitors for transport applications," IEEE transactions on industrial electronics, vol. 57, no. 12, pp. 3972 - 3979 , 2010.

[26] M Rashid, Power electronics handboos.: Academic press , 2001.

[27] A Hijazi, "Modélisation électrothermique, commande et dimensionnement d'un système de stockage d'énergie par supercondensateurs avec prise en compte de son vieillissement : application à la récupération de l'énergie de freinage d'un trolleybus," Université Lyon 1, Lyon, 2010.

[28] EPCOS, "Ultracap double layer capacitors - A new energy storage device for peak applications," Product profile 2002.

[29] Y Diab, P Venet, and G Rojat, "Comparision of the different circuits used for balancing the voltage of supercapacitor : Studying performance and lifetime of supercapacitors," in ESSCAP, Lausanne, 2006.

[30] M El Sakka, H Gualous, and J Van Mierlo, "Characterization of supercapacitors matrix," Electrochimica Acta, vol. 55, no. 25, pp. 7532 - 7537, 2010.

[31] M Everett and B Guillous, "Ultracapacitor Safety and its Management," in ESSCAP, Bordeaux, 2010.

[32] H. EL BROUJI, O. BRIAT, J.-M. VINASSA, N. BERTRAND, and E. WOIRGARD, "Comparison between changes of ultracapacitors model parameters

during calendar life and power cycling ageing tests," Microelectronics and reliability, vol. 48, no. 8-9, pp. 1473-1478, 2008.

[33] H. El Brouji, O. Briat, J-M. Vinassa, N. Bertrand, and E. Woirgard, "Ageing quantification of ultracapacitors during calendar life and power cycling tests using a physically-based impedance model," in ESSCAP-08, Rome, 2008.

[34] J. Kowal, D. Uwe Sauer, O. Bohlen, "Ageing behaviour of electrochemical double layers capacitors" part I. Experimental study and ageing mode," Journal of power sources, vol. 172, no. 1, pp. 468-475, 2007.

[35] G. Alcicek, H. Gualous, P. Venet, and R. Gallay, "Experimental study of temperature effect on ultracapacitor ageing," in EPE, Aalborg, 2007.

[36] [Online]. HYPERLINK "http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/apr/section1/apr14.htm" http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/apr/section1/apr14.htm

[37] D Linzen, S Buller, E Karden, and R De doncker, "Analysis and Evaluation of Charge-Balancing Circuits on Performance, Reliability, and Lifetime of Supercapacitor Systems," IEEE transactions on industrial applications, vol. 41, no. 5, pp. 1135- 1141, 2005.

[38] J. Drillkens, "Maximizing the lifetime of electrochemical double layer capacitors et given temperature conditions by optimized operating strategies," in ESSCAP, Bordeaux, 2010.

[39] S Butler, A Klementov, and J Miller, "Electrochemical capacitor life predictions using accelerated test methods," in ESSCAP, Rome, 2008.

[40] A. Schneuwly, R. Gallay V. Hermann, "High Performance Double layer Capacitor for Power Electronic Applications," in Boostcap Meeting, Fribourg, 2001.

[41] R Kotz, P Ruch, and D Cericola, "Aging and failure mode of electrochemical double layer capacitors during accelerated constant load tests," Journal of power sources, vol. 195, no. 3, pp. 923-928, 2010.

[42] Nassim Rizoug, "Modélisation électrique et énergétique des supercondensateurs et méthodes de caractérisation : Application au cyclage d'un module de supercondensateurs basse tension en grande puissance," Ecole centrale de Lille, Lille, Thèse de doctorat 2006.

[43] J Miller and S Butler, "The impact of cell temperature non-uniformity on electrochemical capacitor system reliability," in ESSCAP, Rome, 2008.

[44] W. Lajnef, "Modélisation des supercondensateurs et évaluation de leur vieillissement en cyclage actfi à fort niveaux de courant pour des applications véhicules électriques et hybrides," Université Bordeaux1, Bordeaux, Thèse de doctorat 2006.

7. Annexes

7.1. Données constructeur (Maxwell) des supercondensateurs

Supercondensateur série « Power » (Noté P_i dans l'étude)

Maxwell TECHNOLOGIES — MC Power Series BOOSTCAP® Ultracapacitors

p Series: MC Power — Round, Terminal Type

Ultra low internal resistance
Highest power performance available
Lowest RC time constant

Features:
- 2.7 Volt Operating Voltage
- Ultra low internal resistance
- Over 1 million duty cycles
- Highest power performance available
- Lowest RC time constant
- Threaded terminal or weldable post versions

Applications:
- Hybrid drive trains
- Automotive subsystems
- Transportation
- Rail system power

Overview:

The Power-type ultracapacitor product line gives customers in the automotive and transportation sector a much wider range of choices to meet their energy storage and power delivery requirements.

The cells are specifically engineered for hybrid vehicle drive trains, automotive subsystems and other heavy duty applications that require the lowest equivalent series resistance (ESR) and highest efficiency available.

In addition to meeting or exceeding demanding automotive and transportation application requirements for both watt-hours of energy storage and watts of power delivery per kilogram, all of these products will perform reliably for more than one million discharge-recharge cycles.

The proprietary architecture and material science on which BOOSTCAP® products are based enable continued leadership in controlling costs, flexibility in product offerings and allow application specific performance tailoring. The cells operate at 2.7 volts, enabling them to store more energy and deliver more power per unit volume than any other commercially available ultracapacitor products.

MC Power Series BOOSTCAP® Ultracapacitors | Page 1 | Doc. # 1009361 | Rev. 7 |

MC Power Series BOOSTCAP® Ultracapacitors

MC Power Series Specifications:

Item		Performance
Operating Temperature Range		-40 °C to +65 °C
Storage Temperature Range		-40 °C to +70 °C
Rated Voltage		2.7 V DC
Capacitance Tolerance		+20% / -5%
Resistance Tolerance		Max.
Temperature Characteristics	Capacitance Change	Within ± 5% of initial measured value at 25 °C (at -40 °C)
	Internal Resistance	Within 150% of initial measured value at 25 °C (at -40 °C)
Endurance		After 1500 hours application of rated voltage at 65 °C
	Capacitance Change	Within 20% of initial specified value
	Internal Resistance	Within 60% of initial specified value
Shelf Life		After 1500 hours storage at 65 °C without load shall meet specification for endurance
Life Test		After 10 years at rated voltage and 25 °C
	Capacitance Change	Within 30% of initial specified value
	Internal Resistance	Within 150% of initial specified value
Cycle Test		Capacitors cycled between specified voltage and half rated voltage under constant current at 25 °C (1 million)
	Capacitance Change	Within 30% of initial specified value
	Internal Resistance	Within 150% of initial specified value

MC Power Product Specifications:

Part Number	Capacitance (F)	ESR, DC (mohm)	ESR, 1khz (mohm)	Ic (mA)
BCAP0650 P270	650	0.80	0.60	1.5
BCAP1200 P270	1200	0.58	0.44	2.7
BCAP1500 P270	1500	0.47	0.35	3.0
BCAP2000 P270	2000	0.35	0.26	4.2
BCAP3000 P270	3000	0.29	0.24	5.2

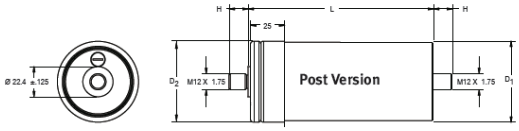
MC Power Product Properties:

Maxwell Part No.	Rth (C/W)	Isc (A)	Emax (Wh/kg)	Pmax (W/kg)	Pd (W/kg)
BCAP0650 P270	6.5	3500	3.29	15,100	5,400
BCAP1200 P270	5.3	3750	4.05	13,800	5,000
BCAP1500 P270	4.5	3900	4.75	16,200	5,800
BCAP2000 P270	3.8	4300	5.06	17,500	6,200
BCAP3000 P270	3.2	4800	5.52	13,800	5,400

MC Power Series BOOSTCAP® Ultracapacitors | Page 2 | Doc. # 1009361 | Rev. 7 |

Maxwell TECHNOLOGIES — MC Power Series BOOSTCAP® Ultracapacitors

Dimensions:



Part Number	Vol (l)	Mass (kg)	Size (mm)			
			L	H (±0.5mm)	D_1 (±0.2mm)	D_2 (±0.7mm)
BCAP0650 P270 T04	0.211	0.20	51.5 ±0.5	14.0	60.4	61.3
BCAP1200 P270 T04	0.294	0.30	74.0 ±0.3	14.0	60.4	61.3
BCAP1500 P270 T04	0.325	0.32	85.0 ±0.3	14.0	60.4	61.3
BCAP2000 P270 T04	0.373	0.40	102.0 ±0.3	14.0	60.4	61.3
BCAP3000 P270 T04	0.475	0.55	138.0 ±0.3	14.0	60.4	61.3

Product dimensions and specifications may change without notice. Please contact Maxwell Technologies directly for any technical specifications critical to application.

Mounting Recommendations:

Do not reverse polarity.
Maximum torque for M12 screw terminals are 10Nm.
Cells are designed to be connected into series or parallel strings.
Clean terminals before mounting.

Worldwide Headquarters
MAXWELL TECHNOLOGIES
9244 Balboa Avenue • San Diego, 92123 CA, USA
PHONE: +(1) 858 503 3300
FAX: +(1) 858 503 3301
EMAIL: info@maxwell.com

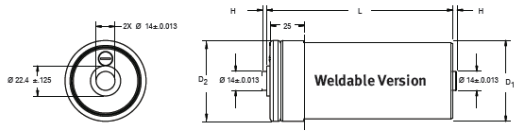
European Office
MAXWELL TECHNOLOGIES SA
CH-1728 Rossens • Switzerland
PHONE: +41 (0) 26 411 85 00
FAX: +41 (0) 26 411 85 05
EMAIL: info@maxwell.com

www.maxwell.com

MC Power Series BOOSTCAP® Ultracapacitors | Page 3 | Doc. # 1009361 | Rev. 7 |

Maxwell TECHNOLOGIES — MC Power Series BOOSTCAP® Ultracapacitors

Dimensions:



Part Number	Vol (l)	Mass (kg)	Size (mm)			
			L	H (±0.125mm)	D_1 (±0.2mm)	D_2 (±0.7mm)
BCAP0650 P270 T05	0.150	0.20	51.5 ±0.5	3.18	60.4	61.3
BCAP1200 P270 T05	0.233	0.30	74.0 ±0.3	3.18	60.4	61.3
BCAP1500 P270 T05	0.264	0.32	85.0 ±0.3	3.18	60.4	61.3
BCAP2000 P270 T05	0.312	0.40	102.0 ±0.3	3.18	60.4	61.3
BCAP3000 P270 T05	0.414	0.55	138.0 ±0.3	3.18	60.4	61.3

Product dimensions and specifications may change without notice. Please contact Maxwell Technologies directly for any technical specifications critical to application.

Markings:

Capacitors are marked with the following information - Rated capacitance and rated voltage as well as energy/power type indication in the product naming. Serial number, name of manufacturer, positive and negative terminal, warning marking.

