



HAL
open science

Modélisation des supercondensateurs et évaluation de leur vieillissement en cyclage actif à forts niveaux de courant pour des applications véhicules électriques et hybrides

Walid Lajnef

► **To cite this version:**

Walid Lajnef. Modélisation des supercondensateurs et évaluation de leur vieillissement en cyclage actif à forts niveaux de courant pour des applications véhicules électriques et hybrides. Electronique. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2006. Français. NNT : . tel-00979055

HAL Id: tel-00979055

<https://theses.hal.science/tel-00979055>

Submitted on 15 Apr 2014

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 : 3312

THÈSE

Présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR

Par **Walid LAJNEF**

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Electronique

Modélisation des supercondensateurs et évaluation de leur vieillissement en cyclage actif à forts niveaux de courant pour des applications véhicules électriques et hybrides

Soutenue le 5 décembre 2006

Après avis de :

M. Gérard COQUERY
M. Philippe LEMOIGNE

Directeur de Recherche, INRETS-LTN
Professeur, Ecole Centrale de Lille

Devant la commission d'examen formée de :

M. Olivier CAUMONT
M. Gérard COQUERY
M. Pascal FOUILLAT
M. Philippe LEMOIGNE
M. Jean-Michel VINASSA
M. Eric WOIRGARD

Responsable Développement Supercondensateurs, BATSCAP
Directeur de Recherche, INRETS-LTN
Professeur, ENSEIRB
Professeur, Ecole Centrale de Lille
Maître de Conférences, Université Bordeaux 1
Professeur, Université Bordeaux 1

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué à l'IXL Laboratoire d'Etude de l'Intégration des Composants et de Systèmes Electroniques à l'Université Bordeaux I.

Je remercie Monsieur le Professeur André TOUBOUL, directeur du Laboratoire, pour m'avoir accueilli au sein de son établissement.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Pascal FOUILLAT pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'être président du jury.

Mes remerciements vont également aux rapporteurs, Monsieur Gérard COQUERY et Monsieur Philippe LEMOIGNE pour leur lecture attentive et critique de ma thèse.

Je souhaite remercier tout particulièrement Monsieur Olivier CAUMONT d'avoir participer au jury et pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Que Monsieur le Professeur Christian ZARDINI soit remercié pour avoir participé au jury en tant que membre invité et pour le temps qu'il a consacré à la lecture du manuscrit.

Je remercie également Monsieur le Professeur Eric WOIRGARD, directeur de thèse, pour la confiance qu'il m'a accordée et pour sa gentillesse.

Je souhaite remercier chaleureusement Jean-Michel VINASSA pour son excellent encadrement, ses conseils, sa motivation et sa disponibilité. A cette occasion, je souhaite lui témoigner mon plus profond respect et ma sincère reconnaissance.

Merci à toute l'équipe « puissance » Olivier Briat, Stéphane Azzopardi, Alexandrine Guedon, Eric Stempin, Hervé Henry et en particulier à Mathieu, Adel, Isabelle, Jean-Yves, Hassane, Jérôme, Paul et Jean-Christophe.

Merci à tous les membres du laboratoire pour leur aide et leur sympathie.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mes parents Tahar et Naziha, mes frères Nabil et Mohamed Ali, mes sœurs Nabila, Zouhour et Raoudha, mes beaux-frères Slah et Ali, mes belles-sœurs Michaella et Sonia, mes neveux Hichem, Adnen, Rayen et Aziz, mes nièces Sarra et Khadija, ma belle famille Abdessalem, Hedia, Hichem et Salma, ma tante Naziha et toute sa famille, mon cousin Schemes... à toute ma famille et tous mes amis.

Enfin, mes derniers mots vont à Héla pour son amour et ses encouragements. J'espère être toujours à ses côtés et la soutenir à tout moment.

Table des matières

Introduction générale	9
Chapitre 1 :Place des supercondensateurs dans les véhicules électriques et hybrides	13
1.1 Introduction	13
1.2 Véhicules électriques et hybrides : concepts et avantages	14
1.2.1 Les véhicules “émission zéro”.....	14
1.2.2 Les véhicules hybrides	15
1.2.2.1 Hybride série	16
1.2.2.2 Hybride parallèle	17
1.2.2.3 Hybride série/parallèle	18
1.2.3 Les fonctionnalités propres aux véhicules hybrides.....	19
1.2.3.1 Consommation zéro à l’arrêt	19
1.2.3.2 Récupération de l’énergie au freinage	20
1.2.3.3 Aide au décollage et assistance électrique	20
1.2.3.4 Mode tout électrique.....	20
1.3 Les sources d’énergie électrique	21
1.3.1 Les piles à combustible.....	21
1.3.2 Les batteries d’accumulateurs	22
1.3.3 Les supercondensateurs	24
1.3.4 Les accumulateurs cinétiques d’énergie.....	25
1.4 Sources hybrides : découplage du besoin en énergie et en puissance	25
1.5 Spécification des besoins en puissance dans les applications VEH	27
1.6 Conclusion.....	30

Chapitre 2 : Principe physique et technologie actuelle des supercondensateurs	33
2.1 Introduction	33
2.2 Approche théorique du fonctionnement des supercondensateurs	34
2.2.1 Principe général de fonctionnement.....	34
2.2.2 Mise en équation de la capacité à l'interface électrode / électrolyte.....	35
2.2.3 Prise en compte de la porosité de l'électrode par le principe de ligne de transmission	38
2.3 Matériaux constitutifs.....	42
2.3.1 Classification des supercondensateurs	42
2.3.2 Matériaux d'électrode.....	43
2.3.2.1 Electrodes bloquantes	43
2.3.2.2 Electrodes non bloquantes	44
2.3.3 Nature de l'électrolyte	45
2.3.3.1 Electrolytes organiques	45
2.3.3.2 Electrolytes aqueux	46
2.4 Caractéristiques des supercondensateurs existants.....	46
2.4.1 Technologie des éléments disponibles	46
2.4.2 Evolution des données constructeur.....	49
2.5 Conclusion.....	52
Chapitre 3 : Caractérisation et modélisation électriques des supercondensateurs.....	55
3.1 Introduction	55
3.2 Outils expérimentaux et essais mis en oeuvre.....	56
3.2.1 Essais à forts niveaux de courant.....	56
3.2.1.1 Présentation du banc de charge/décharge.....	56
3.2.1.2 Tests à puissance constante	58
3.2.1.3 Charge et décharge à courant constant.....	59
3.2.2 Mesure d'impédance et voltampérométrie cyclique	62
3.2.2.1 Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique.....	62
3.2.2.2 Présentation de la station de travail électrochimique	64
3.2.2.3 Essais de spectroscopie d'impédance	65
3.2.2.4 La voltampérométrie cyclique	68

3.3 Caractérisation avancée et modélisation	71
3.3.1 Caractérisation pour le passage à un modèle RC non linéaire	71
3.3.2 Comportement dynamique et limites de la modélisation à une seule constante de temps.	75
3.3.3 Synthèse des modèles comportementaux existants.....	77
3.3.3.1 Modélisation comportementale dans le domaine temporel.....	77
3.3.3.2 Modélisation comportementale dans le domaine fréquentiel	79
3.3.3.3 Modèle basé sur une ligne de transmission.....	81
3.4 Identification et validation d'un nouveau modèle	83
3.4.1 Principes retenus pour la modélisation	83
3.4.2 Modèle électrique proposé	87
3.4.3 Méthode de détermination des paramètres du modèle et validation expérimentale	89
3.5 Conclusion	93
Chapitre 4 : Etude du comportement thermique des supercondensateurs	95
4.1 Introduction	95
4.2 Dépendance en température des paramètres électriques	96
4.2.1 Résultats expérimentaux	96
4.2.2 Prise en compte de la température dans le modèle électrique	98
4.2.2.1 Variation des résistances en fonction de la température	98
4.2.2.2 Invariance des capacités en fonction de la température	100
4.2.2.3 Validation du modèle dépendant de la température	102
4.3 Identification d'un modèle thermique	103
4.3.1 Méthode de test.....	104
4.3.2 Résultats expérimentaux et détermination d'un modèle thermique	106
4.3.2.1 Validation de la méthode de test	106
4.3.2.2 Identification de la source de chaleur	107
4.3.2.3 Extraction des paramètres du modèle thermique.....	109
4.3.3 Validation du modèle thermique.....	112
4.4 Conclusion	116

Chapitre 5 : Evaluation du vieillissement des supercondensateurs en cyclage actif.....	117
5.1 Introduction	117
5.2 Problématique de l'étude du vieillissement des supercondensateurs	118
5.2.1 Objectif : la fiabilité des éléments de stockage	118
5.2.2 Durée de vie calendaire	120
5.2.3 Durée de vie cyclique	123
5.3 Mise en œuvre expérimentale et protocole de test	124
5.3.1 Plate-forme de cyclage et de caractérisation "CYCADES"	124
5.3.2 Spécification des profils en courant impulsionnel	124
5.3.3 Protocole expérimental	126
5.3.3.1 Conditions de cyclage et validation des profils en courant.....	126
5.3.3.2 Essais de caractérisation périodique.....	128
5.4 Résultats de cyclage actif	131
5.4.1 Première série : utilisation des profils 200A et 400A	131
5.4.2 Deuxième série : utilisation des profils 300 et 400A	134
5.4.3 Extension des résultats de cyclage à une autre technologie.....	137
5.4.4 Discussion	141
5.5 Conclusion.....	141
Conclusion générale	143
Références bibliographiques	147

Introduction générale

Le développement actuel des véhicules électriques et hybrides traduit une volonté de minimiser la consommation des énergies fossiles et les émissions de polluants. La notion d'hybride s'entend alors au sens de l'association d'un moteur à combustion interne avec une machine électrique. Mais, suivant l'architecture du véhicule, les fonctionnalités assurées et le profil de mission, on identifie des demandes de puissance électrique très différentes. Elles ont cependant en commun d'être souvent bi-directionnelles et toujours de nature discontinue, comprenant plusieurs niveaux de durées variables. Pour répondre à cette problématique complexe, une solution repose sur l'utilisation d'une source électrique hybride énergie/puissance qui combine les avantages de deux sources en termes de puissance spécifique, d'énergie spécifique, de rendement énergétique et de durée de vie. La source d'énergie fournit alors la puissance moyenne sur l'ensemble de la mission, ce qui permet d'optimiser son dimensionnement. La source de puissance, quant à elle, est dédiée au régime transitoire de charge/décharge généralement à forts niveaux de courant. Cela concerne les besoins de la motorisation du véhicule comme le démarrage du moteur thermique, la récupération au freinage ou encore l'assistance au décollage, mais également des équipements auxiliaires fonctionnant par intermittence.

Parmi les sources de stockage disponibles, les supercondensateurs offrent des performances séduisantes pour un usage en source de puissance crête. Actuellement, pour un élément de 2.7V, la capacité peut atteindre 5000F avec une résistance série inférieure à 0.5mΩ. De ce fait, le niveau de courant atteint peut être de quelques centaines d'ampères pendant des durées de quelques secondes. De plus, aux dires des constructeurs, 500000 cycles de charge/décharge peuvent être atteints. En regard, d'autres éléments de stockage, comme les batteries, présentent des performances moindres en termes de puissance spécifique et de cyclabilité.

Le succès de l'intégration des supercondensateurs dans de telles applications nécessite à la fois une bonne connaissance de leur comportement électrique et thermique mais également l'évaluation de leur fiabilité. Ainsi, l'objectif de cette thèse est la modélisation des supercondensateurs et la quantification de leur vieillissement en cyclage actif avec des forts courants de charge/décharge pour des applications Véhicules Electriques et Hybrides.

Dans le premier chapitre, nous mettons en évidence l'intérêt des supercondensateurs pour les applications VEH. Nous faisons alors le lien entre les différentes architectures et les éléments de stockage, pour enfin spécifier les besoins de la source de puissance.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons le principe de fonctionnement des supercondensateurs, puis abordons la modélisation électrique de l'interface électrode / électrolyte et utilisons la ligne de transmission électrique comme outil pour expliquer le comportement des électrodes poreuses. Ensuite, après nous être intéressé à la classification des supercondensateurs, nous présentons les différents matériaux constitutifs, puis les caractéristiques des supercondensateurs existants.

Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation et à la modélisation des supercondensateurs basées sur l'analyse du comportement dynamique avec des forts courants de charge/décharge. Après avoir présenté les outils expérimentaux et les procédures de test utilisés pour la caractérisation électrique, nous donnons les résultats obtenus. En particulier, nous détaillons le comportement dynamique et nous identifions la dépendance en tension de la capacité. Enfin, un modèle électrique est proposé puis validé à la fois dans le domaine fréquentiel et temporel grâce à un profil fortement discontinu.

Dans le chapitre quatre, une caractérisation thermique vient compléter l'étude du comportement électrique. Dans un premier temps la dépendance des paramètres électriques en fonction de la température est quantifiée. Ensuite, le phénomène d'auto-échauffement dans les supercondensateurs est abordé. Des essais expérimentaux vont permettre d'identifier la source de chaleur et d'extraire un modèle thermique.

Finalement, le chapitre cinq traite de l'évaluation du vieillissement des supercondensateurs en cyclage actif. Après avoir présenté la plate-forme de cyclage et de caractérisation des éléments de stockage CYCADES, la méthode de test est détaillée. Elle est basée sur la spécification des profils en courant impulsionnel, leur validation expérimentale avant le début de l'essai et la mise au point d'une procédure de caractérisation périodique. Ensuite, les résultats de trois campagnes d'essais de cyclage actif sont présentés et discutés en se référant principalement à l'évolution des différentes résistances et capacités en fonction du nombre de cycles.

Chapitre 1 : **Place des supercondensateurs dans les véhicules électriques et hybrides**

1.1 Introduction

La situation actuelle du secteur des transports rend indispensable le développement de véhicules plus propres. Les solutions qui consistaient à concevoir des véhicules purement électriques n'ont pas réussi à remplacer les véhicules existants. Ceci est essentiellement lié à l'autonomie des batteries jugée insuffisante et à la technologie des piles à combustible encore non mûre. Malgré ces handicaps, le véhicule électrique continue à tenter les constructeurs et ses performances, surtout en termes d'autonomie, ne cessent de s'améliorer. Plus de 200km d'autonomie sont aujourd'hui possibles pour une moyenne journalière hors week-end qui est comprise entre 12 et 24km pour 95% de la population [Heil-05].

En Europe, l'Association des Constructeurs Européens d'Automobiles s'est engagée à réduire le niveau d'émission moyen de CO₂ de l'ensemble de la gamme des véhicules neufs. Les progrès réalisés ont abouti à une baisse de consommation unitaire des véhicules et une réduction des émissions de polluants atmosphériques, hors CO₂, de manière efficace. Outre le fait qu'une amélioration ne sera perceptible que lorsque l'intégralité du parc aura été renouvelée, les effets positifs de ces progrès peuvent être contrebalancés par la forte augmentation des auxiliaires de confort et d'assistance d'une part, et par l'émergence de la mobilité dans les pays en voie de développement d'autre part.

Par conséquent, tous les efforts visant à minimiser la consommation et les émissions des véhicules tout en maintenant un coût et un niveau de performances acceptables doivent être soutenus. Les moyens mis en œuvre consistent en l'amélioration des solutions existantes, l'utilisation des carburants alternatifs et le développement des véhicules à motorisation hybride.

Nous nous sommes intéressés à cette dernière solution, aujourd'hui au stade de la commercialisation, qui va permettre un passage progressif des véhicules conventionnels aux véhicules propres. Pour cela, le stockage de l'énergie électrique est un point essentiel.

Ainsi, dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord les différentes architectures de véhicules électriques et hybrides puis les spécificités de leurs différentes fonctionnalités. Ensuite, les éléments de stockage susceptibles d'être utilisés dans ces applications sont détaillés. Puis, nous introduisons la notion d'hybridation des sources basée sur un découplage entre la puissance moyenne et la puissance transitoire. Nous nous intéressons en particulier à l'utilisation des supercondensateurs comme source de puissance crête. Enfin, nous abordons l'analyse des besoins en puissance dans les applications VEH. Cette étape s'impose d'elle-même pour préparer une étude de caractérisation et d'évaluation des performances des supercondensateurs prenant en compte leur utilisation réelle.

1.2 Véhicules électriques et hybrides : concepts et avantages

Pour présenter les différentes architectures de véhicules électriques et hybrides, nous utilisons la convention donnée en figure 1.1 [Smok-00] [Scor-04].

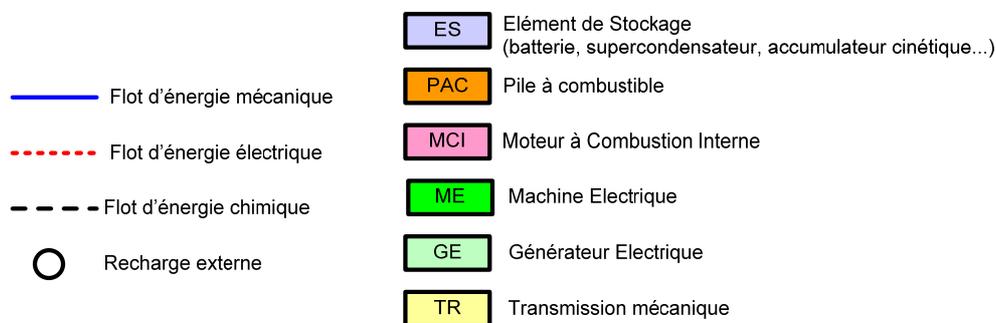


Figure 1.1 : Convention utilisée pour les sous-systèmes de véhicules électriques et hybrides

1.2.1 Les véhicules "émission zéro"

La propulsion d'un véhicule électrique, dont l'architecture est représentée par la figure 1.2.a, est assurée par une machine électrique et une batterie utilisée comme source d'énergie primaire. Pour la conception de cette batterie, l'obtention d'une énergie spécifique importante est privilégiée au détriment de la puissance spécifique. Dans ce cas, l'énergie stockée est maximale, mais également, grâce à une électrode plus épaisse, la durée de vie est

plus longue pour des variations profondes de l'état de charge par rapport à la batterie haute puissance.

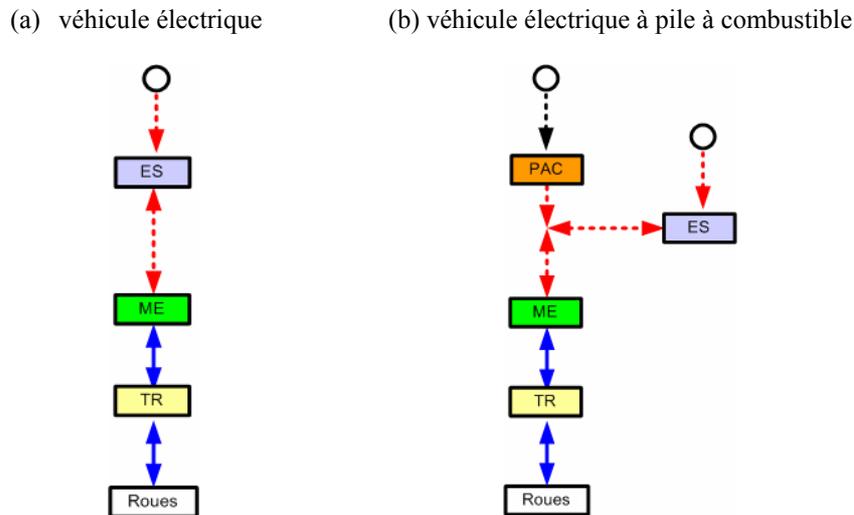


Figure 1.2 : Architectures de véhicules électrique et à pile à combustible

L'inconvénient majeur de cette batterie est une puissance spécifique faible, ce qui conduit à des performances en accélération limitées ou un surdimensionnement de la batterie. De plus, le rendement, avec lequel l'énergie est récupérée pendant les phases de freinage, ne peut pas être optimal à tous les états de charges parcourus. Ainsi, pour améliorer les performances du véhicule électrique, une source d'énergie secondaire caractérisée par une haute puissance spécifique peut être associée au système.

En ce qui concerne l'autonomie, elle peut être prolongée en remplaçant la batterie par une pile à combustible. On obtient alors un véhicule électrique à pile à combustible comme l'illustre la figure 1.2.b. Avec cette technologie, le besoin d'une source d'énergie secondaire est aussi important, puisque les piles à combustible sont irréversibles par nature et répondent mal aux variations rapides de puissance, ces dernières sont plutôt destinées à fournir un courant relativement constant.

1.2.2 Les véhicules hybrides

Les véhicules hybrides utilisent des sources d'énergie ou des systèmes de propulsion différents pour fournir la force motrice. Généralement, ils combinent un moteur à combustion interne et une ou plusieurs machines électriques (moteur/générateur). Leurs performances ne cessent de s'améliorer et quelques modèles sont aujourd'hui commercialisés à des prix compétitifs. En comparaison avec un véhicule électrique de même dimension et de même puissance, un véhicule hybride est plus spacieux, plus léger et offre plus d'autonomie. Par

rapport aux véhicules conventionnels, les véhicules hybrides consomment moins de carburant et émettent donc moins de polluants.

Les architectures de véhicules hybrides sont différenciées par l'agencement de leurs différents sous-systèmes et font intervenir le rapport entre la puissance du moteur thermique et la puissance de la machine électrique. Les deux principales familles sont l'hybride série et l'hybride parallèle, cette dernière étant plus utilisée pour les véhicules à utilisation générale.

1.2.2.1 Hybride série

Dans un véhicule hybride série, la transmission du couple nécessaire à son avancement est de nature purement électromécanique. La figure 1.3 montre l'architecture de base d'un véhicule de ce type. Il est essentiellement constitué d'un groupe électrogène (moteur thermique couplé à un générateur électrique), d'une batterie et d'une machine électrique.

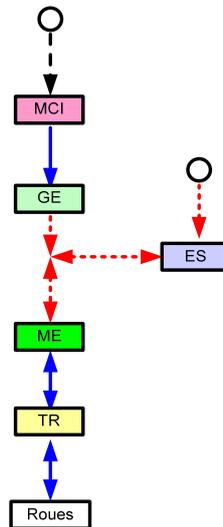


Figure 1.3 : Architecture de base d'un véhicule hybride série

En général, le moteur thermique fonctionne autour d'un point de fonctionnement optimal en termes de rendement énergétique. Sa vitesse est peu variable et le générateur délivre alors une puissance relativement constante. Suivant les conditions de roulage, la machine électrique peut fonctionner en moteur pour faire avancer le véhicule, en générateur, voire être à l'arrêt. La batterie, considérée comme source d'énergie secondaire, échange alors une puissance variable caractérisée par des pics fournis pendant les phases d'accélération et acceptés pendant les phases de freinage.

Avec un hybride série, le mode tout électrique et le mode tout thermique peuvent être envisagés. Dans ce cas, la batterie et le moteur thermique doivent être dimensionnés pour le régime nominal ce qui induit des coûts élevés et une mauvaise optimisation de la

consommation. Par ailleurs, le rapport entre la puissance moyenne fournie par le moteur thermique et les pics de puissance échangés avec la batterie est déterminé par les caractéristiques du véhicule et par son profil de mission. L'hybride série présente donc l'avantage d'une conception système qui peut être optimisée pour aboutir à une consommation et à des émissions minimales sur un profil de mission particulier. Mais pour un véhicule à utilisation générale, son inconvénient réside dans la nécessité d'un surdimensionnement du système et donc une mauvaise optimisation d'émission de polluants. Sur certains parcours, le rendement peut être inférieur à celui d'un moteur thermique connecté via une boîte de vitesses aux roues. Pour toutes ces raisons, l'hybride série est plutôt adapté aux profils de missions bien connus comme dans le cas des véhicules de livraison et des autobus utilisés en zone urbaine.

1.2.2.2 Hybride parallèle

Dans un hybride parallèle, le couplage entre les différentes sources d'énergie est de nature mécanique. La propulsion est alors mixte ou hybride mécanique et électrique. La plupart du temps, le moteur à combustion interne constitue la source d'énergie primaire et il est assisté par le système de propulsion électrique. Selon le taux de puissance électrique installée, on distingue essentiellement trois architectures d'hybrides parallèles.

La première, illustrée par la figure 1.4.a, contient une chaîne de traction classique et une autre électrique qui sont couplées au niveau de la transmission. Si les dimensions des moteurs et la taille de la batterie le permettent, ce type de véhicule est capable de rouler selon les trois modes : hybride, électrique ou conventionnel. Le mode électrique est généralement utilisé en ville. Ceci évite une mauvaise utilisation du moteur à combustion interne dans sa courbe puissance-rendement. Dans un milieu rural et autoroutier, le moteur à combustion interne fonctionne près de son point optimal ce qui conduit à une consommation et une émission minimales.

Dans la deuxième configuration, illustrée par la figure 1.4.b, une machine électrique de puissance plus faible est montée au niveau des volants d'inerties du moteur à combustion interne ou elle peut être aussi couplée au niveau de la transmission. Elle entraîne le véhicule à faible vitesse en mode zéro émission, opère comme démarreur pour le moteur à combustion interne, et fournit un couple supplémentaire en cas de nécessité. Lors du fonctionnement en mode conventionnel et pendant les freinages, la machine électrique fonctionne en générateur pour charger la batterie. Ce type de véhicule ne permet pas le mode tout électrique.

Cependant, comme la puissance électrique demandée est plus faible, la taille de la batterie est réduite par rapport à la première configuration.

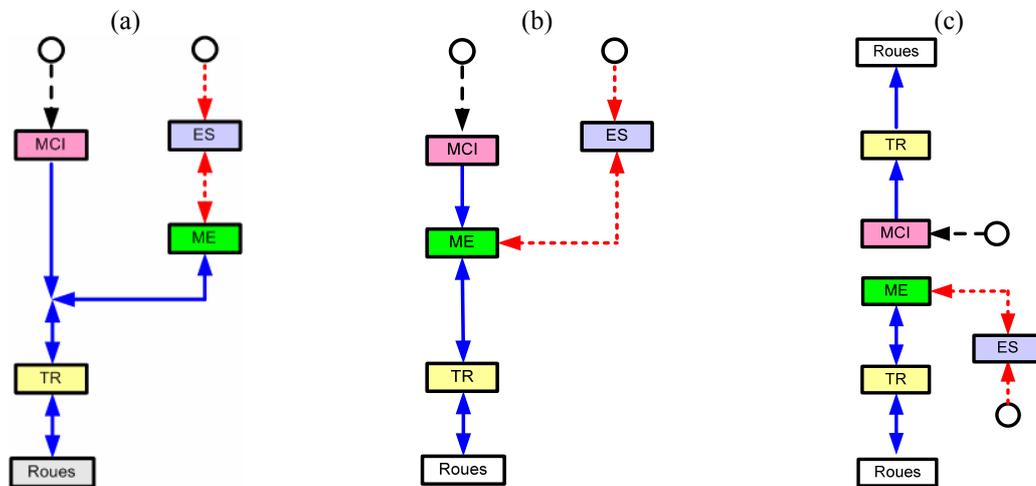


Figure 1.4 : Différentes configurations du véhicule hybride parallèle

Finalement, la figure 1.4.c montre une configuration qui utilise deux chaînes de propulsion séparées, une pour les roues avant et l'autre pour les roues arrière. Cette configuration permet d'optimiser l'énergie régénérative du freinage.

1.2.2.3 Hybride série/parallèle

Comme le montre la figure 1.5, cette architecture est basée sur la combinaison d'une structure série et d'une structure parallèle, le but étant de maximiser les avantages des deux structures. Pour cela, on utilise deux moteurs et un générateur. Selon les conditions de roulage, un seul moteur peut être utilisé. Cette architecture correspond au système THS "Toyota Hybrid System" [Toyo-w0]. Bien qu'il s'agisse de l'architecture la plus complexe, elle est la première à être commercialisée en masse sur le modèle Toyota Prius.

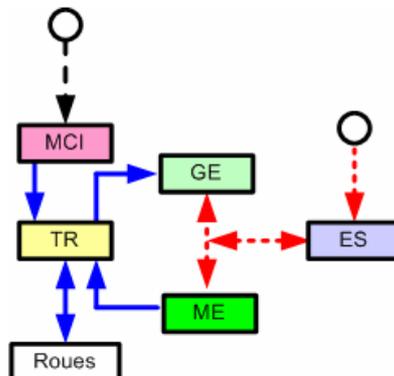


Figure 1.5 : Architecture de base d'un véhicule hybride série/parallèle

1.2.3 Les fonctionnalités propres aux véhicules hybrides

Actuellement, la tendance est à la classification des véhicules hybrides en fonction de leurs fonctionnalités, plutôt qu'en fonction de l'agencement des différentes composantes, particulièrement dans le cas des hybrides parallèles qui font partie de la majorité des architectures proposées pour des véhicules à usage particulier. D'un point de vue électrique, ceci est plus pratique puisque les différentes grandeurs du réseau de bord (puissance, tension, et courant) peuvent être spécifiées plus facilement.

1.2.3.1 Consommation zéro à l'arrêt

Cette fonction, possible quelle que soit l'architecture du véhicule hybride considéré, consiste à éteindre le moteur thermique pendant les phases d'arrêt. Le gain en consommation est intéressant dans les zones urbaines mais devient négligeable en utilisation routière ou autoroutière.

Cette fonction est également possible dans le cas où la propulsion est totalement assurée par le moteur thermique. C'est le cas de la Citroën C3 Stop&Start équipée de l'alternodémarrreur StARS de Valeo et qui est actuellement commercialisée. On obtient alors un véhicule dit micro-hybride. Sa particularité réside dans le fait qu'il est équipé d'un réseau électrique plus puissant que celui d'un véhicule conventionnel de même catégorie. L'alternateur et le démarreur classiquement séparés sont remplacés par une seule machine électrique dite alternodémarrreur. La phase d'arrêt doit être suivie par un démarrage rapide et silencieux, 350ms contre 1.2s pour un démarrage classique [Armi-06] [Bere-05]. Ainsi, l'alternodémarrreur doit fournir un couple plus important que dans le cas d'un démarreur séparé. En conséquence, il sera plus puissant que l'alternateur classique, ce qui permet aussi d'améliorer le rendement en fourniture d'électricité. Cependant, un tel fonctionnement impose une durée de vie du système machine, convertisseur statique et batterie qui doit dépasser plusieurs centaines de milliers de démarrages.

Par ailleurs, l'arrêt du moteur thermique induit des contraintes sur le fonctionnement des auxiliaires, notamment le chauffage intérieur. Il faut donc augmenter la capacité de la batterie ou prévoir une source d'énergie auxiliaire afin de garantir un bon fonctionnement des auxiliaires. Des constructeurs automobiles ont envisagé d'utiliser une pile à combustible de moyenne puissance (3kW) pour l'alimentation des auxiliaires en énergie électrique.

1.2.3.2 Récupération de l'énergie au freinage

Cette fonction est très importante dans des usages de type urbain pour lesquels une grande part de l'énergie de traction est récupérable du fait des décélérations fréquentes et des faibles vitesses qui favorisent la réduction des pertes aérodynamiques. Cependant, cette solution nécessite des éléments de stockage capables d'accepter des niveaux de puissance importants pendant quelques secondes avec un très bon rendement.

Par rapport au micro-hybride, l'ajout de cette fonction met en jeu des puissances entre 3 et 5kW. Dans ce cas, le traditionnel réseau 14V ne sera plus capable de satisfaire à ces besoins et deux solutions sont possibles. La première, proposée par Valéo, consiste à renforcer la batterie par un pack de supercondensateurs. On obtient alors un réseau de bord 14+X. Quant à la deuxième solution, elle consiste à passer à un réseau de bord de tension plus élevée, 42V par exemple.

1.2.3.3 Aide au décollage et assistance électrique

Cette fonction correspond à l'utilisation du moteur électrique pour fournir du couple, lequel vient s'ajouter à celui du moteur thermique. Cette fonction permet de sous-dimensionner le moteur thermique ou de garder le même moteur mais en l'utilisant sur une zone optimale en termes de consommation ou d'émission de polluants. La première solution permet d'utiliser un moteur thermique plus petit, plus léger et plus économe mais développant moins de couple. Avec cette solution, les performances dynamiques du véhicule peuvent être dégradées notamment dans le cas extrême où la source d'énergie électrique est incapable de fournir la puissance demandée. Avec la deuxième solution, le véhicule garde les mêmes performances que son équivalent conventionnel. Par contre, aucun gain au niveau de l'encombrement et du coût n'est réalisé sur le moteur thermique.

Les puissances mises en jeu dans cette fonctionnalité sont comprises entre 6 et 15kW, en conséquence les deux configurations intégrées et non intégrées de machines électriques sont possibles. Pour des puissances allant jusqu'à 12kW, on peut garder le réseau de bord 42V. Pour des puissances supérieures, un passage à des tensions plus élevées est recommandé.

1.2.3.4 Mode tout électrique

Dans ce mode de fonctionnement, le véhicule peut être propulsé par le moteur électrique seul. Ce mode de fonctionnement est bien adapté à l'hybridation série car la

machine électrique de traction est dimensionnée pour la puissance maximale, ce qui n'est pas le cas de l'hybridation parallèle. Pour certaines architectures parallèles, le moteur thermique n'est utilisé que sur les tronçons à grande vitesse, il ne fonctionne pas durant le démarrage du véhicule, pendant les paliers à faible vitesse et lors des décélérations.

1.3 Les sources d'énergie électrique

Toutes les architectures présentées doivent atteindre des performances élevées en termes d'accélération et de roulage. La source d'énergie électrique doit alors être capable de fournir une puissance de l'ordre de 50kW en crête et environ 30kW en régime permanent tout en ayant une durée de vie importante. En d'autres termes, l'avenir exige des éléments de plus en plus énergétiques, capables de fournir des pics de puissance et ayant des durées de vie intéressantes. L'essor de la technologie hybride est lié directement à la source électrique.

Nous présentons donc les sources d'énergie électrique qui peuvent être envisagées pour des applications VEH. Les paramètres clés pour le choix entre les différentes sources d'énergie sont les performances en termes de densité de puissance et densité d'énergie, le coût, la fiabilité ainsi que la sécurité d'utilisation.

1.3.1 Les piles à combustible

La génération de l'électricité dans une pile à combustible est obtenue par réaction entre un oxydant dit aussi comburant, généralement l'oxygène de l'air, et un réducteur dit aussi combustible qui est l'hydrogène. Son fonctionnement est particulièrement propre puisqu'elle ne produit que de l'eau et consomme uniquement des gaz. D'un point de vue écologique, c'est la solution idéale.

Cependant, la pile à combustible est irréversible. Toute seule, elle est incapable de récupérer l'énergie au freinage. D'autre part, elle répond mal aux variations de charges importantes. Même si les réactions électrochimiques sont rapides, la limitation de dynamique provient des systèmes auxiliaires en particulier de l'alimentation en air. Actuellement, cela ne pose pas de problème majeur puisque la pile à combustible peut être hybridée grâce à l'utilisation d'éléments de stockage à hautes puissances spécifiques tels que les supercondensateurs ou les batteries Li-ion de forte puissance. Une telle hybridation permet de réduire la taille de la pile à combustible et d'assurer une meilleure réponse dynamique [Hiss-02].

Les performances des piles à combustible se sont nettement améliorées. Il reste à franchir le défi de l'approvisionnement en hydrogène. En effet, l'hydrogène n'existe pas à l'état naturel, il est combiné à d'autres éléments tels que l'oxygène (H_2O), le soufre (H_2S) et les hydrocarbures. Actuellement, deux voies sont envisageables. La première consiste à fabriquer l'hydrogène en utilisant des hydrocarbures. Cette solution consiste à utiliser le biogaz ou l'alcool issus d'éléments végétaux. Le problème de l'émission de polluant peut être résolu si la production de l'hydrogène se centralise sur des sites et non pas à bord des véhicules. Les polluants peuvent être alors piégés voire même transformés. La deuxième solution consiste à produire l'hydrogène par électrolyse de l'eau. Le rendement de ce processus est faible ce qui suppose donc la disponibilité d'une source d'énergie primaire économique et inépuisable.

1.3.2 Les batteries d'accumulateurs

La batterie plomb-acide est la plus utilisée de nos jours dans le domaine de l'automobile, puisqu'elle assure, dans quasiment tous les véhicules conventionnels, le démarrage du moteur thermique. Elle présente l'avantage d'un prix de revient faible, une technologie sûre et une infrastructure de recyclage établie. Cependant, ses performances sont limitées en termes de densité de puissance et de densité d'énergie mais également en termes de durée de vie cyclique. Pour pallier au problème de l'électrolyse de l'eau qui peut avoir lieu lorsqu'une surcharge dure longtemps, des batteries étanches sont également commercialisées. Elles présentent des performances accrues par rapport aux batteries ouvertes. Leurs densités d'énergie et de puissance sont typiquement de 30 à 40Wh/kg et de 150 à 200W/kg [Nels-00].

D'une manière générale, les batteries plomb présentent un intervalle de température de fonctionnement plus large que les batteries Ni-MH et Li-ion. En ce qui concerne l'énergie, la puissance, l'acceptation de charge et la durée de vie cyclique, les performances restent cependant limitées [Nels-02]. En revanche, leurs performances sont en constante amélioration et une utilisation des batteries plomb à haute puissance spécifique peut être envisageable [Trin-03].

Les batteries nickel hydrure métallique (Ni-MH) sont aussi utilisées dans les véhicules hybrides commercialisés (Toyota). Cette technologie est maintenant bien maîtrisée et largement répandue sur les marchés grand public. SAFT propose des batteries optimisées pour des applications VEH caractérisées par des énergies et des puissances spécifiques respectives de 50Wh/kg et 500W/kg. Les meilleurs éléments Ni-MH ont des énergies

spécifiques de 80 à 90Wh/kg et des puissances spécifiques de 500 à 1000W/kg mais le coût élevé représente le principal handicap. De plus, aux températures $>53^{\circ}\text{C}$ la durée de vie cyclique diminue, l'acceptation de charge est mauvaise et l'autodécharge est accentuée. Des améliorations du fonctionnement aux températures extrêmes et de l'autodécharge doivent alors être réalisées.

Finalement, le lithium paraît aujourd'hui très prometteur. Il possède le potentiel le plus négatif pour une anode de générateur électrochimique. Sa faible masse atomique lui confère la capacité massique la plus élevée de tous les matériaux anodiques. SAFT propose deux types de batteries pour les applications VEH. Le premier correspond à des batteries de haute puissance caractérisées par des énergies spécifiques allant de 70 à 100Wh/kg et des puissances spécifiques maximales allant de 1100 à 1800W/kg. Le deuxième type correspond à des batteries à haute énergie caractérisées par des puissances et énergies spécifiques respectives de 150Wh/kg et de 500W/kg. Les batteries Li-ion ont une bonne durée de vie cyclique. Cependant, l'acceptation de charge à des températures $<0^{\circ}\text{C}$ doit être améliorée. Les performances à des températures $>45^{\circ}\text{C}$ sont mauvaises et la durée de vie cyclique diminue rapidement. Le développement d'éléments de puissance nécessite l'utilisation d'électrodes et d'un séparateur très minces, ce qui augmente les risques de défaillance. De plus, les électrodes et l'électrolyte organique peuvent s'oxyder de façon irréversible en cas de surcharge, ce qui impose un contrôle individuel de chaque élément constituant le bloc de la batterie.

Bien que cette technologie ait atteint sa maturité pour des applications portables, des améliorations doivent encore être réalisées pour leur utilisation dans des applications VEH. Les problèmes associés à la sécurité sont aujourd'hui en partie résolus.

La technologie lithium métal polymère devient une alternative intéressante en termes de sûreté de fonctionnement. L'électrolyte est un polymère solide. La densité d'énergie est de l'ordre de 112Wh/kg et la densité de puissance atteint 320W/kg. L'inconvénient majeur de cette technologie est que pour obtenir une conductivité optimale, la température du polymère doit être maintenue entre 80 et 90°C.

Bien qu'il existe différentes technologies, les batteries présentent des propriétés communes. D'une part, leurs performances diminuent aux basses températures. D'autre part, leur vieillissement et l'autodécharge s'accroissent aux hautes températures $>52^{\circ}\text{C}$. De plus, le compromis entre puissance maximale de charge et de décharge ne peut être acceptable que dans une plage d'état de charge donnée (autour de 60%) et en aucun cas sur la totalité de la plage d'état de charge. Dans les applications VEH, elles sont utilisées entre deux états de

charge. Ceci conduit à un surdimensionnement de la batterie à bord du véhicule, puisque la quantité d'énergie embarquée sera supérieure au besoin réel, et donc à un poids et un coût supplémentaires. De plus, la durée de vie des batteries en cyclage diminue sensiblement lorsque l'amplitude de profondeur de décharge (DOD) augmente. Par exemple une batterie plomb VRLA peut supporter 200000 cycles avec des variations de 1.25 % de DOD et 50000 cycles avec des variations de seulement 2.5% de DOD, une batterie Ni-MH supporte plus de 200000 cycles avec des variations de 7% de DOD et la durée de vie d'une batterie Li-ion atteint plus de 150000 cycles avec des variations de 10% de DOD [Spie-03] [Trin-03]. Par conséquent, le nombre de cycles possibles pour des batteries de véhicules hybrides est plus important que dans le cas des véhicules électriques mais avec des variations de profondeur de décharges différentes.

Un exemple concret est celui de la Toyota Prius. En effet, elle est équipée d'une batterie Ni-MH de capacité 6.5Ah. La gestion de son état de charge est faite de telle façon que des variations maximales de $\pm 20\%$ sont possibles autour de 55% de la capacité nominale [Kell-02]. Ainsi, moins de 2.3Ah sont utilisables. Si l'on compare avec les 1.875Ah et 0.92Ah disponibles respectivement avec des supercondensateurs de 5000F/2.7V et 2600F/2.5V, on voit que la quantité d'électricité emmagasinée dans ces éléments est compatible avec ce type d'application. En théorie, il serait envisageable de remplacer ce type de batterie par un pack de supercondensateurs.

1.3.3 Les supercondensateurs

Pour remédier aux problèmes de surdimensionnement des batteries dans les applications VEH, les supercondensateurs présentent des propriétés très intéressantes. En effet, le stockage de l'énergie électrique est de nature électrostatique, la cinétique du transfert de charge est plus rapide que dans le cas des batteries. De plus, les réactions d'oxydoréduction irréversibles qui peuvent contribuer au vieillissement des éléments sont inexistantes. Les éléments actuellement disponibles présentent des fortes capacités qui atteignent quelques milliers de Farads et des résistances séries très faibles ($< 1 \text{ m}\Omega$). De ce fait, la puissance spécifique peut atteindre 20kW/kg. Leur durée de vie est de l'ordre de quelques centaines de milliers de cycles de charge/décharge et ils acceptent des recharges avec un rendement énergétique très élevé (supérieur à 90%). Finalement, ils sont moins sensibles aux variations de température que les batteries.

Actuellement, ils sont commercialisés sous forme d'éléments simples ou de modules complets composés d'une mise en série de plusieurs cellules. Leurs performances en termes de tension d'utilisation, de densités d'énergie et de puissance, mais également en termes de durée de vie ne cessent de s'améliorer. En pratique, ils peuvent être associés à une source primaire plus énergétique. Dans ce cas, ils répondent aux besoins en puissance transitoire plus efficacement que la source primaire toute seule.

1.3.4 Les accumulateurs cinétiques d'énergie

Le principe général d'un accumulateur cinétique d'énergie (ACE) est basé sur le stockage de l'énergie sous forme cinétique dans un volant d'inertie tournant à vitesse élevée. Le couplage de ce volant avec un moto-générateur permet de transformer l'énergie cinétique sous forme électrique. Pour augmenter la densité d'énergie et pour minimiser le volume du système, on préfère augmenter la vitesse plutôt que le moment d'inertie. Ceci implique la prise en compte de contraintes mécaniques, électriques et thermiques élevés.

Les systèmes ACE modernes à très haute vitesse utilisent un volant en matériaux composites capables de résister à la force centrifuge et surtout à de très grandes vitesses périphériques, la limite étant à environ 800m/s. L'énergie et la puissance spécifiques sont respectivement de l'ordre de 25Wh/kg et 2kW/kg.

L'assemblage et l'intégration du volant d'inertie, moto-générateur, paliers, enceinte à vide de confinement, convertisseur statique et l'électronique de commande reste encore une procédure complexe qui conduit à un coût élevé. De ce fait, actuellement, l'utilisation d'un ACE n'est pas envisagée pour les véhicules légers et elle est limitée aux véhicules lourds [Bria-02] ou aux applications ferroviaires.

1.4 Sources hybrides : découplage du besoin en énergie et en puissance

Selon la taille du véhicule considéré et les fonctionnalités réalisées, nous distinguons des besoins en puissance variables. Afin de choisir la source électrique la mieux adaptée, ces besoins peuvent être quantifiés par le rapport P/E entre puissance crête et quantité d'énergie demandées [Gutm-99]. Ainsi, le tableau 1.1 montre que pour un véhicule doté de la fonction Start-Stop seule le rapport est supérieure à 60 ; il est entre 30 et 80 en rajoutant le fonction assistance de puissance transitoire [Cont-06].

Tableau 1.1 : besoins en puissance et en énergie pour deux types de véhicules hybrides

	Start-Stop	Start-Stop + Assistance de puissance transitoire
Energie (kWh)	<0.6	<1
Pic de puissance (KW)	<6	<13
P/E	>60	30-80

Cependant, d'après le tableau 1.2 illustrant les rapports moyens de puissance/énergie spécifiques correspondants aux sources présentées, nous constatons qu'il est difficile de trouver une source d'énergie parfaitement adaptée à ces besoins. En effet, les rapports sont soit largement supérieurs (1400 en comparaison avec 60), soit inférieurs (0.25 à 15 en considérant 100% de variation de l'état de charge) aux valeurs recherchées. D'une manière générale, les piles à combustible et les batteries restent des éléments plutôt énergétiques que puissants et inversement pour les supercondensateurs. Les besoins des deux types de véhicules choisis comme exemple sont situés entre les deux. Dans ce cas, une source d'énergie optimale peut être réalisée par la combinaison de plusieurs sources et/ou éléments de stockage et dans laquelle chacun offre des avantages particuliers en termes de puissance spécifique, d'énergie spécifique, de rendement énergétique ou de durée de vie. Nous obtenons ainsi une source hybride.

Tableau 1.2 : Rapports P/E des sources présentées

	PAC	Plomb	Ni-MH	Li-ion HE	Li-ion HP	Scap
Puissance spécifique (W/kg)	100	150	500	500	1200	7000
Energie spécifique (Wh/kg)	400	25	50	150	80	5
P/E	0.25	6	10	3.3	15	1400

L'idée principale qui conduit au concept de source hybride consiste à introduire, en plus de la source d'énergie primaire, une source de puissance chargée d'absorber et de restituer la différence de puissance entre le régime maximum et le régime moyen [Bria-02]. La distinction entre source d'énergie et source de puissance repose sur un découplage des constantes de temps relatif à l'utilisation de l'énergie emmagasinée. Pour cela, l'utilisation du diagramme de Ragone présenté sur la figure 1.6 nous paraît très intéressante. Sur ce diagramme, les performances en termes d'énergie spécifique - puissance spécifique sont reportées pour différentes sources électriques. Les diagonales correspondant au temps de charge/décharge mettent en évidence l'avantage d'utiliser les supercondensateurs sur des durées typiques d'applications VEH et avec des puissances spécifiques importantes. Pour que les supercondensateurs offrent des performances optimales, ils doivent être cantonnés dans leur rôle de source de puissance. Cette dernière sera donc utilisée dans les régimes transitoires c'est-à-dire des régimes de charge et de décharge rapides.

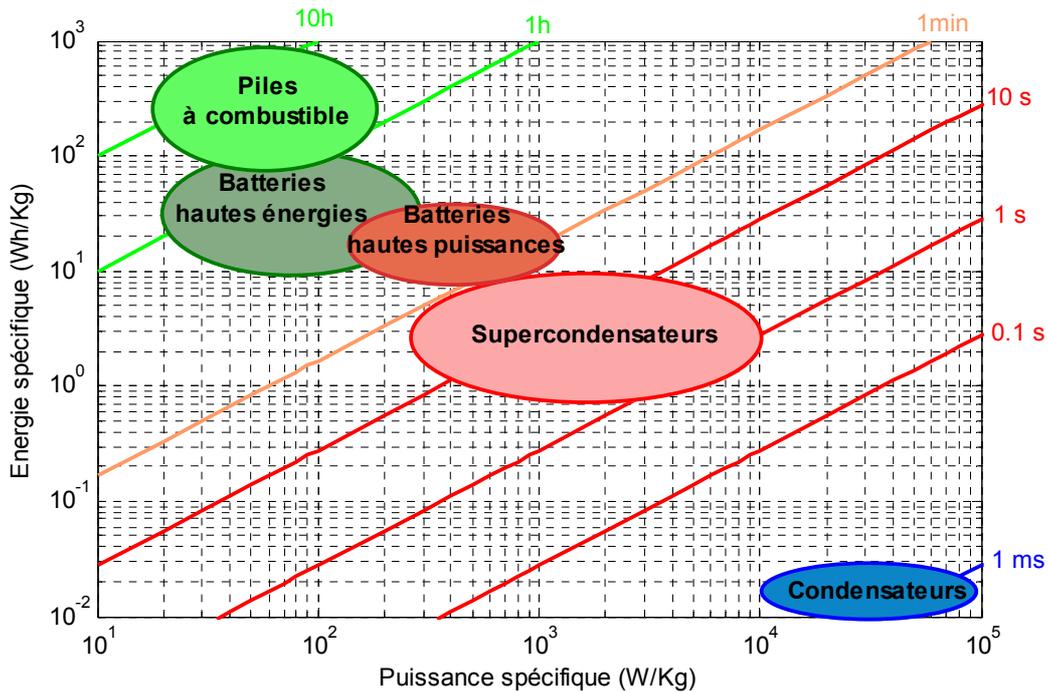


Figure 1.6 : Positionnement de différentes sources électriques dans le diagramme de Ragone

1.5 Spécification des besoins en puissance dans les applications VEH

L'étude des supercondensateurs doit être faite en tenant compte de l'application visée. L'analyse des besoins en puissance s'avère donc nécessaire. D'une manière générale, la propulsion d'un véhicule nécessite une puissance variable, caractérisée par un régime crête pendant les phases d'accélération et de freinage, mais aussi par un besoin relativement constant pendant le roulage à la vitesse de croisière.

Plus particulièrement, les niveaux de puissance et leurs durées dépendent essentiellement du type de véhicule (sa forme, son poids et ses dimensions), de son architecture, de la nature des sources électriques présentes à bord et du profil de mission. Dans le domaine de la normalisation des essais applicables aux éléments de stockage, les efforts du INEEL "Idaho National Engineering and Environmental Laboratory" ont conduit à un document d'importance consacré aux batteries [Inee-01]. Dans ce manuel, des procédures spécifiques sont développées pour tester l'aptitude des éléments de stockage à remplir les besoins de deux types de véhicules hybrides. Le premier possède une fonction assistance électrique plus spécifique aux architectures parallèles et le second possède la fonction tout électrique plus spécifique aux architectures séries. Les niveaux de puissance exigés sont de 25 à 45kW pendant des durées de 2 à 18s avec un rendement énergétique supérieur à 90%. En ce

qui concerne la durée de vie en nombre de cycles de charge/décharge, 300000 cycles sont envisagés avec une faible variation de la profondeur de décharge dans le cas du mode assistance électrique et 3750 cycles avec des variations de profondeur de décharge plus grandes.

Ces objectifs sont très difficiles à atteindre avec la technologie actuelle. Dans la continuité de ce programme, FreedomCAR 42V est un projet qui recadre les objectifs en les orientant vers l'assistance électrique pour les véhicules hybrides à réseau de bord 42V [Inee-03]. Les nouvelles spécifications se résument à des niveaux de puissance de 6 à 18kW pendant 2 à 10s. Le nombre de cycles de charge/décharge visé est de 150000.

En parallèle, la demande en énergie électrique des véhicules conventionnels ne cesse de croître. Aujourd'hui, la plupart des fonctions sont contrôlées ou actionnées par des systèmes électroniques. Dans le tableau 1.3, nous listons le besoin en puissance électrique pour quelques fonctionnalités propres aux véhicules conventionnels [Weig-03]. Ces valeurs montrent que les systèmes 12V ne seront plus capables de subvenir au besoin en puissance électrique. Les constructeurs automobiles envisagent alors de passer à un réseau de bord 42V [Bros-02] [Weig-03] [Spie-03] [Trin-03]. En plus des fonctions existantes de confort, d'actionnement et de contrôle, le système 42V permettra de réaliser des fonctions Start-Stop et d'assistance électrique grâce, par exemple à un alterno-démarrreur combiné (Combined Starter Alternator) ou au démarreur générateur intégré (ISG) pour lequel Siemens impose une puissance de 4 kW continue, des pics de puissance supérieurs à 10kW et une puissance de démarrage à froid de 6kW pendant 10 secondes.

Tableau 1.3 : Demande en puissance électrique pour les véhicules conventionnels

Fonction	Puissance (W)	Commercialisation	Objectif
Feux	600	Etablie	Sécurité
Vitres	700	Etablie	Confort
Dégivreur arrière	1500	Etablie	Confort
Sièges	1000	Etablie	Confort
ABS	2500	Etablie	Sécurité
Assistance de direction	1500	1-3 ans	Baisse de consommation
Chauffage instantané	3000	1-3 ans	Confort
Pare-brise chauffé	1500	1-3 ans	Confort
Catalyseur chauffé	2000	1-3 ans	environnement
Climatisation électrique	3500	1-3 ans	Baisse de consommation
Soupape électromagnétique	4000	5-10 ans	Baisse de consommation
Suspension active	12000	8-15 ans	Sécurité

L'apparition des supercondensateurs comme candidat potentiel pour des applications VEH a conduit à l'élaboration de procédures de test mieux adaptées à ces éléments [Inee-04]. Les performances souhaitées des supercondensateurs sont regroupées dans le tableau 1.4.

Tableau 1.4 : Performances souhaitées des supercondensateurs

Caractéristiques	12V Start-Stop (TSS)	42V Start-Stop (FSS)	42V Transient Power Assist (TPA)
Impulsion de puissance en décharge (kW)	4.2 (2sec)	6 (2sec)	13 (2sec)
Pic de puissance régénérative (kW)	Non autorisé	Non autorisé	8(2sec)
Impulsion de démarrage à froid@-30°C	4.2 kW (7Vmin)	8 kW (21Vmin)	8 kW (21Vmin)
Energie disponible (Wh@1kW)	15	30	60
Puissance de recharge (kW)	0.4	2.4	2.6
Durée de vie en cycles	750k		
Durée de vie (Ans)	15		
Rendement énergétique (%)	95		
Autodécharge (72heures à Vmax)	<4%		
Tension maximale de service (Vdc)	17	48	48
Tension minimale de service (Vdc)	9	27	27
Température de fonctionnement (°C)	-30 à 52		
Température de stockage (°C)	-46 à 66		
Poids maximum (kg)	5	10	20
Volume maximum (l)	4	8	16

Finalement, nous en déduisons plusieurs profils de mission, en puissance ou en courant. Tous montrent des besoins en puissance crête pendant quelques secondes avec une périodicité typique d'une à deux minutes. Parmi ces profils, nous avons choisi de montrer le "Power Assist Profile", figure 1.6.a, qui a été spécifié grâce à la collaboration de plusieurs constructeurs automobiles européens [Trin-03]. Quant à la figure 1.6.b, elle montre un profil qui a été appliqué à des supercondensateurs pour l'étude de leur vieillissement en cyclage actif [Coqu-04]. Avec un supercondensateur de capacité 2600F et une tension variant entre 1.25 et 2.5V, la quantité d'électricité disponible vaut 0.9Ah. Cette valeur est largement supérieure aux 0.5 et 0.61Ah requis par les profils présentés.

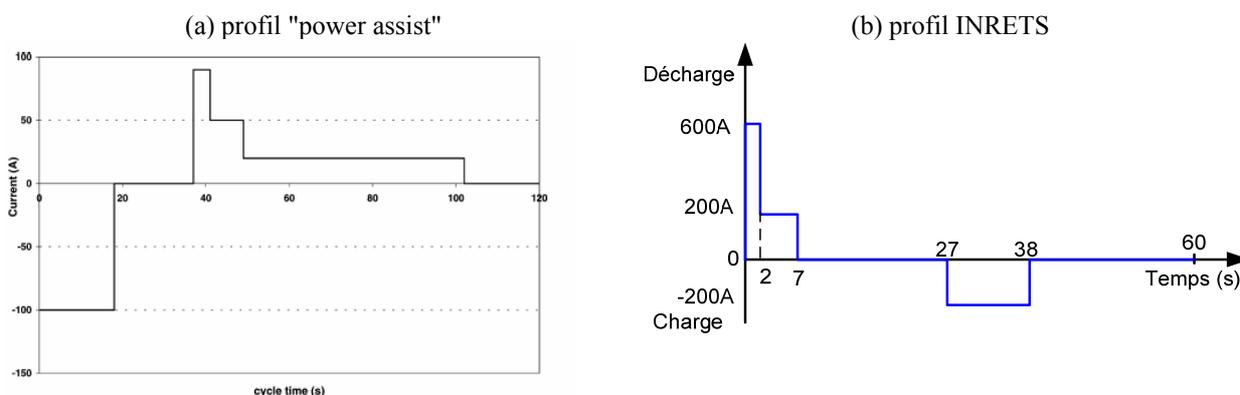


Figure 1.7 : Exemples de profils en courant demandés dans les applications VEH

Ces données permettent de répondre à un certain nombre de questions concernant l'utilisation des supercondensateurs en tant que source de puissance. Nous concluons donc sur le fait que les profils de courant susceptibles d'être appliqués aux supercondensateurs seront

caractérisés par une succession de phases de charge et de décharge, parce que ce sont des éléments de stockage à énergie finie (relativement faible) et donc ils doivent être rechargés régulièrement. De plus, les cycles urbains sont caractérisés par de très nombreuses phases d'accélération et de freinage. Un des objectifs est cependant de dégager de ces profils une période représentative, ce qui permettra de définir un cycle élémentaire que l'on pourra ensuite reproduire un certain nombre de fois. La période typique couramment observée est comprise entre 1 et 2 minutes. Les amplitudes des impulsions de courant sont de l'ordre de plusieurs centaines d'ampères. Enfin, la durée des phases de charge et de décharge est variable mais globalement comprise dans un intervalle de temps allant de quelques dixièmes à une dizaine de secondes.

1.6 Conclusion

Dans ce chapitre préambule, nous avons identifié l'intérêt de l'utilisation des supercondensateurs comme source de puissance crête dans les applications VEH.

Plusieurs architectures de véhicules électriques et hybrides sont actuellement possibles et présentent des performances et des fonctionnalités variées. Concernant la source d'énergie électrique à bord, qui est un élément clé pour le succès de cette alternative, on identifie des besoins en puissance très variés qui dépendent essentiellement des fonctionnalités présentes. Dans tous les cas, on s'oriente vers des éléments de stockage ayant des capacités de plus en plus importantes, capables de fournir des pics de puissance de plus en plus élevés et d'avoir des durées de vie accrues.

La synthèse des données sur les éléments de stockage montre que l'optimisation de la source électrique passe par la combinaison de diverses solutions mettant en œuvre : batteries, piles à combustible et supercondensateurs. L'utilisation des supercondensateurs comme source de puissance associée à une source d'énergie paraît une solution très prometteuse. Ainsi, au sein de la source hybride obtenue, les supercondensateurs échangent avec la chaîne de traction des niveaux de puissance importants et intermittents. Ceci permet de limiter la puissance fournie par la batterie ou la source d'énergie considérée, d'éviter son surdimensionnement et d'augmenter sa durée de vie.

Notre objectif étant l'étude des supercondensateurs, nous nous sommes intéressés à l'analyse des besoins en puissance pour mieux définir les tests de caractérisation. Il en ressort que les supercondensateurs sont susceptibles de fonctionner à forts régimes de charge et de décharge. L'amplitude crête des courants atteint plusieurs centaines d'ampères et leur durée

est comprise entre quelques dixièmes de secondes et une dizaine de secondes. Cependant, en plus de la prise en compte de l'usage réel, la caractérisation électrique de ces éléments nécessite au préalable la compréhension des phénomènes physiques qui régissent leur fonctionnement.

Chapitre 2 : Principe physique et technologie actuelle des supercondensateurs

2.1 Introduction

Pour le stockage de l'énergie électrique, les supercondensateurs, utilisent la formation d'une double couche électrochimique à l'interface d'un conducteur électronique, l'électrode, et d'un conducteur ionique, l'électrolyte. Malgré leur appellation de condensateur à double couche électrochimique, la majorité des éléments, destinés aux applications VEH, ne fait pas intervenir de réactions chimiques dans le mécanisme de stockage de l'énergie. La charge est stockée grâce à un champ électrique provoqué par une différence de potentiel appliquée entre les électrodes. Ce mécanisme fait intervenir des constantes de temps plus faibles que celles d'une réaction chimique, ce qui permet aux supercondensateurs de répondre efficacement à des variations rapides de puissance. Il est également fortement réversible ce qui permet aux supercondensateurs d'être chargés et déchargés des centaines de milliers de fois avec un excellent rendement.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons, dans un premier temps, au principe de fonctionnement, à la modélisation électrique de l'interface électrode/électrolyte et à l'explication du comportement de la ligne de transmission électrique comme outil pour la description des électrodes poreuses. Ensuite, les différents types de supercondensateurs et la nature des matériaux constitutifs sont présentés. Finalement, nous terminons ce chapitre par une synthèse des caractéristiques des éléments existants.

2.2 Approche théorique du fonctionnement des supercondensateurs

2.2.1 Principe général de fonctionnement

Le supercondensateur peut être considéré comme deux électrodes avec un séparateur intercalé, le tout étant imprégné par un électrolyte. Le schéma de principe correspondant est donné sur la figure 2.1. Chaque électrode se compose d'un matériau conducteur électronique déposé sur une feuille métallique, généralement en aluminium, qui sert de collecteur de courant. Le matériau de l'électrode est de nature poreuse ce qui lui confère une surface spécifique importante très supérieure à celle des électrodes classiques. En ce qui concerne le séparateur, il est caractérisé par une haute conductivité ionique et une grande résistance électronique.

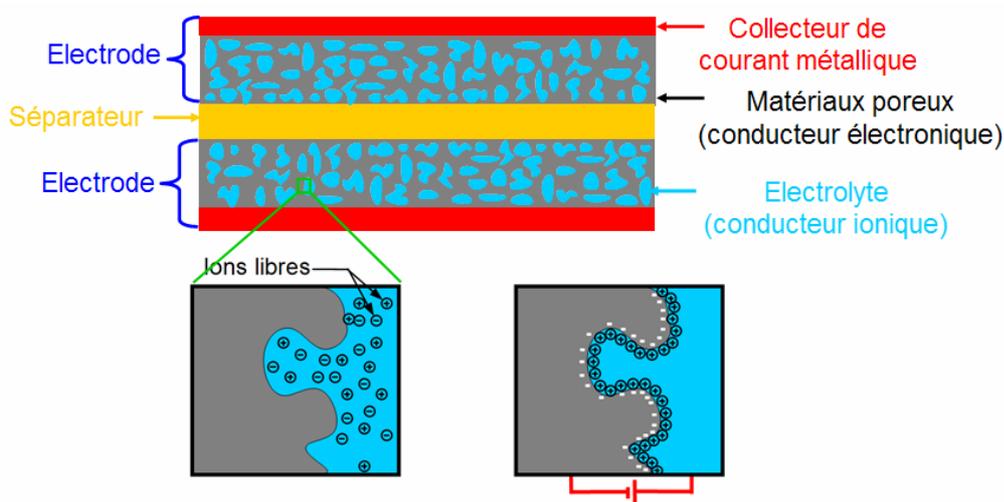


Figure 2.1 : Schéma simplifié d'un supercondensateur et principe de stockage de charges (zoom sur l'interface électrode/électrolyte dans les deux états respectifs non chargé et chargé)

L'application d'une différence de potentiel entraîne l'apparition d'un champ électrique à l'interface électrode/électrolyte de chaque pore. Les électrons s'accumulent alors sur la surface de l'électrode et les ions positifs dans une faible épaisseur de l'électrolyte au niveau de la cathode. Une situation duale pour l'anode conduit à la formation de deux couches dites électrochimiques. La distance qui sépare les électrons des ions est très faible et du même ordre de grandeur que la taille des ions. Associée à la grande surface des interfaces électrodes/électrolyte ($>1000\text{m}^2/\text{g}$), nous obtenons ainsi une capacité importante, jusqu'à 5000F par cellule de 2.7V. Cette grande capacité permet de stocker une énergie conséquente, 5Wh pour l'élément précédent. De plus, la haute conductivité des matériaux utilisés conduit à

une très faible résistance série interne du supercondensateur qui est alors capable d'échanger des puissances instantanées importantes. L'autre avantage du supercondensateur est lié au fait qu'il peut fonctionner à très basse température (jusqu'à -40°C), contrairement aux batteries très peu performantes pour les températures négatives. Enfin, le supercondensateur peut subir un nombre important de cycles de charge/décharge, fonctionnement pour lequel il présente une durée de vie particulièrement intéressante.

La présence de l'électrolyte limite la tenue en tension ($\approx 1\text{V}$ lorsqu'il s'agit d'un électrolyte aqueux et 2.3 à 2.8 V pour un électrolyte organique). En effet, une surtension maintenue provoque la décomposition de l'électrolyte ce qui nécessite des précautions d'utilisation particulières. De plus, ces niveaux de tension étant incompatibles avec les applications visées, on doit, comme pour les batteries, associer plusieurs éléments en série, avec les problèmes d'équilibrage que cela peut poser.

2.2.2 Mise en équation de la capacité à l'interface électrode / électrolyte

Plusieurs études ont traité de l'interface électrode/électrolyte [Conw-99] [Diar-96] [Endo-01]. Toutefois, nous avons jugé utile de présenter un minimum de théorie, essentiel pour l'étude du comportement électrique des supercondensateurs. Pour cela, on peut s'appuyer sur la représentation de l'interface donnée sur la figure 2.2.

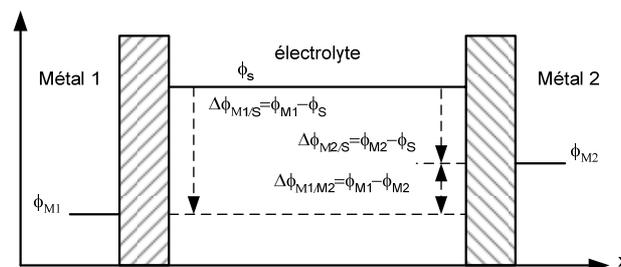


Figure 2.2: Interface électrode/électrolyte et différences de potentiels mesurables ou non

Considérons un métal au potentiel interne ϕ_{M1} en contact avec une solution électrolyte au potentiel interne $\phi_s > \phi_{M1}$. La différence de potentiel qui existe entre les deux phases, $\Delta\phi_{M1/S} = \phi_{M1} - \phi_s$, est appelée différence de potentiel interfaciale, qui est une grandeur non accessible. On ne peut mesurer que la différence de potentiel entre deux phases métalliques $\Delta\phi_{M1/M2} = \phi_{M1} - \phi_{M2}$, où le métal M2 peut être aussi une électrode de référence. En l'absence de réaction électrochimique et de courant électrique, des électrons dans le métal et des cations dans l'électrolyte sont attirés à la surface de cette interface. Contrairement aux électrons dans

le métal qui ont une distribution surfacique (faible épaisseur), les cations dans l'électrolyte sont distribués en volume dans une couche diffusée. La détermination de distribution de charge passe par la résolution de l'équation de Poisson qui dans un cas unidimensionnel, s'exprime par :

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon\epsilon_0} \quad (2.1)$$

Helmholtz fut le premier à étudier les propriétés capacitives de cette interface. Le modèle de double couche électrochimique considère alors l'arrangement fixe des charges positives et négatives comme l'illustre la figure 2.3.a. Il s'agit d'une répartition surfacique sur deux couches minces et compactes. Cette interface est comparable à deux plaques parallèles, l'une étant la surface de l'électrode, l'autre étant formée par les ions de l'électrolyte. La distance qui les sépare est alors le rayon des ions. Le lieu des centres des ions définit le plan de Helmholtz (PH). Le potentiel ϕ varie linéairement entre la surface de l'électrode et le plan de Helmholtz. La valeur de la capacité formée à cette interface, donnée par l'équation 2.2, est le rapport entre la charge q et la différence de potentiel $\Delta\phi_{M/S}$. Elle est identique à celle d'un condensateur plan où S est la surface de l'interface et r le rayon des ions.

$$C = \frac{q}{(\phi_M - \phi_S)} = \frac{\epsilon\epsilon_0 S}{r} \quad (2.2)$$

Cependant, cette modélisation ne tient pas compte des interactions entre les différents ions. D'une part, la conductivité de l'électrolyte est considérée constante, alors qu'elle dépend de sa concentration. D'autre part, les ions sont supposés de même diamètre, alors qu'ils ne le sont pas. En réalité, la valeur expérimentale de la capacité dépend de la tension et on peut définir une capacité différentielle par :

$$C = \frac{dq}{d(\phi_M - \phi_S)} \quad (2.3)$$

Gouy introduit alors des mouvements thermiques aléatoires ce qui lui permet de considérer une distribution spatiale des charges ioniques dans l'électrolyte comme le montre la figure 2.3.b. Chapman établit la formulation mathématique de cette théorie où le potentiel appliqué et la concentration d'électrolyte sont pris en compte. Les concentrations de toutes les espèces ioniques dans l'électrolyte sont supposées suivre la loi de Boltzmann donnée par :

$$X_i(x) = X_i^* \exp\{-Z_i e[\phi(x) - \phi_s]/kT\} \quad (2.4)$$

où e est la charge de l'électron, k la constante de Boltzmann, T la température absolue, et Z_i la charge de l'ion considéré. Dans le cas simple où un seul type d'ions intervient, le développement des calculs aboutit à l'expression de capacité surfacique fonction de la tension et de la température suivante :

$$C = Ze\sqrt{2X_i^* \varepsilon \varepsilon_0 / kT} \cosh[Ze(\phi_M - \phi_s) / 2kT] \quad (2.5)$$

Le modèle de Gouy-Chapman considérant les ions comme des points de charges libres qui peuvent être infiniment proches de l'interface, il ne tient pas compte de la taille des espèces chimiques présentes. Stern combine alors le modèle de Helmholtz et le modèle de Gouy-Chapman. En introduisant la taille des ions et des molécules, il considère que la couche électrique est formée par une couche compacte suivie d'une couche diffusée comme l'indique la figure 2.3.c. Ainsi la capacité totale C_{Stern} est présentée par l'association en série d'une capacité relative à la zone compacte $C_{Helmholtz}$ et d'une capacité relative à la zone diffusée $C_{Gouy-Chapman}$.

$$\frac{1}{C_{Stern}} = \frac{1}{C_{helmholtz}} + \frac{1}{C_{Gouy-Chapman}} \quad (2.6)$$

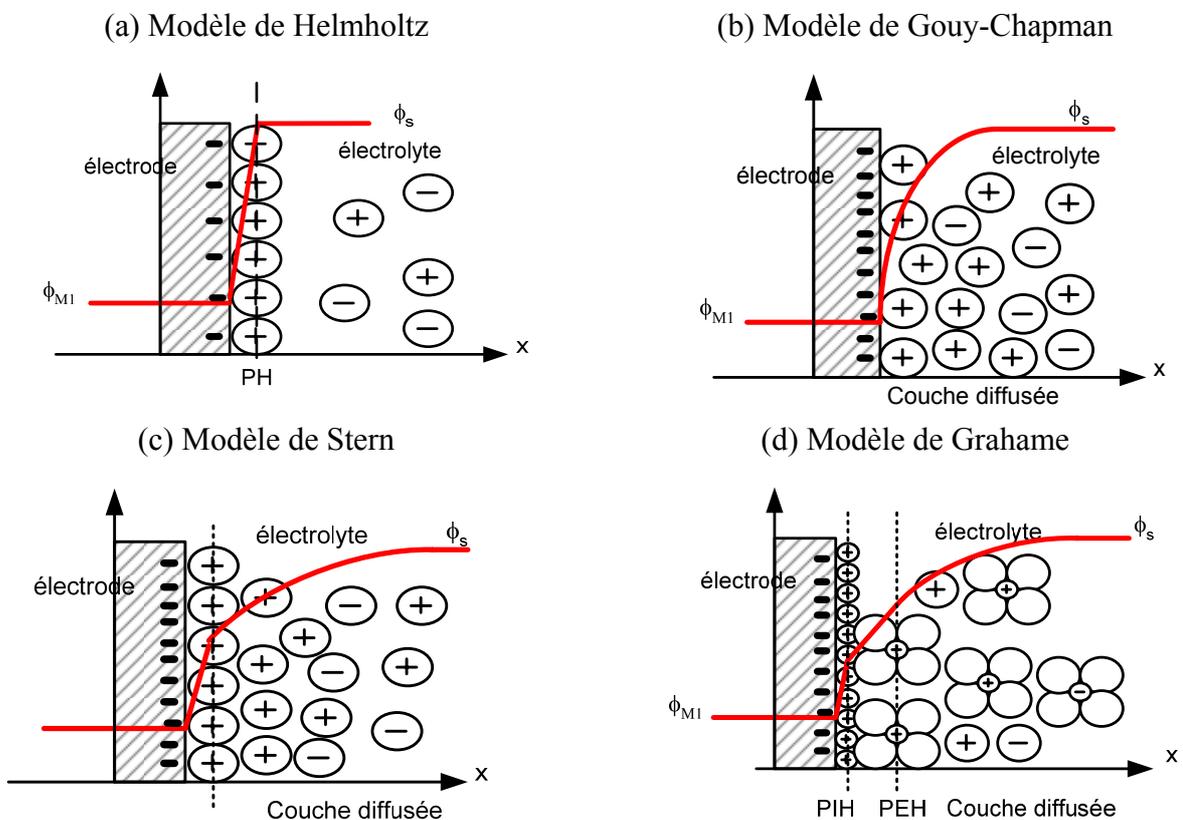


Figure 2.3 : Distributions de charges et de potentiel électrique à l'interface électrode/électrolyte

Le modèle de Stern ne tient compte que des forces de nature électrostatique de la double couche électrochimique qui sont indépendantes de la nature chimique des espèces ioniques et de l'électrode. Grahame améliore ce modèle en divisant la zone de charge dans l'électrolyte en trois régions comme le montre la figure 2.3.d : le plan interne de Helmholtz (PIH), le plan externe de Helmholtz (PEH) et la couche diffusée. La différence avec le modèle de Stern est l'existence d'une adsorption spécifique, c'est-à-dire qui dépend de la nature chimique des espèces et de celle de l'électrode.

La suite de ces travaux a conduit à modéliser l'interface électrode/électrolyte par une capacité non linéaire et qui dépend d'un grand nombre de paramètres tels que la tension, la concentration de l'électrolyte, la nature des espèces chimiques et la température. Or, dans les supercondensateurs, la grande surface spécifique de cette interface est atteinte par l'utilisation de matériaux de nature poreuse. Elle est donc, de par sa constitution, distribuée dans l'espace et une seule capacité non linéaire ne permet pas de décrire le comportement du supercondensateur.

2.2.3 Prise en compte de la porosité de l'électrode par le principe de ligne de transmission

Suite à des études de De Levie traitant le comportement électrique des électrodes de nature poreuse, l'interface électrode/électrolyte est modélisée par une distribution de résistances et de capacités dont le comportement électrique correspond à celui d'une ligne de transmission [Levi-63]. Différentes constantes de temps $R_i C_i$ modélisent la non uniformité des taux de charge/décharge à travers les pores. On parle alors de profondeur de pénétration, valeur qui dépend du temps, des signaux appliqués aux électrodes. Dans ces conditions, le modèle du supercondensateur peut être schématisé par la figure 2.4 [Belh-01].

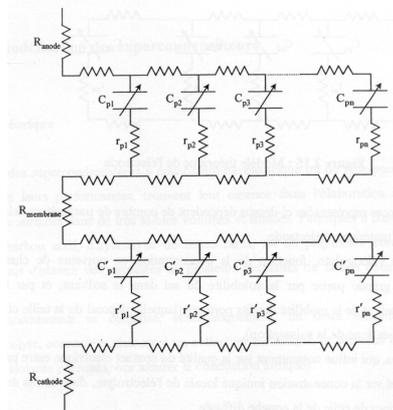


Figure 2.4 : Interconnexions de résistances et de capacités non linéaires modélisant le supercondensateur

Dans ce qui suit, la ligne de transmission présentée sert à expliquer le comportement des impédances distribuées. Pour cela, l'électrode poreuse est représentée par le schéma de la figure 2.5.a. On considère les pores comme étant des cylindres uniformes, de même diamètre ($2r_0$), et de longueur semi-infinie. De plus, la surface externe est négligée. Les pores sont supposés remplis d'électrolyte de manière homogène et sont considérés comme ayant une résistance et une capacité uniformes par unité de longueur. Seul l'effet capacitif est pris en compte, les réactions chimiques étant supposées absentes. Finalement, la résistance du collecteur de courant est supposée nulle.

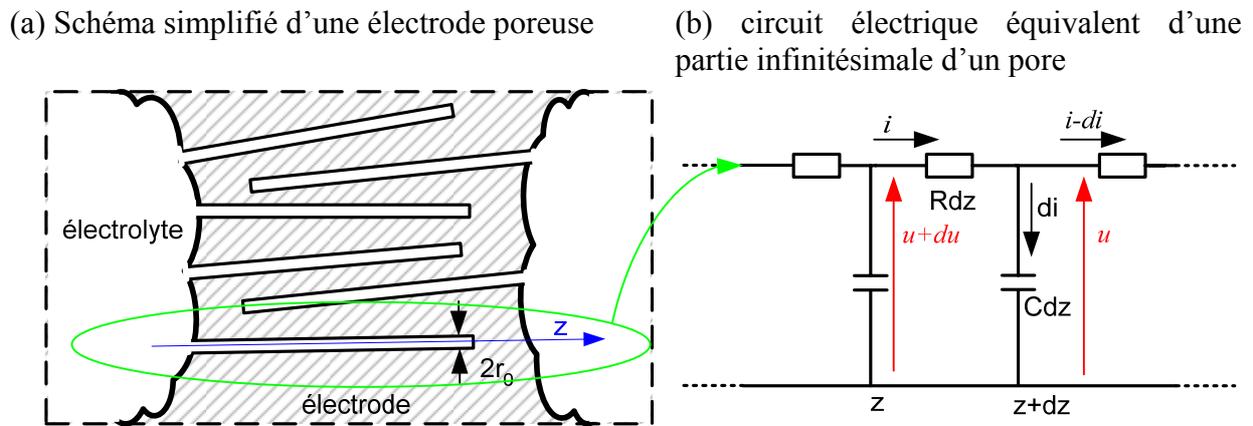


Figure 2.5 : Illustration d'une électrode poreuse et modèle correspondant

Ces pores idéalisés sont modélisés par une ligne de transmission uniforme dont le circuit est donné sur la figure 2.5.b. Pour obtenir l'équation différentielle correspondante, nous considérons $u(z,t)$ et $i(z,t)$ respectivement le potentiel et le courant tout au long de l'axe du cylindre, puis R et C respectivement la résistance du pore et la capacité de la double couche électrochimique par unité de longueur dans la direction de z . En prenant en compte un élément infinitésimal dz avec une résistance Rdz et une capacité Cdz , nous obtenons le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} du = \frac{\partial u}{\partial z} dz = iRdz & \Rightarrow & \frac{\partial u}{\partial z} - iR = 0 \\ di = \frac{\partial i}{\partial z} dz = C \frac{\partial u}{\partial t} dz & \Rightarrow & \frac{\partial i}{\partial z} - C \frac{\partial u}{\partial t} = 0 \end{cases} \quad (2.7)$$

D'où les deux équations différentielles qui décrivent le comportement électrique de la ligne de transmission :

$$\frac{\partial^2 i}{\partial z^2} - RC \frac{\partial i}{\partial t} = 0 \quad (2.8)$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} - RC \frac{\partial u}{\partial t} = 0 \quad (2.9)$$

Dans la suite, nous cherchons à déterminer les expressions de $u(t)$ et $i(t)$ dans trois cas différents. Dans le premier, $u(t)$ est un échelon de tension, dans le second, $i(t)$ est un échelon de courant et finalement dans le cas où $u(t)$ est une tension alternative sinusoïdale.

➤ **Détermination de la réponse à un échelon de tension**

Dans ce cas $u(0,t)=U_0$ et $u(z,0) = u(\infty,t) = 0$. En appliquant la transformée de Laplace :

$$U(z, p) = \int_0^{\infty} u(z, t) \exp(-pt) dt \quad (2.10)$$

Nous obtenons le système d'équations suivantes :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 U(z, p)}{\partial z^2} - RCpU(z, p) &= 0 \\ U(0, p) &= \frac{U_0}{p} \\ U(\infty, p) &= 0 \end{aligned} \quad (2.11)$$

La solution du système est :

$$U(z, p) = \frac{U_0}{p} \exp\left[-z\sqrt{RCp}\right] \quad (2.12)$$

L'application d'une transformation de Laplace inverse nous donne :

$$u(z, t) = U_0 \cdot \operatorname{erfc}\left(z\sqrt{\frac{RC}{4t}}\right) = U_0 \cdot \operatorname{erfc}\sqrt{\frac{\tau}{t}} \quad (2.13)$$

avec $\tau = z^2 RC/4$.

Le courant est alors :

$$i(z, t) = -\frac{1}{R} \frac{\partial u}{\partial z} = \frac{U_0}{R} \sqrt{\frac{RC}{\pi t}} \exp\frac{-\tau}{t} \quad (2.14)$$

A l'orifice du pore nous aurons :

$$i(0, t) = \frac{U_0}{R} \sqrt{\frac{RC}{\pi t}} \quad (15)$$

L'approximation de $u(\infty,t)=0$ basée sur l'hypothèse d'une longueur semi-infinie est correcte lorsque : $l \gg 4\sqrt{\frac{t}{RC}}$ où l est la longueur du pore lorsqu'il est fermé d'un côté ou bien la demi-moitié de la longueur s'il est ouvert des deux cotés.

➤ **Détermination de la réponse à un échelon de courant**

Ici $i(0,t)=I_0$ et $i(z,0) = i(\infty,t) = 0$, par analogie au calcul précédent le courant sera égale à :

$$i(z,t) = I_0 \cdot \operatorname{erfc}\left(z\sqrt{\frac{RC}{4t}}\right) = I_0 \cdot \operatorname{erfc}\sqrt{\frac{\tau}{t}} \quad (2.16)$$

avec $\tau=z^2 RC/4$.