Additional Technical Information:

Capacitance and ESR, DC measured per document 1007239

I_c= Leakage current after 72 hours, 25°C Isc = short circuit current (maximum peak current)

R_{th} = Thermal resistance

$$E_{max} = \frac{\frac{1}{2} CV^2}{3600 \times mass} \qquad P_{max} = \frac{\frac{V^2}{4R\,(1khz)}}{mass} \qquad P_d = \frac{\frac{0.12V^2}{R\,(DC)}}{mass}$$

Patent Pending

Worldwide Headquarters
MAXWELL TECHNOLOGIES
9244 Balboa Avenue • San Diego, 92123 CA, USA
PHONE: +(1) 858 503 3300
FAX: +(1) 858 503 3301
EMAIL: info@maxwell.com

European Office
MAXWELL TECHNOLOGIES SA
CH-1728 Rossens • Switzerland
PHONE: +41 (0) 26 411 85 00
FAX: +41 (0) 26 411 85 05
EMAIL: info@maxwell.com

www.maxwell.com

MC Power Series BOOSTCAP® Ultracapacitors | Page 4 | Doc. # 1009361 | Rev. 7 |

Supercondensateur série « Energy » (Noté E_i dans l'étude)

Series: MC Energy
Round, Terminal Type

» Low Internal Resistance
» High Energy Availability
» Low Time Constant

Features:
» 2.7 Volt Operating Voltage
» Over 1 million duty cycles
» Lowest cost available
» Low internal resistance
» High energy density
» Threaded terminal or weldable post versions

Applications:
» Renewable energy
» Industrial
» UPS
» Power quality
» Telecommunications
» Consumer electronics

Overview:

The Energy-type ultracapacitor product line gives industrial customers a much wider range of choices to meet their energy storage and power delivery requirements. The cells are specifically engineered to provide cost-effective solutions for UPS, telecommunications and other lighter duty industrial electronics applications.

In addition to meeting or exceeding demanding industrial application requirements for both watt-hours of energy storage and watts of power delivery per kilogram, all of these products will perform reliably for more than one million discharge-recharge cycles.

The proprietary architecture and material science of the BOOSTCAP® products enable continued leadership in controlling costs, flexibility in product offerings and allow application specific performance tailoring. The cells operate at 2.7 volts, enabling them to store more energy and deliver more power per unit volume than any other commercially available ultracapacitor products.

MC Energy Series Specifications:

Item		Performance
Operating Temperature Range		-40 °C to +65 °C
Storage Temperature Range		-40 °C to +70 °C
Rated Voltage		2.7 V DC
Capacitance Tolerance		+20%
Resistance Tolerance		Max.
Temperature Characteristics	Capacitance Change	Within ± 5% of initial measured value at 25 °C (at -40 °C)
	Internal Resistance	Within 150% of initial measured value at 25 °C (at -40 °C)
Endurance	After 1500 hours application of rated voltage at 65 °C	
	Capacitance Change	Within 20% of initial specified value
	Internal Resistance	Within 60% of initial specified value
Shelf Life	After 1500 hours storage at 65 °C without load shall meet specification for endurance	
Life Test	After 10 years at rated voltage and 25 °C	
	Capacitance Change	Within 30% of initial specified value
	Internal Resistance	Within 150% of initial specified value
Cycle Test	Capacitors cycled between specified voltage and half rated voltage under constant current at 25 °C (1 million)	
	Capacitance Change	Within 30% of initial specified value
	Internal Resistance	Within 150% of initial specified value

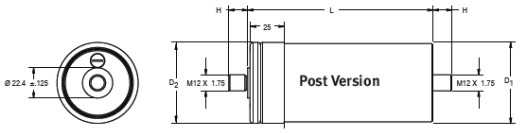
MC Energy Product Specifications:

Part Number	Capacitance (F)	ESR, DC (mohm)	ESR, 1khz (mohm)	Ic (mA)
BCAP0650 E270	650	1.15	0.80	1.5
BCAP1200 E270	1200	0.79	0.56	2.7
BCAP1500 E270	1500	0.63	0.43	3.0
BCAP2000 E270	2000	0.46	0.35	4.2
BCAP3000 E270	3000	0.37	0.30	5.2

MC Energy Product Properties:

Maxwell Part No.	Rth (C/W)	Isc (A)	Emax (Wh/kg)	Pmax (W/kg)	Pd (W/kg)
BCAP0650 E270	6.5	3500	3.29	11,300	3,800
BCAP1200 E270	5.3	3750	4.05	10,800	3,600
BCAP1500 E270	4.5	3900	4.75	13,200	4,300
BCAP2000 E270	3.8	4300	5.06	13,000	4,700
BCAP3000 E270	3.2	4800	5.52	11,000	4,200

Dimensions:



Part Number	Vol (l)	Mass (kg)	Size (mm)			
			L	H (±0.5mm)	D_1 (±0.2mm)	D_2 (±0.7mm)
BCAP0650 P270 T04	0.211	0.20	51.5 ±0.5	14.0	60.4	61.3
BCAP1200 P270 T04	0.294	0.30	74.0 ±0.3	14.0	60.4	61.3
BCAP1500 P270 T04	0.325	0.32	85.0 ±0.3	14.0	60.4	61.3
BCAP2000 P270 T04	0.373	0.40	102.0 ±0.3	14.0	60.4	61.3
BCAP3000 P270 T04	0.475	0.55	138.0 ±0.3	14.0	60.4	61.3

Product dimensions and specifications may change without notice. Please contact Maxwell Technologies directly for any technical specifications critical to application.

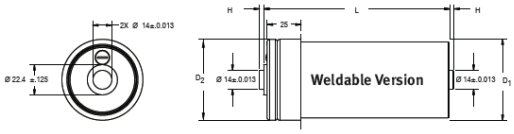
Mounting Recommendations:
Do not reverse polarity.
Maximum torque for M12 screw terminals are 10Nm.
Cells are designed to be connected into series or parallel strings.
Clean terminals before mounting.

Worldwide Headquarters
MAXWELL TECHNOLOGIES
9244 Balboa Avenue • San Diego, 92123 CA, USA
PHONE: +(1) 858 503 3300
FAX: +(1) 858 503 3301
EMAIL: info@maxwell.com

European Office
MAXWELL TECHNOLOGIES SA
CH-1728 Rossens • Switzerland
PHONE: +41 (0) 26 411 85 00
FAX: +41 (0) 26 411 85 05
EMAIL: info@maxwell.com

www.maxwell.com

Dimensions:



Part Number	Vol (l)	Mass (kg)	Size (mm)			
			L	H (±0.125mm)	D_1 (±0.2mm)	D_2 (±0.7mm)
BCAP0650 P270 T05	0.150	0.20	51.5 ±0.5	3.18	60.4	61.3
BCAP1200 P270 T05	0.233	0.30	74.0 ±0.3	3.18	60.4	61.3
BCAP1500 P270 T05	0.264	0.32	85.0 ±0.3	3.18	60.4	61.3
BCAP2000 P270 T05	0.312	0.40	102.0 ±0.3	3.18	60.4	61.3
BCAP3000 P270 T05	0.414	0.55	138.0 ±0.3	3.18	60.4	61.3

Product dimensions and specifications may change without notice. Please contact Maxwell Technologies directly for any technical specifications critical to application.

Markings:
Capacitors are marked with the following information - Rated capacitance and rated voltage as well as energy/power type indication in the product naming. Serial number, name of manufacturer, positive and negative terminal, warning marking.

Additional Technical Information:
Capacitance and ESR, DC measured per document 1007239

I_c= Leakage current after 72 hours, 25˚C Isc = short circuit current (maximum peak current)

R_{th} = Thermal resistance

$$E_{max} = \frac{\frac{1}{2} CV^2}{3600 \times mass} \qquad P_{max} = \frac{\frac{V^2}{4R\,(1khz)}}{mass} \qquad P_d = \frac{\frac{0.12V^2}{R\,(DC)}}{mass}$$

Patent Pending

Worldwide Headquarters
MAXWELL TECHNOLOGIES
9244 Balboa Avenue • San Diego, 92123 CA, USA
PHONE: +(1) 858 503 3300
FAX: +(1) 858 503 3301
EMAIL: info@maxwell.com

European Office
MAXWELL TECHNOLOGIES SA
CH-1728 Rossens • Switzerland
PHONE: +41 (0) 26 411 85 00
FAX: +41 (0) 26 411 85 05
EMAIL: info@maxwell.com

www.maxwell.com

7.2. Fiche toxicité de l'acétonitrile

Source :

Fiches internationales de sécurité chimique

site officiel du gouvernement

http://www.cdc.gov/niosh/ipcsnfrn/nfrn0088.html

Dernière consultation : 2008

Fiches Internationales de Sécurité Chimique

ACETONITRILE ICSC: 0088

UNEP

Cyanure de méthyle
Cyanométhane
Ethanenitrile
C_2H_3N / CH_3CN
Masse moléculaire: 41.0

N° ICSC : 0088
N° CAS : 75-05-8
N° RTECS : AL 7700000
N° ONU : 1648
N° CE : 608-001-00-3
06.03.2002 Revu en réunion

TYPES DE RISQUES/ EXPOSITIONS	RISQUES/ SYMPTOMES AIGUS	PREVENTION	PREMIER SECOURS/ AGENTS D'EXTINCTION
INCENDIE	Très inflammable. Emission de fumées (ou de gaz) irritantes ou toxiques lors d'incendie.	PAS de flammes nues, PAS d'étincelles et interdiction de fumer. PAS de contact avec les agents oxydants.	Mousse résistant aux alcools, poudre, dioxyde de carbone.
EXPLOSION	Les mélanges air/vapeur sont explosifs. Risques d'incendie et d'explosion au contactdes agents oxydants.	Système en vase clos, ventilation, équipement électrique et éclairage protégés contre les explosions. NE PAS employer d'air comprimé pour remplir, vider ou manipuler.	En cas d'incendie: maintenir les fûts, etc., à basse température en les arrosant d'eau.
CONTACT PHYSIQUE		OBSERVER UNE HYGIENE STRICTE!	DANS TOUS LES CAS, CONSULTER UN MEDECIN!
• INHALATION	Mal de gorge. Faiblesse. Douleurs abdominales. Respiration difficile. Convulsions. Perte de conscience. Vomissements. Symptômes d'effets retardés (voir Notes).	Ventilation, aspiration locale ou protection respiratoire.	Air frais, repos. Respiration artificielle si nécessaire. Consulter un médecin.
• PEAU	Rougeur.	Gants de protection.	Retirer les vêtements contaminés. Rincer la peau abondamment à l'eau ou prendre une douche. Consulter un médecin.
• YEUX	Rougeur. Douleur.	Ecran facial, ou protection oculaire associée à une protection respiratoire.	Rincer d'abord abondamment à l'eau pendant plusieurs minutes (retirer si possible les lentilles de contact), puis consulter un médecin.
• INGESTION	(Voir Inhalation).	Ne pas manger, ne pas boire ni fumer pendant le travail.	Rincer la bouche. Faire vomir (SEULEMENT LES PERSONNES CONSCIENTES!). Faire boire beaucoup d'eau. Consulter un médecin.