La tension est alors :

$$u(z,t) = R \int_z^\infty i dz = I_0 R \sqrt{\frac{4t}{RC}} \left\{ -\sqrt{\frac{\tau}{t}} \operatorname{erfc}\sqrt{\frac{\tau}{t}} + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp\left[-\frac{\tau}{t}\right] \right\} \quad (2.17)$$

A l'orifice du pore nous aurons :

$$u(0,t) = I_0 R \sqrt{\frac{4t}{\pi RC}} \quad (2.18)$$

Dans le cas où la longueur l des pores est finie, dans les travaux de Belhachemi [Belh-01], nous trouvons la définition d'une impédance inductive $Z_{ind}(t)$ exprimée par :

$$Z_{ind}(t) = \frac{t}{Cl} \sqrt{\frac{4RCl^2}{\pi t}} \left(1 + 2\sqrt{\pi} \sum_{n=1}^{+\infty} i \operatorname{erfc}\left(n\sqrt{\frac{RCl^2}{t}}\right) \right) \quad (2.19)$$

La capacité dynamique apparente C_{app} de la ligne de transmission est donnée par l'inverse de la pente de l'impédance inductive en fonction du temps, quantité représentative de la capacité accessible de la ligne. Elle dépend du temps et sa valeur finale tend vers la capacité totale de la ligne de transmission.

➤ **Détermination de la réponse fréquentielle**

On s'intéresse à la réponse fréquentielle de la ligne de transmission à une tension sinusoïdale c'est-à-dire $u(0,t)=U_m \sin \omega t$ et $u(z,0) = u(\infty,t) = 0$, dans ces conditions nous aurons le système d'équations suivant :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 U(z,p)}{\partial z^2} - RCpU(z,p) &= 0 \\ U(0,p) &= \frac{U_m \omega}{p^2 + \omega^2} \\ U(\infty,p) &= 0 \end{aligned} \quad (2.20).$$

La solution du système est :

$$U(z,p) = \frac{U_m \omega}{p^2 + \omega^2} \exp\left(-z\sqrt{RCp}\right) \quad (2.21)$$

La réponse temporelle est déterminée avec une transformée de Laplace inverse :

$$u(z,t) = U_m \cdot \exp(-\sqrt{2\omega\tau}) \cdot \sin(\omega t - \sqrt{2\omega\tau}) \quad (2.22)$$

Le courant est :

$$i(z,t) = \frac{U_m}{R} \sqrt{\omega RC/2} \cdot \exp[-\sqrt{2\omega\tau}] \times \{\sin(\omega t - \sqrt{2\omega\tau}) + \cos(\omega t - \sqrt{2\omega\tau})\} \quad (2.23)$$

A l'orifice du pore nous aurons :

$$i(z,t) = \frac{U_m}{R} \sqrt{\omega RC/2} \times \{\sin \omega t + \cos \omega t\} \quad (2.24)$$

Enfin la condition $u(\infty,t)=0$ n'est vraie que si $l \gg \frac{8}{\sqrt{\omega RC}}$.

L'apparition de la somme de deux termes sinus et cosinus dans cette expression montre que la phase entre la tension et le courant à l'orifice du pore est -45° , donc l'impédance devient comme celle de l'impédance de diffusion de Warburg [Diar-96] [Kötz-00].

2.3 Matériaux constitutifs

2.3.1 Classification des supercondensateurs

La classification des supercondensateurs peut être faite selon plusieurs critères tels que la nature du matériau de l'électrode, le type de l'électrolyte ou encore la technologie de fabrication. Ces paramètres variant au cours du temps, il est plus commode de les classer en se basant sur leurs principes de fonctionnement. On distingue alors les trois types de supercondensateurs [Burk-00] [Lass-01] :

- type électrostatique : le stockage de l'énergie se fait par déplacement de charges électroniques et ioniques supposées libres. Le concept fondamental de la double couche est alors exploité. La plupart des supercondensateurs destinés aux applications à haute énergie et forte puissance est de ce type.
- type électrochimique : des processus faradiques réversibles interviennent en plus du stockage de type électrostatique. Le principe de fonctionnement combine celui des supercondensateurs du type électrostatique et celui des accumulateurs. En effet, leurs électrodes sont susceptibles de subir des réactions redox réversibles. Nous estimons que les supercondensateurs de type électrostatique, eux-mêmes, doivent 1 à 5% de leurs capacités à des réactions faradiques. A l'inverse 5 à 10% de la capacité d'un accumulateur peut provenir de la double couche électrochimique aux interfaces. Les supercondensateurs de type électrochimiques se situent donc entre ces deux cas extrêmes.

- type hybride : dans ces supercondensateurs dits dissymétriques, la première électrode fonctionne comme celle d'un condensateur électrolytique ou celle d'un supercondensateur de type électrostatique, voire même celle d'un accumulateur. La seconde est du type électrochimique.

2.3.2 Matériaux d'électrode

D'une manière générale, les matériaux de l'électrode doivent avoir une surface spécifique très élevée, être bon conducteur électronique et présenter une grande stabilité chimique et électrochimique.

- **Surface spécifique:** l'enjeu d'un supercondensateur est de mettre en œuvre une surface spécifique très élevée avec une porosité suffisante pour une pénétration efficace des ions de l'électrolyte. Malheureusement, en pratique, une grande partie de la surface due aux micros pores n'est pas accessible aux ions de l'électrolyte, conduisant à une surface effective plus faible. Il est donc important de caractériser la distribution de la taille des pores afin de savoir si les ions pourront les exploiter pour former la double couche électrochimique. Le compromis recherché réside dans une taille de pore faible pour favoriser la surface spécifique mais tout de même supérieure à la taille des ions.

- **Conductivité électronique:** une très faible résistance série interne nécessite que l'électrode soit un très bon conducteur électronique. Dans le cas des supercondensateurs de type électrostatique, l'électrode doit empêcher la diffusion des ions de l'électrolyte. On dit alors que ce sont des électrodes bloquantes. Alors que dans le cas des supercondensateurs de type électrochimique, l'électrode doit permettre, uniquement, le passage des ions nécessaires aux réactions faradiques qui régissent le fonctionnement. On dit alors que ce sont des électrodes non bloquantes.

- **Stabilité chimique et pureté :** une solubilité négligeable de l'électrode dans l'électrolyte permet de protéger l'électrode contre la dégradation et donc de garantir une durée de vie plus longue. De plus, une faible quantité d'hétéro atomes limite les réactions d'oxydoréduction parasites qui donnent lieu à un courant de fuite conduisant à l'autodécharge du super condensateur et qui affectent aussi la durée de vie du composant.

2.3.2.1 Electrodes bloquantes

Le carbone sous diverses formes est le matériau d'électrode le plus utilisé en raison de sa grande surface spécifique, sa disponibilité et son faible coût en comparaison avec les autres

matériaux susceptibles d'être utilisés. De plus, son emploi est totalement maîtrisé dans la technologie de fabrication des électrodes. Le carbone activé est omniprésent dans les supercondensateurs de hautes performances actuellement commercialisés. Sous sa forme carbonée à environ 80% il permet d'atteindre une surface spécifique théoriquement comprise entre 800 et 3000 m²/g [Azaï-03]. Les valeurs de capacité obtenues sont généralement de 50 à 150F/g. Ces valeurs théoriques ne tiennent pas compte du poids des autres constituants tels que le boîtier, les isolants, la connectique et les bornes. En pratique, la capacité obtenue pour l'élément scellé est plutôt d'environ 6F/g.

D'autres matériaux se montrent prometteurs. Il s'agit tout d'abord des tissus de carbone constitués de fibres dont le diamètre est autour de quelques nanomètres et la longueur autour du micromètre [Adhy-02]. Les nanotubes de carbone de très faibles diamètres (10 à 20nm), dont la pureté et la conductivité électronique sont supérieures à celles des carbones activés, font l'objet de nombreuses recherches [Emme-03]. Cependant, la capacité spécifique obtenue est plus faible qu'avec le carbone activé. Ainsi, Protet et al. ont proposé de combiner nanotubes et carbone activé pour tirer avantages de ces deux matériaux [Port-04]. Par ailleurs, des traitements peuvent être appliqués pour améliorer les performances. Ainsi, des nanotubes de 0.7 à 2nm de diamètre et de quelques μm de longueur développés par Signorelli et al. ont conduit à l'amélioration des performances des supercondensateurs [Sign-w0]. Enfin, les aérogels et xérogels de carbone, constitués de particules nanométriques formant un réseau tridimensionnel de pores interconnectés de très faibles dimensions, présentent une bonne stabilité chimique et électrochimique [Pröb-02].

2.3.2.2 Electrodes non bloquantes

▪ *Les oxydes de métaux*

En plus de l'adsorption des ions de l'électrolyte à la surface, dans ces matériaux, des réactions d'oxydoréductions interviennent dans le processus de stockage. Parmi les oxydes de métaux de transition, le dioxyde de manganèse, l'oxyde de nickel et l'oxyde de vanadium sont envisagés. En ce qui concerne les métaux nobles, le meilleur candidat à ce jour est l'oxyde de ruthénium (RuO₂) qui présente une bonne stabilité chimique vis-à-vis des solutions aqueuses acides, une conductivité électronique élevée et une aptitude à la conduction des ions H⁺ lorsqu'il est hydraté. Son voltampérogramme a une forme à peu près rectangulaire qui révèle un bon comportement capacitif et qui est la conséquence d'une suite continue de réactions

d'oxydoréductions [Kötz-00]. L'utilisation de ces matériaux conduit à un coût d'électrode quasiment prohibitif qui représente 90% du prix du supercondensateur.

- **Les polymères à conduction électronique**

La conductivité des polymères est obtenue par dopage qui correspond à un transfert de charge entre chaîne de polymère / accepteur (oxydation ou dopage de type P) ou entre chaîne de polymère / donneur (réduction ou dopage de type N). Il s'agit d'un processus électrochimique plutôt interne que de surface. En général, la forme du voltampérogramme d'une électrode en polymère n'est pas rectangulaire. Elle présente un pic de courant pour le potentiel d'oxydoréduction du polymère. La capacité n'est donc plus constante et dépend de la tension [Azaï-03]. Les supercondensateurs qui utilisent ce principe récent ne sont pas encore au niveau du développement industriel en raison du coût de synthèse et une mauvaise stabilité en cyclage [Laf0-01].

2.3.3 Nature de l'électrolyte

Les fabricants de supercondensateurs essaient toujours de satisfaire au besoin d'un électrolyte qui réponde aux contraintes liées à la conductivité, la concentration, la nature des ions ainsi que la stabilité électrochimique et thermique.

La conductivité ionique de l'électrolyte doit être suffisamment grande pour minimiser la résistance série interne. A l'inverse, la conductivité électronique doit être la plus faible possible pour réduire au maximum le courant de fuite. Pendant la charge du supercondensateur les ions diffusent vers les surfaces des électrodes créant ainsi un appauvrissement en ions de l'électrolyte. Si la concentration de l'électrolyte en ions est faible, la résistance interne augmentera d'une manière significative [Conw-02]. De plus, la taille des ions doit être compatible avec celle des pores de l'électrode pour une bonne pénétration. Enfin, il faut s'assurer que des réactions irréversibles d'oxydoréductions ne se produisent pas dans les gammes de tension et de température de fonctionnement. Les électrolytes les plus utilisés sont soit de nature aqueuse, soit de nature organique.

2.3.3.1 Electrolytes organiques

Les supercondensateurs à base d'électrolyte organique tels que le carbonate de propylène ou l'acétonitrile ont une tension nominale supérieure à 2.3V, qui est limitée par le

contenu en eau. Certains constructeurs actuellement limités à 2.8V projettent d'aller au-delà de 3.2V grâce à des procédés de purification extrême appliqués à des électrolytes spéciaux.

Les supercondensateurs les plus performants utilisent un électrolyte à base d'acétonitrile qui présente l'avantage d'une résistance ionique très faible conduisant à des densités de puissance importantes. Mais, l'acétonitrile est facilement inflammable et nocif [Inrs-04]. De plus, sa température d'ébullition, proche de 84°C, est inférieure aux exigences des applications automobiles. Finalement, fabricants et utilisateurs comptent sur un remplacement de l'acétonitrile.

Plusieurs composants organiques, notamment le carbonate de propylène, constituent une alternative à l'acétonitrile mais conduisent à des résistances internes beaucoup plus importantes [Zorp-05]. Malgré des performances moindres, ce choix a été adopté au Japon où Honda, par exemple, fabrique ses propres supercondensateurs au carbonate de propylène.

2.3.3.2 Electrolytes aqueux

Les électrolytes aqueux sont typiquement l'hydroxyde de potassium et l'acide sulfurique. La limitation de la tension aux alentours de 1V conduit à une énergie spécifique plus faible qu'avec un électrolyte organique. Cependant, leur grande conductance permet d'obtenir une puissance spécifique importante. Les autres avantages sont une petite taille des ions, un procédé de purification moins contraignant et un coût moindre que dans le cas d'un électrolyte organique.

2.4 Caractéristiques des supercondensateurs existants

2.4.1 Technologie des éléments disponibles

Après avoir fait beaucoup progresser la recherche, SAFT a actuellement mis en veille ses activités supercondensateurs. Au niveau français, c'est maintenant BATSCAP qui commence à proposer des éléments de fortes capacités. Côté européen, on compte EPCOS en Allemagne, puis MONTENA en Suisse qui ont beaucoup agi sur la technologie et les performances des supercondensateurs. Après le rachat de ce dernier fabricant, l'américain MAXWELL offre désormais une gamme étendue avec des performances améliorées. Enfin, citons NESSCAP en Corée dont l'offre est assez diversifiée. Tous ces fabricants proposent des éléments de type électrostatique à électrode au carbone activé et à électrolyte organique. Au Japon, PANASONIC propose des supercondensateurs du même type mais de faibles

capacités. Par ailleurs, d'autres fabricants comme AVX, EVANS et ESMA proposent des supercondensateurs électrochimiques et hybrides.

Les supercondensateurs auxquels nous nous sommes intéressés, sont tous de type électrostatique et utilisent un électrolyte à base d'acétonitrile. Le carbone représente encore plus de la moitié du coût des supercondensateurs. Un procédé de préparation du matériau de l'électrode moins cher est donc souhaitable. De plus, leur porosité doit permettre d'atteindre les $\frac{3}{4}$ de la surface spécifique qui ne sont pas accessibles aux électrolytes couramment utilisés [Qu-98]. Concernant le vieillissement, des phénomènes macroscopiques tels que le dégagement de gaz (principalement oxygène et hydrogène) et le détachement de la matière active du collecteur de courant provoquent la diminution de la capacité et l'augmentation de la résistance. Plus le carbone activé est riche en oxygène, plus la fenêtre de tension utilisable est faible. Enfin, si le matériau d'électrode ou d'électrolyte contient des impuretés, elles peuvent être oxydées au-delà d'un certain potentiel ce qui cause un courant de fuite qui vient s'ajouter à celui causé par la résistance de fuite et la diffusion des ions.

Du point de vue fabrication, une première technique consiste en un empilage simple des plaques électrode / séparateur qui conduit à des éléments prismatiques, où généralement les bornes sont du même côté. Actuellement, ces derniers sont avantageusement remplacés par des éléments cylindriques dont les performances sont meilleures, notamment en termes de résistance interne, et pour lesquels le procédé de fabrication est moins coûteux. La figure 2.6 donne quelques exemples de ces éléments allant de 450 à 5000F.



Figure 2.6 : Exemples d'éléments de supercondensateurs commercialisés

En plus des supercondensateurs élémentaires, les fabricants proposent aujourd'hui des modules constitués par la mise en série de plusieurs cellules. La figure 2.7 en donne deux exemples. Ils intègrent généralement une électronique d'équilibrage en tension plus ou moins sophistiquée, point fondamental pour tirer le meilleur parti du pack.



Figure 2.7 : Exemples de modules de supercondensateurs

La fabrication d'un supercondensateur cylindrique se fait en plusieurs étapes. Tout d'abord, l'électrode est obtenue en déposant du carbone activé sur une feuille en aluminium qui sert également de collecteur de courant. Ensuite, l'empilage de quatre couches, électrode positive / séparateur / électrode négative / séparateur, successives est enroulé autour d'un axe de spirilage pour former un bobinot. Une fois chemisé, ce bobinot est introduit dans le godet, boîtier cylindrique en aluminium ou en acier. Après avoir réalisé la reprise des électrodes par les collecteurs de courant vers les bornes et le remplissage de l'électrolyte étant réalisé, le godet est scellé. Le supercondensateur obtenu est protégé contre une surpression éventuelle par un évent de sécurité ou par un amincissement de paroi qui crée une zone de rupture du godet. La figure 2.8 en donne un schéma de principe.

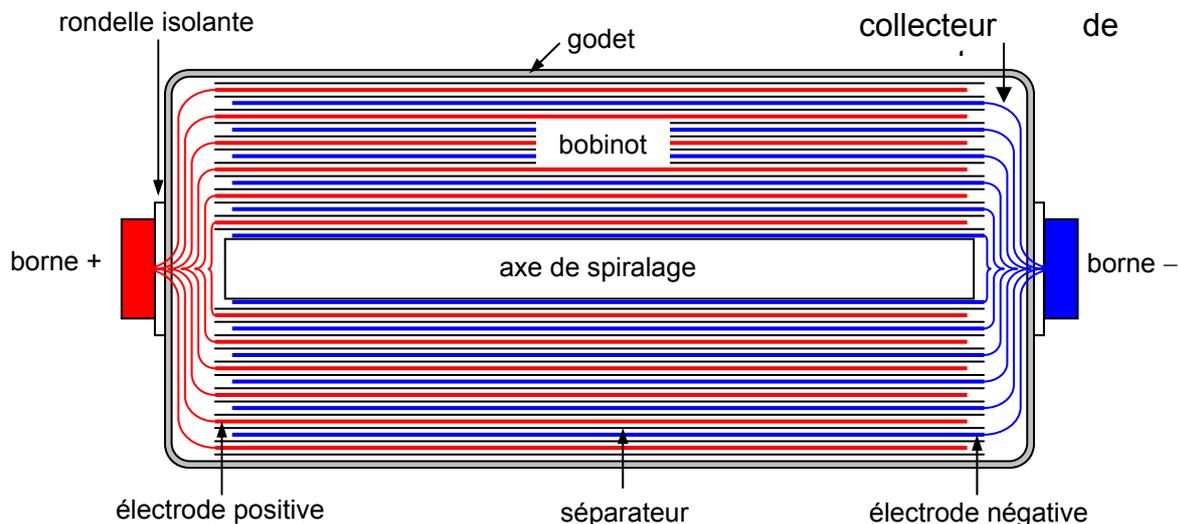


Figure 2.8 : Schéma de principe des supercondensateurs cylindriques

Des images aux rayons X permettent de visualiser les détails de constitution de manière non intrusive comme le montre la figure 2.9, et notamment la reprise des collecteurs de courant vers les bornes qui est un point clé dans l'amélioration des performances. Ainsi, l'image (a) de la figure 2.9 correspond à un élément Maxwell BCAP0010 de capacité 2600F. Les collecteurs de courant correspondant à l'électrode positive sont reportés sur la borne par

une soudure électrique où la densité de courant sera particulièrement importante. On peut également noter une perte de place importante liée à cette connexion. Les images (b) et (c), correspondent respectivement à un supercondensateur EPCOS B49410B2276Q de capacité 2700F et un supercondensateur Maxwell 2600F plus récent de référence MC2600. Elles montrent une meilleure utilisation de la surface utile de la borne pour le report des collecteurs, conduisant ainsi à des résistances de contact très faibles. On note aussi une optimisation du volume par rapport au supercondensateur BCAP0010.

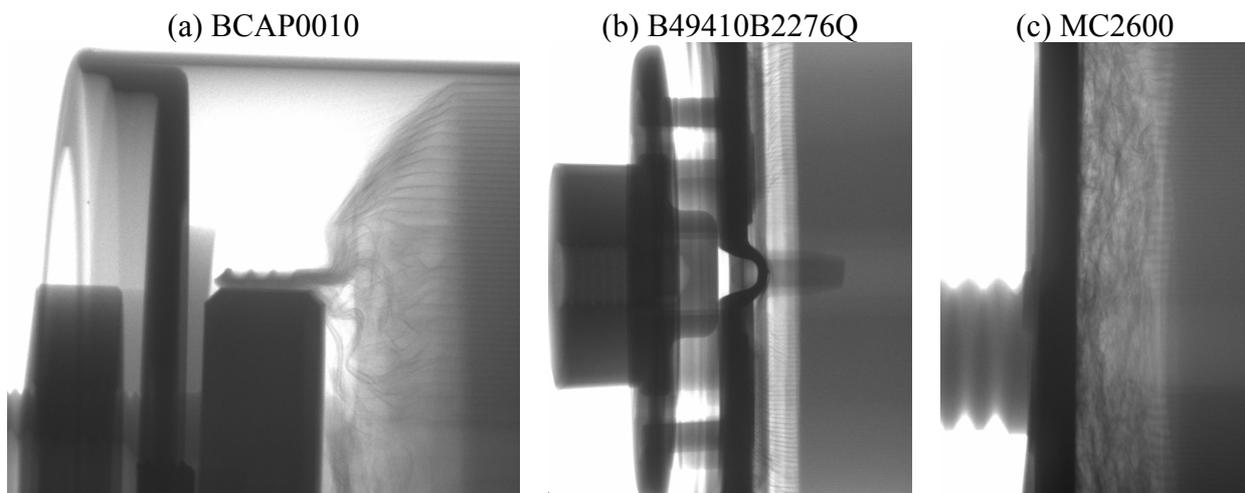


Figure 2.9 : Images aux rayons X de supercondensateurs commercialisés

La technologie des supercondensateurs est en évolution constante. Les efforts se portent d'une part sur la diminution des coûts, dont l'objectif à court terme est de 0.01€/F (contre 0.04€/F actuellement). D'autre part, on cherche à améliorer les performances en termes de tension d'utilisation, de densités d'énergie et de puissance mais également en termes de durée de vie. A ce sujet, quatre ans auparavant, Montena affichait les objectifs d'une tension nominale de 3V par élément, une plage de températures utile de [-35 ; 105°C], une énergie spécifique de 10Wh/kg et une puissance spécifique supérieure à 10kW/kg [Schn-02]. Les supercondensateurs disponibles n'atteignent pas encore ces valeurs pourtant réalistes. Cependant, des performances bien plus ambitieuses sont annoncées par Okamura et al. qui visent 100kW/kg et 60Wh/kg [Okam-04].

2.4.2 Evolution des données constructeur

Les données des constructeurs sont riches en enseignement. Elles témoignent bien sûr en première lecture de l'évolution des performances des supercondensateurs disponibles. Mais, une observation approfondie montre surtout les changements dans le choix et la

définition des grandeurs caractéristiques. Compte tenu du nombre important d'éléments existants, cette analyse est faite sur trois modèles bien connus que nous suivrons dans la suite.

Ainsi, dans un premier temps nous nous intéressons aux données constructeur(s) de deux éléments comparables de marques différentes. La comparaison entre l'élément Maxwell BCAP0010 et l'élément EPCOS 2700F 49410B2276Q est reportée dans le tableau 2.1 [Maxw-a] [Epcos-a].

Tableau 2.1. Données des constructeurs de deux supercondensateurs de deux marques différentes

<i>Supercondensateur Maxwell</i> 2600F cylindrique Réf: BCAP0010		<i>Supercondensateur EPCOS</i> 2700F cylindrique Réf: B49410B2276Q	
Capacité nominale ($T_A=25^\circ\text{C}$)	$C_R=2600\text{ F}$	Capacité nominale ($T_A=25^\circ\text{C}$)	$C_R=2700\text{ F}$
Décharge à courant constant		Décharge à courant constant	
Tolérance	$\pm 20\%$	Tolérance	$-10+30\%$
Tension nominale	$U_R=2.5\text{ V}$	Tension nominale ($T_A=25^\circ\text{C}$)	$V_R=2.5\text{ V}$
Résistance interne, DC	$0.7\text{ m}\Omega \pm 25\%$	Résistance série max ($T_A=25^\circ\text{C}$; 50 mHZ)	$\text{ESR}_{\text{DC}}=0.4\text{ m}\Omega$
Résistance interne 1kHz	$0.3\text{ m}\Omega \pm 250\%$	Résistance série max ($T_A=25^\circ\text{C}$; 1 kHz)	$\text{ESR}=0.21\text{ m}\Omega$
Courant nominal ⁽¹⁾	600 A	Courant nominal	Non spécifié
Puissance spécifique ⁽²⁾	2.04 kW/kg	Puissance spécifique	2.7 kW/kg
Energie spécifique	Non spécifiée	Energie spécifique à V_R	3.4 Wh/kg
Tension maximale	Non spécifiée	Tension maximale (surge voltage)	2.8 V
Courant de fuite (72h, $T_A=25^\circ\text{C}$)	5 mA	Courant de fuite	Non spécifié
Température de fonctionnement	-40 à 65 °C	Température de fonctionnement	-30 à 70 °C
Température de stockage	-40 à 70 °C	Température de stockage ($V=0\text{V}$)	-40 à 70 °C
Endurance de la capacité ⁽³⁾	Diminution <20%	Endurance de la capacité	Non spécifiée
Endurance de la résistance ⁽³⁾	Augmentation <40%	Endurance de la résistance	Non spécifiée
Durée de vie (après 10 ans @ 25 °C)	$C/C_{\text{initiale}} < 20\%$ $\text{ESR}/\text{ESR}_{\text{initiale}} < 200\%$	Durée de vie ⁽⁴⁾	90000h
Durée de vie cyclique (après 500 000 cycles @25°C ; I=20A)	$C/C_{\text{initiale}} < 20\%$ $\text{ESR}/\text{ESR}_{\text{initiale}} < 200\%$	Durée de vie cyclique ⁽⁴⁾	500 000
Masse	0.525kg	Masse	0.690 kg
Volume	0.42 l	Volume	0.53 l
⁽¹⁾ Courant nominal: courant de décharge de U_R à $U_R/2$ pendant 5s.		⁽⁴⁾ Critères fixés pour la durée de vie : $ \Delta C/C_R < 30\%$, $\text{ESR} <$ au double d'une valeur spécifiée, $I_{\text{fuite}} < 2$ fois sa valeur initiale	
⁽²⁾ Puissance spécifique $P_d = (0.12 * R_{\text{DC}} * U_R^2) / \text{Masse}$.		(un cycle : charge jusqu'à V_R à un courant 100A, 30 s de repos, décharge jusqu'à $V_R/2$ à un courant de 100A, 30 s de repos).	
⁽³⁾ Le supercondensateur est maintenu pendant 1000h sous tension nominale et à une température de 70 °C.			

Les informations techniques contenues dans ce tableau utilisent des notations, des appellations, des définitions et des méthodes de détermination des grandeurs différentes. Le supercondensateur est vu comme un simple circuit RC. La valeur de la capacité est déterminée à partir d'un essai à courant constant dont les spécifications ne sont pas données directement. Concernant la résistance interne, deux valeurs sont données. La première valeur, notée résistance interne DC ou ESR_{DC} correspond à un régime continu. Pour le premier fabricant, la détermination est faite à partir d'un essai à courant constant, alors que pour l'autre constructeur, elle correspond à la partie réelle de l'impédance mesurée à la fréquence de

50mHz. La deuxième résistance est notée résistance interne ou ESR à 1kHz, elle correspond à la partie réelle de l'impédance mesurée à 1kHz pour les deux modèles.

Au niveau du courant nominal, sa valeur est non spécifiée par le second constructeur. Elle est définie par le premier fabricant par le courant de décharge nécessaire pour passer de U_n à $U_n/2$ en cinq secondes. Or, de notre point de vue, ceci n'a pas réellement de signification physique, puisque nous pensons que la valeur du courant nominal doit correspondre à la valeur efficace du courant que peut faire passer le supercondensateur en permanence sans qu'il soit endommagé.

Enfin, les essais effectués pour la détermination des durées de vie sont incompatibles avec l'utilisation principale à laquelle les supercondensateurs sont destinés, c'est-à-dire en source de puissance crête. En effet, les deux fabricants annoncent une durée de vie cyclique supérieure à 500 000 cycles. Ce nombre est très prometteur, seulement il est obtenu à partir des cycles qui ont une valeur de courant efficace jugée faible pour induire un vieillissement du supercondensateur et incompatible avec les courants sollicités dans une utilisation réelle.

Actuellement, chez Maxwell, le supercondensateur BCAP0010 est remplacé par l'élément MC2600. Le tableau 2.2 montre l'évolution des caractéristiques et des données fournies par le constructeur [Maxw-b]. Sur ce tableau le texte en italique marque les changements dans les caractéristiques. Globalement, nous constatons une amélioration des performances. La tolérance sur la capacité a diminué grâce à un bon contrôle du procédé de fabrication. L'augmentation de la tension nominale permet de stocker plus d'énergie (gain de 17% pour un passage de 2.5 à 2.7V avec un élément 2600F). Combinée avec une résistance série plus faible, cela contribue aussi à l'augmentation de la puissance spécifique. Enfin, les performances en termes de durée de vie semblent avoir été améliorées si bien que le nombre impressionnant de un million de cycles de charge/décharge est annoncé.

Nous constatons que le fabricant ne donne plus une valeur de courant nominal mais il propose plutôt une valeur de résistance thermique R_{th} . A partir de cette valeur et de celle de la résistance interne DC notée R_d , l'élévation de la température ΔT peut être prédéterminée avec un profil de courant périodique de rapport cyclique D et d'amplitude maximale I grâce à la relation :

$$\Delta T = D R_{th} I^2 R_d \quad (2.25)$$

Un autre point intéressant concerne les données de durée de vie cyclique. Les essais de cyclage sont désormais réalisés avec un courant de 100A, valeur plus proche de l'utilisation prévue des supercondensateurs que les 20A précédemment utilisés.

Tableau 2.2 : Données des constructeurs pour les éléments Maxwell BCAP0010 et MC2600

Supercondensateur Maxwell 2600F cylindrique Réf : BCAP0010		Supercondensateur Maxwell 2600F cylindrique Réf : MC2600	
Capacité nominale ($T_A=25\text{ °C}$) Décharge à Courant Constant	$C_R=2600\text{ F}$	Capacité nominale ($T_A=25\text{ °C}$) Décharge à Courant Constant	$C_R=2600\text{ F}$
Tolérance	$\pm 20\%$	Tolérance	$+20\%$
Tension nominale	$U_R=2.5\text{ V}$	Tension nominale ($T_A=25\text{ °C}$)	$U_R=2.7\text{ V}$
Résistance interne, DC	$0.7\text{ m}\Omega \pm 25\%$	Résistance interne, DC	$ESR_{DC}=0.4\text{ m}\Omega\text{ max}$
Résistance interne 1kHz	$0.3\text{ m}\Omega \pm 250\%$	Résistance interne (100 HZ)	$ESR=0.28\text{ m}\Omega\text{ max}$
Courant nominal ⁽¹⁾	600 A	Courant nominal	Non spécifié
Résistance thermique R_{th}	Non spécifié	Résistance thermique R_{th} ⁽²⁾	3 °C/W
Courant de court-circuit	Non spécifié	Courant de court-circuit	$I_{CC}=5000\text{ A}$
Puissance spécifique ⁽³⁾	2.04 kW/kg	Puissance spécifique ⁽³⁾	4.1 kW/kg
Energie spécifique	Non spécifié	Energie spécifique à U_R	5.6 Wh/kg
Courant de fuite (72h, $T_A=25\text{ °C}$)	5 mA	Courant de fuite (72h, $T_A=25\text{ °C}$)	5 mA
Température de fonctionnement	$-40\text{ à }65\text{ °C}$	Température de fonctionnement	$-40\text{ à }65\text{ °C}$
Température de stockage	$-40\text{ à }70\text{ °C}$	Température de stockage ($V=0\text{ V}$)	$-40\text{ à }70\text{ °C}$
Endurance de la capacité ⁽⁴⁾	Diminution $< 20\%$	Endurance de la capacité ⁽⁵⁾	Diminution $< 20\%$
Endurance de la résistance ⁽⁴⁾	Augmentation $< 40\%$	Endurance de la résistance ⁽⁵⁾	Augmentation $< 40\%$
Durée de vie (après 10 ans @ 25 °C)	$C/C_{initiale} < 20\%$ $ESR/ESR_{initiale} < 200\%$	Durée de vie (après 10 ans @ 25 °C et @ U_R)	$C/C_{initiale} < 30\%$ $ESR/ESR_{initiale} < 250\%$
Durée de vie cyclique (après 500 000 cycles @ 25 °C ; $I=20\text{ A}$)	$C/C_{initiale} < 20\%$ $ESR/ESR_{initiale} < 200\%$	Durée de vie cyclique (après 10^6 cycles @ 25 °C ; $I=100\text{ A}$, U_R à $U_R/2$)	$C/C_{initiale} < 20\%$ $ESR/ESR_{initiale} < 200\%$
Masse	0.525 kg	Masse	0.470 kg
Volume	0.42 l	Volume	0.36 l
(1) Courant nominal : courant de décharge jusqu'à 1/2V pendant 5s		(2) R_{th} est mesurée dans des conditions de convection naturelle à une température ambiante de 25 °C	
(3) Puissance spécifique $P_d=(0.12 \cdot R_{DC} \cdot U_R^2)/\text{Masse}$.		(5) Le supercondensateur est maintenu pendant 1500heure sous tension nominale et à une température de 65 °C .	
(4) Le supercondensateur est maintenu pendant 1000heure sous tension nominale et à une température de 70 °C			

Ces changements dans les données fournies par les constructeurs montrent l'importance de l'évaluation des performances des supercondensateurs avec des essais plus adaptés à leur fonctionnement réel, notamment en source de puissance crête.

2.5 Conclusion

Les supercondensateurs présentent des propriétés intéressantes pour leur utilisation comme source de puissance crête.

Leur principe de fonctionnement est basé sur les propriétés capacitives à l'interface entre un matériau d'électrode poreux et un électrolyte. On obtient alors une distribution de capacités non linéaires qui conduisent à un comportement similaire à celui d'une ligne de transmission RC non linéaire. Les performances ne cessent de s'améliorer grâce à des avancées remarquables dans les procédés de fabrication ainsi que dans le choix et la préparation des matériaux utilisés. De ce fait, ils sont actuellement commercialisés à l'échelle d'éléments simples ou modules entiers simplifiant leur mise en série.

Les supercondensateurs, susceptibles d'être utilisés dans des applications VEH, sont de type électrostatique à électrodes à base de carbone activé et à électrolyte organique. Les

valeurs de leurs capacités sont de quelques milliers de Farad par élément présentant des tensions nominales de 2.5 à 2.7V. Cependant, comme ils sont des éléments récents et peu commercialisés, les données concernant leurs caractéristiques électriques, thermiques et en termes de fiabilité sont manquantes et parfois non adaptées à leur utilisation dans des applications VEH. Il serait donc important d'enrichir ces données afin de mieux qualifier les supercondensateurs pour leur utilisation comme source de puissance crête.

Chapitre 3 : **Caractérisation et modélisation électriques des supercondensateurs**

3.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est de définir une méthodologie pour la caractérisation et la modélisation du comportement électrique des supercondensateurs. Cette méthodologie tient compte des spécificités propres à une utilisation en tant que source de puissance crête dans les applications VEH, ce qui conduit à s'intéresser à l'étude du comportement dynamique de ces éléments avec des régimes élevés de charge/décharge.

Pour mener à bien cette étude, nous nous sommes intéressés à l'élément supercondensateur plutôt qu'au module. Ce choix permet de s'affranchir des problèmes de connectique inter-éléments, d'équilibrage et d'homogénéité des caractéristiques ainsi que des conditions de test au sein d'un pack. De plus, pour simplifier l'interprétation des résultats obtenus, nous avons préféré une approche comportementale de type "boîte noire" à une approche purement électrochimique. Ainsi, les modèles étudiés sont caractérisés par des paramètres et variables purement électriques.

Dans un premier temps, nous présentons les outils expérimentaux et les essais mis en œuvre. Nous justifions le choix de ces outils, nous spécifions les procédures de caractérisation électrique et nous expliquons les résultats obtenus. Ensuite, nous abordons la modélisation des supercondensateurs. Nous mettons en évidence les limites de la modélisation à une seule constante de temps, nous présentons quelques modèles existants et nous synthétisons cette partie en proposant un modèle adapté à une utilisation des supercondensateurs dans les applications VEH. Enfin, ce modèle est validé dans le domaine fréquentiel et dans le domaine temporel grâce à un profil en courant très discontinu.

3.2 Outils expérimentaux et essais mis en oeuvre

L'ensemble des méthodes qui permettent d'analyser le comportement électrique des supercondensateurs vise à déterminer les grandeurs qui décrivent leur fonctionnement dans différents intervalles de temps et dans un large domaine de fréquences. Un inventaire de ces méthodes, empruntées à la fois au domaine de l'électrochimie et des batteries mais également de l'électronique et des condensateurs classiques, montre leurs complémentarités. Cependant, leurs réalisations pratiques, dans le cas des supercondensateurs, nécessitent une adaptation des outils expérimentaux qui deviennent alors spécifiques de par les gammes de tension, courant et fréquence différentes de celles qui peuvent être utilisées pour tester des batteries ou des condensateurs classiques. Ainsi, dans cette étude, nous avons mis en oeuvre un banc de test composé principalement d'un dispositif de charge/décharge à forts niveaux de courant et d'un analyseur d'impédance.

Deux supercondensateurs de marques différentes sont étudiés. Le premier est un élément Maxwell 2600F/2.5V de référence BCAP0010 que nous allons noter par la suite M26-xx. Le second est un élément EPCOS 2700F/2.5V de référence B49410B2276Q que nous allons noter par la suite E27-xx.

3.2.1 Essais à forts niveaux de courant

3.2.1.1 Présentation du banc de charge/décharge

Le banc de charge/décharge à forts niveaux de courant, montré dans la figure 3.1, est constitué essentiellement de deux voies 0-20V \pm 400A parallélisables. Les principales caractéristiques techniques de ce dispositif sont données dans le tableau 3.1.



Figure 3.1 : Banc de charge/décharge à forts niveaux de courant

Le choix du calibre en tension permet, d'une part, de tester plusieurs éléments en série voire un module de supercondensateurs. D'autre part, la caractérisation des éléments simples

nous oblige à travailler à des tensions très faibles. La mise en série d'une source de tension négative, l'objet sous test et les transistors ballast permet d'aller jusqu'à 0V avec des forts niveaux de courant de décharge ce qui est une particularité de ce banc à la différence des banc de test pour les batteries.

Tableau 3.1 : Caractéristiques du banc de charge/décharge

Gamme de tension	0 – 20V
Gamme de courant 1	0.05A – 50A
Gamme de courant 2	0.4A – 400A
Monté de la régulation à I_{max} (10% à 90% I_{max})	≤ 10 ms
Commutation charge décharge (90% I_{max} à -90% I_{max})	≤ 50 ms
Mesure de courant / tension	5ms
Résolution des voies de mesures	± 15 Bit
Limites d'erreur	0.05% de la valeur finale

Pour qualifier cet outil sur des supercondensateurs, nous avons visualisé à l'oscilloscope sa réponse en courant durant des phases de changements de consignes. Les figures 3.2.a et 3.2.b montrent un temps de montée du courant de 10% à 90% I_{max} de l'ordre de 1.4 ms et une commutation charge/décharge (de 90% I_{max} à -90% I_{max}) de l'ordre de 16 ms. Ces figures illustrent également un courant proprement régulé.

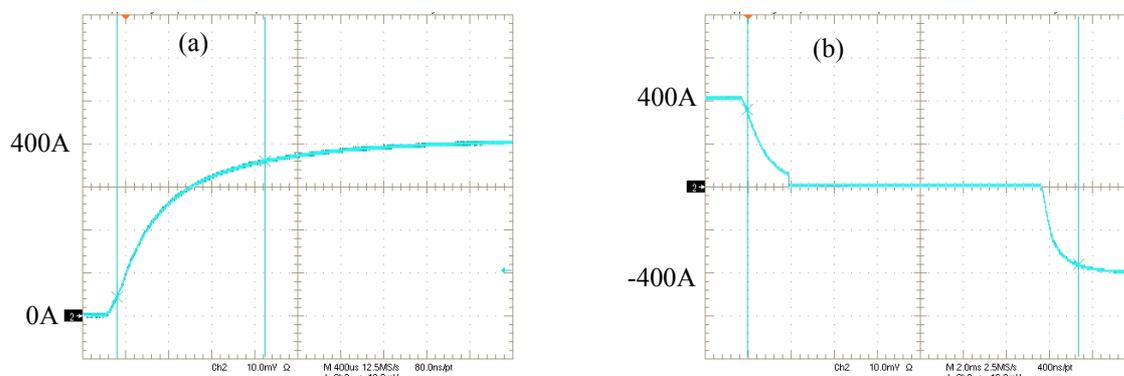


Figure 3.2 : Qualification du banc sur des supercondensateurs, (a) mesure du temps de montée en charge, (b) mesure de temps de commutation charge/décharge

Le banc est également équipé de voies de mesures externes. Grâce à un logiciel d'interface, il est possible de faire l'acquisition simultanée de mesures avec un pas d'échantillonnage variable en fonction de l'évènement auquel on s'intéresse. Pour toutes les variables mesurées, il est possible de spécifier des limites extrêmes à ne pas dépasser ce qui offre plus de sécurité dans la conduite des essais.