DEVERSEMENTS & FUITES	STOCKAGE	CONDITIONNEMENT & ETIQUETAGE
Ventilation. Ecarter toute source d'ignition. Recueillir le liquide répandu dans des récipients hermétiques. Absorber le liquide restant avec du sable sec ou avec un absorbant inerte et emporter en lieu sûr. NE PAS rejeter à l'egout. (Protection individuelle spéciale: tenue de protection complète comprenant un appareil de protection respiratoire autonome).	A l'épreuve du feu. Séparer des acides, des bases et des oxydants. Conserver au froid. Bien fermer.	Symbole F. Symbole Xn. R: 11-20/21/22-36. S: 1/2-16-36/37. Classe de danger ONU: 3. Classe d'emballage ONU: II.

VOIR IMPORTANTES INFORMATIONS AU DOS

ICSC: 0088 — Préparé dans le cadre de la coopération entre le Programme International sur la Sécurité Chimique et la Commission Européenne (C) 1999

Fiches Internationales de Sécurité Chimique

ACETONITRILE ICSC: 0088

DONNEES ESSENTIELLES		
	ASPECT PHYSIQUE; APPARENCE: LIQUIDE INCOLORE, D'ODEUR CARACTERISTIQUE.	**VOIES D'EXPOSITION:** La substance peut être absorbée par l'organisme par inhalation de ses vapeurs, à travers la peau et par ingestion.
	DANGERS PHYSIQUES: Les vapeurs se mélangent bien à l'air et des mélanges explosifs se forment rapidement.	**RISQUE D'INHALATION:** Une contamination dangereuse de l'air est rapidement atteinte lors de l'évaporation de cette substance à 20°C.
	DANGERS CHIMIQUES: La substance se décompose en brûlant, produisant des fumées toxiques comprenant du cyanure d'hydrogène et des oxydes d'azote. Réagit avec les acides et les bases dans l'eau, produisant des fumées toxiques. Réagit avec les oxydants forts en provoquant des risques d'incendie et d'explosion. Attaque certaines formes de plastique, le caoutchouc et les recouvrements de surface.	**EFFETS DES EXPOSITIONS DE COURTE DUREE:** La substance est irritante pour les yeux, la peau et les voies respiratoires. La substance peut avoir des effets sur la respiration cellulaire (inhibition), entraînant des convulsions et une défaillance respiratoire. L'exposition bien au-dessus de la limite d'exposition peut entraîner la mort. Les effets peuvent être retardés. L'observation médicale est conseillée.
	LIMITES D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE (LEP): TLV: 20 ppm TWA; A4; (ACGIH 2002). MAK: 20 ppm; 34 mg/m³; (MAK 2001). Classe de limitation des taux les plus élevés: II,2	**EFFETS DES EXPOSITIONS PROLONGEES OU REPETEES:**
PROPRIETES PHYSIQUES	Point d'ébullition: 82°C. Point de fusion: -46°C. Densité relative (eau = 1): 0.8. Solubilité dans l'eau: miscible. Tension de vapeur à 20°C: 9.7 kPa. Densité de vapeur relative (air = 1): 1.4	Densité relative du mélange air/vapeur à 20°C (air = 1): 1.04. Point d'éclair: 12.8°C (c.f.). Température d'auto-inflammation: 524°C. Limites d'explosivité en volume % dans l'air: 3.0-16. Coefficient de partage octanol-eau (el qui log Poe: -0.3
DONNEES ENVIRONNEMENTALES		

NOTES

Les symptômes d'intoxication aiguë ne se manifestent qu'après plusieurs heures. Un traitement spécifique est nécessaire dans le cas d'un empoisonnement avec cette substance. Des moyens appropriés et les instructions y afférentes doivent être disponibles.

Carte de données d'urgence pour le transport: TREMCARD (R)-3051648

Code NFPA: H 2; F 3; R 0.

AUTRES INFORMATIONS

Valeurs limites d'exposition professionnelle d'application en Belgique.

ICSC: 0088 — ACETONITRILE

(C) PISSC, CCE, 1999

NOTICE LEGALE IMPORTANTE: La CCE de même que le PISSC, les traducteurs ou toute personne agissant au nom de la CCE ou du PISSC ne sont pas responsables de l'utilisation qui pourrait être faite de cette information. Cette fiche exprime l'avis du comité de révision du PISSC et peut ne pas toujours refléter les recommandations de la législation nationale en la matière. L'utilisateur est donc invité à vérifier la conformité des fiches avec les prescriptions en usage dans son pays.

7.3. Donnée constructeur (ERCTEEL) du système de stockage

Système de stockage d'énergie ERC150

Caractéristiques :

- Principe de stockage : par Super Capacités
- Energie : 550kJ (150W/h) / 720kJ (200W/h)
- Puissance : 50kW
- Temps de charge / restitution : 15s à 100%
- Modulaire, avec possibilité de mise en parallèle jusqu'à 8 unités.
- Grande sécurité de fonctionnement, assurée par la surveillance permanente des paramètres critiques.
- Coffre industriel
- Communication : bus CAN 2.0B
- Température : -10 à +50°C
- Volume : 265 l.
- Poids : 110kg / 130kg.

Principe de fonctionnement :

A partir d'un principe simple, qu'impose une dynamique prédéfinie pour la génératrice, les échanges d'énergie sont gérés par le système de stockage :

- Puissance génératrice supérieure à la charge → **stockage d'énergie**.
- Puissance génératrice inférieure à la charge → **restitution de l'énergie**.

L'équilibrage entre les modules de stockage, est effectué à l'aide d'un bus propre dédié à cette tâche. Le fonctionnement du système est indépendant du nombre de modules.
La mise hors service d'un module diminue l'énergie disponible, mais n'arrête pas l'ensemble du système.

Applications :

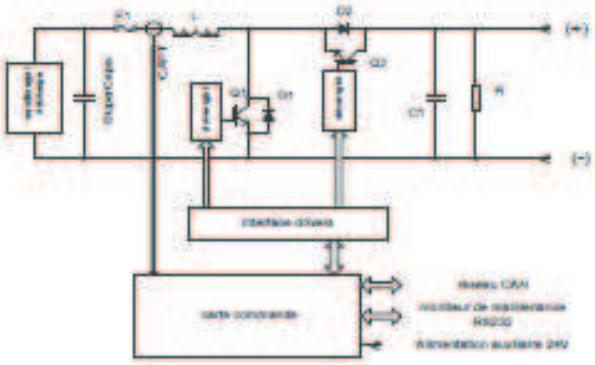
- Délestage en puissance des sources d'énergie embarquées
- Sauvegarde des alimentations lors des coupures aériennes sur trolleybus.
- Hybridation des piles à combustible

ERCTEEL INDUSTRIE - TRANSPORT - ETUDE - DEVELOPPEMENT - FABRICATION

JUIN 2005

Spécifications :

- Schéma de principe



- Super Capacités
  - Eléments : MAXWELL 2600F
  - Energie : deux modèles, 550kJ (150W/h) et 720kJ (200W/h)
  - Equilibrage : intégré

- Puissance
  - Tension de la source : 350V à vide, 330V à Pn avec limitation de puissance
  - Puissance maximum : 50kW
  - Puissance moyenne : 15kW
  - Temps de réponse charge/décharge : environ 10ms
  - Refroidissement : par air forcé

- Protections
  - Déséquilibre de Super Capacités : par surveillance électronique
  - Surcharge de Super Capacités : par fusible + disjoncteur
  - Température : par capteurs
  - Court-circuit et surcharge extérieure : par limitation du courant

- Tension d'entrée auxiliaire (batterie)
  - Plage de tension : 16 à 32Vdc
  - Protections : contre les inversions et les surtensions de 120V / 100ms

- E/S logiques (avec isolation galvanique)
  - Mise en route : par une entrée 0/24V
  - Arrêt d'urgence : par une entrée 0/24V
  - Défaut : par une sortie de contacts secs

- Réseau CAN
  - Interface : ISO11898 avec isolation galvanique
  - Version : 2.0b
  - Vitesse : 250 kBaud
  - Identifient : sur 29 bits

- Maintenance
  - Possibilité de diagnostic par liaison série RS232
  - Mémorisation des événements

- Environnement
  - Température de fonctionnement : de -10 à +40°C
  - Température de fonctionnement avec limitation de puissance : de -25 à +50°C

- Mécanique
  - Boîtier réalisé en acier inoxydable 304
  - Dimensions hors fixations : 960 x 410 x 495mm
  - Poids : 110kg modèle 550kJ / 130kg modèle 720kJ

Siège social : ERCTEEL SAS
12, rue du 35e Régiment d'Aviation
Miniparc du CHENE - case 60
69500 BRON FRANCE
Tel : (+33) 4.78.26.35.70
Fax : (+33) 4.78.26.35.39
Email :
contact@ercteel.com
Capital social 100 000 € - code APE 742C – RCS LYON B 377 886 700

NF EN ISO 9001 - NF EN 46001
ASCII
QUALITATEM
cofrac

7.4. Données constructeur (LEM) des capteurs utilisés pour l'acquisition

LF 505-S (Mesure du courant de cyclage)

LEM

Capteur de courant LF 505-S I_{PN} = 500 A

Pour la mesure électronique des courants : DC, AC, impulsionnels.... avec une isolation galvanique entre le circuit primaire (courant fort) et le circuit secondaire (circuit électronique).

Caractéristiques électriques principales

I_{PN}	Courant primaire efficace nominal	500	A
I_{PM}	Courant primaire, plage de mesure	0 .. ± 600	A
R_M	Résistance de mesure	$R_{M\,min}$ / $R_{M\,max}$	
	avec ± 15 V @ ± 500 A max	0 / 60	Ω
	@ ± 600 A max	0 / 11	Ω
	avec ± 15 V @ ± 500 A max	0 / 92	Ω
	@ ± 600 A max	0 / 33	Ω
	avec ± 24 V @ ± 500 A max	5 / 149	Ω
	@ ± 600 A max	5 / 65	Ω
I_{SN}	Courant secondaire efficace nominal	100	mA
K_N	Rapport de transformation	1 : 5000	
V_C	Tension d'alimentation (± 5 %)	± 15 .. 24	V
I_C	Courant de consommation (± 1 mA)	24 @ ± 15 V) + I_S	mA

Précision - Performances dynamiques

		Typ	Maxi	
X	Précision @ I_{PN}, T_A = 25°C	± 0.6		%
ε_L	Erreur de linéarité	< 0.1		%
I_O	Courant de décalage @ I_P = 0, T_A = 25°C		± 0.4	mA
I_{OM}	Courant de décalage magnétique @ I_P = 0, R_M spécifié après une surintensité de 3 x I_{PN}		± 0.2	mA
I_{OT}	Dérive de I_O en température - 40°C .. + 70°C	± 0.1	± 0.4	mA
t_r	Temps de retard [1] à 90 % d'un échelon I_{PN}	< 1		µs
di/dt	di/dt correctement suivi	> 100		A/µs
BW	Bande passante (- 1 dB)	DC .. 100		kHz

Caractéristiques générales

T_A	Température ambiante de service	- 40 .. + 70	°C
T_S	Température ambiante de stockage	- 40 .. + 85	°C
R_S	Résistance bobine secondaire @ T_A = 70°C	70	Ω
m	Masse	230	g
	Normes	EN 50155 : 1995 EN 50178 : 1997	

Note : [1] Avec un di/dt de 100 A/µs.