Avec ce banc, des profils en courant, tension et puissance peuvent être programmés. En ce qui concerne les essais de caractérisation électrique, cet outil a permis de réaliser deux types d'essais à savoir les tests à puissance constante et les tests à courant constant.

3.2.1.2 Tests à puissance constante

Le test à puissance constante est avant tout destiné à évaluer les performances des éléments de stockage électriques qui sont généralement illustrées dans le plan de Ragone. Dans cette représentation à échelles logarithmiques, la puissance spécifique (W/kg) est reportée sur l'axe des abscisses et l'énergie spécifique (Wh/kg) est reportée sur l'axe des ordonnées [Chri-00].

La procédure de test consiste à décharger le supercondensateur avec une puissance constante entre deux limites de tension nominale U_n et $U_n/2$. Ainsi, 75% de l'énergie stockée est utilisée [Burk-95] [Pell-96]. Ce test permet de déterminer l'énergie que peut fournir le supercondensateur pour différents niveaux de puissance. En pratique, nous avons réalisé des essais à puissance constante pour deux supercondensateurs tout en limitant le courant de décharge à 800A.

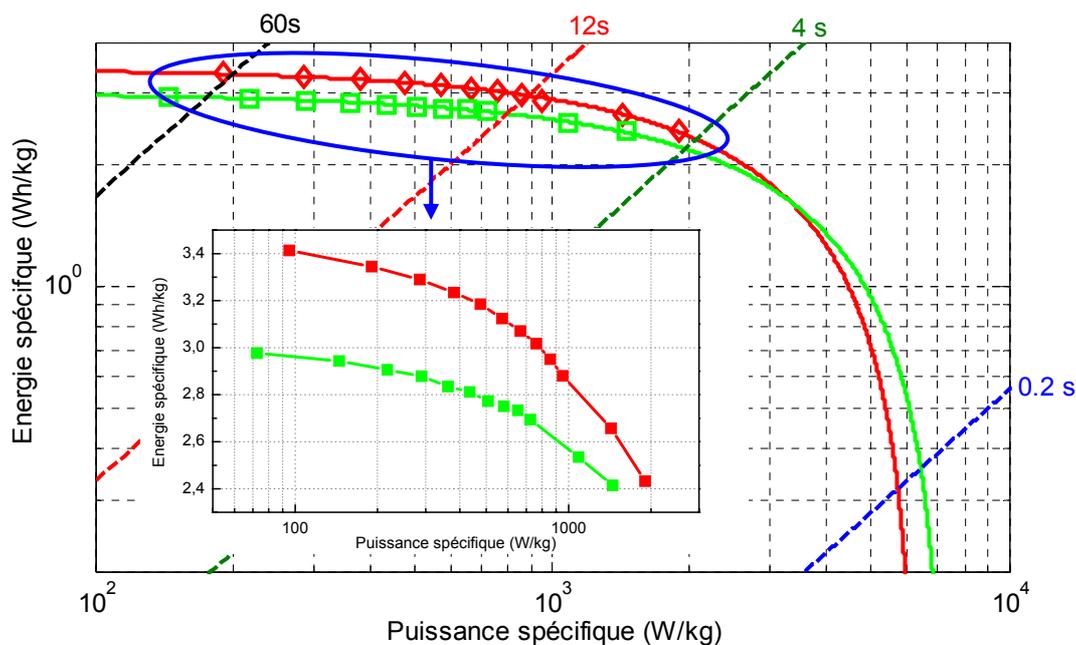


Figure 3.3 : Diagrammes de Ragone pour deux supercondensateurs Maxwell et Epcos, points : mesures expérimentales, lignes : extrapolation théorique des points de mesures

La figure 3.3 montre les diagrammes de Ragone obtenus. Les points correspondent aux points de mesures expérimentaux et les lignes sont une extrapolation théorique des diagrammes obtenus pour des puissances plus élevées. Cette extrapolation est faite en utilisant la relation 3.1 donnée par Christen et al. et dans laquelle E et P sont respectivement l'énergie et la puissance, R la résistance et C la capacité du supercondensateur.

$$E = \frac{C}{2} \left(RPLn \left(\frac{RP}{U_n^2} \right) + U_n^2 - RP \right) \quad (3.1)$$

Nous constatons qu'une puissance spécifique de 6kW/kg est disponible pendant 0.2s. Cette durée est de même ordre de grandeur que celle d'un démarrage du moteur à combustion interne dans les opérations Stop&Start. Mais, cela dépendra de l'aptitude de la charge à accepter cette puissance et, le cas échéant, il faut veiller à la bonne gestion thermique des supercondensateurs voire même à limiter cette puissance si les besoins sont très fréquents. Entre 4s et 12s, plus de 1kW/kg sont disponibles pour assurer une assistance au moteur thermique. A peu près la même puissance peut être acceptée lors des freinages avec récupération d'énergie. Enfin, avec une puissance spécifique de 200W/kg, le supercondensateur peut être chargé en moins d'une minute. Cette puissance peut être facilement délivrée par la batterie et/ou l'alternateur.

3.2.1.3 Charge et décharge à courant constant

C'est la méthode de test la plus utilisée pour les supercondensateurs. La figure 3.4 représente l'évolution de la tension d'un supercondensateur lors d'un essai de charge et de décharge à courant constant. Comme première approximation, il peut être modélisé par une résistance série R et un condensateur C . La capacité C est alors déterminée par la relation :

$$C = I \Delta t / \Delta U_1 \quad (3.2)$$

En ce qui concerne la résistance série R , elle est déterminée par la chute de tension ΔU_2 qui apparaît suite au passage à zéro du courant en utilisant la relation :

$$R = \Delta U_2 / I \quad (3.3)$$

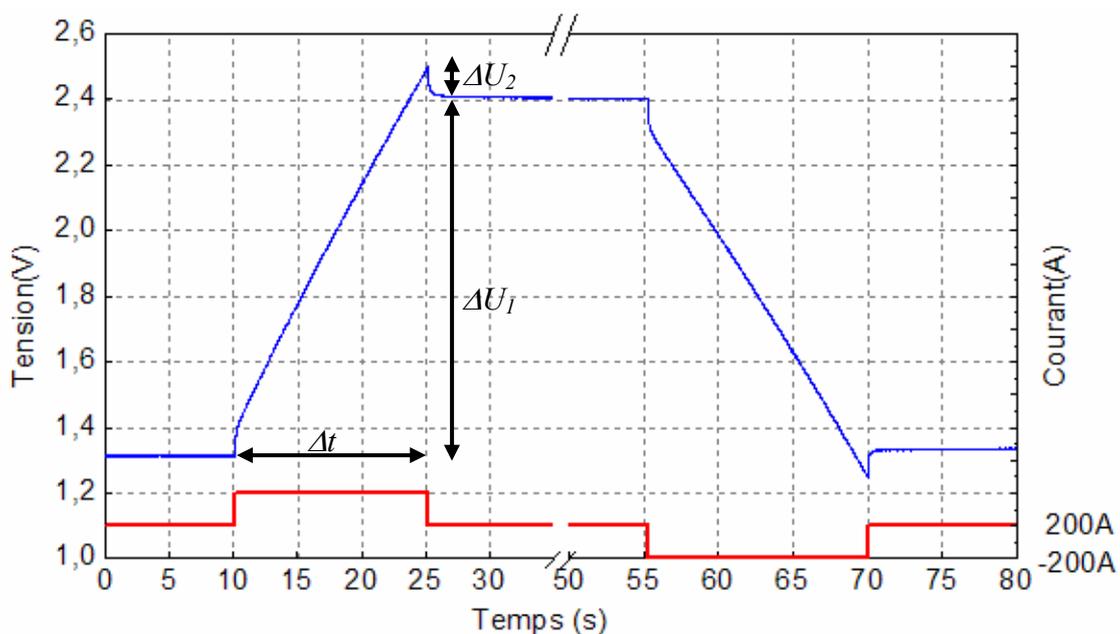


Figure 3.4 : Réponse en tension mesurée et détermination des paramètres d'un modèle RC série

Cependant, la figure 3.5 illustre une évolution non linéaire de la tension aux bornes du supercondensateur due à une dépendance de la capacité en fonction de la tension. La réduction de la distance entre les porteurs de charge dans la double couche par les forces électrostatiques est une explication de l'augmentation de la capacité en fonction de la tension. Même si l'écart entre tension mesurée et approximation linéaire semble être faible, nous devons le prendre en considération afin de garantir des mesures fiables de capacité. D'autant plus que nous allons montrer par la suite que la dépendance de la capacité en fonction de la tension est loin d'être négligeable.

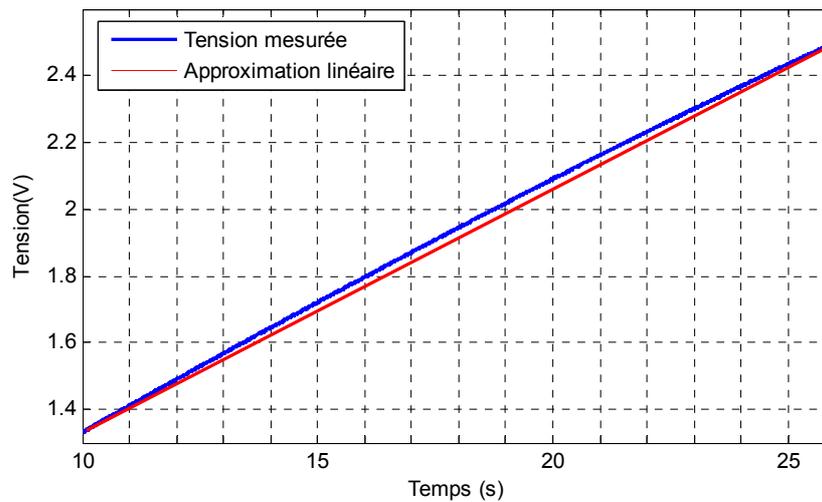


Figure 3.5 : Evolution non linéaire de la tension lors d'un essai de charge à courant constant

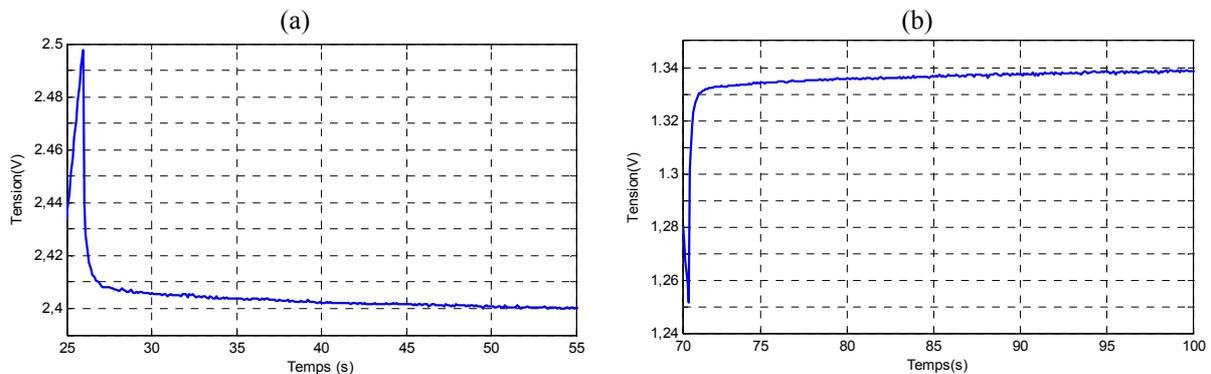


Figure 3.6 : Evolutions de la tension mesurée après annulations des courants de charge et de décharge, (a) tension à vide après charge, (b) tension à vide après décharge

D'autre part, dans les figures 3.6.a et 3.6.b, nous montrons que la tension à vide après l'annulation du courant n'est pas constante. Pendant une durée relativement faible (quelques dizaines de secondes), cette évolution est régie par un phénomène de redistribution de charge entre différentes capacités internes au niveau de pores des électrodes [Niu-04] [Zubi-00]. Ensuite, pour des durées plus longues ($t > 1$ heure), l'évolution de la tension à vide est

gouvernée par les phénomènes d'autodécharge et le recouvrement de la tension qui sont plus détaillés par Conway et al. dans la référence [Liu-97]. Il en découle que la détermination de R et de C n'est pas si évidente et il est important de préciser une méthode pour les mesurer.

Les constructeurs donnent une procédure expérimentale pour déterminer R et C [Maxw-c] [Epc-a]. Elle est basée sur un test composé d'une succession de cycles de charge/décharge. La figure 3.7 illustre l'allure de la tension lors d'un cycle. La capacité mesurée pendant la charge est définie par :

$$C_c = I t_c / \Delta U_c \quad (3.4)$$

avec I le courant, t_c la durée de charge et ΔU_c la différence des tensions à vides mesurées respectivement 5s après l'annulation du courant et juste avant le début de la charge. La résistance mesurée pendant la charge est définie par :

$$R_c = U_{rc} / I \quad (3.5)$$

avec U_{rc} la chute de tension mesurée 5s après le passage à zéro du courant. De la même manière la capacité mesurée en décharge est définie par :

$$C_d = I t_d / \Delta U_d \quad (3.6)$$

Enfin la résistance mesurée pendant la décharge est définie par :

$$R_d = U_{rd} / I \quad (3.7).$$

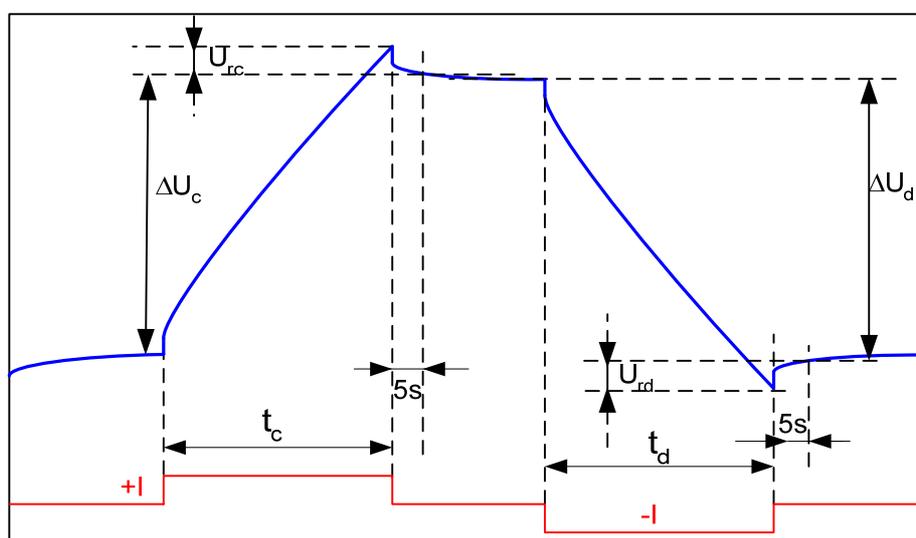


Figure 3.7 : Définition de la méthode de détermination des paramètres R et C

Selon cette procédure, nous avons réalisé plusieurs essais en nous limitant à des variations de la tension entre deux valeurs limites de 1.25V et 2.5V. La durée de pause entre charge et décharge est fixée à 30s. Cette durée est suffisante pour réaliser des tests à température ambiante fixe et avec des niveaux de courant importants sans induire d'auto-échauffement au niveau du supercondensateur. Les valeurs obtenues pour les résistances R_c et

R_d ainsi que pour les capacités C_c et C_d pour différentes valeurs de courant sont données dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2 : Paramètres R et C mesurées en charge et en décharge pour différents niveaux de courant

Courant (A)	Supercondensateur M26-10				Supercondensateur E27-7			
	R_c (mΩ)	C_c (F)	R_d (mΩ)	C_d (F)	R_c (mΩ)	C_c (F)	R_d (mΩ)	C_d (F)
50	0.50	2781	0.45	2783	0.32	3087	0.29	3085
100	0.49	2772	0.44	2775	0.3	3074	0.27	3076
150	0.47	2770	0.43	2770	0.3	3072	0.27	3071
200	0.46	2764	0.42	2766	0.29	3067	0.26	3067

Comme première approximation, pour un supercondensateur donné, nous obtenons des valeurs de capacités assez proches les unes des autres et un résultat cohérent avec les données constructeurs qui garantissent $2600F \pm 20\%$ pour le Maxwell et $2700F - 10\% + 30\%$ pour l'EPCOS. Pour un niveau de courant donné, la capacité mesurée en charge est identique à celle mesurée en décharge ce qui traduit un comportement symétrique des supercondensateurs testés. Quant à la dépendance de la capacité en fonction du courant, nous pouvons dire qu'elle est négligeable puisque les différences sont inférieures à $< 1\%$ pour des variations du niveau de courant dans la gamme 50A-200A. Finalement, en ce qui concerne la résistance série mesurée, nous observons une différence entre les valeurs obtenues en charge et en décharge. Cette différence est expliquée par une dépendance de la résistance série en fonction de la tension puisque R_c et R_d sont mesurées respectivement pour des tensions proches de 2.5V et 1.25V.

3.2.2 Mesure d'impédance et voltampérométrie cyclique

3.2.2.1 Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique

L'analyse fréquentielle est un outil performant pour la caractérisation électrique de différents systèmes électroniques. En plus de l'étude du comportement dynamique des supercondensateurs, l'impédance mesurée permet d'obtenir un modèle électrique exprimé dans le domaine fréquentiel. Ce modèle peut être transposé dans le domaine temporel ou traduit par un circuit électrique équivalent [Kard-02] [Lajn-04a].

En ce qui concerne les éléments de stockage de l'énergie électrique, le terme de spectroscopie d'impédance ou spectroscopie d'impédance électrochimique est employé. Le domaine des fréquences investiguées est relativement bas puisqu'il s'étend de quelques mHz, voir quelques μHz , jusqu'à quelques kHz.

Théoriquement, la spectroscopie d'impédance s'applique à des systèmes électrochimiques linéaires et invariants dans le temps. Comme ce n'est pas le cas dans la réalité, nous ne pouvons appliquer cette méthode qu'en utilisant des signaux d'amplitude suffisamment faible autour d'un point de fonctionnement (U, I) que l'on suppose quasi-stationnaire pendant la durée des mesures (tension et courant constants) [Diar-96]. Dans ces conditions, on peut admettre que le comportement du système est celui d'un système invariant dans le temps. Il est caractérisable par une fonction de transfert tension/courant qui est l'impédance $Z(j\omega)$ ou courant/tension qui est l'admittance. Pour un condensateur, un point stationnaire est obtenu avec une tension constante et donc une charge stockée constante. Dans ce cas, la spectroscopie d'impédance sera appliquée en utilisant des signaux de faible amplitude autour d'un point de fonctionnement (U, Q) . Cela signifie que les mesures doivent être faites avec un courant moyen nul.

Malgré la simplicité du principe, la mesure directe du rapport entre tension et courant complexes $(V(j\omega)/I(j\omega))$ peut engendrer des erreurs importantes. D'où l'utilisation d'autres techniques plus sophistiquées qui consistent essentiellement à supprimer le bruit des signaux mesurés, qui tiennent en compte les distorsions des ces signaux dues à la non linéarité des objet testés et qui corrigent la dérive des grandeurs continues [Kruz-04]. Quant à la réalisation pratique des essais de spectroscopie d'impédance, il faut disposer d'une source réversible en courant "le potentiostat" très stable capable d'imposer les variations en tension ou en courant. Ceci est d'autant plus difficile que les éléments de stockage de l'énergie présentent une tension de polarisation à leurs bornes. Les supercondensateurs compliquent encore la tâche à cause de leur faible module d'impédance ($< m\Omega$) et à cause de la tension qui varie rapidement avec l'état de charge. L'autre difficulté réside dans le filtrage des variations AC à des fréquences très basses. Contrairement aux analyseurs d'impédance classiques, dans lesquels les variations AC peuvent être filtrées facilement d'une manière analogique, ici nous devons détecter des faibles variations autour d'une composante continue et la filtrer d'une manière numérique. Ce sont les raisons pour lesquels des analyseurs d'impédance dédiés sont utilisés permettant d'explorer une bande de fréquences du uHz au MHz. Généralement, le courant maximal de sortie de ces appareils est limité à quelques centaines de mA. Pour mesurer des impédances de supercondensateurs de modules très faibles, $< m\Omega$, on est amené à détecter des faibles variations, de l'ordre de μV , autour d'une composante continue. Plus le module d'impédance à mesurer est faible, plus la précision est médiocre. Pour améliorer la

mesure d'impédances très faibles, des boosters de courant, permettant d'exciter les supercondensateurs avec des courants importants, peuvent être utilisés.

3.2.2.2 Présentation de la station de travail électrochimique

Les essais de spectroscopie d'impédance ont été réalisés par une station Zahner IM6. Dans sa version de base, cet appareil présente des calibres en tension (± 12 V) et en courant (± 3 A) non adaptés à la mesure de très faibles impédances tel est le cas avec les supercondensateurs. L'ajout d'un potentiostat PP240 de calibres en tension et en courant dédiés permet de l'adapter à cet effet. L'ensemble de ces modules est montré dans la figure 3.8 et les caractéristiques générales de cet appareil sont données dans le tableau 3.3.

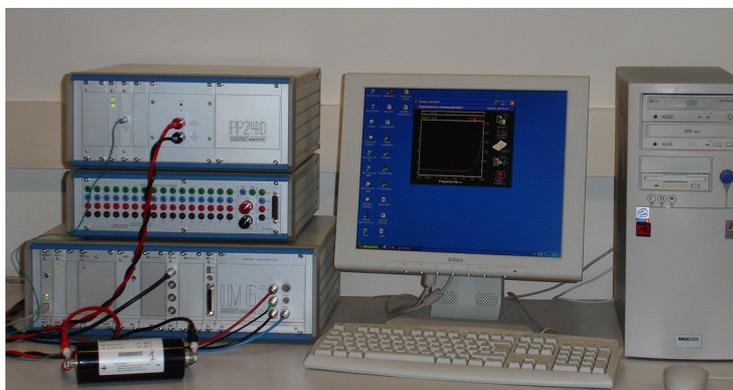


Figure 3.8 : Analyseur d'impédance dédiés aux supercondensateurs (module principale IM6, potentiostat de puissance PP240, et Logiciel THALES)

Tableau 3.3 : Caractéristiques de l'analyseur d'impédance IM6 + PP240

Gamme de tension	± 4 V
Gamme de courant	0A - ± 40 A
Gamme de fréquence	10 μ Hz – 100kHz
Gamme d'impédance	1 $\mu\Omega$ - 1k Ω

Le logiciel d'interface permet la mise au point les essais, la représentation graphique des mesures et le traitement des résultats notamment la construction des modèles et l'extraction de leurs paramètres.

En plus de la caractérisation dans le domaine fréquentiel, cet appareil permet aussi la réalisation d'autres tests spécifiques du domaine de l'électrochimie avec des configurations d'électrodes différentes. Parmi ces tests, nous nous sommes intéressés à la voltampérométrie cyclique que nous avons appliquée aux supercondensateurs étudiés.

3.2.2.3 Essais de spectroscopie d'impédance

Nous avons réalisé des essais de spectroscopie d'impédance dans l'intervalle de fréquences [1mHz ; 60kHz] afin d'avoir une idée plus claire sur le comportement des supercondensateurs sur un large spectre de fréquences. La représentation des résultats peut être faite de trois manières différentes. Comme l'illustre la figure 3.9.a, la première consiste à représenter l'impédance par son module et son argument en fonction de la fréquence. La deuxième, figure 3.9.b, est une représentation des parties réelle et imaginaire en fonction de la fréquence. Enfin, la figure 3.9.c est une représentation dans le plan de Nyquist c'est-à-dire partie imaginaire en fonction de la partie réelle. Cette dernière représentation est très utilisée pour les éléments de stockage électrochimiques.

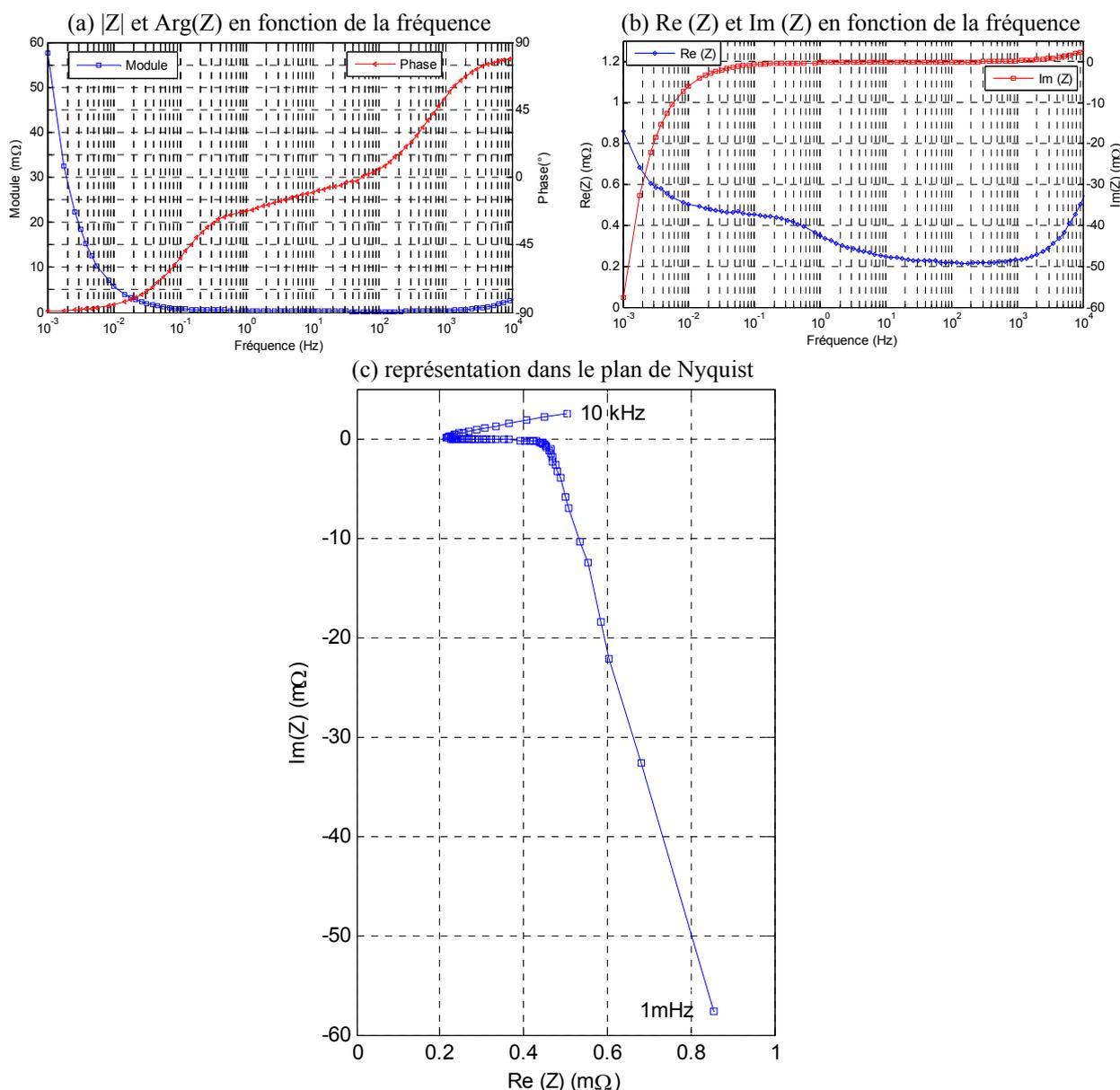


Figure 3.9 : Impédance mesurée du supercondensateur Maxwell

A partir de ces courbes, nous distinguons trois zones différentes :

- la première région est celle des fréquences très basses ($<10\text{mHz}$). Dans cette zone le module de l'impédance est relativement grand ($>5\text{m}\Omega$) et la phase est proche de -90° . Le comportement du supercondensateur est capacitif. Le fait marquant dans cette zone est l'augmentation de la partie réelle de l'impédance lorsque la fréquence diminue.
- la deuxième région est la zone des fréquences intermédiaires [10mHz ; 1kHz]. Dans cet intervalle, le comportement capacitif du supercondensateur change et devient inductif avec une partie réelle qui varie en fonction de la fréquence. Cette zone est caractérisée par une impédance à module très faible qui atteint un minimum à la fréquence de résonance ($0.2\text{ m}\Omega$) et qui correspond également au minimum de la partie réelle. Ainsi, les pertes Joule sont minimales lors des sollicitations avec des pics de puissance ayant leur spectre dans cet intervalle de fréquence.
- la troisième zone est celle des hautes fréquences ($>5\text{kHz}$). Dans cette zone, le module est relativement grand ($>2\text{m}\Omega$) et la phase est proche de 80° . Le comportement du supercondensateur est inductif. A l'inverse de la première zone, la partie réelle de l'impédance augmente avec la fréquence.

Par la suite, nous avons choisi de réaliser les mesures dans l'intervalle de fréquences [10mHz ; 1kHz]. En effet, il correspond à des constantes de temps typiques pour l'utilisation des supercondensateurs en tant que source de puissance puisque les pics de puissance échangés auront leur spectre dans cet intervalle de fréquence.

En pratique, il existe deux modes de mesures différents [Rich-97]. Le premier mode, dit potentiostatique, consiste à appliquer une faible variation de tension AC (quelques mV) autour d'une tension DC fixe, puis à observer la réponse en courant. Cette méthode est généralement utilisée pour mesurer des impédances de modules relativement grands. Le second mode, dit galvanostatique, procède par application d'une excitation en courant AC et observation de la réponse en tension. Pour les supercondensateurs, la valeur du courant DC est généralement nulle et la valeur du courant AC est élevée. Cette méthode est utilisée pour mesurer des impédances de modules très faibles. Enfin, nous pouvons combiner ces deux modes en imposant un courant DC et des variations de tension AC. Ce mode permet de mesurer l'impédance d'un système chargé tel qu'une pile à combustible [Pete-03].

Etant donné que les supercondensateurs ont une impédance faible, les premiers essais ont été réalisés en mode galvanostatique autour d'une tension de polarisation de 2V. Les parties réelle et imaginaire de l'impédance mesurée pour trois niveaux de courant 1A, 10A et

20A sont représentées dans les figures 3.10.a et 3.10.b. Nous remarquons que l'impédance est indépendante du courant. Cependant, avec un niveau de courant faible les mesures de la partie réelle sont moins précises notamment aux basses fréquences. Pendant ces essais, nous avons remarqué une dérive de la tension de polarisation de quelques centaines de mV entre le début et la fin des essais. Comme la capacité dépend de la tension, ceci explique l'écart entre les points mesurés observés sur la partie imaginaire aux basses fréquences.

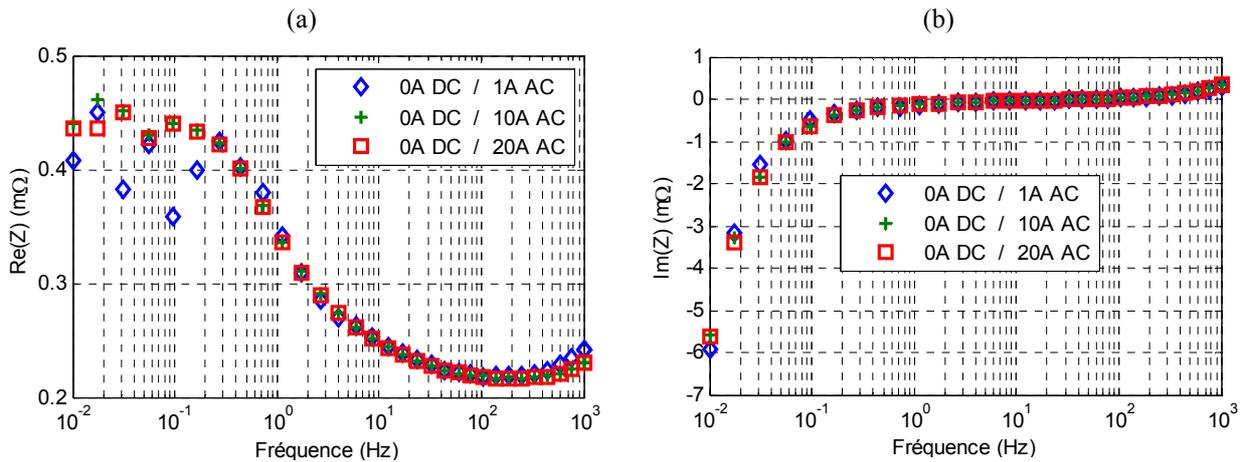


Figure 3.10 : Influence de l'amplitude du courant en mode galvanostatique

Ensuite, nous avons fait un essai en mode potentiostatique autour d'une tension de polarisation de 2V avec des variations AC de 10mV. Les figures 3.11.a et 3.11.b montrent que l'on obtient pratiquement le même résultat qu'en essai en mode galvanostatique avec une excitation en courant importante. Ceci s'explique par le fait que le booster PP240 est capable de délivrer le courant nécessaire pour imposer les variations de tension (10mV) malgré le faible module de l'impédance.

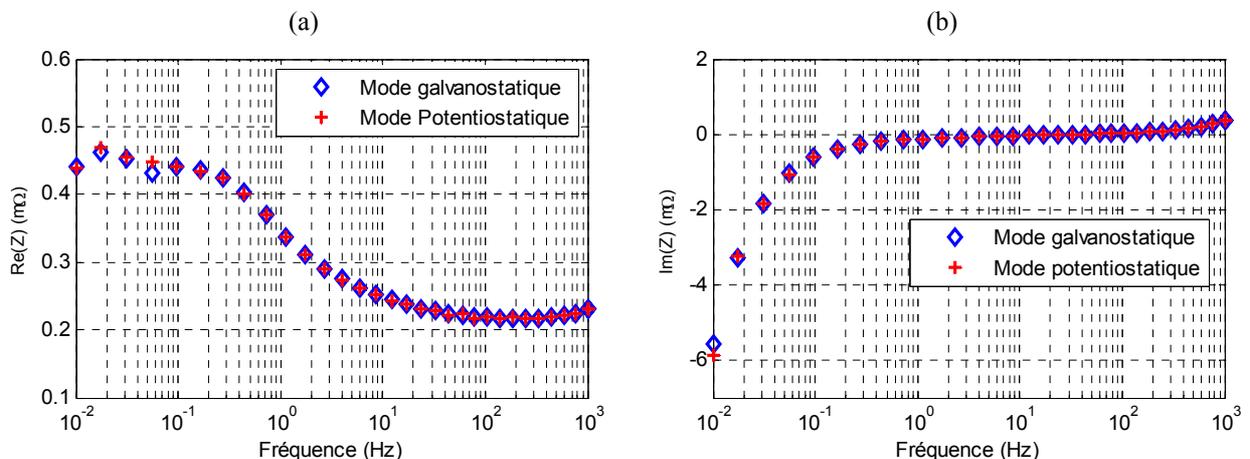


Figure 3.11 : Comparaison entre modes galvanostatique et potentiostatique

Désormais, nous avons choisi de faire des mesures d'impédances en mode potentiostatique. Ceci nous paraît plus avantageux car d'une part la condition de quasi-stationnarité sera respectée et d'autre part nous éviterons une possible dérive de la tension de polarisation observée lors des essais en mode galvanostatique aux très basses fréquences. Enfin, pour le choix de la valeur de l'amplitude AC de l'excitation, nous avons réalisé des essais en mode potentiostatique avec des amplitudes AC de 1, 2, 10 et 20mV autour du potentiel 2V. Sur les figures 3.12.a et 3.12.b, nous remarquons qu'à l'exception d'un seul point de mesure, nous obtenons un résultat répétable et indépendant de l'amplitude des variations AC de la tension. Le choix s'avère donc plus facile et nous l'avons fixé à 10mV.

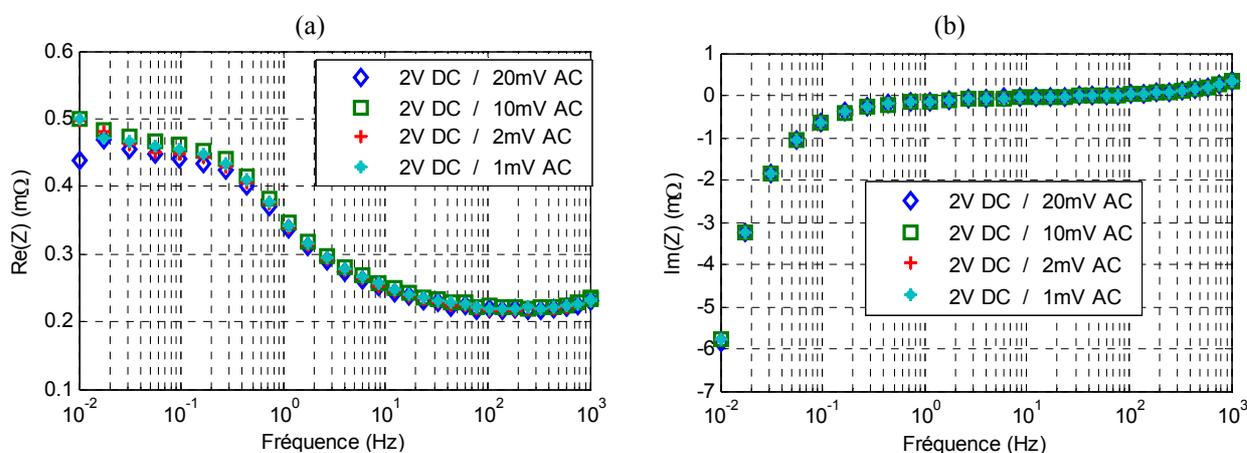


Figure 3.12 : Choix de l'amplitude de tension en mode potentiostatique

3.2.2.4 La voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique, appelée aussi voltammétrie à balayage linéaire, est une autre méthode de test pour la caractérisation des supercondensateurs. Elle est généralement utilisée en électrochimie, et elle permet l'étude des propriétés des électrodes et des interfaces électrode/électrolyte. Comme ce dernier gouverne le fonctionnement des supercondensateurs, cette méthode leur a été appliquée au même titre que les éléments de stockage électrochimiques de l'énergie [Bärt-00] [Pell-01]. Grâce à des essais de voltampérométrie cyclique, on peut valider le comportement capacitif, la symétrie entre charge et décharge, vérifier la présence de réactions d'oxydoréduction et déterminer les limites du potentiel de fonctionnement réversible.

La procédure de test consiste à faire varier le potentiel du supercondensateur entre deux valeurs limites de tensions U_1 et U_2 avec une vitesse de balayage $|du/dt|$ constante (balayage linéaire). Pour mieux appréhender les phénomènes physiques intervenant, un montage à trois

électrodes peut être utilisé pour suivre la réponse individuelle de l'électrode de travail et la contre électrode relativement à l'électrode de référence. Cependant, pour une caractérisation électrique des supercondensateurs commercialisés et donc scellés, on se contentera d'un système à deux électrodes.

Pour une capacité C en série avec une résistance interne R , l'expression du courant est :

$$i(t) = C \frac{du}{dt} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{RC}\right) \right] \quad (3.8)$$

Dans cette équation, nous trouvons la somme d'un terme qui exprime un régime permanent et un terme qui exprime un régime transitoire qui disparaît au bout de quelques constantes de temps. Quand la capacité dépend de la tension $C(u)$ et que la résistance série est très faible, après quelques constantes de temps, le courant s'exprime par:

$$i = C(u) \frac{du}{dt} \quad (3.9)$$

La figure 3.13 montre la réponse en courant du supercondensateur de type Maxwell pour un balayage linéaire de 10mV/s dans l'intervalle [0 ; 2.5V]. Nous observons que les transitoires de courant durent quelques secondes. Ensuite, le courant évolue presque linéairement.

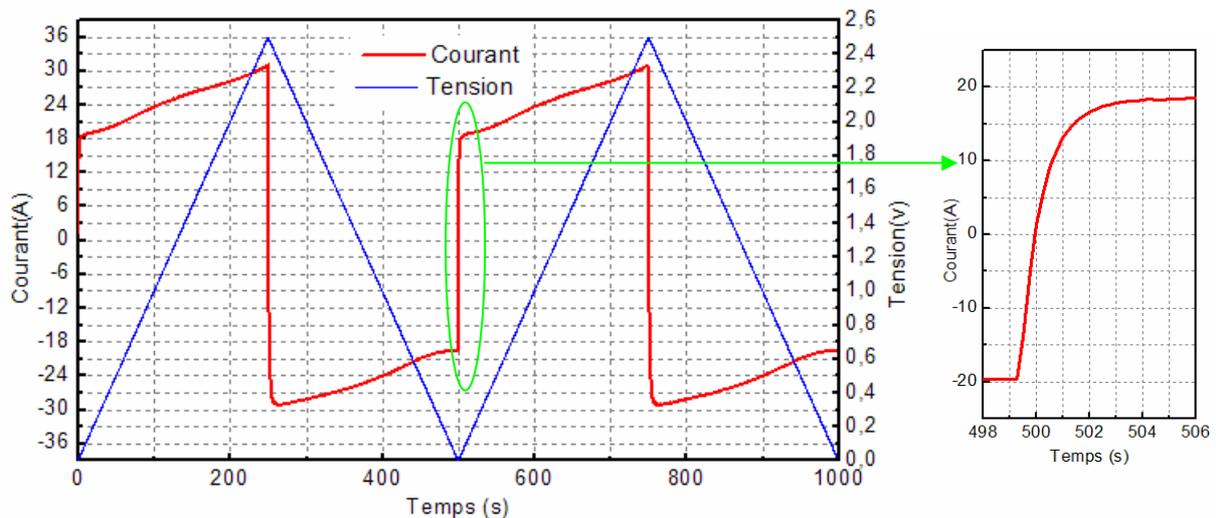


Figure 3.13 : Réponse en courant pour un balayage linéaire en tension de 10mV/S entre 0 et 2.5V

La figure 3.14 illustre le voltampérogramme associé qui est le tracé du courant en fonction de la tension. De ce diagramme, nous pouvons déduire la manière dont dépend la capacité en fonction de la tension. Nous remarquons que le courant est pratiquement constant entre 0 et 0.3V, ce qui signifie que la capacité est constante dans cet intervalle de tension. Ensuite, le courant, à l'image de la capacité, augmente en fonction de la tension. D'après ce

diagramme, la capacité peut être approximée par une fonction linéaire de la tension plus particulièrement dans l'intervalle [1.25V ; 2.5V].



Figure 3.14 : Voltampérogramme obtenu avec un balayage linéaire de 10mV/S

Afin de pouvoir comparer la dépendance du comportement du supercondensateur en fonction de la vitesse de balayage, nous avons représenté sur la figure 3.15 la quantité $i/|du/dt|$ en fonction de la tension pour des essais réalisés avec les vitesses de balayages de 1, 5 et 10mV/s. La superposition de ces courbes illustre un résultat répétable et une indépendance de la capacité par rapport à la vitesse de balayage qui reste tout de même faible en regard des variations de la tension obtenue lors des tests à forts niveaux de courant

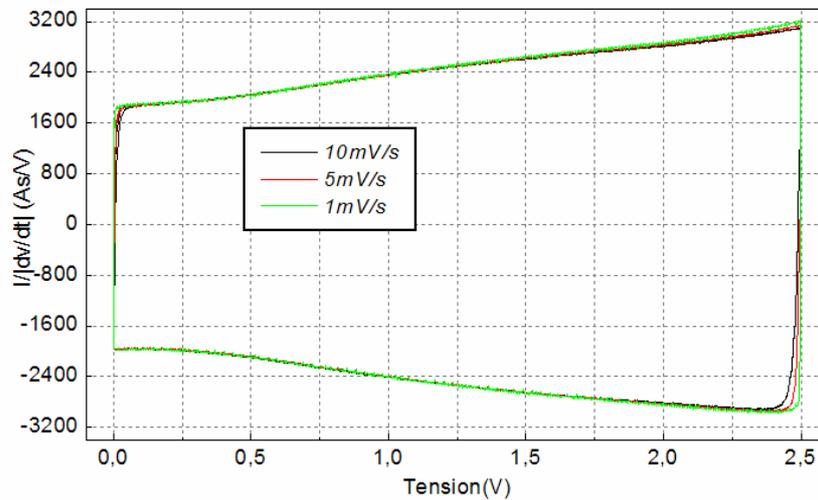


Figure 3.15 : Invariance du comportement pour les vitesses de balayage (1mV/s, 5mV/s et 10mV/s)

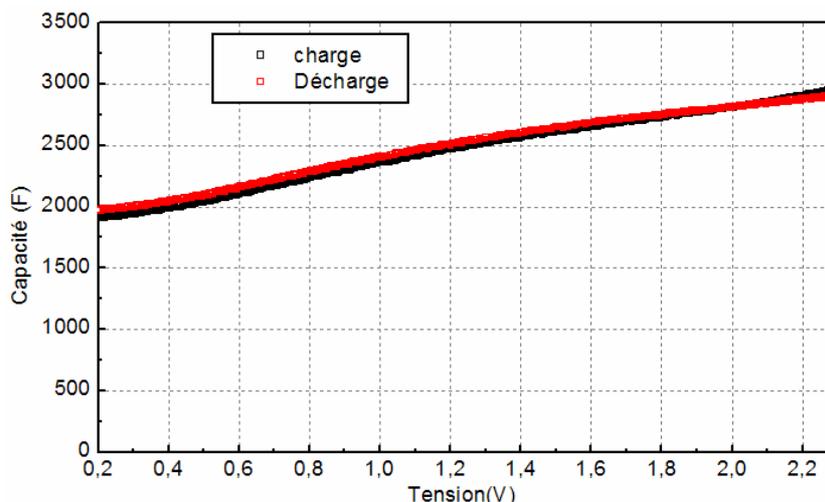


Figure 3.16 : $C(u)$ mesurée en charge (du/dt positif) et en décharge (du/dt négatif)

Finalement, la figure 3.16 montre la capacité $C(u)$ mesurée en charge et en décharge en utilisant la relation (3.9) suite à ces essais de voltampérométrie. La différence entre la valeur obtenue en charge et celle en décharge est faible. Le comportement des supercondensateurs testés est alors symétrique.

3.3 Caractérisation avancée et modélisation

3.3.1 Caractérisation pour le passage à un modèle RC non linéaire

Vu comme une source de stockage, le supercondensateur peut être modélisé par une résistance R en série avec un condensateur C . La résistance permet d'évaluer les pertes par effet Joule et le condensateur permet d'évaluer la quantité d'énergie stockée. Nous pouvons améliorer ce modèle en introduisant la dépendance de la capacité en fonction de la tension.

Pour déterminer la valeur de cette capacité qui dépend de la tension, nous rappelons la définition de la capacité d'un condensateur. En effet, la charge q stockée est proportionnelle à la tension u par la relation :

$$q = Cu \quad (3.10)$$

Lorsque la capacité dépend de la tension, la variation de la charge à une tension donnée est définie par une capacité différentielle [Zubi-00] $C(u)$ exprimée par :

$$C(u) = \frac{dq}{du} \quad (3.11)$$

La variation de la charge entre le début du test à courant constant (t_i) et la fin du test (t_f) est :

$$I(t_f - t_i) = q_f - q_i = \int_{u_i}^{u_f} C(u) du \quad (3.12)$$

La capacité mesurée en utilisant la relation 3.2 sera alors la valeur moyenne de la capacité différentielle dans l'intervalle de tension où le test a été effectué :

$$C = \frac{I(t_f - t_i)}{U_f - U_i} = \frac{1}{U_f - U_i} \int_{U_i}^{U_f} C(u) du \quad (3.13)$$

En supposant que la capacité différentielle peut être approximée par un polynôme en fonction de la tension :

$$C(u) = C_0 + C_1 u + \dots + C_n u^n \quad (3.14)$$

La variation de la charge entre le début de test et un instant t auquel correspond une tension u est:

$$\Delta q = \int_{t_i}^t dq = \int_{u_i}^u C(u) du = \int_{u_i}^u (C_0 + C_1 u + \dots + C_n u^n) du \quad (3.15)$$

d'où :

$$\Delta q = C_0 (u - u_i) + \frac{C_1}{2} (u^2 - u_i^2) \dots + \frac{C_n}{n+1} (u^{n+1} - u_i^{n+1}) \quad (3.16)$$

Dans ce cas, à partir de cette relation, les coefficients C_i peuvent être déterminés en approximant la variation de la charge en fonction de la tension à vide du supercondensateur par une fonction polynomiale. Ces coefficients peuvent être déterminés aussi grâce à la relation 3.2 ($C(U_k) = I \Delta t_k / \Delta u_k$) que nous appliquons pour des faibles variations Δu_k autour de différents potentiels U_k .

La figure 3.17 illustre l'évolution de la charge q stockée en fonction de la tension à vide du supercondensateur lors de la charge avec un courant 50A. Cette tension à vide nous l'avons déterminé de la manière suivante :

$$U_{\text{à vide}} = U_{\text{mesurée}} - R_c I \quad (3.17)$$

Sur cette figure, nous montrons qu'un polynôme du second ordre convient à mieux approximer l'évolution de la charge en fonction de la tension mieux qu'une fonction linéaire. Ceci est illustré essentiellement par les résidus des approximations en bas de la figure. De ce fait, nous déduisons une fonction linéaire entre la capacité différentielle et la tension.

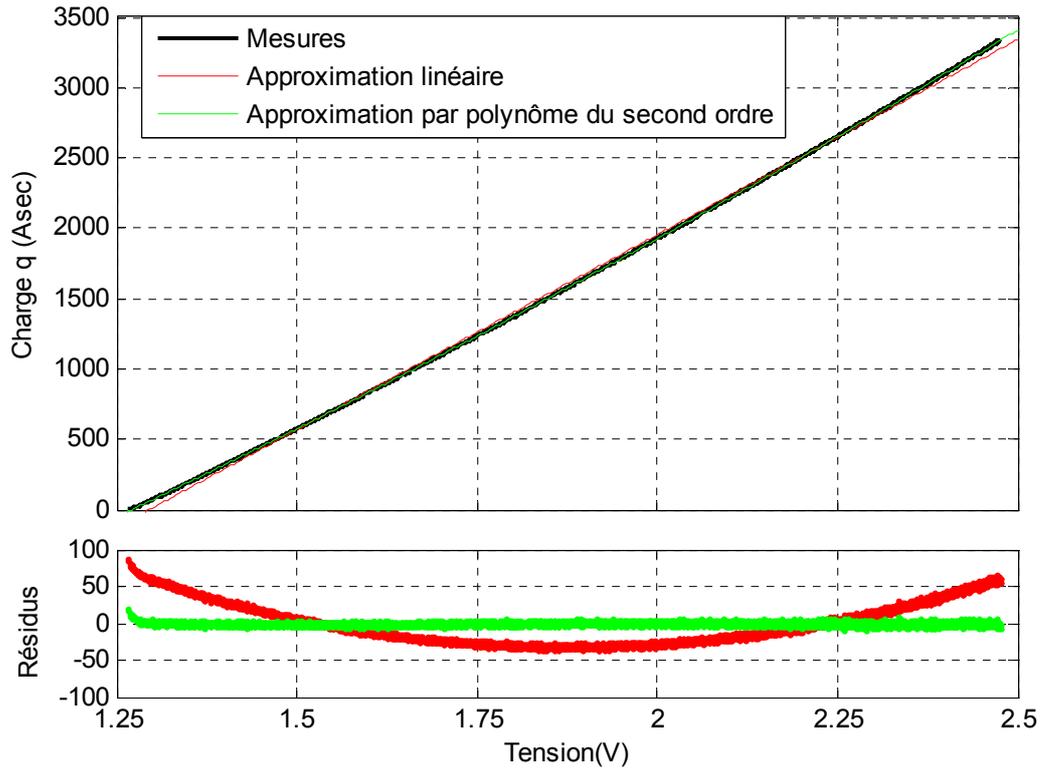


Figure 3.17 : Charge stockée en fonction de la tension à vide et différence entre l'approximation par une fonction linéaire et un polynôme du second ordre

Sur la figure 3.18, nous superposons le tracé de cette fonction linéaire identifiée et les points mesurés en utilisant la relation (2) dans différents sous-intervalles de tensions de 0.25V dans l'intervalle [1.25V ; 2.5V]. Les points mesurés montrent aussi une évolution linéaire de la capacité en fonction de la tension très proche de la fonction identifiée.

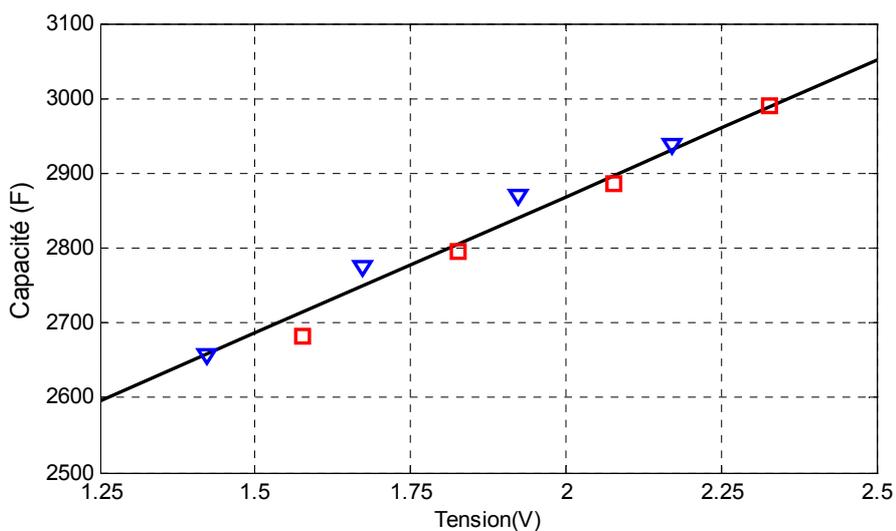


Figure 3.18 : Capacité en fonction de la tension (points de mesures en charge □, points de mesures en décharge Δ et méthode d'approximation de la charge-)

Dans le tableau 3.4 nous donnons les coefficients C_0 et C_1 pour les capacités mesurées pour quatre niveaux de courant. Nous remarquons une faible différence entre les coefficients mesurés quand le courant varie. Cette différence est due à des imprécisions de mesures, des non linéarités et d'autres phénomènes physiques. La représentation de la capacité mesurée en fonction de la tension avec une échelle adaptée (figure 3.19), nous permet de négliger ces différences et de prendre la moyenne des résultats obtenus avec les quatre niveaux de courant.

Tableau 3.4 Paramètres C_0 et C_1 identifiés pour différents niveaux de courant

M26-10			E27-7		
Courant	C_0 (F)	C_1 (F/V)	Courant	C_0 (F)	C_1 (F/V)
50A	1880	480	50A	2040	550
100A	1900	460	100A	2090	510
150A	1920	450	150A	2100	510
200A	1930	440	200A	2120	500

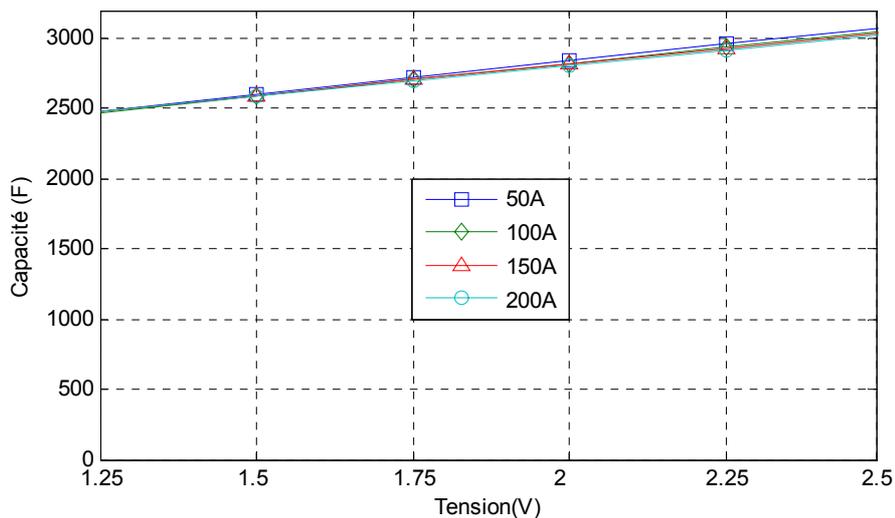


Figure 3.19 : Capacité en fonction de la tension pour différents niveaux de courant

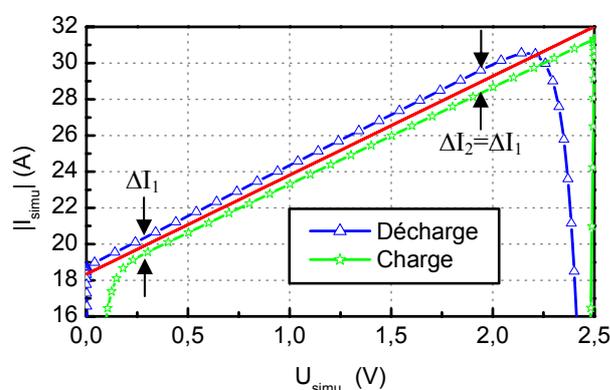
Le modèle $RC(u)$ satisfait à des calculs et des analyses grossiers. Cependant, avec cette approche, nous négligeons plusieurs phénomènes qui caractérisent les supercondensateurs. La voltampérométrie cyclique, entre autre, permet de mettre en évidence les limites de cette modélisation. En effet, avec un du/dt constant, si nous considérons le cas d'une capacité sans résistance série interne, le tracé de la valeur absolue du courant en fonction de la tension est le même qu'on soit en charge et en décharge. L'ajout d'une résistance série interne va introduire une variation ΔI qui dépend de la vitesse du balayage de tension et qui est constante durant l'essai à l'exception du régime transitoire. Ceci est illustré par la figure 3.20.a qui montre la

valeur absolue du courant obtenu grâce à la simulation d'une capacité qui dépend de la tension en série avec une résistance. La moyenne du courant en charge et en décharge est :

$$i_{moy} = \frac{|i_{ch}| + |i_{déch}|}{2} = C(u) \frac{du}{dt} \quad (3.18)$$

Cependant, les mesures de la figure 3.20.b montrent un comportement particulier qui se manifeste par une différence entre la valeur absolue du courant en charge et en décharge non constante. Ceci s'explique par l'implication de plusieurs constantes de temps, et un phénomène de redistribution de charge.

(a) simulation d'une capacité non linéaire en série avec une résistance



(b) résultat expérimental

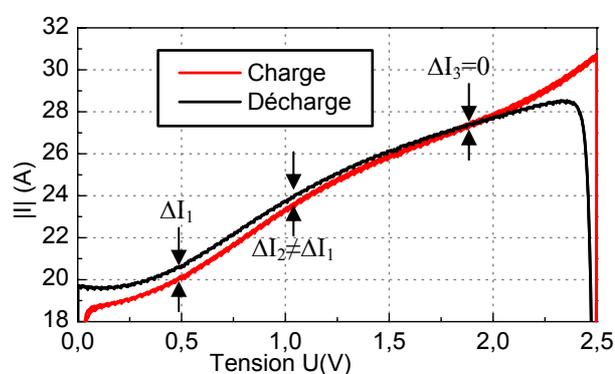


Figure 3.20 : Valeur absolue du courant avec un du/dt constant

Dans ce qui suit nous nous sommes donc intéressés à l'analyse du comportement dynamique, étape essentielle pour la modélisation du fonctionnement des supercondensateurs dans une source de puissance transitoire.

3.3.2 Comportement dynamique et limites de la modélisation à une seule constante de temps

La figure 3.21.a montre l'impédance mesurée dans l'intervalle de fréquences [10mHz ; 1kHz]. Les mesures ont été faites en mode potentiostatique avec des variations de 10mV autour de la tension de polarisation de 2V. Cette représentation dans le plan de Nyquist, c'est-à-dire partie imaginaire en fonction de la partie réelle de l'impédance, montre une asymptote verticale aux basses fréquences qui est le comportement typique d'une capacité en série avec une résistance ESR_DC (DC Equivalent Serial Resistor). Ensuite, pour les fréquences intermédiaires, nous remarquons une asymptote oblique dont la pente de -45° est représentative du comportement de l'électrode poreuse et qui peut être modélisée par une ligne de transmission. La résistance série et la capacité diminuent alors en fonction de la

fréquence. Finalement, aux hautes fréquences, le comportement du supercondensateur change et devient inductif avec une partie réelle minimale (ESR_HF).

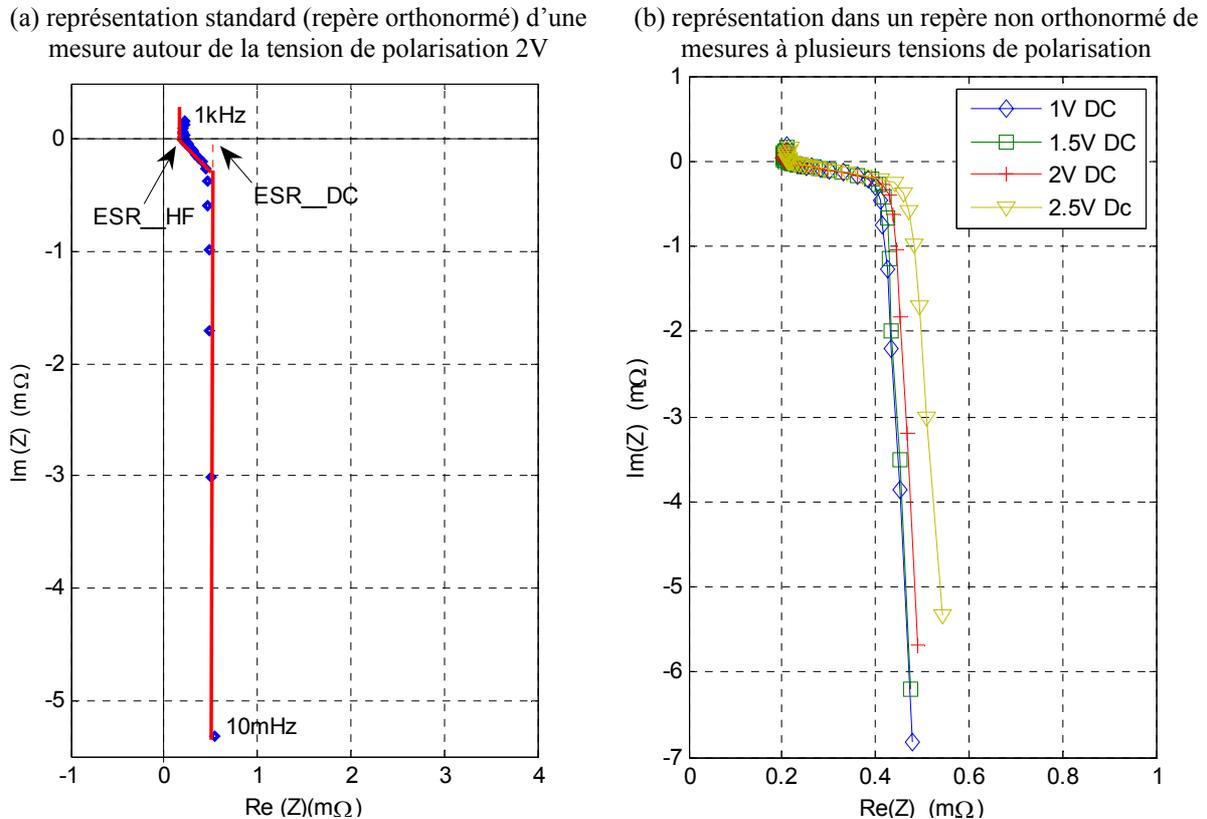


Figure 3.21 : Impédance du supercondensateur dans le plan de Nyquist

Afin d'évaluer la dépendance de l'impédance en fonction de la tension, des mesures supplémentaires ont été faites à différents niveaux de tension de polarisation qui sont 1, 1.5, 2 et 2.5V. Les impédances mesurées sont reportées sur la figure 3.21.b. Nous observons une augmentation de la partie réelle aux basses fréquences quand la tension de polarisation croît. En effet, plus le supercondensateur est chargé, plus des ions vont migrer aux interfaces électrode/électrolyte pour former la double couche électrochimique. Dans ces conditions, la concentration de l'électrolyte diminue et donc sa conductivité ionique, ce qui contribue à l'augmentation de la résistance totale. En ce qui concerne la dépendance de la partie imaginaire en fonction de la tension de polarisation, elle apparaît plus clairement aux basses fréquences et permet de déduire une diminution de la capacitance quand la tension diminue.

3.3.3 Synthèse des modèles comportementaux existants

Lorsque nous passons en revue les modèles électriques de supercondensateurs, nous constatons l'existence de plusieurs modèles de complexités différentes. Chaque modèle permet de décrire le comportement des supercondensateurs dans des conditions particulières.

3.3.3.1 Modélisation comportementale dans le domaine temporel

Dans les références [Bone-97] [Zubi-99], Zubieta et al. ont proposé un modèle électrique qui tient compte des trois phénomènes physiques qui caractérisent les supercondensateurs. Le premier, lié à la porosité des électrodes, est pris en compte par la présence de trois branches RC parallèles, chaque branche étant caractérisée par une constante de temps différente. Le second, basé sur la théorie de la tension à l'interface entre deux matériaux de phases différentes, est pris en compte par une dépendance de la capacité de la première branche en fonction de la tension. Enfin, le troisième concerne le phénomène d'autodécharge.

Ce modèle est représenté par le circuit de la figure 3.22. La première branche ou branche immédiate composée de R_{i0} , C_{i0} et C_{i1} dont la capacité dépend de la tension, régit le comportement immédiat, ou instantané, à une excitation donnée. La seconde branche, ou branche retardée, composée de R_r et C_r , représente la réponse du supercondensateur dans un intervalle de quelques minutes suivant l'excitation. La troisième branche, comportant R_l et C_l , est dite branche lente ; elle modélise le comportement du supercondensateur pour des temps supérieurs à la dizaine de minutes. Enfin, R_f est une résistance de fuite qui représente l'autodécharge.

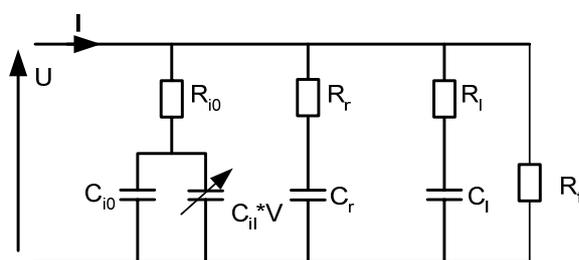


Figure 3.22 : Modèle comportemental proposé par Zubieta et al.

L'identification de ces paramètres est faite à partir des résultats d'un essai à courant constant suivi d'une phase de redistribution de charge. La démarche est basée sur la séparation des constantes de temps des trois branches. On considère tout d'abord que la réponse du supercondensateur à une charge rapide est gouvernée par la branche immédiate. Lorsque le courant s'annule, toute la charge est supposée être stockée dans les condensateurs

C_{i0} et C_{il} de la branche immédiate. Ensuite, cette charge est redistribuée à la branche retardée sans affecter la branche lente dont la constante de temps est plus grande. Enfin, la charge est redistribuée de la branche immédiate et de retardée à la branche lente.

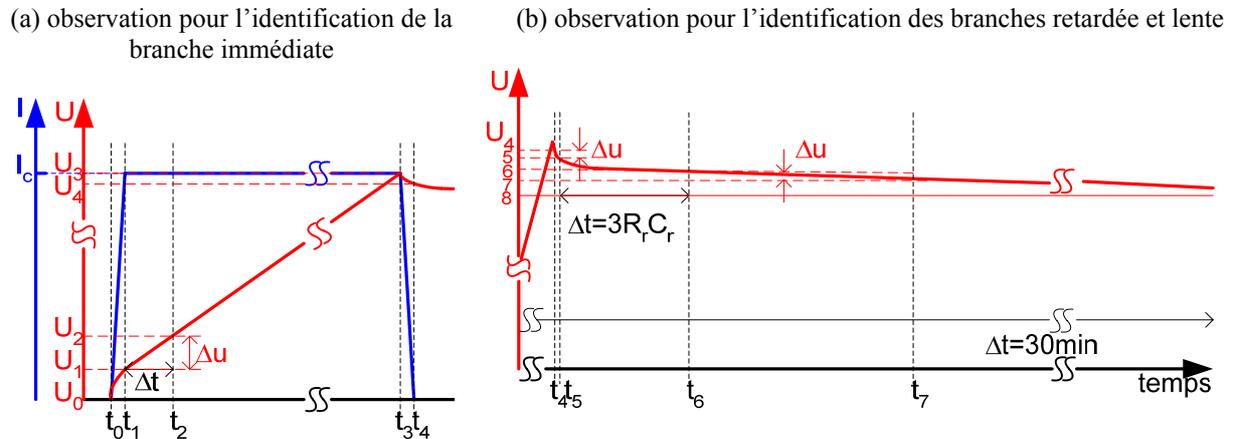


Figure 3.23 : Allure du courant et de la tension aux bornes d'un supercondensateur suite à un essai de charge à courant constant

Pour expliquer la méthode suivie pour l'identification du modèle, la figure 3.23.a illustre l'allure de la réponse en tension du supercondensateur lors d'un essai de charge à courant constant. A chaque instant t_i correspond une tension U_i et un courant I_i , ce qui permet de donner l'expression des différents paramètres comme suit :

-à $t = t_0$, $U_0=0V$ et $I_0=0A$: instant qui correspond à la mise en conduction de la source de courant c'est-à-dire le début de charge.

-à $t=t_1$, $I_1=I_c$ et on mesure U_1 : instant où le courant atteint la valeur de consigne. A cet instant, la résistance de la branche immédiate R_i est déterminée selon l'équation 3.19.

$$R_i = \frac{U_1}{I_c} \quad (3.19)$$

-à $t=t_2$, $U_2=U_1+\Delta u$, $I_2=I_c$, avec $\Delta u= 50mV$: la durée $\Delta t = t_2-t_1$ est mesurée. La tension aux bornes des condensateurs de la branche immédiate est encore supposée nulle. La capacité de la branche immédiate C_{i0} est alors calculée selon l'équation 3.20.

$$C_{i0} = I_c * \frac{t_2 - t_1}{\Delta u} \quad (3.20)$$

-à $t=t_3$, $U_3=U_n$, $I_3=I_c$: le courant est annulé.

-à $t=t_4$, à cet instant le courant I_4 atteint 0A. La tension U_4 est mesurée. La capacité C_{il} de la branche immédiate est déterminée selon l'équation 3.21.

$$C_{il} = \frac{2}{U_4} * \left(\frac{I_c * (t_4 - t_1)}{U_4} - C_{i0} \right) \quad (3.21)$$

-à $t=t_5$, $U_5=U_4-\Delta u$, $I_5=0A$, avec $\Delta u=50mV$ (voir figure 3.23.b) : on mesure $\Delta t=t_5-t_4$. La résistance R_r est définie par :

$$R_r = \frac{(U_4 - \Delta u / 2) * \Delta t}{(C_{i0} + C_{il} * (U_4 - \Delta u / 2)) * \Delta u} \quad (3.22)$$

-à $t_6 = t_5 + 3(R_r * C_r)$ avec $R_r * C_r = 100s$ typiquement : $I_6=0A$ et U_6 est mesurée. La capacité de la branche retardée C_r est calculée selon l'équation 3.23.

$$C_r = \frac{Qt}{U_6} - (C_{i0} + C_{il} U_6 / 2) \quad (3.23)$$

Dans cette équation Q_i est la charge totale stockée. Elle est définie par :

$$Qt = Ic(t_4 - t_1) \quad (3.24)$$

-à $t=t_7$, $U_7=U_6-\Delta u$, $I_7=0A$, avec $\Delta u=50mV$: la durée $\Delta t = t_7-t_6$ est mesurée. La résistance de la branche lente R_l est calculée selon l'équation 3.25.

$$R_l = \frac{(U_6 - \Delta u / 2) * \Delta t}{(C_{i0} + C_{il} * (U_6 - \Delta u / 2)) * \Delta u} \quad (3.25)$$

-à $t_8=30min$: U_8 est mesurée. La redistribution de charge dans la branche lente est supposée être terminée et les trois condensateurs du modèle ont la même tension. La capacité de la branche lente C_l est calculée selon :

$$C_l = \frac{Qt}{U_8} - (C_{i0} + C_{il} U_8 / 2) - C_d \quad (3.26)$$

Dans ses travaux portant sur la modélisation des supercondensateurs [Belh-00] [Belh-01], Belhachemi a démontré que dès que les conditions de test s'écartent de celles utilisées pour l'identification, une divergence entre la simulation et l'expérience est constatée. En effet, le principal inconvénient de cette modélisation est que les constantes de temps des trois branches sont très éloignées l'une de l'autre. Leur choix a été fait indépendamment d'une connaissance du comportement dynamique des supercondensateurs.

3.3.3.2 Modélisation comportementale dans le domaine fréquentiel

La réponse fréquentielle des supercondensateurs permet de modéliser leur comportement dynamique. Ce modèle exprimé dans le domaine fréquentiel [Jeon-02] [Lajn-04b] [Hamm-04] [Doug-04] peut être exploité de plusieurs manières.

La première consiste à approximer la réponse fréquentielle par celle d'un circuit électrique équivalent. Ainsi, Miller et al. [Mill-93] ont utilisé cette méthode pour des supercondensateurs de faible capacité. Le circuit électrique équivalent est celui de la

figure 3.24. Il s'agit de plusieurs cellules R_iC_i , tels que les constantes de temps sont croissantes $R_1C_1 < R_2C_2 < \dots < R_nC_n$. Dans cette étude, l'auteur ne tient pas compte de la dépendance des capacités en fonction de la tension. Le choix du nombre de branches R_iC_i peut être fait en fonction de la précision voulue et en fonction de l'intervalle de fréquences dans lequel l'impédance est mesurée. Cependant, pour un ordre important, une difficulté apparaît lors de l'identification du modèle à cause du nombre élevé de paramètres compte tenu du fait que la méthode d'identification utilisée peut conduire à une multitude de circuits électriques équivalents.

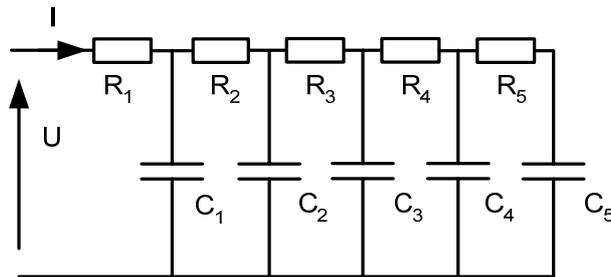


Figure 3.24 : Modèle comportemental obtenu par approximation de la réponse fréquentielle

La deuxième approche consiste à identifier une expression analytique de l'impédance $Z(j\omega)$ à partir de la réponse fréquentielle. Ainsi, dans la référence [Bull-02], Buller et al. ont modélisé le supercondensateur par la mise en série d'une résistance, d'une inductance et d'une impédance d'électrode bloquante. Cette dernière est caractérisée par l'expression analytique suivante et qui correspond à la réponse fréquentielle d'une ligne de transmission de capacité et de résistance totales C et R avec $\tau=RC$:

$$Z_p(j\omega) = \frac{\tau \cdot \text{Coth}(\sqrt{j\omega\tau})}{C \cdot \sqrt{j\omega\tau}} \quad (3.27)$$

La validation expérimentale a été faite pour une tension de polarisation donnée et pour des fréquences dans l'intervalle de [120 mHz ; 70 Hz].

Dans le même esprit, dans la référence [Maho-02] Mahon et al. ont modélisé l'impédance du supercondensateur par la mise en série d'une résistance et d'un élément à phase constante ce qui conduit à l'expression suivante :

$$Z(j\omega) = R + \frac{1}{T(j\omega)^p} \text{ avec } 0 < p < 1 \quad (3.28)$$

Malgré une bonne correspondance de ce modèle avec la réponse fréquentielle du supercondensateur dans l'intervalle des fréquences [10mHz ; 1kHz], il s'éloigne notablement des mesures obtenues à l'issue d'essais cycliques à puissance constante.

Finalement, Kötzt et al. proposent la combinaison d'une impédance d'électrode poreuse et d'un élément à phase constante caractérisé par un exposant très proche de 1 [Kötzt-00]. Le premier élément sert à modéliser le comportement du supercondensateur aux fréquences intermédiaires et le second représente les très basses fréquences.

Ces exemples montrent que la modélisation des supercondensateurs basée uniquement sur l'approximation de la réponse fréquentielle peut conduire à une multitude de circuits équivalents et des expressions analytiques différentes. Même si la réponse fréquentielle des modèles identifiés s'accorde avec les mesures, ce n'est pas toujours le cas en comparant les réponses dans le domaine temporel. D'où l'intérêt d'une utilisation combinée des résultats des essais dans les deux domaines temporel et fréquentiel pour l'identification d'un modèle de supercondensateurs.

3.3.3.3 Modèle basé sur une ligne de transmission

Ce modèle, proposé par Belhachemi dans la référence [Belh-01], vise à remédier aux limites du modèle de Zubieta par une fidélité accrue aux principes physico-chimiques de stockage de l'énergie dans les supercondensateurs. Le circuit électrique équivalent est celui de la figure 3.25. Il se compose de deux parties.

La première regroupe une résistance d'accès R_1 et d'une ligne de transmission de type RC non linéaire de résistance totale R et de capacité totale C dépendante de la tension par une fonction linéaire par morceaux. Cette partie remplace la branche immédiate dans le modèle de Zubieta. Elle gouverne le comportement dynamique du supercondensateur, elle est également équivalente aux premières branches du modèle comportemental obtenu par approximation de la réponse fréquentielle du paragraphe précédent. La ligne de transmission de résistance totale R et de capacité totale C peut être décomposée en un réseau de m branches $R_k C_k$ identiques tels que $R_k=R/m$ et $C_k=C/m$. Plus l'ordre m est élevé, plus on s'approche d'un comportement identique à celui d'une ligne de transmission. D'où la discrétisation en un nombre fini de cellules $R_k C_k$ de la ligne de transmission.

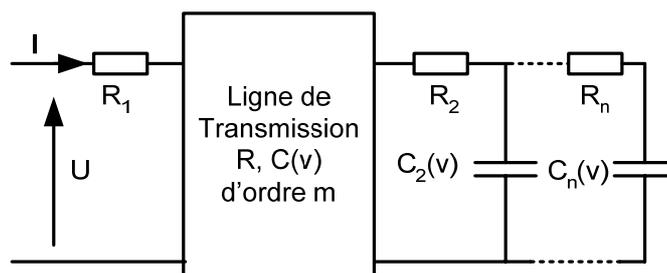


Figure 3.25 : Modèle de Belhachemi

La seconde partie est composée de cellules R_iC_i ayant pour rôle de modéliser le comportement du supercondensateur dans le domaine des temps longs et le phénomène de redistribution de charge. Comme pour la capacité de la ligne de transmission, les valeurs des capacités suivent une fonction linéaire par morceaux en fonction de la tension.

Les paramètres de ce modèle ont été identifiés par des essais de charges partielles à courant constant suivis de phases de redistribution interne de l'énergie. Ces essais ont été effectués à différentes tensions initiales. Dans ce qui suit, nous nous limiterons à présenter la méthode utilisée pour l'identification de R_l et des paramètres de la ligne de transmission R et C .

Concernant la résistance d'accès R_l , elle est classiquement égale au rapport de la variation de la tension au début de charge sur le courant. La capacité totale de la ligne de transmission C est déterminée à partir des essais de charge partielle pour des tensions initiales de 0, 0.5, 1, 1.5 et 2V. Pour chaque tension initiale U_i , la capacité $C(U_i)$ est déduite à partir de la pente de la tension au début de l'essai selon la relation 3.2. En supposant que C est constante entre 2 et 2.5 V, les valeurs obtenus constituent les limites des segments de droites de la courbe $C(u)$.

Finalement, pour calculer la résistance totale de la ligne de transmission R , l'expression analytique de l'impédance de la ligne de transmission $Z(s)$ est développée. Puis, grâce à une transformé de Laplace inverse, l'impédance impulsionnelle déduite est :

$$Z_{imp}(t) = TL^{-1}(Z(s)) \quad (3.29)$$

Pour un échelon de courant d'amplitude I_c , l'impédance indicielle tel que $V(t) = Z_{ind}(t) I_c$ est définie par :

$$Z_{ind} = \frac{t}{C} \sqrt{\frac{4RC}{\pi t}} \left(1 + 2\sqrt{\pi} \sum_{n=1}^{+\infty} \text{ierfc} \left(n \sqrt{\frac{RC}{t}} \right) \right) \quad (3.30)$$

Lorsque t tend vers 0, la limite de $Z_{ind}(t)$ est $\sqrt{\frac{4R}{\pi C}} \sqrt{t}$. Ainsi, R est identifiée en mesurant la pente de la tension au début de charge tracée en fonction de \sqrt{t} , juste après la variation de tension due à la résistance d'accès R_l , et connaissant I_c et C .

Ce modèle tient compte de la dynamique des supercondensateurs en permettant de décrire et simuler au mieux leur comportement. Seulement, comme pour le modèle de Zubieta, l'identification des différents paramètres a été faite suite à un seul essai de charge à courant constant. Il s'agit d'une analyse DC, qui risque d'être insuffisante seule pour déterminer au mieux les différents paramètres du modèle.

3.4 Identification et validation d'un nouveau modèle

3.4.1 Principes retenus pour la modélisation

Cette partie consiste à étudier trois modèles et à discuter les méthodes d'extraction de leurs paramètres afin de proposer un modèle dédié à l'utilisation des supercondensateurs dans des applications VEH. Le premier est un modèle $RC(u)$ série dont la capacité dépend de la tension. Le deuxième est le modèle de Zubieta tout en se limitant à la branche retardée. Enfin, le troisième est le modèle de Belhachemi dans lequel les branches complémentaires ne seront pas prises en compte et la capacité de la ligne de transmission sera une fonction linéaire de la tension et non une fonction linéaire par morceaux.

Deux supercondensateurs M26-11 et E27-8 sont testés. Les paramètres associés à chaque modèle sont donnés dans le tableau 3.5. L'étude de ces modèles est faite, en premier lieu, dans le domaine temporel en appliquant un profil de courant discontinu qui est composé de plusieurs possibilités d'utilisation des supercondensateurs dans des applications VEH (figure 3.26). En second lieu, l'étude est faite dans le domaine fréquentiel en comparant les impédances fournies par chaque modèle.