Généralités
- Capteur de courant de type boucle fermée (à compensation) utilisant l'effet Hall
- Boîtier injecté en matière isolante auto-extinguible de classe UL 94-V0.

Avantages
- Excellente précision
- Très bonne linéarité
- Faible dérive en température
- Temps de retard court
- Bande passante élevée
- Pas de pertes d'insertion apportées dans le circuit à mesurer
- Grande immunité aux perturbations extérieures
- Surcharges de courant supportées sans dommage.

Applications
- Variateurs de vitesse et entraînements à servomoteur AC
- Convertisseurs statiques pour entraînements à moteur DC
- Applications alimentées par batteries
- Alimentations Sans Interruption (ASI)
- Alimentations à découpage
- Alimentations pour applications de soudage.

Domaine d'applications
- Traction
- Industrie.

071003/10 www.lem.com

LEM

Capteur de courant LF 505-S

Caractéristiques d'isolation

V_d	Tension efficace d'essai diélectrique, 50 Hz, 1 mn	3.8	kV
$\hat{V}_w$	Tension de tenue aux chocs 1.2/50 µs	12.5	kV
		Mini	
dCp	Ligne de fuite	15.2	mm
dCl	Distance d'isolement	14.5	mm
IRC	Indice comparatif de résistance au cheminement (Group IIIa)	175	

Exemples d'applications

Qualifié selon les normes EN 50178 et CEI 61010-1 selon les conditions suivantes :

- Catégorie de surtension OV 3
- Degré de pollution PD2
- Champ hétérogène.

	EN 50178	CEI 61010-1
dCp, dCl, $\hat{V}$w	Tension d'isolation	Tension nominale
Isolation simple	1250 V	1250 V rms
Isolation renforcée	890 V	890 V rms

Sécurité

Le capteur doit être utilisé dans un équipement électrique/électronique conformément aux règles standards et aux exigences de sécurité applicables et selon les instructions du fabricant.

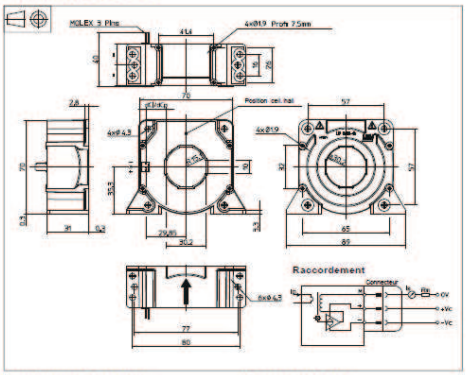
Prudence, risque de choc électrique

En fonctionnement, certaines parties du capteur (par exemple la barre primaire) peuvent présenter des tensions dangereuses. Ignorer cette précaution d'emploi peut provoquer des blessures et/ou causer de sérieux dégâts.
Ce capteur est un appareil incorporé, dont les parties conductrices doivent être rendues inaccessibles.
L'utilisation d'une enveloppe protectrice ou d'un blindage additionnel est conseillée.
L'alimentation doit pouvoir être déconnectée.

071003/10 www.lem.com

LEM

Dimensions LF 505-S (en mm)



Caractéristiques mécaniques
- Tolérance générale ± 0.5 mm
- Fixation du capteur
  - Position verticale ou horizontale: 4 ou 6 trous ∅ 4.3 mm; 4 ou 6 vis M4 Acier
  - Couple de serrage recommandé: 3.2 Nm
  - ou position verticale: 4 trous ∅ 1.9 mm prof. 7.5 mm; 4 vis PTKA 25 long : 6 mm
  - Couple de serrage recommandé: 0.7 Nm
  - ou position horizontale: 4 trous ∅ 1.9 mm; 4 vis PTKA 25 long : 10 mm
  - Couple de serrage recommandé: 0.75 Nm
  - ou: 4 trous ∅ 1.9 mm traversants; 4 vis PTKA 25 long : 10 mm
  - Couple de serrage recommandé: 0.75 Nm
- Trou de passage primaire ∅ 30.2 mm
- Connexion secondaire MOLEX 5410; 3 pins finition étamée

Remarques générales
- I_P est positif lorsque I_P circule dans le sens de la flèche.
- La température du conducteur primaire ne doit pas dépasser 100°C.
- Les performances dynamiques (temps de réaction et di/dt) sont optimales avec une barre primaire qui remplit parfaitement le trou de passage.
- Ce modèle est un type standard. Pour des caractéristiques ou exécutions différentes (tensions d'alimentation, rapports de transformation, mesure unidirectionnelle...), veuillez nous consulter.

071003/10 www.lem.com

CV 3-500 (mesure de V_{scA})

LEM

Capteur de tension CV 3-500

V_{PN} = 350 V

Pour la mesure électronique des tensions : DC, AC, Impulsionnelles.... avec une isolation galvanique entre le circuit primaire (haute tension) et le circuit secondaire (circuit électronique).

Caractéristiques électriques principales

V_{PN}	Tension primaire efficace nominale	350	V
V_P	Tension primaire, plage de mesure	0 .. ± 500	V
V_S	Tension secondaire analogique @ $V_{P\,max}$	10	V
K_N	Rapport de transformation	500 V / 10 V	
R	Résistance de charge	≥ 1	kΩ
C	Charge capacitive	≤ 5	nF
V_C	Tension d'alimentation (± 5 %)	± 15	V
I_C	Courant de consommation	$32 + V_S / R_L$	mA
V_d	Tension efficace d'essai diélectrique, 50 Hz, 1 mn	6	kV
V_e	Tension efficace d'extinction des décharges partielles @ 10 pC	2	kV

Précision - Performances dynamiques

			Typ	Max	
X_G	Précision globale @ $V_{P\,max}$	T_A = 25°C		± 0.2	%
		- 40°C .. + 85°C		± 0.6	%
V_O	Tension de décalage @ V_P = 0	T_A = 25°C		± 5.0	mV
		- 40°C .. + 85°C		± 13.0	mV
t_r	Temps de retard [1] @ 90 % de V_{PN}		0.3		µs
dv/dt	dv/dt correctement suivi		500		V/µs
f	Bande passante (- 1 dB) @ V_{PN}		DC .. 300		kHz

Caractéristiques générales

T_A	Température ambiante de service	- 40 .. + 85	°C
T_S	Température ambiante de stockage	- 45 .. + 90	°C
P	Puissance primaire dissipée permanente	3.1	W
R_P	Résistance primaire	40	kΩ
m	Masse	560	g
	Normes [2]	EN 50155	

Généralités

- Capteur de tension de type boucle fermée (à compensation)
- Boîtier injecté en matière isolante auto-extinguible de classe UL 94-V0
- Brevet déposé.

Avantages

- Excellente précision
- Très bonne linéarité
- Faible dérive en température
- Faible temps de retard
- Grande bande passante
- Grande immunité aux perturbations extérieures
- Faible perturbation en mode commun.

Applications

- Variateurs de vitesse et entraînements à servomoteur AC
- Convertisseurs statiques pour entraînements à moteur DC
- Alimentations Sans Interruption (ASI)
- Alimentations pour applications de soudage.

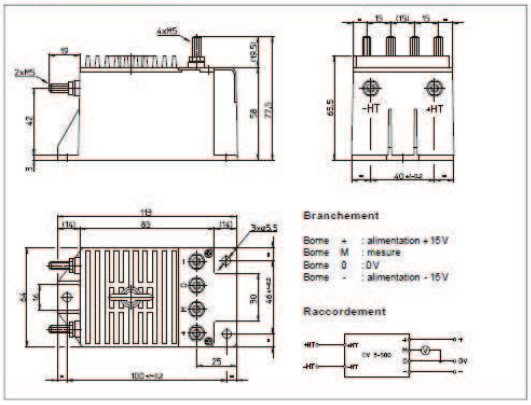
Notes : [1] Avec un dv/dt de 500 V/µs
[2] Une liste des essais correspondants est disponible sur demande.

061127/9

LEM Components www.lem.com

LEM

Dimensions CV 3-500 (en mm)



Caractéristiques mécaniques

- Tolérance générale ± 0.3 mm
- Fixation 3 trous ∅ 5.5 mm
- Connexion primaire tiges filetées M5
- Connexion secondaire tiges filetées M5
- Couple de serrage 2.2 Nm

Remarques générales

- V_P est positive lorsqu'une tension positive V_P est appliquée à la borne +HT.
- Essais CEM effectués avec un câble secondaire blindé. Blindage relié au 0 V aux deux extrémités, ou non-connecté.
- Ce modèle est un type standard. Pour des caractéristiques ou exécutions différentes (tensions d'alimentation, rapports de transformation, mesure unidirectionnelle...), veuillez nous consulter.

LEM se réserve le droit d'apporter certaines modifications sur ses capteurs, dans le sens d'une amélioration, ceci sans avis spécial.

LV-100-300 (Mesure de V_{scB})

LEM

Voltage Transducer LV 100-300

V_{PN} = 300 V

For the electronic measurement of voltages : DC, AC, pulsed..., with a galvanic isolation between the primary circuit (high voltage) and the secondary circuit (electronic circuit).

Electrical data

V_{PN}	Primary nominal r.m.s. voltage	300	V
V_P	Primary voltage, measuring range	0 .. ± 450	V
I_{PN}	Primary nominal r.m.s. current	33.33	mA
R_M	Measuring resistance	$R_{M\,min}$ / $R_{M\,max}$	
	with ± 15 V @ ± 300 V $_{max}$	0 / 170	Ω
	@ ± 450 V $_{max}$	0 / 90	Ω
I_{SN}	Secondary nominal r.m.s. current	50	mA
K_N	Conversion ratio	300 V / 50 mA	
V_C	Supply voltage (± 5 %)	± 15	V
I_C	Current consumption	10 + I_S	mA
V_d	R.m.s. voltage for AC isolation test, 50 Hz, 1 mn	6	kV

Accuracy - Dynamic performance data

			Typ	Max	
X_G	Overall Accuracy @ V_{PN}, T_A = 25°C			± 0.7	%
ε_L	Linearity			< 0.1	%
I_O	Offset current @ I_P = 0, T_A = 25°C		± 0.2	± 0.2	mA
I_{OT}	Thermal drift of I_O	0°C .. + 70°C		± 0.3	mA
t_r	Response time @ 90 % of V_{PN}		80		µs

General data

T_A	Ambient operating temperature	0 .. + 70	°C
T_S	Ambient storage temperature	- 25 .. + 85	°C
N	Turns ratio	3000 : 2000	
P	Total primary power loss	10	W
R_P	Primary resistance @ T_A = 25°C	9	kΩ
R_S	Secondary coil resistance @ T_A = 70°C	60	Ω
m	Mass	850	g
	Standards	EN 50178	

Features

- Closed loop (compensated) voltage transducer using the Hall effect
- Insulated plastic case recognized according to UL 94-V0
- Primary resistor R_1 incorporated into the housing.