Tableau 3.5 : Paramètres des modèles électriques identifiés pour les deux supercondensateurs

<i>Paramètres pour le supercondensateur M26-11</i>					
R et C(u) en séries	$R = 0.46 \text{ m}\Omega$	$C [\text{F}] = 1910 + 460 \text{ V}$			
Comportementale	$R_i = 0.27 \text{ m}\Omega$	$C_{i0} = 1040 \text{ F}$	$C_{i1} = 1180 \text{ F/V}$	$R_d = 64 \text{ m}\Omega$	$C_d = 114\text{F}$
Ligne de transmission	$R_l = 0.29 \text{ m}\Omega$	$R = 0.7 \text{ m}\Omega$	$C [\text{F}] = 1790 + 473 \text{ V}$		
<i>Paramètres pour le supercondensateur E27-8</i>					
R et C(u) en séries	$R = 0.29 \text{ m}\Omega$	$C [\text{F}] = 2090 + 520 \text{ V}$			
Comportementale	$R_i = 0.2 \text{ m}\Omega$	$C_{i0} = 1650 \text{ F}$	$C_{i1} = 870 \text{ F/V}$	$R_d = 4.8 \Omega$	$C_d = 90 \text{ F}$
Ligne de transmission	$R_l = 0.2 \text{ m}\Omega$	$R = 0.4 \text{ m}\Omega$	$C [\text{F}] = 2020 + 550 \text{ V}$		

Les résultats de l'étude dans le domaine temporel sont reportés sur les figures 3.27 à 3.29. Globalement, nous validons le modèle $RC(u)$ et le modèle de Belhachemi. Quant au modèle de Zubieta, nous observons un écart entre les mesures et la simulation. Cet écart est dû principalement à une mauvaise évaluation des capacités de la branche immédiate. Cela remet en cause la méthode d'identification de paramètres proposée. En effet, le modèle peut être amélioré en utilisant une procédure de détermination de la capacité de la branche immédiate autre que celle proposée par l'auteur.

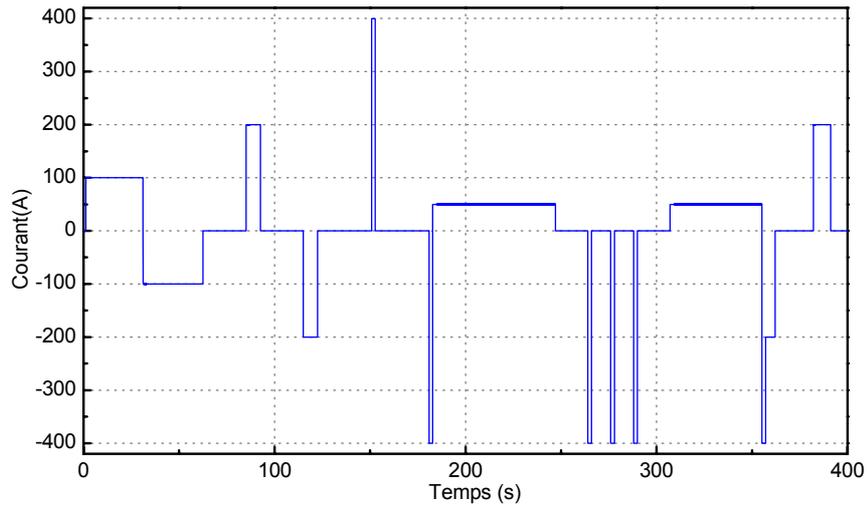


Figure 3.26. Profil de courant pour l'étude des modèles dans le domaine temporel

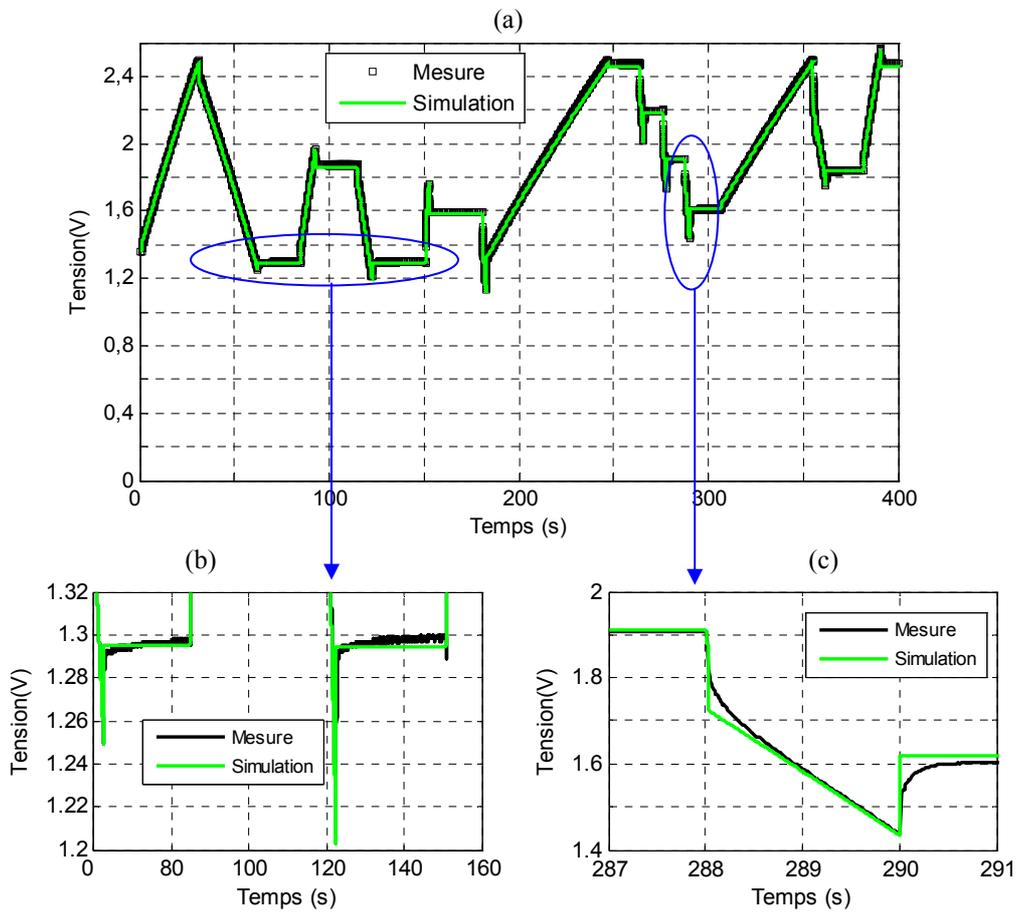


Figure 3.27. Comparaison mesure et simulation du modèle RC(v)

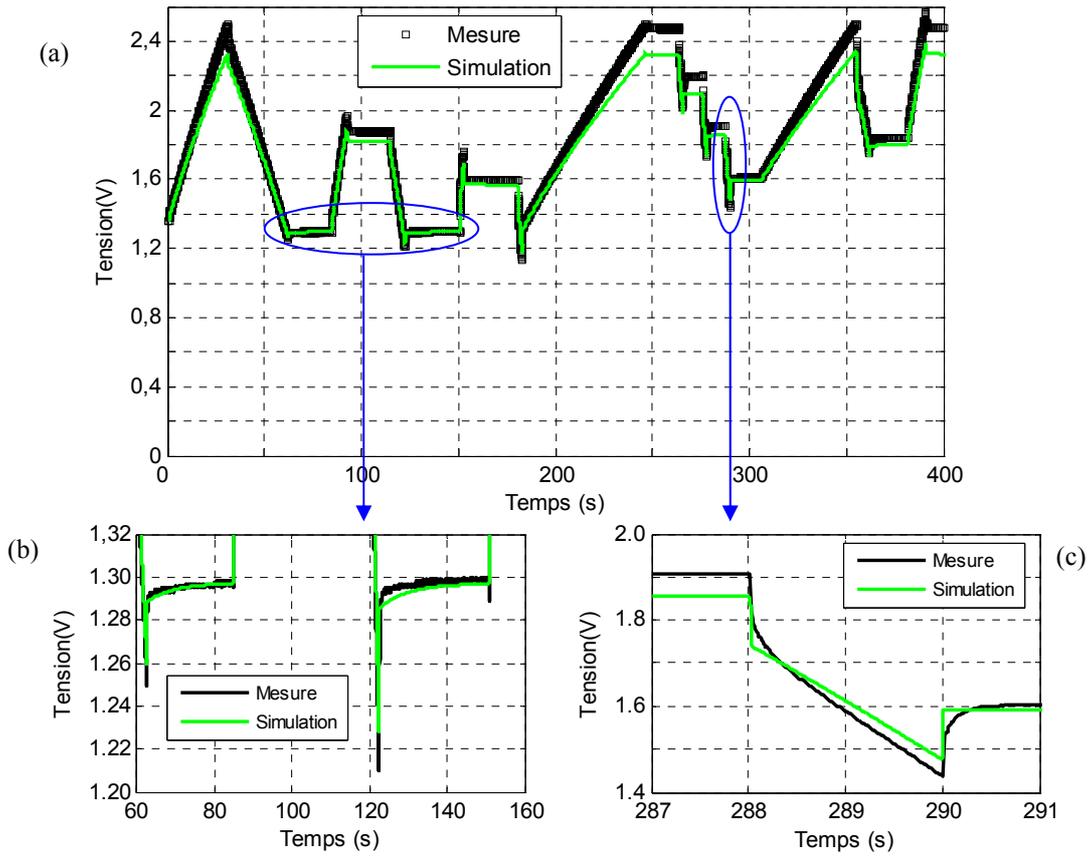


Figure 3.28. Comparaison mesure et simulation du modèle de Zubieta

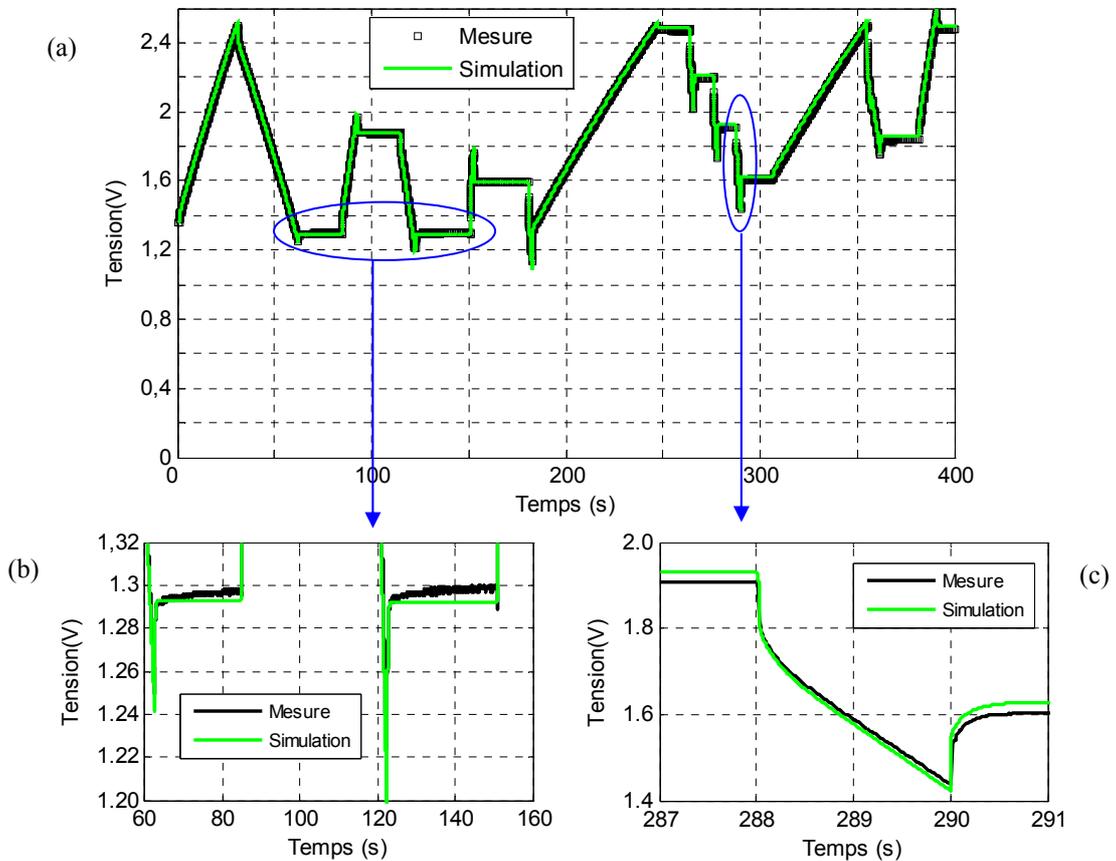


Figure 3.29. Comparaison mesure et simulation du modèle de Bellhachemi

En se focalisant sur quelques parties du profil utilisé (détails en bas des figures 3.27 à 3.29), nous remarquons que :

- (i) le modèle $RC(u)$ décrit très mal les variations rapides du courant ($<1s$) et le phénomène de redistribution de charges.
- (ii) l'introduction d'une deuxième constante de temps lente contribue effectivement à modéliser le phénomène de redistribution de charge puisque nous observons une montée progressive de la tension à vide après annulation du courant.
- (iii) finalement, le modèle de Belhachemi modélise fidèlement le comportement dynamique du supercondensateur. Il est le plus adapté pour des applications VEH. Nous remarquons une différence entre simulation et mesure due essentiellement à une imprécision sur la détermination de la résistance de la ligne de transmission. Le phénomène de redistribution de charge n'est pas modélisé ici étant donné que nous avons négligé les branches lentes dans ce modèle.

La comparaison entre l'impédance mesurée et les impédances des modèles identifiés montre que les imperfections des modèles étudiés sont dues principalement à une mauvaise approximation de la réponse fréquentielle des supercondensateurs. Sur la figure 3.30, nous remarquons que le modèle à ligne de transmission s'accorde le mieux avec la partie réelle mesurée. La différence observée est due à une imprécision de la détermination de ces paramètres à partir des essais à courant constant.

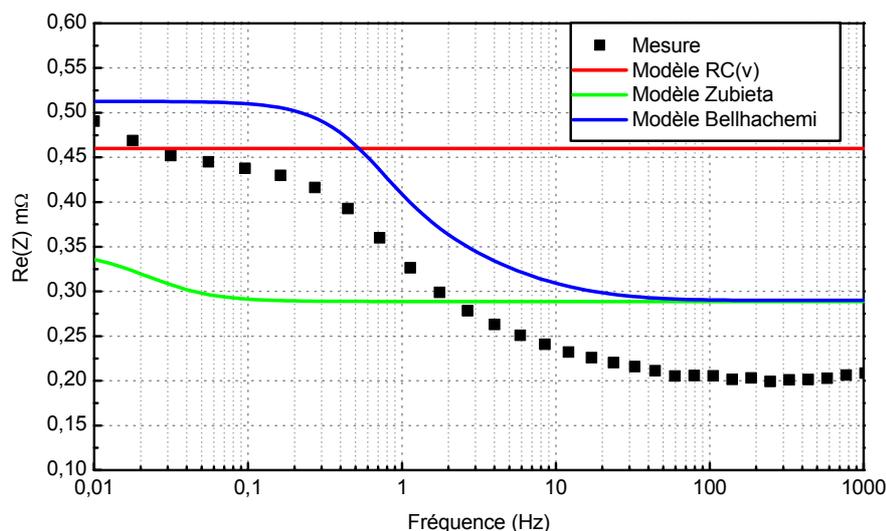


Figure 3.30. Comparaison des parties réelles des impédances des modèles proposés

En ce qui concerne la partie imaginaire de l'impédance (figure 3.31) nous remarquons que le modèle simple et le modèle à ligne de transmission s'accordent parfaitement avec les

points de mesure à l'exception des fréquences au-delà de la résonance. L'écart entre les points de mesures et la réponse du modèle comportemental est plus remarquable aux basses fréquences. Nous proposons dans la suite une méthode d'identification des paramètres basée sur des résultats de tests à courant constant et des résultats de spectroscopie d'impédance.

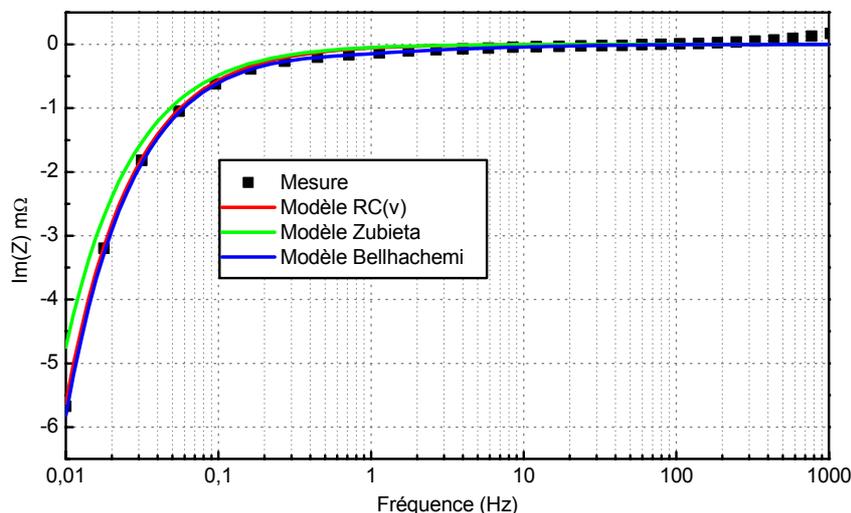


Figure 3.31. Comparaison des parties imaginaires des impédances des modèles proposés

3.4.2 Modèle électrique proposé

Le développement d'un modèle électrique pour les supercondensateurs doit prendre en considération à la fois la physique des supercondensateurs et leurs conditions réelles d'utilisation. L'objectif de cette modélisation est la détermination des grandeurs électriques ainsi que l'évaluation des rendements énergétiques avec le plus de précision possible.

L'analyse de différents profils de missions et les besoins de puissances transitoires dans les applications VEH a montré que l'utilisation des supercondensateurs sera caractérisée par des forts régimes de charges/décharges discontinus et répétitifs. Les durées des impulsions de puissances varient de quelques millisecondes à quelques dizaines de secondes. En ce qui concerne le domaine de variation de la tension aux bornes de ces éléments, nous estimons qu'elle sera dans l'intervalle $[U_n/2; U_n]$ puisque, si on considère le cas simple où les supercondensateurs sont modélisés par une capacité, cet intervalle permet d'échanger 75% de l'énergie maximale qui puisse être stockée dans ces éléments. De plus, aller au dessous de cette tension peut être pénalisant pour le récepteur ou pour le convertisseur statique reliée à cette la source de puissance.

La synthèse de l'étude théorique des supercondensateurs et des résultats de caractérisation obtenus, nous permet de conclure que la proposition d'un modèle complet doit tenir compte de plusieurs phénomènes dont les plus importants sont :

- une répartition de résistances et de capacités dans les interfaces capacitives des électrodes poreuses. Ce comportement peut être modélisé par une ligne de transmission RC ;
- une résonance à fréquence relativement faible de l'ordre de 100Hz ;
- une augmentation de la partie réelle et un comportement inductif aux hautes fréquences ;
- un comportement électrique qui dépend de plusieurs paramètres physiques qui sont essentiellement la tension et la température ;
- un phénomène de redistribution de charge que Zubieta a modélisé par des branches RC de constantes de temps lentes (quelques minutes);
- un phénomène d'autodécharge et un phénomène de recouvrement de tension caractérisés par des dynamiques très lente (quelques heures).

Ainsi, le circuit électrique donné dans la figure 3.32 peut être considéré comme un modèle complet de supercondensateur. Selon les spécifications de l'application nous pouvons négliger un phénomène au détriment d'un autre et donc choisir un modèle de supercondensateur qui sera le moins complexe et le plus adapté au besoin. C'est la fenêtre temporelle d'observation du courant et de tension, dont on aura besoin, pour l'application qui va pour aider le choix du modèle.

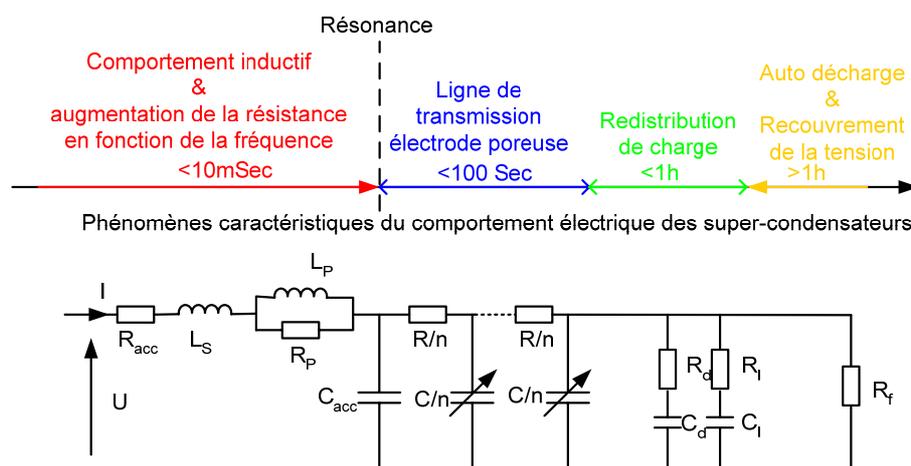


Figure 3.32. Modèle général proposé pour les supercondensateurs

Compte tenu des spécifications des profils demandés dans les applications VEH, nous allons essayer d'approcher la réponse fréquentielle du supercondensateur dans la gamme de fréquences [10mHz ; 1kHz]. Dans ces conditions, nous pouvons négliger le phénomène de

redistribution de charge ainsi que celui de l'autodécharge. Nous négligeons aussi le comportement aux hautes fréquences ($>1\text{kHz}$) et particulièrement l'augmentation de la partie réelle en fonction de la fréquence. Le modèle de supercondensateur retenu est donc celui donné par le schéma électrique de la figure 3.33 [Lajn-04c]. Il est composé d'une résistance d'accès R_{acc} , une inductance L_s , une capacité d'accès C_{acc} indépendante de la tension et une ligne de transmission RC dont la capacité est une fonction linéaire de la tension. En ce qui concerne l'ordre de la ligne de transmission, nous allons discuter son choix lorsque nous expliquerons la procédure d'identification des paramètres du modèle.

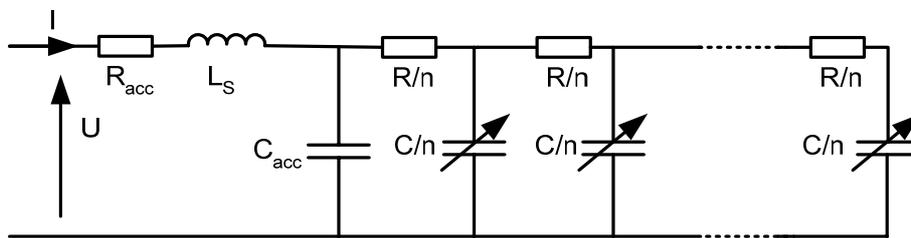


Figure 3.33. Modèle électrique proposé de supercondensateurs utilisés dans des applications VEH

3.4.3 Méthode de détermination des paramètres du modèle électrique et validation expérimentale

La détermination des paramètres du modèle est faite en plusieurs étapes grâce aux résultats des tests expérimentaux. La procédure suivie conduit à des paramètres uniques qui sont très proches pour des supercondensateurs du même type. Cette extraction de paramètres a été programmée dans Matlab offrant ainsi une rapidité et une facilité accrues.

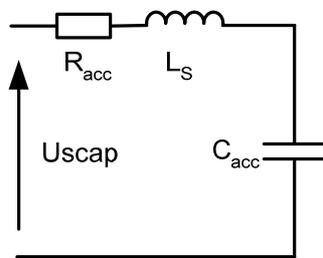
L'expression de l'impédance du modèle proposée est donnée par l'équation 3.31 avec $p=j\omega=j2\pi f$, $R_i=R/n$ et $C_i=C/n$. D'après cette expression, la résistance d'accès R_{acc} correspond au minimum de la partie réelle de l'impédance mesurée.

$$Z(p) = R_{acc} + L_s p + \frac{1}{C_{acc} p + \frac{1}{R_1 + \frac{1}{C_1 p + \frac{1}{R_2 + \frac{1}{C_2 p + \dots + \frac{1}{R_n + \frac{1}{C_n p}}}}}}} \quad (3.31)$$

Ensuite, nous considérons que le circuit électrique équivalent pour des fréquences supérieures à la fréquence de résonance f_r est celui de la figure 3.34, étant donné que la quantité $1/C_{acc}\omega$ est très inférieure au module de l'impédance de la ligne de transmission. Ainsi, L_s et C_{acc} sont déterminées en approchant la partie imaginaire de l'impédance mesurée dans l'intervalle $[f_r ; 1\text{kHz}]$ par celle du circuit équivalent présenté et qui est exprimée par :

$$Im(Z) = L_s p + 1/C_{acc} p \quad (3.32)$$

Pour les supercondensateurs testés, les valeurs obtenues sont données dans le tableau 3.6. La figure 3.35, qui compare les points de mesures de la partie imaginaire en fonction de la fréquence et le modèle considéré, valide la méthodologie suivie jusqu'à cette étape.



	M26-11	E27-8
R_{acc}	0.20 mΩ	0.16 mΩ
L_s	26 nH	45 nH
C_{acc}	130F	150 F

Figure 3.34. Modèle équivalent aux hautes fréquences

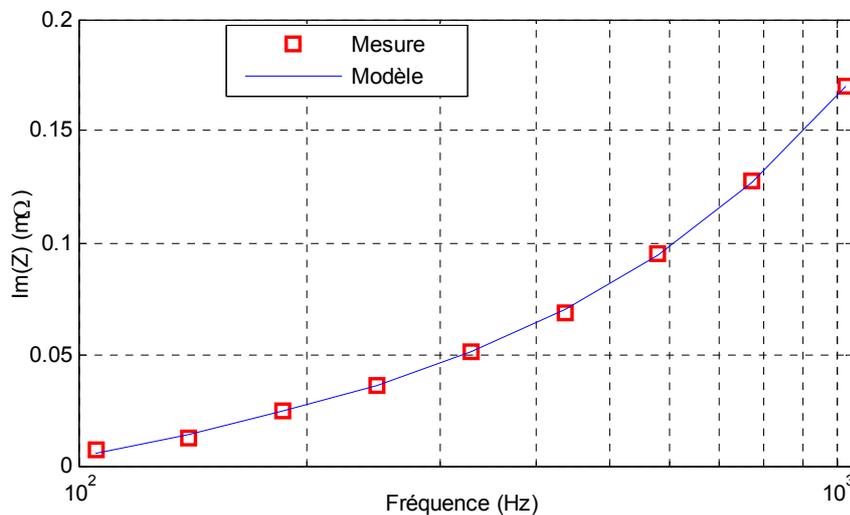


Figure 3.35. Partie imaginaire aux hautes fréquences ; points : expérimental ; ligne : modèle Maxwell

Enfin, nous déterminons les paramètres R et C de la ligne de transmission. La capacité de la ligne de transmission C est obtenue grâce aux tests de charge et décharge à courant constant. Dans ces tests, la capacité mesurée que nous allons noter C_t , est la somme de toutes les capacités qui apparaissent sur le circuit électrique. Si nous négligeons le phénomène de

redistribution de charge, la capacité mesurée sera la somme de C_{acc} et de la capacité de la ligne de transmission $C(v)$.

$$C_t = C_{acc} + C(v) \quad (3.33)$$

Ainsi la capacité de la ligne de transmission peut être déduite. En ce qui concerne la résistance R , l'expression analytique de l'impédance du modèle retenu est programmée comme étant une fonction dans Matlab. Ceci nous permet d'approcher la partie réelle de l'impédance mesurée par celle du circuit électrique proposé. Les paramètres nécessaires au programme d'optimisation sont la résistance d'accès R_{acc} , l'inductance L_s , la capacité d'accès C_{acc} , la capacité de la ligne de transmission C et l'ordre de la ligne de transmission. Pour les supercondensateurs testés nous donnons dans le tableau 3.7 toutes les valeurs des paramètres des modèles identifiés.

Tableau 3.7 : Paramètres du modèle identifié pour deux supercondensateurs de marques différentes

	R_{acc} (mΩ)	L_s (nH)	C_{acc} (F)	R (mΩ)	$C(v)$ (F)
M26-11	0.2	26	120F	0.74	1790+460V
E27-8	0.16	45	150	0.35	1940+520V

La validation du modèle complet est faite en deux étapes. La première est une validation dans le domaine fréquentiel avec des mesures faites autour de la tension de polarisation de 2V. Les figures 3.36 et 3.37, qui représentent respectivement les parties réelle et imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence, montrent un bon accord entre la simulation et la mesure.

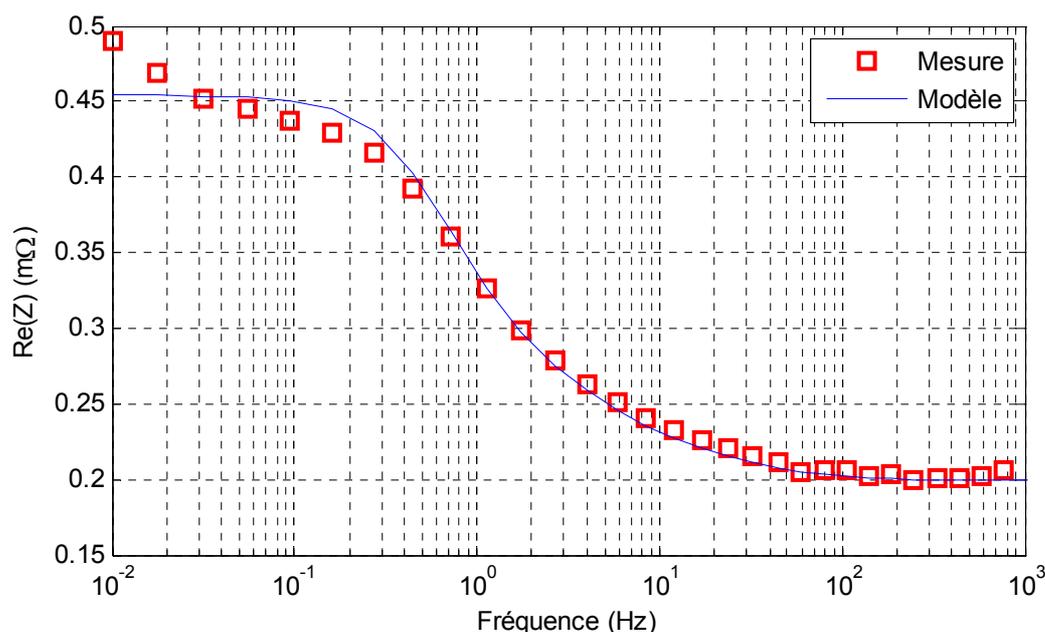


Figure 3.36. Partie réelle de l'impédance en fonction de la fréquence (mesures □, modèle —)

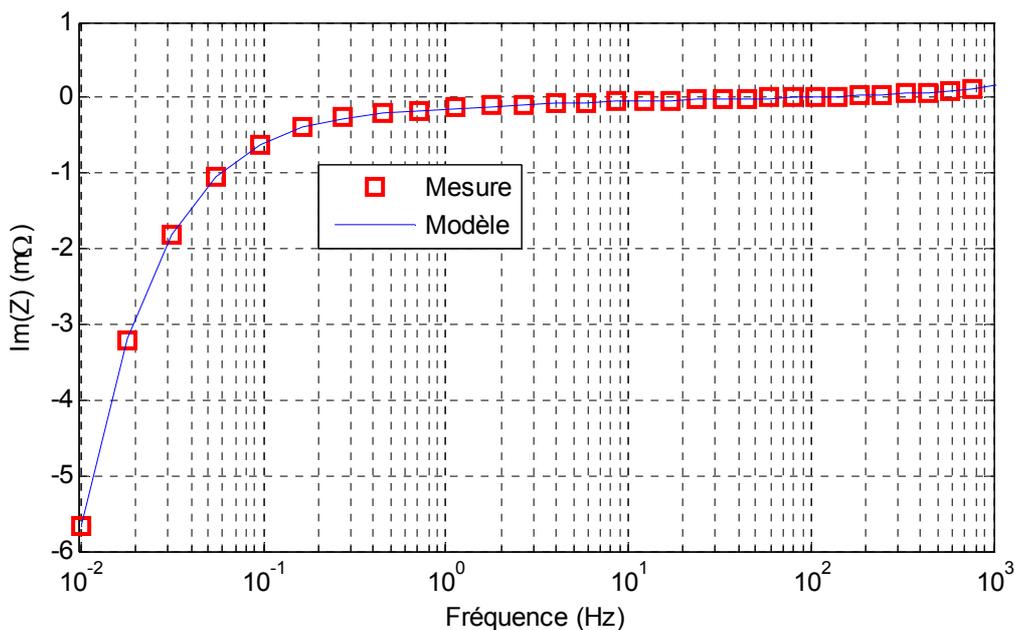


Figure 3.37. Partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence (mesures \square , modèle—)

En ce qui concerne l'ordre de la ligne de transmission, nous l'avons choisi en fonction de la qualité de l'approximation qui est défini par la norme des résidus (écart entre points de mesures la partie réelle de l'impédance et le modèle électrique). Pour expliquer cette méthode nous donnons dans le tableau 3.8 la valeur de la résistance R et la norme des résidus pour différents ordres de la ligne de transmission. Pour le supercondensateur testé, la norme des résidus est minimale à partir d'un ordre 11. Le choix d'un ordre supérieur ne va donc pas améliorer le modèle électrique du supercondensateur.

Tableau 3.8 : Résistance R et norme des résidus en fonction de l'ordre de la ligne de transmission

Ordre	M26-11		E27-8	
	R (mΩ)	Norme des résidus	R(mΩ)	Norme des résidus
1	0.23	0.0494	0.1	0.0161
2	0.27	0.0311	0.17	0.0118
3	0.49	0.0191	0.22	0.0089
4	0.56	0.0125	0.25	0.0072
5	0.6	0.0088	0.27	0.0062
6	0.64	0.0066	0.28	0.0055
7	0.66	0.0053	0.29	0.0051
8	0.68	0.0044	0.30	0.0048
9	0.70	0.0039	0.31	0.0045
10	0.71	0.0035	0.32	0.0043
11	0.73	0.0028	0.33	0.0042
12	0.74	0.0028	0.33	0.0042

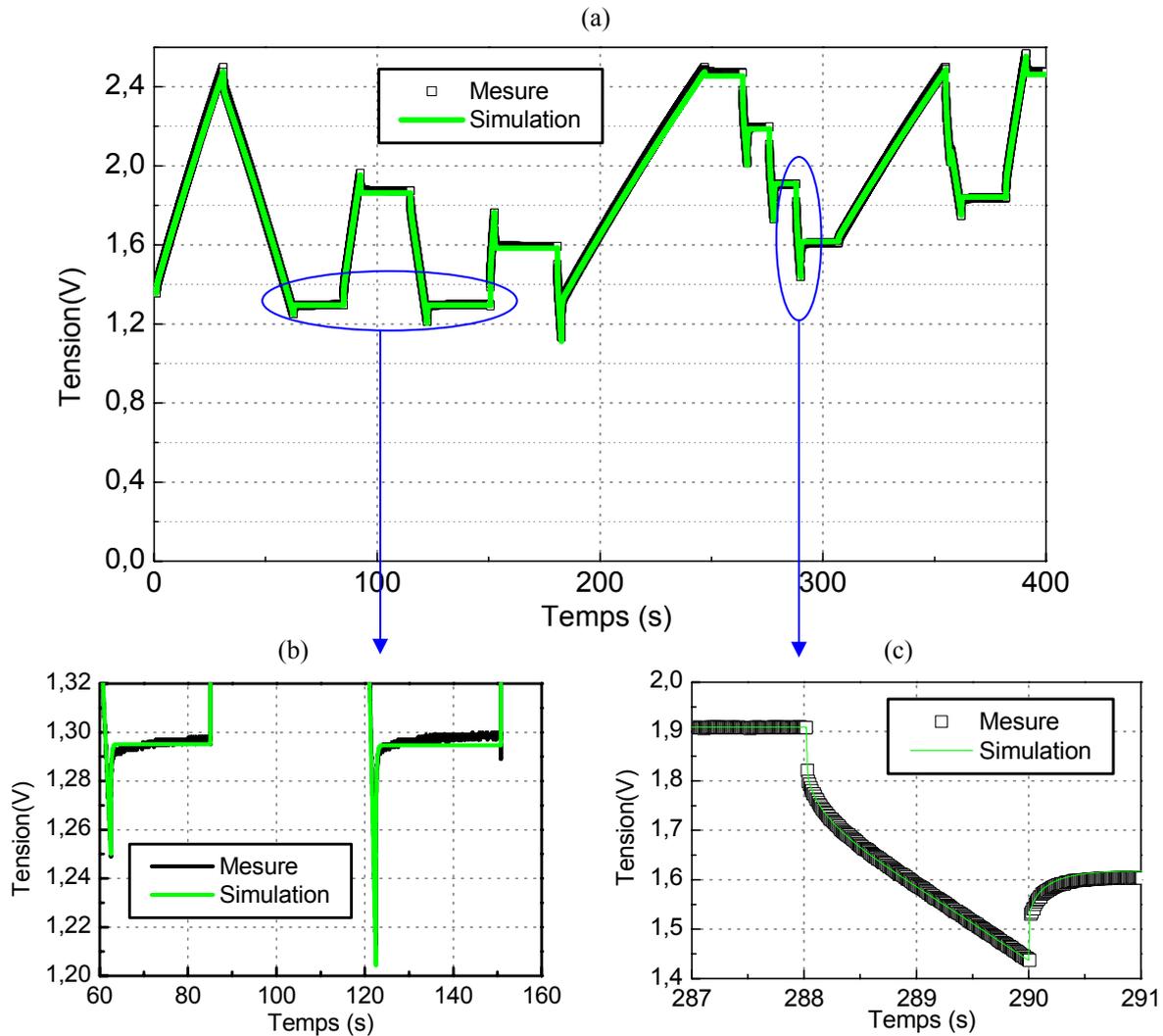


Figure 3.38. Validation du proposé dans le domaine temporel

Finalement, nous avons utilisé le même profil de courant que celui présenté dans l'étude du paragraphe 3.4.1 pour la validation du modèle dans le domaine temporel. Sur la figure 3.28, la comparaison des réponses en tension permet de valider le modèle électrique identifié.

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons proposé une méthodologie de caractérisation des supercondensateurs. Au vu des spécificités des applications VEH, nous nous sommes intéressés à l'étude de leur comportement dynamique. Un modèle électrique approprié pour ce type d'applications est proposé puis validé expérimentalement.

Les supercondensateurs présentent des performances très intéressantes en termes de puissance spécifique. D'un point de vue comportemental, on peut mettre en évidence

certaines particularités. Par exemple, la capacité et la résistance série interne dépendent essentiellement de la tension et de la fréquence. Leur comportement électrique a été modélisé par une résistance d'accès, une faible inductance série, une capacité et une ligne de transmission RC non linéaire. Cette non linéarité a été traduite par une dépendance en tension de la capacité. Finalement, le modèle proposé a été validé dans le domaine fréquentiel puis dans le domaine temporel avec un profil discontinu à forts niveaux de courant.

Néanmoins, la connaissance du comportement électrique des supercondensateurs est insuffisante pour pouvoir les utiliser dans des applications réelles. Elle doit être complétée par une étude du comportement thermique. Cette étude doit permettre de déterminer la variation des performances des supercondensateurs en fonction de la température et notamment celles inférieures à 0°C. D'autre part, les profils en courant requis par des applications VEH conduisent inévitablement à un phénomène d'auto-échauffement et donc à une certaine distribution de température à l'intérieur du supercondensateur voire à l'intérieur du module.

Chapitre 4 : Etude du comportement thermique des supercondensateurs

4.1 Introduction

Pour une utilisation optimale des supercondensateurs, l'étude du comportement électrique est insuffisante. Nous proposons de la compléter par une étude du comportement thermique.

En premier lieu, on s'intéresse à l'influence de la température sur le comportement des supercondensateurs. Comme dans le cas des éléments de stockage électrochimiques tels que les batteries, la présence d'un électrolyte influe sur le comportement électrique et limite les performances aux températures extrêmes de fonctionnement. Il est donc intéressant d'étudier ce phénomène dans le cas des supercondensateurs et de pouvoir quantifier la dépendance des paramètres du modèle électrique en fonction de la température.

En second lieu, on s'intéresse au phénomène d'auto-échauffement qui peut être induit dans les supercondensateurs. Malgré leurs très faibles résistances séries internes, la nature des profils de sollicitation en courant fait en sorte que les pertes Joule ne sont pas négligeables, ce qui induit une élévation de la température. Or, les supercondensateurs étudiés présentent l'inconvénient d'un électrolyte inflammable et toxique qui passe en phase gazeuse à partir d'une température de 85°C ; ce qui peut poser un problème de sécurité. D'où l'importance d'une bonne gestion thermique qui est aussi un paramètre clé pour assurer une durée de vie optimale étant donné qu'un auto-échauffement important provoque une accélération du vieillissement.

4.2 Dépendance en température des paramètres électriques

La plage de température de fonctionnement des supercondensateurs est typiquement de -40 à 65°C , ce qui correspond à une gamme sensiblement plus étendue que pour les batteries, notamment celle du Li-ion qui va de -25 à 45°C [Perr-06]. Comme tous les éléments de stockages électrochimiques, le comportement des supercondensateurs dépend de la température. D'une part, leurs performances diminuent aux basses températures en particulier au dessous 0°C . D'autre part, leur fonctionnement à des températures élevées provoque une augmentation de l'autodécharge et une accélération du vieillissement. Cependant, ces phénomènes sont moins remarquables pour les supercondensateurs que dans le cas des batteries.

Ces modifications de comportement sont essentiellement dues à l'électrolyte dont la conductance varie avec la température, d'où une dépendance de l'impédance avec la température. Il s'en suit une dégradation des performances en termes de puissance spécifique et de rendement énergétique. C'est d'ailleurs l'électrolyte qui impose les limites des températures de fonctionnement. Dans le cas d'électrolyte à base d'acétonitrile, la limite basse d'utilisation est alors liée à la température de solidification autour de -47°C , la limite haute correspondant à la température d'ébullition autour de 85°C .

Malgré la présence dans la littérature de quelques travaux sur l'effet de la température dans le fonctionnement des supercondensateurs [Meng-01] [Lajn-04d] [Verb-05] [Kötz-06] [Mich-06], la dépendance en température des paramètres d'un modèle comportemental, comme celui que nous avons proposé, a été rarement quantifiée, ce que nous nous proposons de faire dans ce qui suit.

4.2.1 Résultats expérimentaux

Des essais de caractérisation électrique ont été réalisés sur plusieurs échantillons dans une enceinte climatique dans la plage $[-40, +60^{\circ}\text{C}]$ avec une série de mesures tous les 20°C . Pour s'affranchir de la technologie employée, des supercondensateurs de marques Maxwell et EPCOS ont été testés. Les variations des parties réelle et imaginaire de l'impédance dans l'intervalle $[10\text{mHz} ; 10\text{kHz}]$ sont présentées sur la figure 4.1.a pour le supercondensateur M26-1 et 4.1.b pour le E27-1. Les mesures montrent que les deux éléments ont un comportement tout à fait similaire. Nous observons une faible augmentation de la partie réelle

dans la gamme de température qui se situe entre 20 et 60°C. Ensuite, pour des températures inférieures à 20°C, le phénomène s'accroît et l'augmentation de la partie réelle devient plus importante dans l'intervalle [-40 ; 20°C]. En effet, la conductivité de l'électrolyte en interaction avec la porosité détermine la résistance ionique du séparateur qui constitue une partie non négligeable de la résistance totale du supercondensateur. Elle diminue aux basses températures à cause de la viscosité du solvant et d'une diminution de la solubilité des ions conducteurs d'où une augmentation importante de la partie réelle de l'impédance observée en particulier pour les températures négatives.

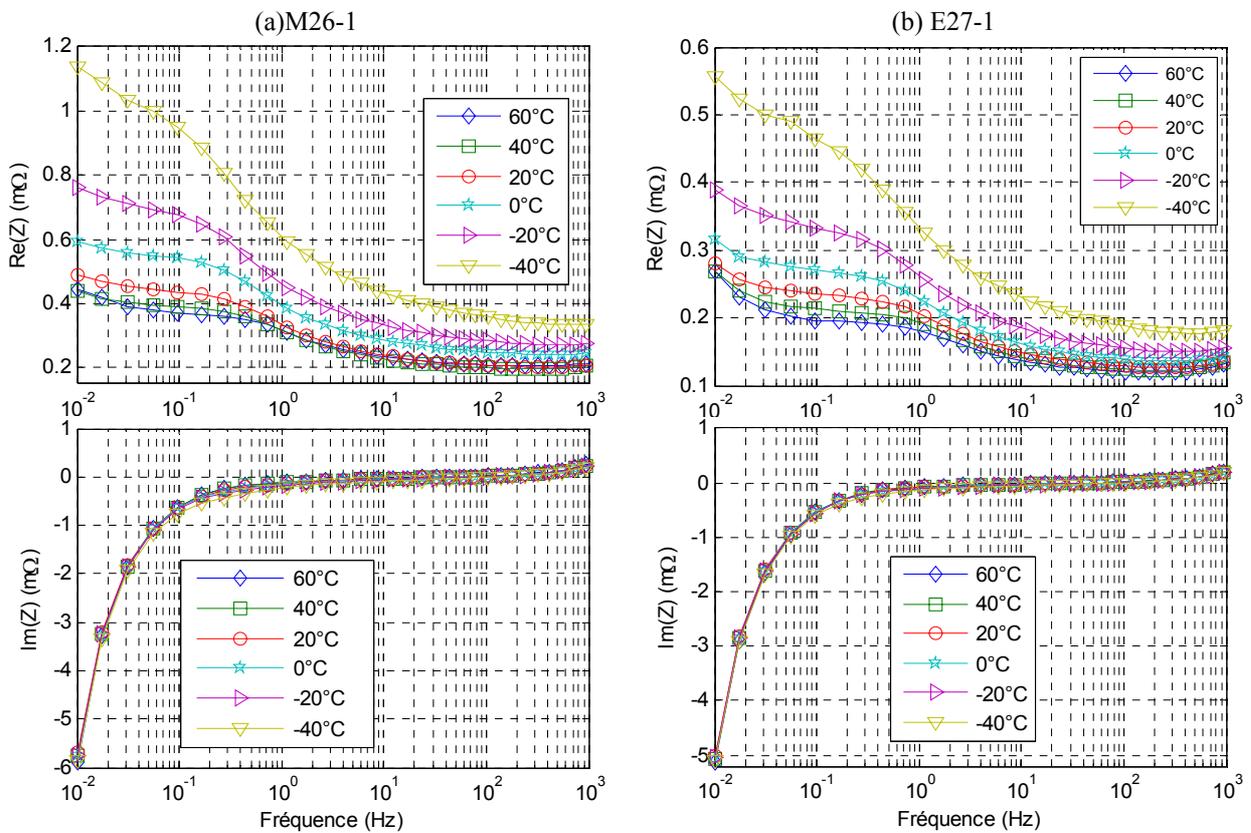


Figure 4.1 : $Re(Z)$ et $Im(Z)$ en fonction de la fréquence pour différentes températures ambiantes

En ce qui concerne la partie imaginaire de l'impédance, elle est pratiquement indépendante de la température ambiante dans l'intervalle [-40 ; 60°C]. Alors que, théoriquement, l'augmentation de la résistance aux basses températures est accompagnée par une diminution de la capacité. Un autre effet à considérer pour des températures supérieures à 25°C est l'augmentation de la distance moyenne entre la couche de Helmholtz et la surface d'électrode en raison de l'agitation Brownienne qui est plus grande aux hautes températures [Mich-06]. Comme la capacité est inversement proportionnelle à cette distance, la capacité diminue légèrement.

Les figures 4.2 montre les voltampérogrammes obtenus pour les deux supercondensateurs testés. A l'exception du régime transitoire, l'évolution du courant en fonction de la tension est pratiquement indépendante de la température ; il en est de même pour la capacité puisque $C=i/(dv/dt)$.

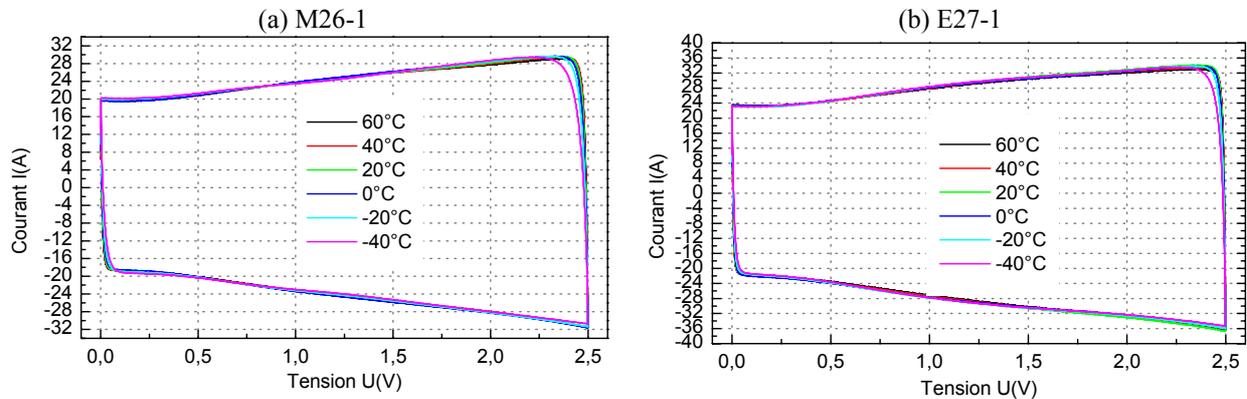


Figure 4.2 : Voltampérogrammes mesurés pour différentes températures ambiantes

D'une manière générale, la variation de l'impédance en fonction de la température est fortement liée à la nature du supercondensateur et à la concentration de l'électrolyte utilisé. Pour un type d'électrolyte, plus la concentration en ions est grande, moins sera l'augmentation de la résistance et la diminution de la capacité aux basses températures. Dans la référence [Kötz-06], Kötz et al. ont présentés les résultats de mesures d'impédance réalisées sur trois prototypes de supercondensateurs. Pour le premier, l'électrolyte est aqueux (H_2SO_4) et les mesures ont été faites dans l'intervalle $[-20 ; 70^\circ C]$. Les électrolytes des deux autres prototypes sont le carbonate de propylène et l'acétonitrile pour lesquels les mesures ont été faites dans l'intervalle $[-40 ; 70^\circ C]$. En ce qui concerne la résistance, l'électrolyte aqueux montre les meilleures performances par opposition au carbonate de propylène très mauvais aux basses températures. En termes de capacité, c'est l'acétonitrile qui se comporte le mieux avec des faibles variations de la capacité, le carbonate de propylène présente encore de mauvaises performances à basse température.

4.2.2 Prise en compte de la température dans le modèle électrique

4.2.2.1 Variation des résistances en fonction de la température

D'après l'analyse fréquentielle, nous constatons que la variation de la partie réelle en fonction de la température est plus importante aux basses fréquences qu'aux hautes fréquences. Pour une fréquence f et une température T , nous avons défini la partie réelle normalisée $Re_N(f,T) = Re(f,T)/Re(f,20^\circ C)$ comme étant la partie réelle de l'impédance à la

fréquence f et la température T normalisée par rapport à celle à 20°C . La figure 4.3 représente ces valeurs en fonction de la température pour les fréquences respectives de 100mHz, 10Hz et 1kHz. A la température de -40°C , la partie réelle de l'impédance à 100mHz a doublé par rapport à sa valeur à 20°C , alors que l'augmentation est de l'ordre de 1.4 fois pour la fréquence 1kHz qui reste tout de même inférieure au double. Ceci confirme que la contribution de l'électrolyte à la résistance totale du supercondensateur est plus importante aux basses fréquences qu'aux hautes fréquences.

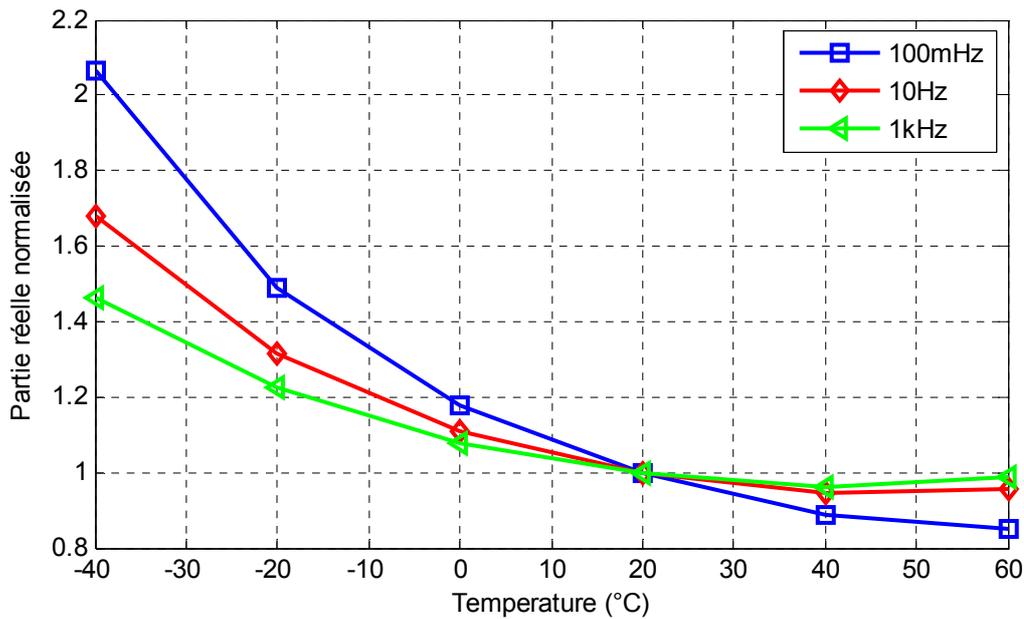


Figure 4.3 : $Re(Z)$ normalisée en fonction de la température pour différentes fréquences

Dans le modèle électrique proposé, ce comportement peut être décrit par une variation de la résistance de la ligne de transmission R plus importante que celle de la résistance d'accès R_{acc} . Les figures 4.4.a et 4.4.b montrent respectivement l'évolution des valeurs identifiées de la résistance d'accès et de la résistance de la ligne de transmission en fonction de la température. Chaque valeur identifiée de résistance correspond à la moyenne des valeurs identifiées sur six échantillons de supercondensateurs.

L'allure de ces courbes est a priori similaire à celle d'une thermistance à coefficient de température négatif dont la résistance suit la loi :

$$R(T) = R(T_0) \exp^{\beta \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \quad (4.1)$$

où T est la température en Kelvin, $R(T_0)$ la résistance à la température T_0 et β un coefficient positif. L'utilisation de cette première approximation est illustrée sur les figures 4.4.a et 4.4.b et a permis d'identifier le coefficient pour la résistance de la ligne de transmission $\beta=1100\text{K}$ et

pour la résistance d'accès $\beta_a=350K$. Ce résultat est valable pour les deux types de supercondensateurs testés.

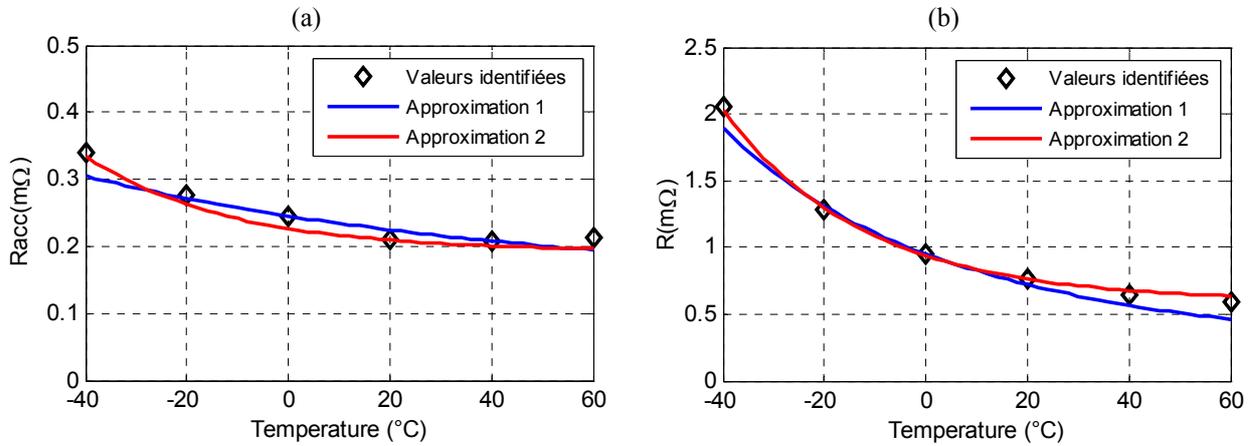


Figure 4.4 : Résistance d'accès et résistance de la ligne de transmission du modèle électrique en fonction de la température (valeurs identifiées et approximations)

Cette première approximation est satisfaisante pour des simulations électriques et pour le dimensionnement des supercondensateurs dans une application donnée. Cependant, dans le cas d'une étude plus fine, notamment si on veut évaluer avec précision les pertes Joule ou suivre l'évolution au cours du vieillissement la dépendance en température de ces résistances, cette première approximation s'avère insatisfaisante. Pour cela, nous pouvons mieux modéliser ce comportement en proposant une fonction exponentielle décroissante qui est donnée par l'équation 4.2 [Lajn-04d].

$$R(T) = R(20^{\circ}C) * \left[a + b \exp\left(\frac{-(T - 20^{\circ}C)}{\tau}\right) \right] \quad (4.2)$$

L'amélioration introduite par cette deuxième approximation est également illustrée sur les figures 4.4.a et 4.4.b. Pour les supercondensateurs testés de type Maxwell et EPCOS, les paramètres sont donnés dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1

	Maxwell			EPCOS		
	a	b	τ	a	b	τ
R_{acc}	0.92	0.08	28	0.95	0.05	28
R	0.78	0.22	28	0.78	0.22	28

4.2.2.2 Invariance des capacités en fonction de la température

A partir des essais de voltampérométrie cyclique, nous avons déterminé les valeurs des capacités en fonction de la tension aux différentes températures ambiantes. La figure 4.5 montre que la capacité, pour une tension donnée, est pratiquement invariante dans l'intervalle

[-40 ; 60°C]. Ce résultat est confirmé par des mesures d'impédances. Ainsi, la figure 4.6 montre la capacité calculée à partir de la partie imaginaire à 10mHz notée $C(10\text{mHz})$ en fonction de la température et pour plusieurs échantillons. Pour tous les supercondensateurs testés, aucune dépendance de la température n'est identifiée.

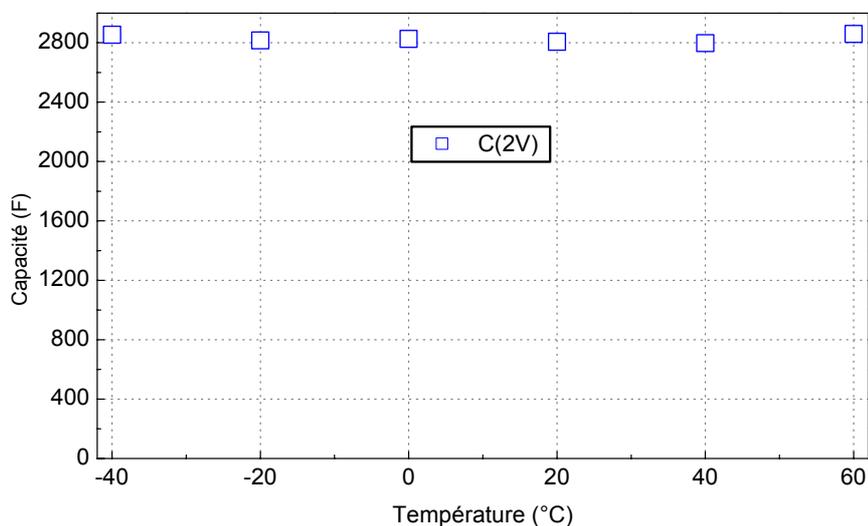


Figure 4.5 : Capacité $C(2V)$ en fonction de la température

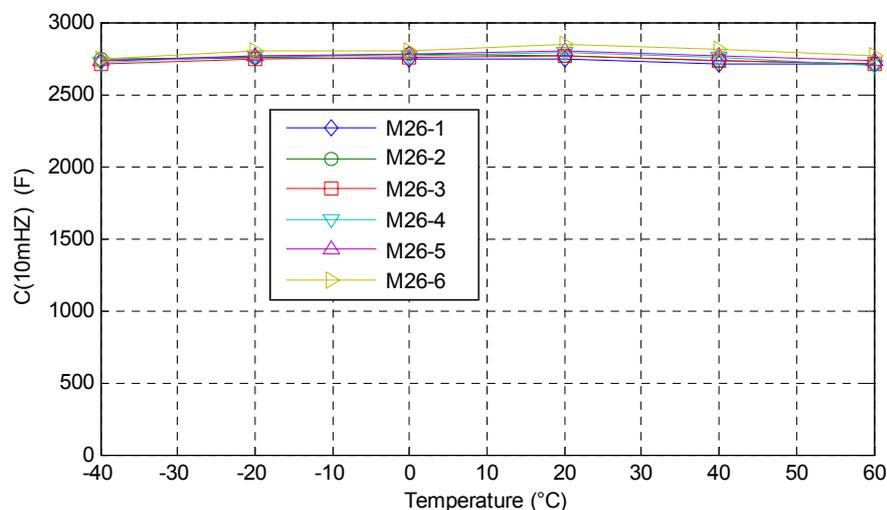


Figure 4.6 : $C(10\text{mHz})$ en fonction de la température et pour plusieurs supercondensateurs

Finalement nous tenons à préciser que l'invariance des capacités en fonction de la température est confirmée seulement pour des supercondensateurs neufs et dans la gamme des températures [-40 ; 65°C]. Il est par conséquent intéressant de vérifier si ce résultat reste valable lorsque le supercondensateur vieillit.

4.2.2.3 Validation du modèle dépendant de la température

Les variations des paramètres en fonction de la température sont introduites dans le modèle électrique. Les capacités étant inchangées, seules les résistances du modèle seront alors paramétrées en fonction de la température. La validation de cette modélisation est faite dans le domaine fréquentiel. Les figures 4.7 et 4.8 représentent alors les parties réelle et imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence pour les températures allant de -40 à 60 °C. Sur ces courbes nous pouvons remarquer que les résultats de simulation sont proches des résultats expérimentaux.

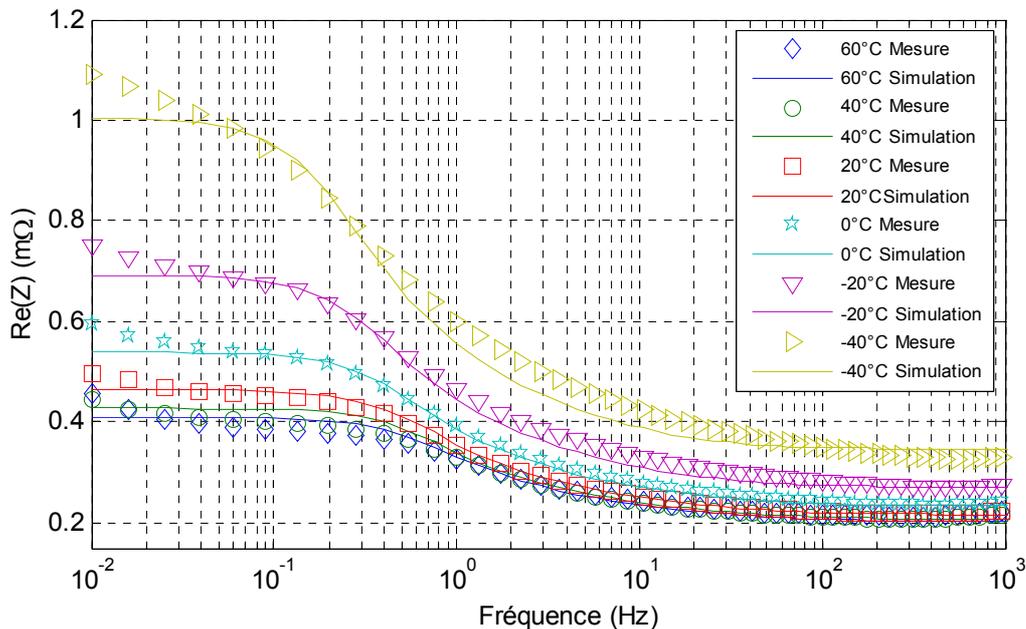


Figure 4.7 : $Re(Z)$ en fonction de la fréquence pour différentes températures ambiantes

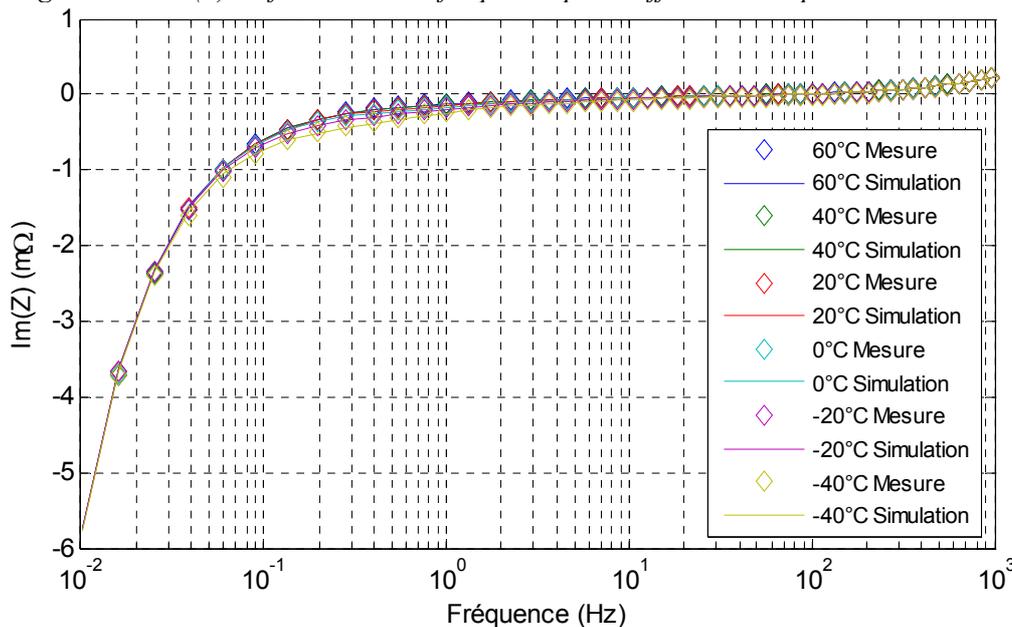


Figure 4.8 : $Im(Z)$ en fonction de la fréquence pour différentes températures ambiantes

La validation de cette modélisation dans le domaine temporel avec des profils à forts niveaux de courant n'a pas été réalisée ici. En effet, les forts niveaux de courant induisent des changements importants de la température interne du supercondensateur et donc des modifications du comportement électrique. Il serait donc essentiel de connaître cette température pour la validation.

4.3 Identification d'un modèle thermique

Cette partie consiste à étudier l'effet de l'auto-échauffement induit par le passage de forts niveaux de courant. Elle repose sur une identification de la source de chaleur, la connaissance de la répartition de la température dans le supercondensateur et l'estimation de la température au point chaud grâce à un modèle thermique identifié. Expérimentalement, nous allons créer l'auto-échauffement du supercondensateur. Les principales difficultés résident dans la réalisation des essais en convection naturelle, la mesure de la température en différents endroits du supercondensateur, l'obtention même du régime stationnaire thermique malgré la variation des paramètres électriques avec la température et enfin l'identification d'un modèle thermique simple bien que le supercondensateur ait une structure non homogène et la température ne sera donc pas uniforme.

Dans la littérature, les travaux consacrés à la modélisation thermique des supercondensateurs sont insuffisants et nous avons dû étaler la recherche bibliographique aux domaines connexes. Ainsi dans le domaine des condensateurs électrolytiques, Parler et al. se sont intéressés à leur modélisation thermique, pour cela ils ont considéré que la source de chaleur est constituée par les pertes Joule [Parl-99-a]. Concernant les batteries, deux modes de génération de chaleur sont présents. Une composante réversible due aux variations d'entropies des réactions d'oxydoréduction et une composante irréversible due aux pertes Joule. Cependant, Linzen et al. considèrent qu'à des forts niveaux de charge/décharge la composante irréversible est dominante [Linz-05]. Smith et al. montrent que le point chaud correspond à la borne positive [Smit-06]. Mais, avec des niveaux de courant élevés les deux bornes seront à la même température. Que ce soit pour les condensateurs ou pour les batteries de types cylindriques, la conductivité thermique est plus grande dans la direction axiale que dans la direction radiale [Parl-99-b] [Hall-99].

En ce qui concerne les supercondensateurs, sur la base d'essais sur des éléments de 5000F, Schiffer et al. confirment la présence de source de chaleur réversible [Schi-06]. La charge est exothermique et la décharge est endothermique. Cependant, cette source de chaleur

réversible a été négligée par Guillemet et al. à cause d'une constante de temps thermique des supercondensateurs ($>10\text{min}$) supérieure aux périodes de charge décharge [Guil-06]. Enfin, en examinant les données constructeurs des éléments simples et de modules récents nous trouvons des abaques qui indiquent l'élévation de la température en fonction de la valeur du courant efficace. Ces abaques sont obtenus grâce au produit d'une résistance thermique avec les pertes Joule issues de la résistance mesurée à partir des essais à courant constant. A partir de cette vision simplifiée, nous essayerons donc d'améliorer la compréhension et la modélisation du comportement électrique des supercondensateurs.

4.3.1 Méthode de test

Nous proposons, dans un premier temps, des essais permettant de créer un échauffement dans les supercondensateurs. Compte tenu de la taille des composants, la capacité thermique est importante et la constante de temps thermique est donc lente, de l'ordre de quelques minutes. D'autre part, vue la faible quantité d'énergie stockée dans les supercondensateurs, une décharge unique ne permet pas d'atteindre le régime stationnaire thermique. Il est donc indispensable de concevoir un profil en courant composé par la succession de charge/décharge.

La procédure de test proposée repose donc sur l'utilisation de profils en courant à allure rectangulaire composés de phases de décharge à $+\hat{I}$ et de charge à $-\hat{I}$ symétriques. Ce profil est donc caractérisé par une valeur efficace I_{eff} confondue avec la valeur maximale \hat{I} . En faisant abstraction de la différence de comportement thermique entre charge et décharge, avec ce profil en courant alternatif, tout se passe comme si l'élément était parcouru par un courant continu de valeur $\hat{I} = I_{\text{eff}}$. Le passage de charge à décharge, et inversement, s'opèrent automatiquement lorsque les valeurs limites U_1 et U_2 de la tension sont atteintes.

La forme de ce profil est illustrée par la figure 4.9 qui montre les grandeurs mesurées tension et courant avec un échantillonnage de 10ms. Les butées de tension valent respectivement 1.2V et 2.4V. On peut apprécier les performances du banc de test qui, grâce à un temps de commutation de charge/décharge court et une régulation rapide, permet d'obtenir une allure de courant parfaitement rectangulaire dont la valeur efficace est confondue avec sa valeur maximale. En admettant que les pertes Joule sont prépondérantes dans la quantité de chaleur générée dans les éléments testés, avec ces profils de courant à valeur efficace fixe, la diminution de la partie réelle de l'impédance quand la température augmente favorise

l'obtention d'un régime stationnaire thermique ce qui évite le risque d'un emballement thermique.

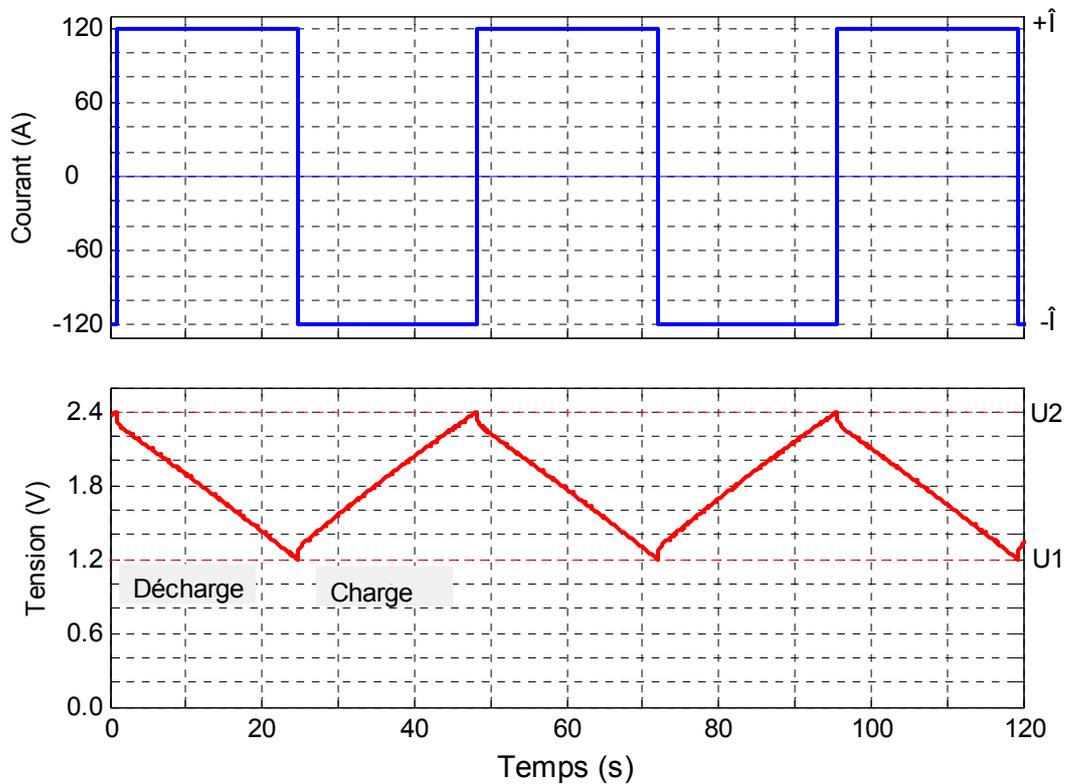


Figure 4.9. Procédure de charge/décharge pour l'obtention d'un régime stationnaire thermique ; profil en courant et réponse en tension mesurés

Une attention particulière a été portée à la connectique des éléments testés. La figure 4.10 montre la platine conçue et utilisée pour le test d'un supercondensateur. Il est raccordé à deux portes fusibles au travers de deux barres de cuivres représentatives de la connectique utilisée pour la mise en série de plusieurs éléments dans un module. De plus, compte tenu des forts niveaux de courant visés, les câbles employés sont de forte section. Connectés directement aux bornes des supercondensateurs, ils peuvent provoquer son refroidissement. Il est donc impératif de procéder à une isolation thermique entre les câbles et les bornes du supercondensateur. Cette isolation est faite par frein thermique constitué par un conducteur de très faible section et de très faible longueur. Pour cela deux fusibles continus basse tension ont été utilisés sur les platines.

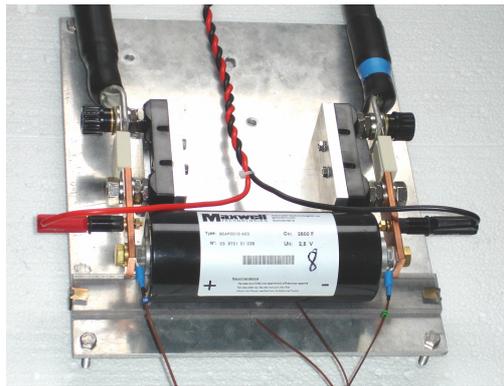


Figure 4.10 : Vue d'ensemble de la platine utilisée pour la réception des supercondensateurs testés

La mesure de température est faite par des thermocouples. Compte tenu de la nature scellée des supercondensateurs testés, la température au cœur de l'élément n'a pas été accessible. Nous nous sommes donc contenté de mesurer la température des bornes et du godet. Pour cette dernière, le thermocouple a été collé directement avec une pâte thermoconductrice. En ce qui concerne les bornes, les thermocouples ont été reportés sur des cosses plaquées entre les bornes et les barres de cuivre. Grâce à un serrage adapté on assure un très bon contact thermique avec les bornes. De plus les cosses utilisées sont en cuivre, qui est un bon conducteur de la chaleur, et ils ont une taille négligeable par rapport à la taille des objets testés ; ceci les rend alors non intrusifs.

4.3.2 Résultats expérimentaux et détermination d'un modèle thermique

4.3.2.1 Validation de la méthode de test

Pour valider notre méthode de test, nous avons réalisé un essai sur un supercondensateur de type Maxwell avec un profil en courant de valeur efficace 120A. L'essai a été réalisé en convection naturelle à la température ambiante. Chaque essai se compose d'une phase de cyclage de trois heures puis d'une phase de repos de durée égale, avec retour à l'ambiante. La [figure 4.11](#) montre l'évolution des températures des bornes et du godet dont le régime stationnaire est obtenu au bout de quelques dizaines de minutes. L'auto-échauffement maximal est localisé au niveau des bornes. Cette figure montre aussi qu'il est difficile de distinguer une différence entre elles, positive et négative, avec ce profil en courant.

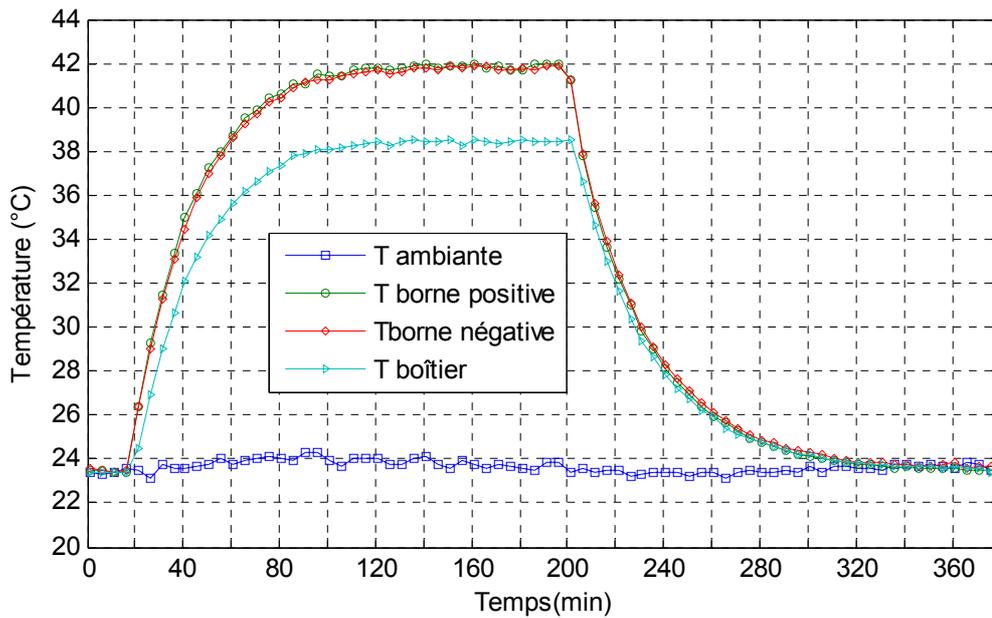


Figure 4.11 : Evolution des températures ambiante, du godet et des bornes

Les mesures précédentes ont été complétées par une prise de vue à l'aide d'une caméra infrarouge. Les figures 4.12.a et 4.12.b correspondent aux images obtenues respectivement au début de l'essai et en régime stationnaire. La température à la surface du godet est clairement inférieure à celle des bornes. Les cosses sur lesquelles nous avons collé deux thermocouples sont aux mêmes températures que celles des bornes. Enfin, la différence de températures entre les extrémités des fusibles confirme leur rôle de frein thermique.

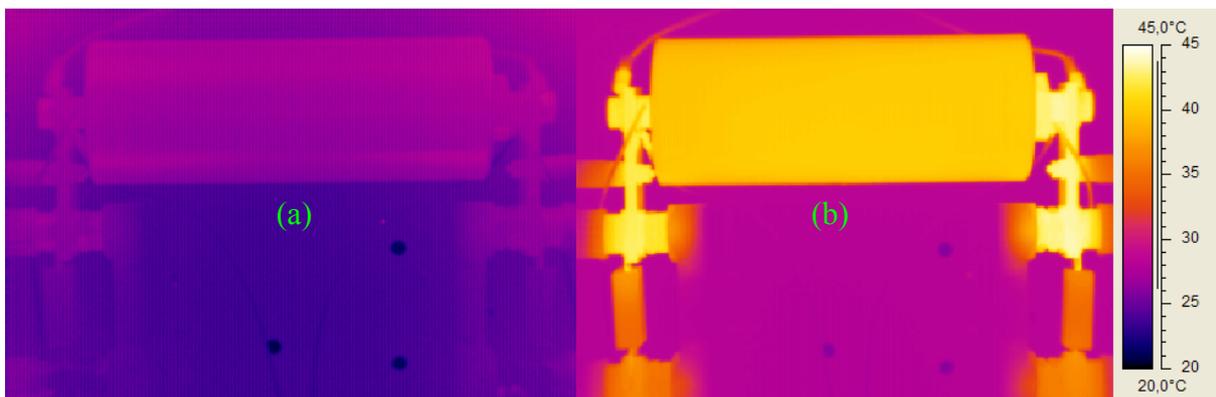


Figure 4.12 : Thermographie du supercondensateur testé ; (a) avant cylage ; (b) en régime stationnaire thermique

4.3.2.2 Identification de la source de chaleur

Les travaux de Guillemet et al. montrent que le comportement thermique des supercondensateurs ne peut pas être estimé facilement à cause de plusieurs phénomènes de transports ioniques électroniques et de diffusion de chaleur. De plus, la structure des

supercondensateurs est fortement hétérogène puisqu'on y trouve des couches interconnectées, de l'électrolyte, des connexions et un boîtier. Le profil des températures dépend de la chaleur générée à l'intérieur de l'élément [Guil-06]. Celle-ci peut être non uniforme et également dépendre la fréquence et de l'amplitude des profils en courant.

La quantité de chaleur générée dans un supercondensateur est la somme d'une quantité moyenne Q_{moy} et d'une quantité réversible $\delta Q(t)$:

$$Q(t) = Q_{moy} + \delta Q(t) \quad (4.3)$$

Cette chaleur générée est due en premier lieu aux pertes Joule résultat d'un transport ionique de charges dans l'électrolyte et d'un transport électronique de charges dans les électrodes et les collecteurs. En second lieu, elle est due à des réactions réversibles et irréversibles aux interfaces des électrodes. Comme exemple de réaction irréversible nous citons la réaction exothermique de décomposition de l'électrolyte suite à une surtension appliquée sur le supercondensateur. En ce qui concerne les réactions réversibles, pour les supercondensateurs testés, leur présence est difficile à mettre en évidence et mérite d'être étudiée d'une manière approfondie.