Advantages

- Excellent accuracy
- Very good linearity
- Low thermal drift
- High immunity to external interference.

Applications

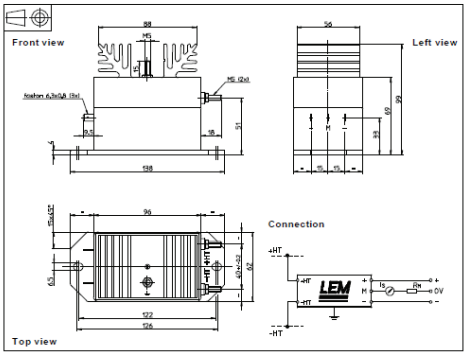
- AC variable speed drives and servo motor drives
- Static converters for DC motor drives
- Uninterruptible Power Supplies (UPS)
- Power supplies for welding applications.

030415/3

LEM Components www.lem.com

LEM

Dimensions LV 100-300 (in mm. 1 mm = 0.0394 inch)



Mechanical characteristics

- General tolerance ± 0.3 mm
- Transducer fastening 2 holes ∅ 6.5 mm M6 steel screws
  Fastening torque max 5 Nm or 3.69 Lb - Ft.
- Connection of primary M5 threaded studs
- Connection of secondary Faston 6.3 x 0.8 mm
- Connection to the ground M5 threaded stud
- Fastening torque max 2.2 Nm or 1.62 Lb. -Ft.

Remarks

- I_P is positive when V_P is applied on terminal +HT.
- The primary circuit of the transducer must be linked to the connections where the voltage has to be measured.
- This is a standard model. For different versions (supply voltages, turns ratios, unidirectional measurements...), please contact us.

LEM reserves the right to carry out modifications on its transducers, in order to improve them, without previous notice.

LT 300-S (Mesure de iSCA)

LEM

LT 300-S

Définition

Le «LT 300-S» est un capteur conçu pour la mesure électronique des courants : DC, AC, IMPL., etc., avec une isolation galvanique entre le primaire (courant fort) et la mesure (circuit électronique).

Caractéristiques électriques

Courant nominal I_N		**: 300 A eff.**	
Plage de mesure		**: 0 à ± 500 A**	
Résistance de Mesure		**: R_M min.**	**R_M max.**
avec ± 12 V	**à ± 300 A max.**	**: 0 ohm**	**30 ohms**
	à ± 500 A max.	**: 0 ohm**	**5 ohms**
avec ± 18 V	**à ± 300 A max.**	**: 20 ohms**	**70 ohms**
	à ± 500 A max.	**: 20 ohms**	**25 ohms**
Courant de sortie analogique nominal		**: 150 mA**	
Rapport de transformation		**: 1 : 2000**	
Précision globale à +25°C		**: ± 0,5 % de I_N**	
Tension d'alimentation		**: + et - 12 à 18 V (± 5 %)**	
Tension d'essai diélectrique		**: entre primaire et secondaire : 6 kV eff./50Hz/1 min.**	

Précision - Performances dynamiques

Courant d'offset à courant primaire nul à 25°C	: max.	± 0,3 mA
Dérive en température du courant d'offset (entre 0°C et +70°C)	: typique	± 0,3 mA
	max.	± 0,5 mA
Linéarité	: inférieure à 0,1 %	
Temps de retard	: inférieur à 1 µs	
dI/dt correctement suivi	: supérieur à 50 A/µs	
Bande passante	: 0 à 150 kHz (-1dB)	

Caractéristiques générales

Température de service	: de 0°C à +70°C
Température de stockage	: de -25°C à +85°C
Consommation	: 28 mA (à ± 18 V) + courant de mesure
Résistance interne secondaire	: 35 ohms (à +70°C)
Exécution	: boîtier injecté en matière isolante autoextinguible entièrement moulé
Poids	: 230 g
Fixation	: par 2 trous Ø 5,5 mm, entre-axes : 80 mm
Connexion du circuit primaire	: trou de passage Ø 20 mm
circuit secondaire	: sur 3 cosses Faston 6,3 x 0,8 mm
Sens du signal sortie/entrée	: un courant de mesure positif est obtenu sur la borne M, lorsque le courant primaire circule dans le sens de la flèche.

Notes :
- La température du conducteur primaire ne doit pas dépasser 100°C.
- Ce modèle est un type standard, pour des caractéristiques ou exécutions différentes (par ex. : tensions d'alimentation, rapports de transformation, mesure unidirectionnelle, etc...), veuillez nous consulter.
- Les performances dynamiques (dI/dt et temps de réponse) sont les meilleures avec une barre qui remplit parfaitement le trou de passage.

940616/1

LEM SA

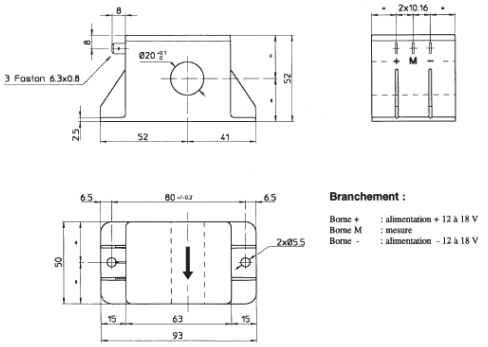
CASE POSTALE 785
CH-1212 GRAND-LANCY 1
GENEVA, SWITZERLAND

CHEMIN DES ALUX 8
CH-1228 PLAN-LES-OUATES
GENEVA, SWITZERLAND

TEL: 022/ 706 11 11
FAX: 022/ 794 94 78
TELEX: 429 422 LEM CH

Dimensions LT 300-S

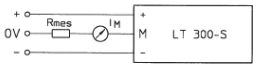
Tolérance générale ± 0,3 mm



Branchement :

Borne +	: alimentation + 12 à 18 V
Borne M	: mesure
Borne -	: alimentation - 12 à 18 V

Raccordement



Nous nous réservons le droit d'apporter certaines modifications sur nos capteurs, dans le sens d'une amélioration, ceci sans avis spécial.

LF 305-S (Mesure de i_{scB})

LEM

Capteur de courant LF 305-S

I_{PN} = 300 A

Pour la mesure électronique des courants : DC, AC, Impulsionnels..., avec une isolation galvanique entre le circuit primaire (courant fort) et le circuit secondaire (circuit électronique).

Caractéristiques électriques principales

I_{PN}	Courant primaire efficace nominal		300	A
I_P	Courant primaire, plage de mesure		0 ± 500	A
R_M	Résistance de mesure		$R_{M\,min}$	$R_{M\,max}$
	avec ± 12 V	@ ± 300 A_{max}	0	39 Ω
		@ ± 500 A_{max}	0	12 Ω
	avec ± 15 V	@ ± 300 A_{max}	0	56 Ω
		@ ± 500 A_{max}	0	22 Ω
	avec ± 20 V	@ ± 300 A_{max}	15	93 Ω
		@ ± 500 A_{max}	15	45 Ω
I_{SN}	Courant secondaire efficace nominal		150	mA
K_N	Rapport de transformation		1 : 2000	
V_C	Tension d'alimentation (± 5 %)		± 12 .. 20	V
I_C	Courant de consommation		28 (@ ± 20 V) + I_M	mA

Précision - Performances dynamiques

			Typ	Maxi	
X_G	Précision globale @ I_{PN}, T_A = 25°C			± 0.4	%
ε_L	Erreur de linéarité			< 0.1	%
I_O	Courant de décalage @ I_P = 0, T_A = 25°C			± 0.20	mA
I_{OM}	Courant de décalage magnétique* @ I_P = 0, R_M spécifié après une surintensité de 3 x I_{PN}			± 0.08	mA
I_{OT}	Dérive de I_O en température	- 10°C .. + 70°C	± 0.1	± 0.30	mA
t_{ra}	Temps de réaction @ 10 % de I_{PN}			< 500	ns
t_r	Temps de retard** à 90 % d'un échelon I_{PN}			< 1	µs
di/dt	di/dt correctement suivi			> 100	A/µs
BW	Bande passante (- 1 dB)			DC .. 100	kHz

Caractéristiques générales

T_A	Température ambiante de service	- 10 .. + 70	°C
T_S	Température ambiante de stockage	- 25 .. + 85	°C
R_S	Résistance secondaire @ T_A = 70°C	25	Ω
m	Masse	95	g
	Normes	EN 50178: 1997	

Notes: * Conséquence du champ coercitif des éléments magnétiques
** Avec un di/dt de 100 A/µs.

Généralités
- Capteur de courant de type boucle fermée (à compensation) utilisant l'effet Hall
- Boîtier injecté en matière isolante auto-extinguible de classe UL 94-V0

Avantages
- Excellente précision
- Très bonne linéarité
- Faible dérive en température
- Temps de retard court
- Bande passante élevée
- Pas de pertes d'insertion apportées dans le circuit à mesurer
- Grande immunité aux perturbations extérieures
- Surcharges de courant supportées sans dommage.

Applications
- Variateurs de vitesse et entraînements à servomoteur AC
- Convertisseurs statiques pour entraînements à moteur DC
- Applications alimentées par batteries
- Alimentations Sans Interruption (ASI)
- Alimentations à découpage
- Alimentations pour applications de soudage.

Domaine d'application
- Industrie

061109/7

LEM

Capteur de courant LF 305-S

Caractéristiques d'isolation

V_d	Tension efficace d'essai diélectrique, 50/60 Hz, 1 min	3.8	kV
$\hat{V}_w$	Tension de tenue aux chocs 1.2/50 µs	10	kV
		Mini	
dCp	Ligne de fuite	11.9	mm
dCl	Distance d'isolement	11.5	mm
IRC	Indice comparatif de résistance au cheminement (Group II)	175	

Exemples d'applications

Qualifié selon les normes EN 50178 et CEI 61010-1 selon les conditions suivantes :
- Catégorie de surtension OV 3
- Degré de pollution PD2
- Champ hétérogène.

	EN 50178	CEI 61010-1
dCp, dCl, $\hat{V}_w$	Tension d'isolation	Tension nominale
Isolation simple	1000 V	1000 V
Isolation renforcée	500 V	500 V

Sécurité

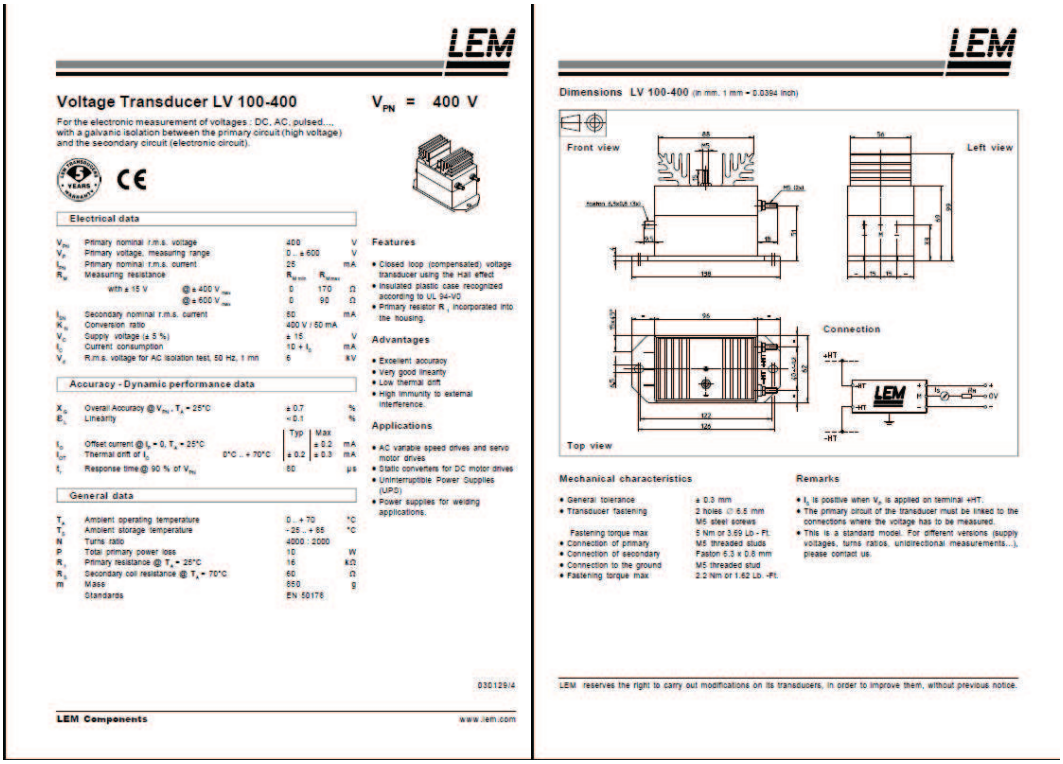
Le capteur doit être utilisé dans un équipement électrique/électronique conformément aux règles standards et aux exigences de sécurité applicables et selon les instructions du fabricant.

Prudence, risque de choc électrique

En fonctionnement, certaines parties du capteur (par exemple la barre primaire) peuvent présenter des tensions dangereuses. Ignorer cette précaution d'emploi peut provoquer des blessures et/ou causer de sérieux dégâts.
Ce capteur est un appareil incorporé, dont les parties conductrices doivent être rendues inaccessibles.
L'utilisation d'une enveloppe protectrice ou d'un blindage additionnel est conseillée.
L'alimentation doit pouvoir être déconnectée.

061109/7

LV1 100-400 (Mesure de V_s)



LEM

Voltage Transducer LV 100-400

V_{PN} = 400 V

For the electronic measurement of voltages : DC, AC, pulsed..., with a galvanic isolation between the primary circuit (high voltage) and the secondary circuit (electronic circuit).

Electrical data

V_{PN}	Primary nominal r.m.s. voltage	400	V
V_P	Primary voltage, measuring range	0 .. ± 600	V
I_{PN}	Primary nominal r.m.s. current	25	mA
R_M	Measuring resistance	$R_{M\,min}$ / $R_{M\,max}$	
	with ± 15 V @ ± 400 V_{max}	0 / 170	Ω
	@ ± 600 V_{max}	0 / 95	Ω
I_{SN}	Secondary nominal r.m.s. current	50	mA
K_N	Conversion ratio	400 V / 50 mA	
V_C	Supply voltage (± 5 %)	± 15	V
I_C	Current consumption	10 + I_S	mA
V_d	R.m.s. voltage for AC isolation test, 50 Hz, 1 mn	6	kV

Accuracy - Dynamic performance data

			Typ	Max	
X_G	Overall Accuracy @ V_{PN}, T_A = 25°C		± 0.7		%
ε_L	Linearity		< 0.1		%
I_O	Offset current @ I_P = 0, T_A = 25°C		± 0.2	± 0.3	mA
I_{OT}	Thermal drift of I_O	0°C .. + 70°C	± 0.2	± 0.3	mA
t_r	Response time @ 90 % of V_{PN}		80		µs

General data

T_A	Ambient operating temperature	0 .. + 70	°C
T_S	Ambient storage temperature	- 25 .. + 85	°C
N	Turns ratio	4000 : 2000	
P	Total primary power loss	10	W
R_P	Primary resistance @ T_A = 25°C	16	kΩ
R_S	Secondary coil resistance @ T_A = 70°C	60	Ω
m	Mass	550	g
	Standards	EN 50178	

Features

- Closed loop (compensated) voltage transducer using the Hall effect
- Insulated plastic case recognized according to UL 94-V0
- Primary resistor R_1 incorporated into the housing.

Advantages

- Excellent accuracy
- Very good linearity
- Low thermal drift
- High immunity to external interference.

Applications

- AC variable speed drives and servo motor drives
- Static converters for DC motor drives
- Uninterruptible Power Supplies (UPS)
- Power supplies for welding applications.

030129/4

LEM Components www.lem.com

LEM

Dimensions LV 100-400 (in mm. 1 mm = 0.0394 inch)

Front view — Left view — Top view — Connection

Mechanical characteristics

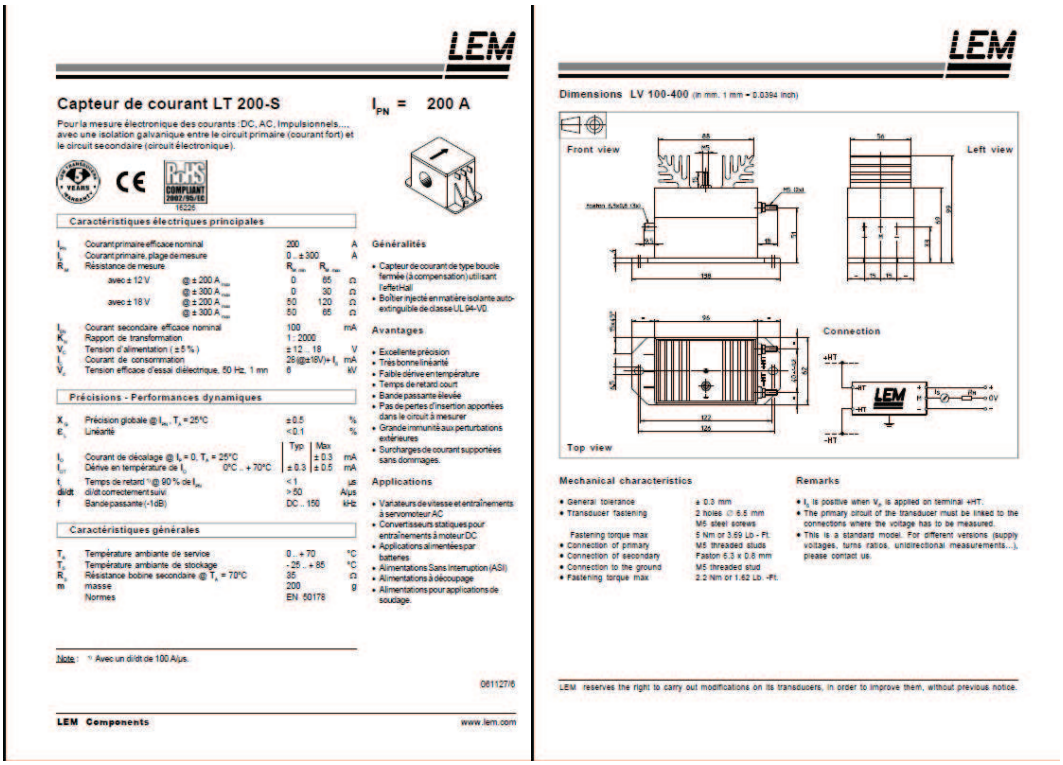
• General tolerance	± 0.3 mm
• Transducer fastening	2 holes ∅ 6.5 mm M5 steel screws 5 Nm or 3.69 Lb - Ft.
Fastening torque max	
• Connection of primary	M5 threaded studs
• Connection of secondary	Faston 6.3 x 0.8 mm
• Connection to the ground	M5 threaded stud
• Fastening torque max	2.2 Nm or 1.62 Lb. -Ft.

Remarks

- I_S is positive when V_P is applied on terminal +HT.
- The primary circuit of the transducer must be linked to the connections where the voltage has to be measured.
- This is a standard model. For different versions (supply voltages, turns ratios, unidirectional measurements...), please contact us.

LEM reserves the right to carry out modifications on its transducers, in order to improve them, without previous notice.

LT 200-S (Mesure de i_{alim} et i_{SA})



LEM

Capteur de courant LT 200-S

I_{PN} = 200 A

Pour la mesure électronique des courants : DC, AC, Impulsionnels..., avec une isolation galvanique entre le circuit primaire (courant fort) et le circuit secondaire (circuit électronique).

Caractéristiques électriques principales

I_N	Courant primaire efficace nominal	200	A
I_P	Courant primaire, plage de mesure	0 .. ± 300	A
R_M	Résistance de mesure	$R_{M\,min}$ / $R_{M\,max}$	
	avec ± 12 V @ ± 200 A_{max}	0 / 65	Ω
	@ ± 300 A_{max}	0 / 30	Ω
	avec ± 18 V @ ± 200 A_{max}	50 / 120	Ω
	@ ± 300 A_{max}	50 / 65	Ω
I_S	Courant secondaire efficace nominal	100	mA
K_N	Rapport de transformation	1 : 2000	
V_C	Tension d'alimentation (± 5 %)	± 12 .. 18	V
I_C	Courant de consommation	28 (@± 18V) + I_S	mA
V_d	Tension efficace d'essai diélectrique, 50 Hz, 1 mn	6	kV

Précisions - Performances dynamiques

			Typ	Max	
X_G	Précision globale @ I_{PN}, T_A = 25°C		± 0.5		%
ε_L	Linéarité		< 0.1		%
I_O	Courant de décalage @ I_P = 0, T_A = 25°C		± 0.3	± 0.5	mA
I_{OT}	Dérive en température de I_O	0°C .. + 70°C	± 0.3	± 0.5	mA
t	Temps de retard [1] @ 90 % de I_{PN}		< 1		µs
di/dt	di/dt correctement suivi		> 50		A/µs
f	Bande passante (-1dB)		DC .. 150		kHz

Caractéristiques générales

T_A	Température ambiante de service	0 .. + 70	°C
T_S	Température ambiante de stockage	- 25 .. + 85	°C
R_S	Résistance bobine secondaire @ T_A = 70°C	35	Ω
m	masse	200	g
	Normes	EN 50178	

Note : [1] Avec un di/dt de 100 A/µs.

Généralités

- Capteur de courant de type boucle fermée (à compensation) utilisant l'effet Hall
- Boîtier injecté en matière isolante auto-extinguible de classe UL 94-V0.

Avantages

- Excellente précision
- Très bonne linéarité
- Faible dérive en température
- Temps de retard court
- Bande passante élevée
- Pas de pertes d'insertion apportées dans le circuit à mesurer
- Grande immunité aux perturbations extérieures
- Surcharges de courant supportées sans dommages.

Applications

- Variateurs de vitesse et entraînements à servomoteur AC
- Convertisseurs statiques pour entraînements à moteur DC
- Applications alimentées par batteries
- Alimentations Sans Interruption (ASI)
- Alimentations à découpage
- Alimentations pour applications de soudage.

061127/6

LEM Components www.lem.com

LEM

Dimensions LV 100-400 (in mm. 1 mm = 0.0394 inch)

Front view — Left view — Top view — Connection

Mechanical characteristics

• General tolerance	± 0.3 mm
• Transducer fastening	2 holes ∅ 6.5 mm M5 steel screws 5 Nm or 3.69 Lb - Ft.
Fastening torque max	
• Connection of primary	M5 threaded studs
• Connection of secondary	Faston 6.3 x 0.8 mm
• Connection to the ground	M5 threaded stud
• Fastening torque max	2.2 Nm or 1.62 Lb. -Ft.

Remarks

- I_S is positive when V_P is applied on terminal +HT.
- The primary circuit of the transducer must be linked to the connections where the voltage has to be measured.
- This is a standard model. For different versions (supply voltages, turns ratios, unidirectional measurements...), please contact us.

LEM reserves the right to carry out modifications on its transducers, in order to improve them, without previous notice.

7.5. Données constructeurs (National Instruments) pour l'acquisition

Présentation globale du socle utilisé pour l'acquisition des données :

NI CompactDAQ USB Data Acquisition System

NI CompactDAQ

NI cDAQ-9172
- Accepts up to 8 C Series I/O modules
- Compact (25 by 9 by 9 cm)
- Hi-Speed USB connection to PC
- 11 to 30 V power supply included

NI C Series Modules
- Sensor-specific signal conditioning per module
- Up to 24-bit resolution
- Up to 3.2 MS/s per chassis
- Up to 256 channels per chassis

Operating Systems
- Windows 2000/XP

Recommended Software
- LabVIEW
- LabWindows/CVI
- Measurement Studio
- VI Logger

Measurement Services Software (included)
- NI-DAQmx driver
- Measurement & Automation Explorer

Modules d'acquisitions utilisés

NI 9201, NI 921x, NI 9221, NI 923x

- Signal conditioning for high voltage (±60 V), thermocouples, RTDs, accelerometers, microphones, strain gages, current inputs
- Advanced features such as smart TEDS sensor capability, antialiasing filters, open-thermocouple detection
- ±80 mV, ±10 V, or ±60 V analog input ranges
- 12-, 16-, or 24-bit (delta-sigma) resolution
- Up to 800 kS/s multiplexed or up to 100 kS/s simultaneous-sampling analog-to-digital converter (ADC)
- Up to 32 channels per module
- Up to 2,300 V_{rms} isolation (withstand), up to 250 V_{rms} isolation (continuous)
- NIST-traceable calibration certificate for guaranteed accuracy

Model	CompactRIO	NI CompactDAQ	Signal Type	Channels	Resolution (bits)	Max Sampling Rate (S/s)	Signal Input Ranges	Simultaneous Sampling	Antialiasing Filters	Isolation	Connector Options
NI 9201	✓	✓	Voltage	8	12	500 k	±10 V	–	–	✓	Screw Terminal, D-Sub
NI 9203	✓	✓	Current	8	16	200 k	±20 mA, 0 to 20 mA	–	–	✓	Screw Terminal
NI 9205	✓	✓	Voltage	32 SE/16 DI	16	250 k	±10, ±5, ±1, ±0.2 V	–	–	✓	Spring Terminal, D-Sub
NI 9206	✓	✓	CAT I Isolated Voltage	16 DI	16	250 k	±10, ±5, ±1, ±0.2 V	–	–	✓	Spring Terminal
NI 9211	✓	✓	Thermocouple	4	24	15	±80 mV	–	✓	✓	Screw Terminal
NI 9215	✓	✓	Voltage	4	16	100 k/ch	±10 V	✓	–	✓	Screw Terminal, BNC
NI 9217	✓	✓	RTD	4	24	400	0 to 400 Ω	–	✓	✓	Screw Terminal
NI 9221	✓	✓	Voltage	8	12	800 k	±60 V	–	–	✓	Screw Terminal, D-Sub
NI 9233	✓	✓	IEPE	4	24	50 k/ch	±5 V	✓	✓	–	BNC
NI 9237	✓	✓	Bridge	4	24	50 k/ch	±250 mV	✓	✓	✓	RJ50

Table 1. C Series Analog Input Modules Selection Guide

Relais pour le test d'endurance :

	Compatibility									
Product	CompactRIO	NI CompactDAQ	Logic	Channels	Sink/Source	I/O Delay Time	Signal Levels	Output Current per Channel	Isolation	Connector Options
NI 9401	✓	✓	5 V/TTL	8	Sink/Source	100 ns	5 V	2 mA	✓	D-Sub
NI 9403	✓	✓	5 V/TTL	32	Sink/Source	7 µs	5 V	2 mA	✓	D-Sub
NI 9472	✓	✓	High Voltage	8	Source	100 µs	6 to 30 V	750 mA	✓	Screw Terminal, D-Sub
NI 9474	✓	✓	High Voltage	8	Source	1 µs	5 to 30 V	1 A	✓	Screw Terminal
NI 9476	✓	✓	High Voltage	32	Source	500 µs	6 to 36 V	250 mA	✓	D-Sub
NI 9477	✓	✓	High Voltage	32	Sink	8 µs	5 to 60 V	625 mA	✓	D-Sub
NI 9481	✓	✓	Form A	4	Sink/Source	10 ms	60 VDC, 250 VAC	2 A (30 VDC)	✓	Screw Terminal
NI 9485	✓	✓	SSR	8	Sink/Source	9 ms	60 VDC, 30 VAC	750 mA	✓	Screw Terminal

Table 1. C Series Digital Output and Relay Module Selection Guide

7.6. Filtrage analogique anti-repliement

Les **annexes 7.4** et **7.5** précédentes donnent les données constructeurs du matériel choisi pour l'acquisition. Celle-ci présente la méthode utilisée pour conditionner les signaux et elle se divise en deux parties. La première est liée à l'acquisition des 7 mesures principales permettant le suivi global du cyclage (V_s ; i_{alim} ; V_{scA} ; i_{scA} ; i_{sA} ; V_{scB} ; i_{scB}). La deuxième partie présente la spécificité supplémentaire mise en œuvre pour l'acquisition des tensions individuelles de certains supercondensateurs du coffre CA.

7.6.1. Mesures principales

Les capteurs utilisés pour l'acquisition sont fournis par la société LEM et offrent tous, par mesure de sécurité, une isolation galvanique. Les signaux de sorties des capteurs sont soit une tension soit un courant qui est directement proportionnelle à la mesure effectuée. Notre système d'acquisition permet d'acquérir uniquement des tensions (d'amplitude ±10V ou issus de thermocouple). De ce fait, quand le signal de sortie d'un capteur est un courant, celui-ci est converti en une tension à l'aide d'une résistance de mesure (R_m).

Grandeur mesurée	Référence LEM du capteur utilisé	Ratio de conversion du capteur	R_m (Ω)	Ratio de conversion final	Conversion entre l'acquisition (V_m) / grandeur réelle
V_{scA}	CV 3-500	500V/10V	Intégré	500V/10V	$V_{scA} = 50\ V_m$
V_{scB}	LV 100-300	300V/50mA	125	300V/6,25V	$V_{scB} = 48\ V_m$
i_{scA}	LT 300-S	2000A/1A	40	50A/1V	$I_{scA} = 50\ V_m$
i_{scB}	LF 305-S	2000A/1A	30	200A/3V	$I_{scB} = 66{,}66\ V_m$
V_s	LV100-400	400V/50mA	150	160V/3V	$V_s = 53{,}33\ V_m$
i_{alim}	LT200-S	2000A/1A	100	20A/1V	$i_{alim} = 20\ V_m$
i_{sA}					$i_s = 20\ V_m$

Tableau a7.1 : Capteur utilisé ainsi que leur rapport de conversion

L'acquisition des voies en tensions peut se faire à 100kHz au maximum. Dans le cas idéal, et d'après le théorème de Shannon, seul les signaux contenant des fréquences inférieures ou égales à la demi-fréquence d'acquisition (50kHz) peuvent être correctement reconstitués. De ce fait, il est important de filtrer, avant même l'acquisition, les signaux analogiques mesurés. Ces filtres sont communément appelés filtres anti-repliement. Par conséquent, chaque voie en tension est filtrée par un circuit analogique utilisant deux amplificateurs opérationnels (AOP). Le filtre anti-repliement retenu pour notre application,

est un filtre avec une fréquence de coupure (f_c) de 40kHz, d'ordre 4, avec une structure de type Sallen&Key et une réponse de type Bessel. Le schéma du filtre est donné sur la figure a7.1 :

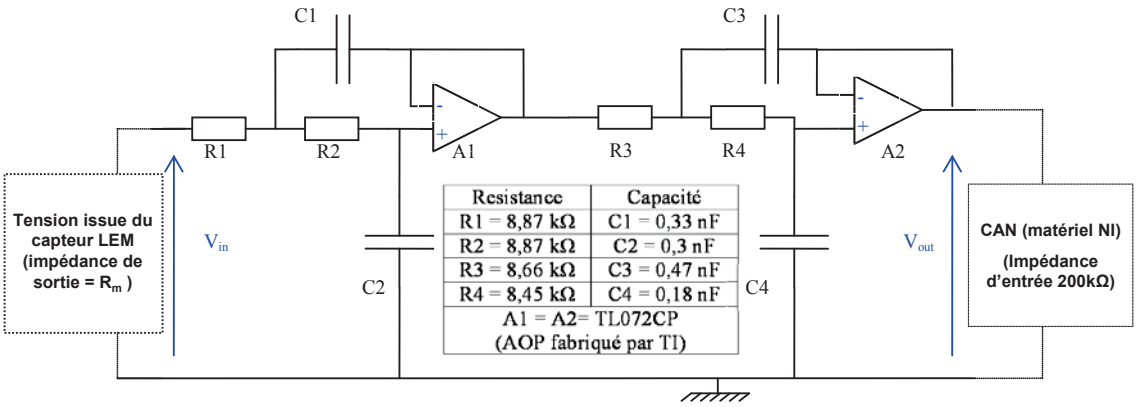


Figure a7.1 : Schéma de principe du filtrage analogique anti-repliement mis en œuvre

Le choix d'une réponse de type Bessel se justifie par le fait que celle-ci présente une distorsion faible du signal. Effectivement, les composantes fréquentielles du signal, appartenant à la bande passante, traversent toutes le filtre avec un même délai. Cette caractéristique permet d'obtenir en sortie un signal temporel de forme proche de celui de l'entrée (mais avec un retard et ses composantes hautes fréquences atténuées). Les figures a7.2 et a7.3 comparent les résultats théoriques obtenus par la simulation du circuit de la figure a7.1 (avec des composants idéaux) sous Simplorer aux résultats réels obtenus par une série de mesure à l'aide d'un Générateur Basse Fréquence (GBF) sur l'un des filtres utilisés. En pratique, une observation de l'ensemble des filtres a été réalisée, et une très faible dispersion a été observée.

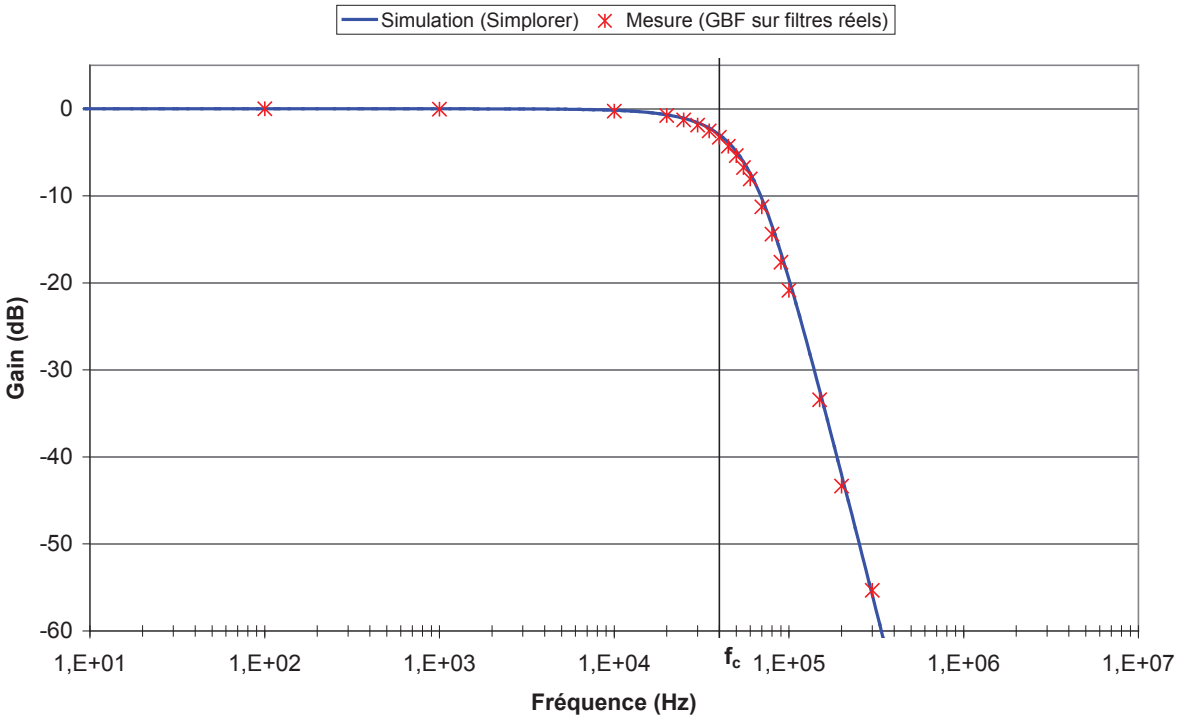


Figure a7.2 : Gain du filtre anti-repliement théorique et réel

La figure a7.2 montre une grande concordance entre le gain simulé et le gain réel mesuré sur le filtre.

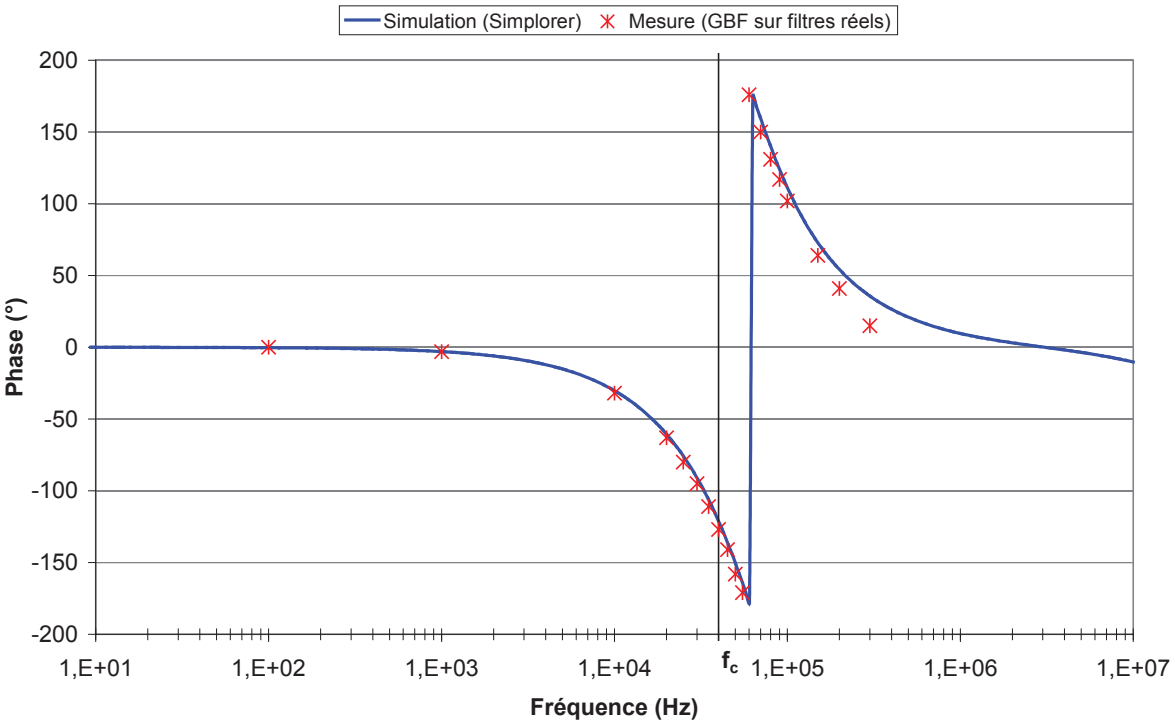


Figure a7.3 : Phase du filtre anti-repliement théorique et réelle

La figure a7.3 montre une phase réelle mesurée qui correspond assez bien à la théorie, excepté pour la haute fréquence (>100kHz). Cependant, à haute fréquence, le gain est déjà très faible. Les composantes hautes fréquences sont bien atténuées et n'affectent donc pas d'une manière importante les signaux de sortie.

7.6.2. Mesure de tension individuelle

Pour les mesures des tensions individuelles des supercondensateurs, la présence d'une tension en mode commun engendre une difficulté supplémentaire. La figure a7.4 suivante montre les valeurs butoirs de la tension de mode commun pour le supercondensateur critique parmi ceux sélectionnés pour la mesure de tension individuelle.

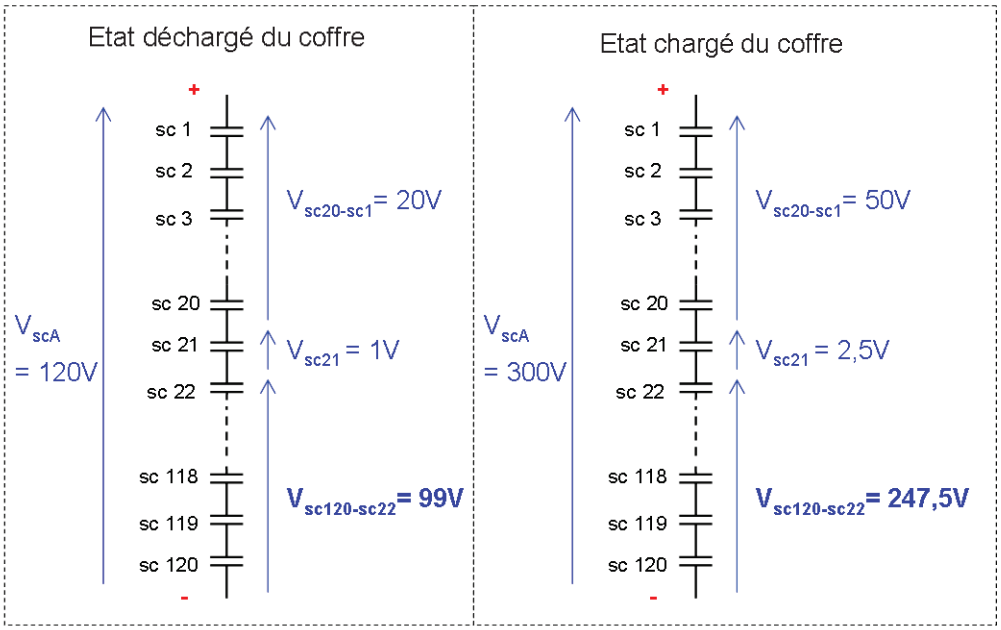


Figure a7.4 : Tension en mode commun aux bornes du supercondensateur 21 suivant l'état chargé ou déchargé du coffre.

Les amplificateurs opérationnels classiques ne pouvant pas supporter de telles tensions de mode commun en entrée, un étage pour l'isolation galvanique a été ajouté en entrée du filtre de la figure a7.1.

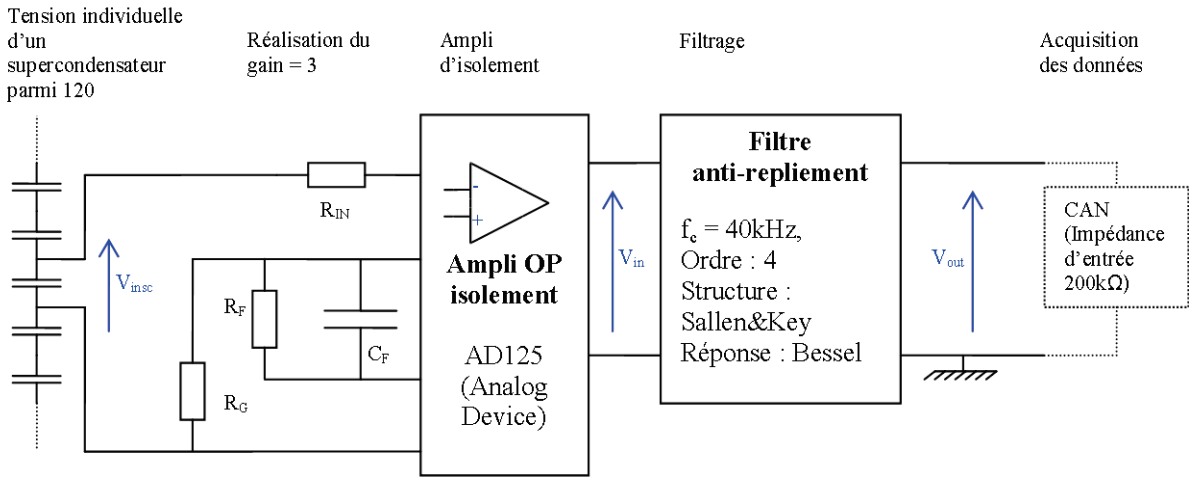


Figure a7.5 : Schéma réalisant l'isolation galvanique et le filtrage analogique anti-repliement dédié à l'acquisition d'une tension individuelle d'un supercondensateur au sein d'un ensemble mis en série.

Le bloc nommé « filtre anti-repliement » de la figure a7.5 contient le schéma présenté sur la figure a7.1 associé à l'étage d'isolement. Excepté un gain de 3 dans la bande passante, la réponse est sensiblement la même que pour le filtrage sans isolation galvanique entre l'entrée et la sortie.