Dans ce cas, à l'échelle d'un cycle de charge/décharge, la température T sera :

$$T(t) = T_{moy} + \delta T(t) \quad (4.4)$$

où $\delta T(t)$ peut être négligée à cause d'une constante thermique du supercondensateur grande par rapport aux périodes de charges/décharges.

En supposant que les pertes Joule constituent une partie prépondérante de la source de chaleur, nous négligeons la chaleur qui peut être générée suite à des réactions chimiques dans le terme q_{moy} . D'autre part, nous considérons comme négligeable la variation de la partie réelle de l'impédance du supercondensateur pour des températures supérieures à 20°C. Dans ce cas, l'élévation de la température dans le supercondensateur est proportionnelle au carré de la valeur efficace du courant. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé des essais avec différents niveaux de courant sur plusieurs supercondensateurs. Comme l'élévation maximale de température est mesurée sur les bornes, nous nous intéressons désormais à prédéterminer ces températures, tout en négligeant la différence entre borne positive et borne négative.

Dans le tableau 4.2 nous donnons les augmentations des températures mesurées au niveau des bornes pour différents courants et pour des supercondensateurs Maxwell et EPCOS. Elles ont été approximées par une fonction quadratique du courant comme il est illustré par les figures 4.13.a et 4.13.b. Ces figures montrent un faible écart entre les points de

mesures et les fonctions d'approximation, écart qui augmente tout de même avec le courant. Ceci est du essentiellement à la dépendance en température des résistances des supercondensateurs et donc aussi des pertes Joule, phénomène dont il faudra tenir compte par la suite. Néanmoins, nous pouvons dire que les pertes Joule contribuent à une part importante dans la quantité de chaleur générée.

Tableau 4.2 : Elévation de température des bornes mesurée en régime stationnaire thermique

Courant (A)	Maxwell		EPCOS	
	ΔT -M26-1 (°C)	ΔT -M26-2 (°C)	ΔT -E27-1 (°C)	ΔT -E27-2 (°C)
80	8.8	8.5	5.4	5.6
100	13.2	13	9.2	8.8
120	18	18	13.2	12.8
140	23.4	23.4	17.2	16.8
160	29.2	29	21	20.05

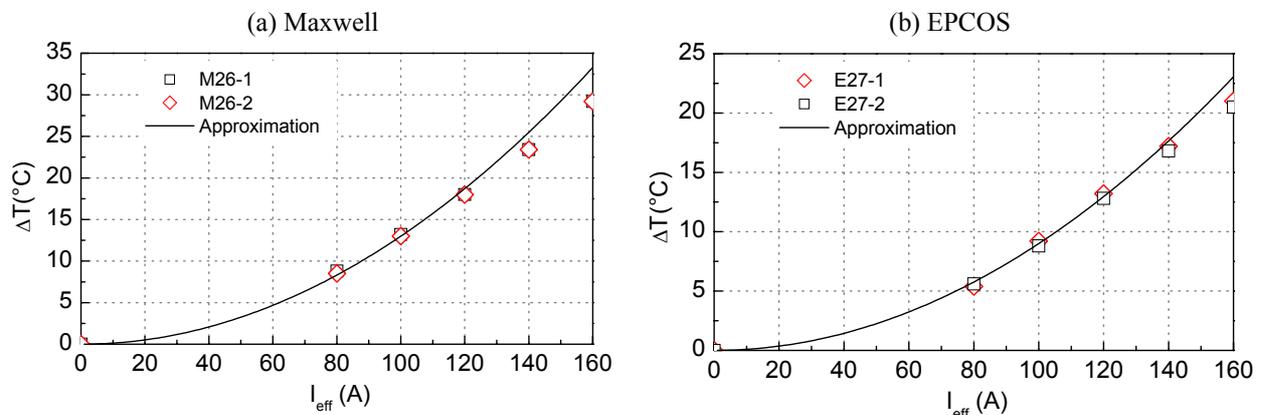


Figure 4.13 : Elévation de température en fonction du courant efficace

4.3.2.3 Extraction des paramètres du modèle thermique

A partir de l'évolution des températures, nous pouvons extraire un modèle thermique simple pour la prédétermination de la température des points chauds des supercondensateurs c'est-à-dire les bornes. Il peut être basé sur une ou plusieurs constantes de temps thermiques. Comme les conditions expérimentales auront une influence non négligeable sur l'identification des paramètres du modèle, nous avons réalisé les tests dans une salle climatisée où la température ambiante peut être considérée comme fixe tout au long de la durée des essais. Vu le volume du supercondensateur, il sera considéré comme si il est dans un volume infini à température ambiante constante. Le modèle thermique considéré sera couplé au modèle électrique. La puissance thermique injectée est calculée à partir du modèle électrique (pertes Joule) dont les paramètres peuvent être ajustés suivant la température estimée par le modèle thermique.

Nous proposons, en premier lieu, un modèle basé sur une seule constante de temps produit d'une résistance et d'une capacité thermiques R_{th} , C_{th} (figure 4.14). Ensuite nous allons étudier les limites de la validité de ce modèle.

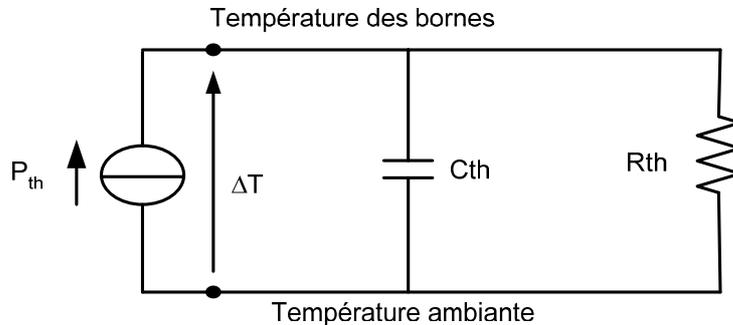


Figure 4.14 : Modèle thermique proposé

Etant donné que la température varie très peu en régime stationnaire thermique, avec un courant efficace fixe, les pertes Joule sont alors constantes. Pour confirmer cela, la figure 4.15 montre l'évolution de l'énergie électrique mesurée en régime stationnaire thermique pour un supercondensateur M2600F et avec un courant efficace 160A. Il s'agit d'une fonction linéaire du temps c'est-à-dire la puissance injectée dans le supercondensateur est constante. Comme le profil de courant rectangulaire est quasiment symétrique, à l'échelle d'un cycle, nous pouvons distinguer les énergies E_c et E_d échangées par le supercondensateur durant les phases de charge et de décharge et en déduire le rendement énergétique sur un cycle $\eta = E_c / E_d$.

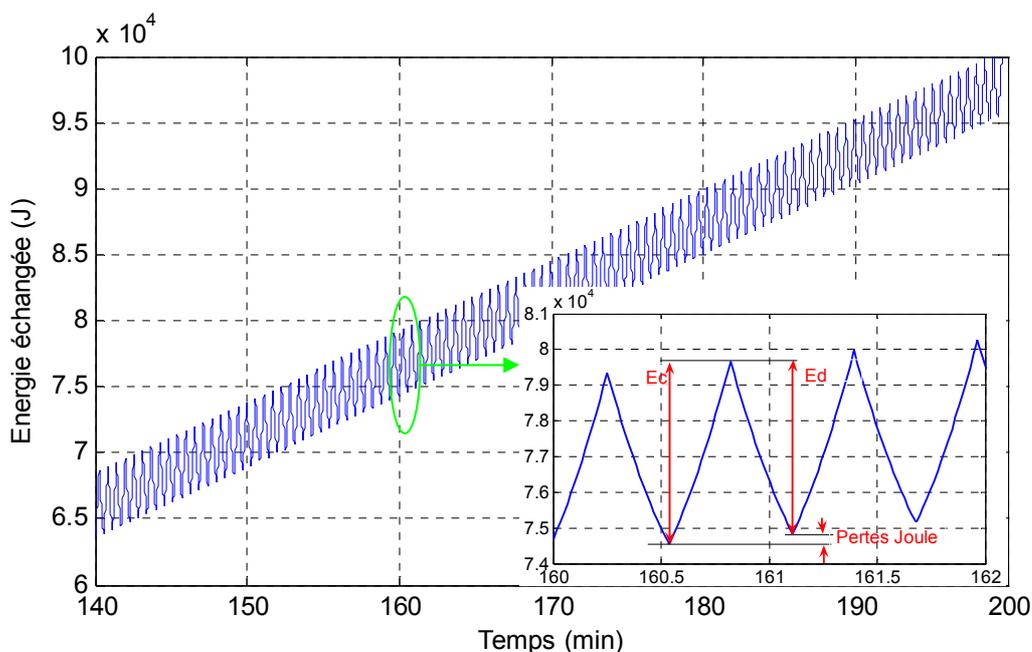


Figure 4.15 : Chronogramme de l'énergie échangée en régime stationnaire thermique

Dans ces conditions, pour déterminer la résistance thermique R_{th} , l'élévation de température ΔT en régime stationnaire thermique est donnée par :

$$\Delta T = T_{borne} - T_{ambiante} = R_{th} \times P_{th} \quad (4.5)$$

où P_{th} correspond à la puissance thermique injectée dans le supercondensateur. Dans le tableau 4.3 nous donnons, pour différents niveaux de courant, les valeurs des puissances thermiques calculées à partir d'un modèle simple RC(v) et à partir du modèle proposé dont les résistances sont ajustées en fonction de la température des bornes en régime stationnaire. Nous remarquons que même avec des profils rectangulaires non discontinus, le modèle simple surestime les pertes Joule. Ensuite, sur la figure 4.16, l'élévation de température en fonction de la puissance thermique permet d'approximer les points de mesure par une droite de pente $R_{th}=3^{\circ}\text{C}/\text{W}$ dans le cas des supercondensateurs Maxwell et $3.4^{\circ}\text{C}/\text{W}$ pour les supercondensateurs de type EPCOS.

Tableau 4.3. Puissance thermique calculée à partir des modèles électriques

Courant (A)	Maxwell		EPCOS	
	Modèle RC(V)	Modèle proposé	Modèle RC(V)	Modèle proposé
80	3.07W	2.70W	1.66W	1.55W
100	4.83W	4.16W	2.6W	2.42W
120	6.92W	5.87W	3.77W	3.5W
140	9.38W	7.88W	5.06W	4.7W
160	12.27W	10.10W	6.64W	6.17W

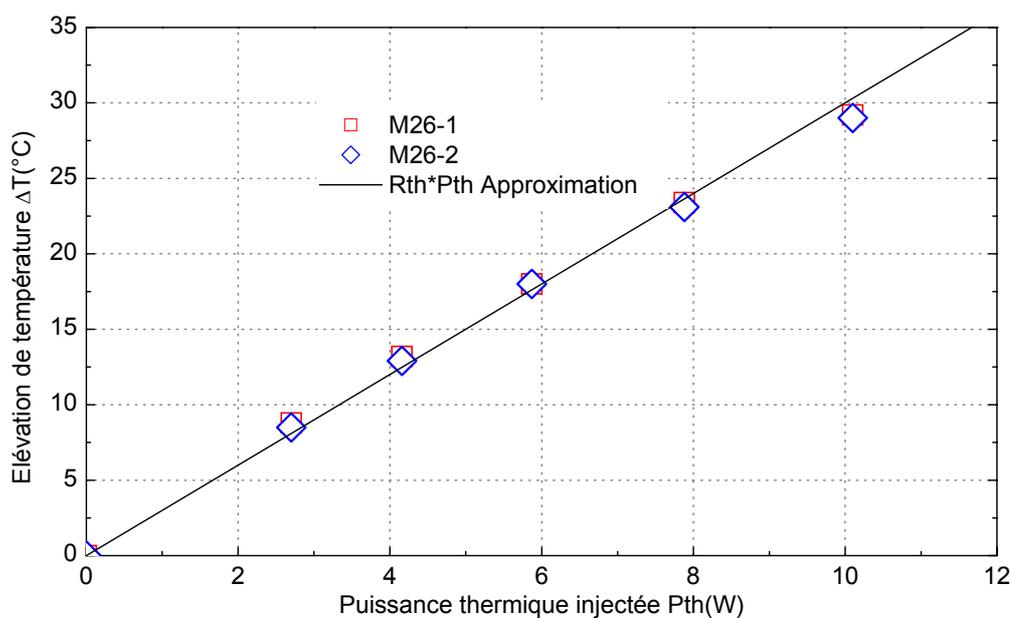


Figure 4.16 : Elévation de la température en fonction de la puissance thermique (mesures et approximation linéaire)

Pendant la phase de repos, la puissance thermique est nulle et la température diminue selon l'équation suivante :

$$\Delta T = \Delta T_{fc} \exp\left(\frac{-(t - t_{fc})}{R_{th} C_{th}}\right) \quad (4.6)$$

où ΔT_{fc} correspond à l'élévation de la température à la fin de cyclage et t_{fc} à la durée de cyclage.

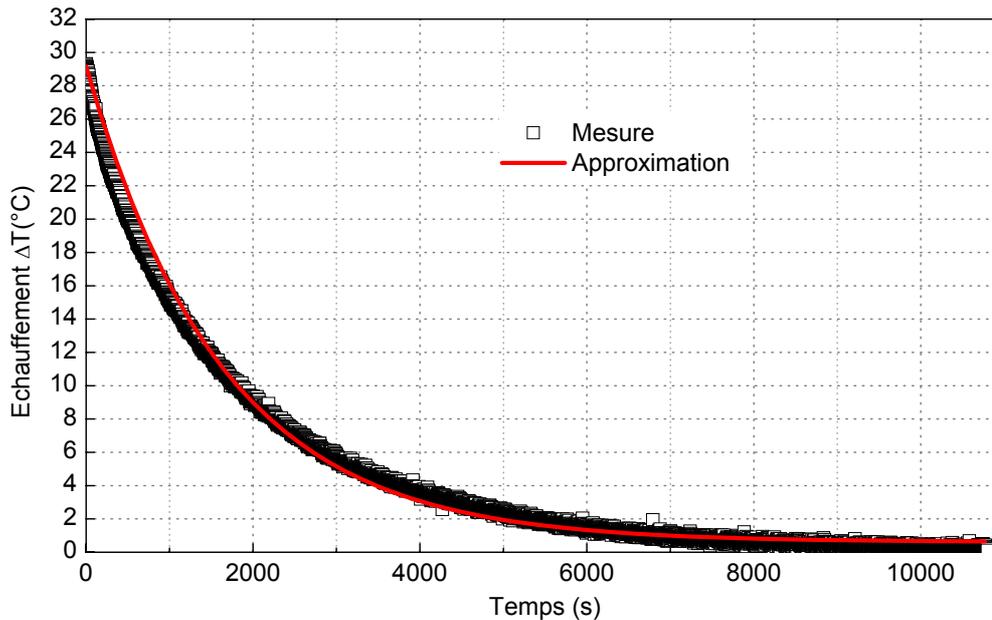


Figure 4.17 : Extraction de constante de temps thermique

Comme le montre la figure 4.17, en approximant la décroissance de la différence de température ΔT pendant la phase de repos par l'équation 4.6, nous pouvons déterminer la valeur de la constante de temps thermique et nous déduisons alors la capacité thermique. Avec les conditions de test définies précédemment, nous obtenons une constante de temps thermique égale à 1530s pour les supercondensateurs de type Maxwell ce qui nous permet de déduire une capacité thermique C_{th} de l'ordre de 510 JK^{-1} . Pour les supercondensateurs EPCOS nous obtenons une constante de temps thermique égale à 1800s et une capacité thermique C_{th} de l'ordre 600 JK^{-1} .

4.3.3 Validation du modèle thermique

Après l'identification du modèle thermique, nous avons cherché à le valider avec des profils rectangulaires. La figure 4.18 illustre la comparaison entre mesure et simulation dont l'écart est toujours inférieur à 2°C quel que soit le niveau de courant. Malgré sa simplicité, le modèle proposé témoigne bien du comportement thermique des supercondensateurs.

Enfin, nous pouvons définir la valeur du courant nominal I_n qui, utilisée dans un profil rectangulaire en courant de charge/décharge, permet d'atteindre, en régime stationnaire thermique, l'échauffement maximum tolérable. En admettant un fonctionnement des supercondensateurs en convection naturelle à la température ambiante de 25°C, la limitation de la température maximale de fonctionnement à 65°C par le constructeur, conduit à un ΔT maximal de 40°C. Dans ces conditions, grâce à la modélisation électrothermique, le courant nominal du supercondensateur Maxwell sera de l'ordre de 185A et de l'ordre de 230A pour le supercondensateur EPCOS.

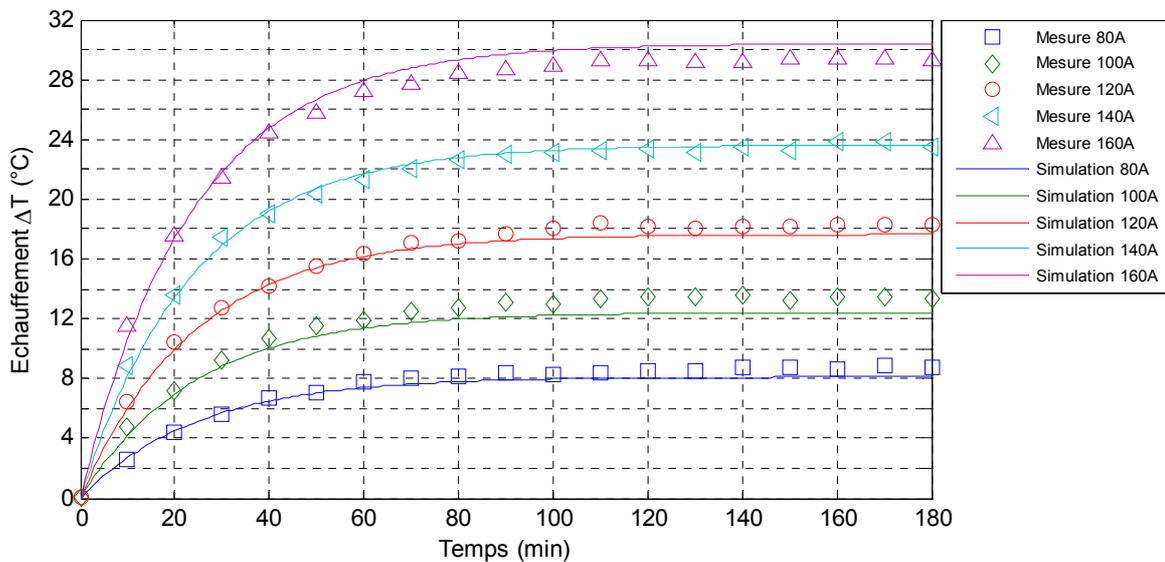


Figure 4.18 : Validation du modèle thermique proposé

Il est également important de valider le modèle thermique avec des profils en courant discontinus à l'image de l'utilisation envisagée pour les supercondensateurs. Dans un premier temps, nous avons appliqué des impulsions de charge/décharge de 300A et de durée 7.5 s. La figure 4.19 montre l'allure du profil en courant qui est caractérisé par une période de 60 s et une valeur efficace de 150A. La figure 4.20 qui compare les résultats de mesure et de simulation, montre que globalement le modèle thermique demeure tout à fait satisfaisant pour des profils en courant discontinus. Cependant, une amélioration de la mesure de température s'avérera nécessaire pour accéder à l'identification des constantes de temps rapides ou des différences entre charge et décharge.

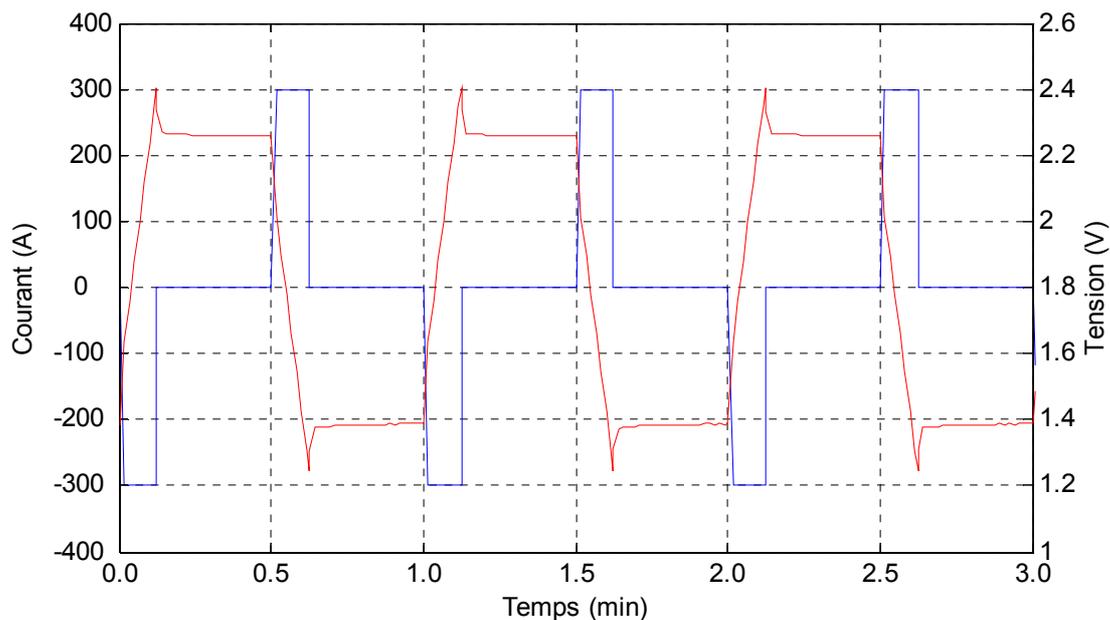


Figure 4.19 : Profil en courant dynamique et réponse en tension correspondante

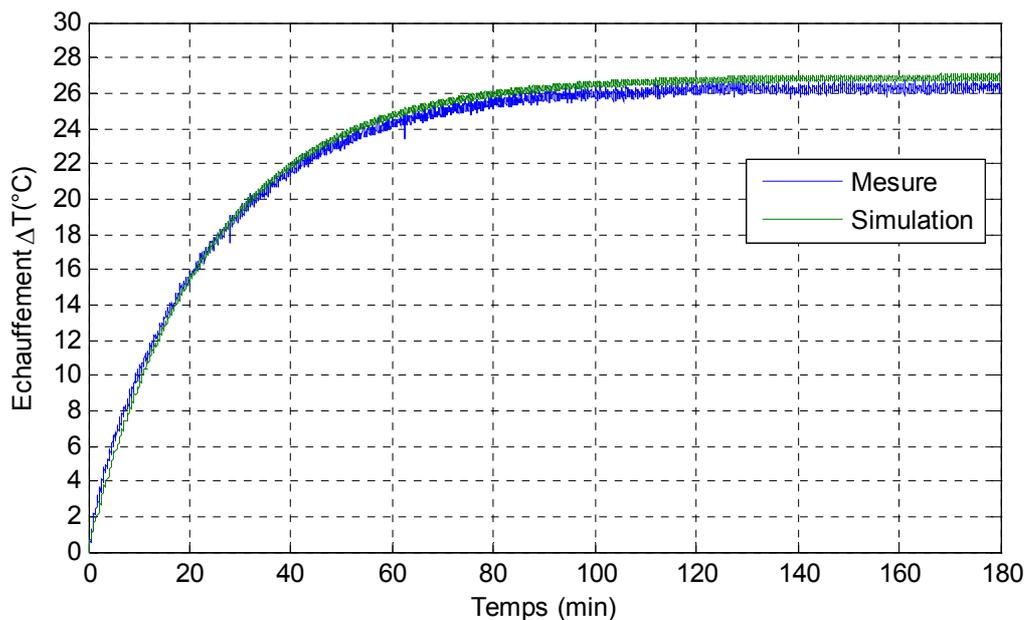


Figure 4.20 : Evolution des échauffements mesurés et simulés avec le profil en courant dynamique

Ensuite nous avons appliqué un profil 400A de même période que le premier mais de valeur efficace différente (163A). Ce profil est maintenu jusqu'à l'obtention du régime stationnaire thermique ensuite nous avons augmenté fortement la discontinuité du profil tout en gardant la même période et la même valeur efficace. Ce changement de la forme du courant est illustré par la figure 4.21. Les résultats de mesure montrent que la température décroît par rapport à la valeur stationnaire. Ceci est dû à une diminution des pertes Joule

puisque la partie réelle dépend de la fréquence. Ce phénomène n'est pas pris en compte avec un simple modèle RC alors qu'avec le modèle électrique proposé dans le chapitre 3 auquel on ajoute la prise en compte de la température, les pertes Joule diminuent et induisent une diminution de la température estimée.

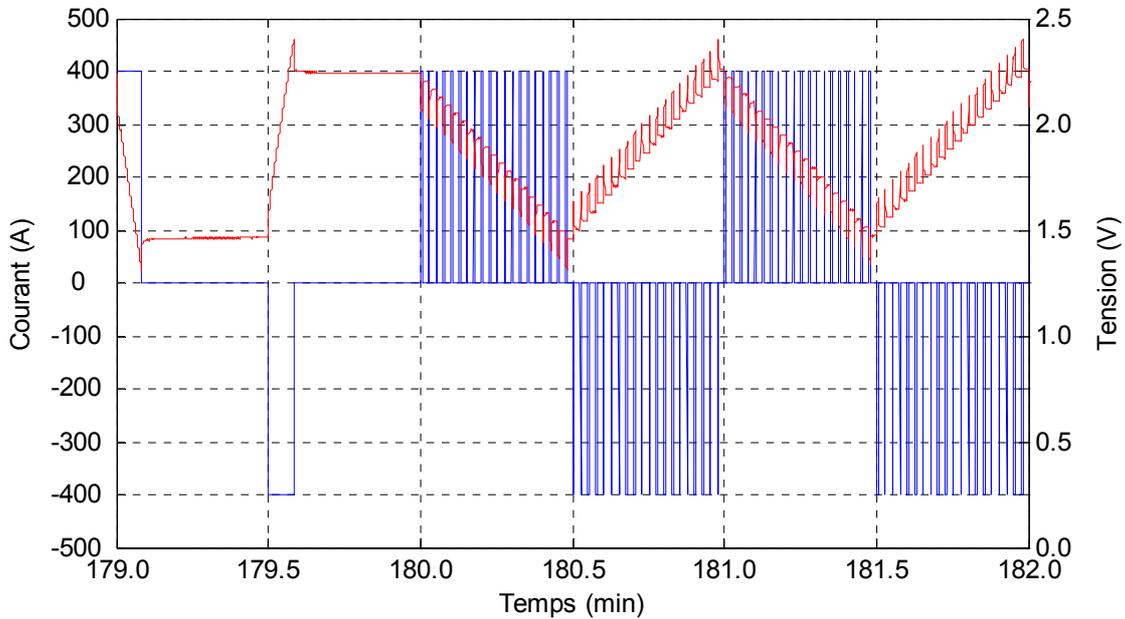


Figure 4.21. Changement de la discontinuité du profil en courant durant l'essai d'auto-échauffement

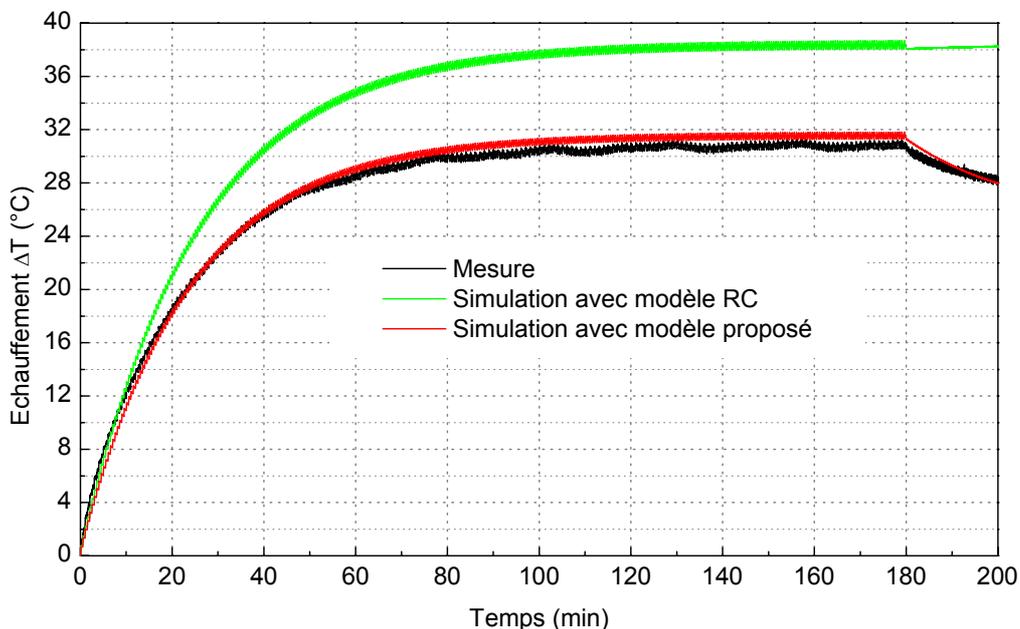


Figure 4.22. Evolution de l'échauffement mesurée et comparaison des résultats de simulations à l'aide du modèle électrique RC et du modèle proposé

Cette différence entre les résultats de simulations et de mesure montre clairement l'intérêt du modèle électrothermique. Cet aspect sera également important pour le calcul des rendements énergétiques avec des profils différents.

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié le comportement thermique des supercondensateurs. Nous avons évalué la dépendance en température des paramètres électriques des supercondensateurs. Les essais de caractérisation à différentes températures ambiantes ont montré une augmentation des résistances quand la température diminue avec une accentuation aux températures négatives. Quant à la capacité, elle est pratiquement indépendante de la température. L'analyse fréquentielle a montré que les variations de la partie réelle de l'impédance avec la température sont plus importantes aux basses fréquences qu'aux hautes fréquences. Ce comportement a été pris en compte dans le modèle électrique par une variation de la résistance d'accès différente de celle de la ligne de transmission.

Ensuite, nous nous sommes intéressés à l'identification d'un modèle thermique de supercondensateur. Grâce aux essais de cyclages à forts niveaux de courant et au modèle électrique qui tient compte de la dépendance en température des paramètres électriques, nous avons identifié et validé un modèle thermique simple pour la prédétermination de la température des points chauds des supercondensateurs c'est-à-dire les bornes. Il a été couplé au modèle électrique. La puissance thermique injectée est calculée à partir du modèle électrique (pertes Joule) dont les paramètres sont ajustés suivant la température estimée par le modèle thermique. Durant cette étape nous avons démontré l'importance de la prise en compte des variations des paramètres électriques en fonction de la température mais également en fonction de la fréquence.

Finalement, la connaissance du comportement électrothermique des supercondensateurs est une étape essentielle pour prouver l'intérêt de leur utilisation dans les applications VEH mais elle reste tout de même insuffisante. Elle doit être complétée par une étude de fiabilité pour évaluer leurs performances en termes de durée de vie, connaître les mécanismes de dégradation qui peuvent avoir lieu dans le supercondensateur, optimiser leur utilisation ainsi qu'améliorer leur conception et leur processus de fabrication.

Chapitre 5 : **Evaluation du vieillissement des supercondensateurs en cyclage actif**

5.1 Introduction

Généralement, l'étude du vieillissement des supercondensateurs est abordée selon deux approches différentes. La première, basée sur des essais à très faibles niveaux de courant, consiste à mettre en évidence l'effet de la tension et de la température sur la durée de vie. La deuxième approche évalue la durée de vie en nombre de cycles charge/décharge grâce à des essais de cyclage actif. Les études réalisées sur ce sujet sont peu nombreuses et il est difficile d'interpréter les résultats obtenus. De plus, les conditions de tests et les profils en courant utilisés ne sont généralement pas ou mal adaptés à l'utilisation des supercondensateurs dans des applications VEH.

Nous avons donc choisi de réaliser des essais de cyclage actif basés sur l'utilisation de profils en courant discontinus et représentatifs du fonctionnement en source de puissance crête, ce qui permet d'évaluer le vieillissement des supercondensateurs grâce au suivi des performances durant le cyclage. Avec les niveaux de courant choisis, les auto-échauffements créés sont importants mais respectent les limites du constructeur. L'objectif consiste à accélérer le vieillissement des supercondensateurs, en comparaison avec les essais de cyclage menés par les constructeurs, et à pouvoir estimer un nombre minimal de cycles pouvant être assurés dans des conditions de sollicitations sévères. On obtient alors un vieillissement dans un délai raisonnable tout en gardant les mécanismes de dégradation observés en usage normal.

Ainsi, dans ce chapitre, après avoir présenté les méthodes d'étude du vieillissement des supercondensateurs existantes, nous justifions le choix des essais que nous avons réalisés. La deuxième partie aborde la spécification des profils en courant utilisés pour le cyclage actif. Ensuite, nous présentons les méthodes de test et de caractérisation périodique. Finalement,

nous présentons les résultats de cyclage et discutons les tendances observées avant de conclure.

5.2 Problématique de l'étude du vieillissement des supercondensateurs

5.2.1 Objectif : la fiabilité des éléments de stockage

L'étude de fiabilité permet d'estimer la durée de vie d'un composant dans un environnement donné. Cela passe par la compréhension des mécanismes de dégradation pour pouvoir agir sur le processus de fabrication afin d'améliorer les performances. On distingue alors deux définitions possibles de la fiabilité [Vall-03]:

-la fiabilité opérationnelle qui résulte de l'observation et de l'analyse du comportement d'un nombre important d'échantillons en fonctionnement réel. Il s'agit donc d'un traitement statistique de retours d'expérience.

- la fiabilité prévisionnelle qui estime la fiabilité future du système. Généralement, elle est déduite des essais de vieillissement accéléré sur un grand nombre d'échantillons avec des contraintes supérieures à celles qui résultent d'un fonctionnement réel. Toutefois, il faut au préalable identifier les paramètres physiques et électriques qui accélèrent le vieillissement ainsi que les lois de dégradation. On doit également s'assurer que le vieillissement accéléré ne fait pas intervenir des mécanismes de dégradation différents de ceux qui peuvent avoir lieu dans les conditions normales de fonctionnement.

En électronique, les principaux paramètres qui affectent la durée de vie des composants sont la température, le courant et la tension. L'effet de la température s'accroît selon la loi d'Arrhenius c'est-à-dire en $\exp(-E_a / kT)$ où E_a est l'énergie d'activation, k la constante de Boltzmann et T la température en Kelvin. Pour le courant et la tension, la fonction d'accélération du vieillissement est respectivement en I^n et V^m avec n et m exposants >1 .

Concernant les éléments de stockage électrochimique, l'étude du vieillissement se complique encore. En effet, la réalisation des essais de vieillissement nécessite la mise en place d'une plate-forme complexe dont la composante fondamentale est un testeur multivoies caractérisé par des gammes en courant de quelques centaines d'ampères et différents calibres en tension. Pour des raisons de coût et de temps, le nombre d'échantillons est extrêmement limité, ce qui ne permet pas de faire des statistiques comme l'exige une étude de fiabilité.

Pour augmenter le nombre d'échantillons, sans augmenter la durée des tests ou le nombre de voies, les essais peuvent être réalisés sur des modules composés par la mise en série de plusieurs cellules élémentaires. Cependant, la dispersion des capacités donc des tensions et des températures entre éléments provoque des contraintes et des vieillissements différents difficiles à interpréter. Enfin, au vieillissement des matériaux et de leurs interfaces, viennent se rajouter des phénomènes électrochimiques qui complexifient l'explication des résultats.

Les études de vieillissement des supercondensateurs se sont inspirées des travaux réalisés et des procédures définies pour les batteries. Ces dernières, spécifient des tests qui permettent d'identifier l'influence de chaque paramètre tel que la température, l'état de charge, la variation de la profondeur de décharge et les niveaux de puissance des impulsions de charges/décharges, d'une manière séparée [Badi-00] [Inl-05]. Récemment, un manuel de test dédié aux supercondensateurs édité par le laboratoire INEEL préconise l'étude du vieillissement en trois étapes [Inee-04]:

- le test de stabilité du point de fonctionnement : il consiste, une fois le profil de cyclage défini, à vérifier si la réponse électrique et thermique du supercondensateur reste dans les limites fixées.
- le test de cyclage actif : l'objectif est le suivi du vieillissement en fonction du nombre de cycles réalisés avec un niveau de puissance important. Cette étape débute par le choix d'un critère de fin de vie qui peut être, comme pour les fabricants, le doublement de la résistance interne par rapport à sa valeur initiale ou une diminution de 20% de la capacité. Il peut également être basé sur l'aptitude du supercondensateur à réaliser un essai d'évaluation des performances. Le test de cyclage actif est alors démarré et sera interrompu périodiquement par une phase de caractérisation.
- le test de vie calendaire : permet l'évaluation du vieillissement des supercondensateurs au cours du temps dans des conditions d'échanges énergétiques minimaux. Ces tests sont réalisés à plusieurs températures et pour différentes tensions maintenues aux bornes de l'élément.

Ensuite, deux facteurs d'accélération, l'un issu du test de cyclage actif et l'autre du test de vie calendaire, peuvent être identifiés et combinés pour estimer la durée de vie dans différentes conditions d'usage. Ce principe est décrit dans les travaux de Haskins et al. qui donnent une méthode de détermination de ces facteurs d'accélération [Inl-05]. Initialement développée pour les batteries, elle a été étendue aux supercondensateurs.

5.2.2 Durée de vie calendaire

Les données sur la durée de vie calendaire des supercondensateurs viennent principalement des constructeurs. Le fabricant EPCOS, par exemple, propose un abaque qui permet d'estimer la durée de vie en fonction de la tension de travail pour différentes températures ambiantes [Epcos-a]. On peut y lire une durée de vie de 10 ans à 2.5V et 25°C qui double lorsqu'on diminue la tension de 100mV ou la température de 10°C. A partir de ces données, nous avons extrait, pour chaque tension, le tracé d'Arrhenius qui représente le logarithme de la durée de vie en fonction de l'inverse de la température. Sa représentation, figure 5.1, montre des durées de vie jusqu'à 20 ans vraisemblablement extrapolées grâce à un essai de vieillissement de référence associé à une énergie d'activation constante et en supposant identiques l'effet d'une élévation de 100mV et celui d'une augmentation de 10°C.

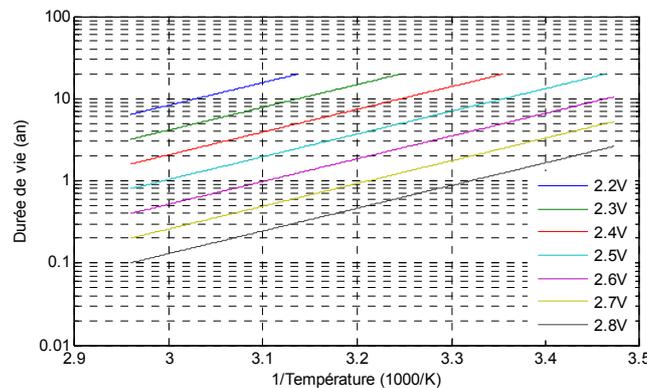


Figure 5.1 : Tracé d'Arrhenius de la durée de vie pour plusieurs tensions

Une des méthodes pour aboutir au résultat précédent est exposée par Kötz et al. qui ont étudié l'influence de la température et de la tension sur le vieillissement des supercondensateurs Maxwell 350F [Kötz-06]. Le principe consiste à mesurer le courant de fuite pour des tensions entre 2.5V et 3V et pour des températures entre -40°C et 70°C. Ceci permet d'obtenir le tracé d'Arrhenius du courant de fuite pour plusieurs niveaux de tension représenté sur la figure 5.2. L'augmentation du courant de fuite devrait témoigner d'une accélération des mécanismes de vieillissement avec la tension et la température. En parallèle, le vieillissement mesuré lors d'un test de 4000h à 25°C et 2.5V permet de déduire, par extrapolation, une durée de vie de 300 ans dans ces conditions. Ensuite, en supposant que le courant de fuite est proportionnel au taux de vieillissement, la correspondance entre durée de vie, tension et température est faite grâce au tracé d'Arrhenius et la durée de vie estimée à 2.5V et 25°C. Ainsi, en se basant sur ces résultats, la durée de vie attendue est de l'ordre de 20 ans pour un élément à 3V et 25°C puis de l'ordre de 10 ans à 2.5V et 65°C.

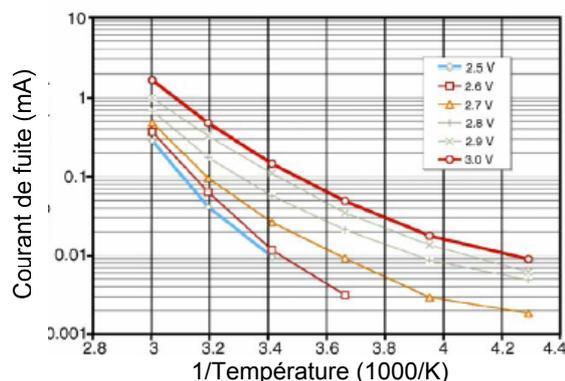


Figure 5.2 : Tracé d'Arrhenius du courant de fuite pour plusieurs tensions [Kötz-06]

Bien que la démarche précédente soit séduisante, elle conduit à des durées de vie supérieures dans un rapport 10 à celles données par les constructeurs. En effet, une étude de Maxwell sur des éléments à 2.5V et 65°C montre que la capacité a diminué de plus de 20% et la résistance a doublé après environ un an [Maxw-w0]. Ce résultat est d'ailleurs tout à fait comparable aux données EPCOS. D'autre part, les travaux de Desprez et al. font état d'une diminution du courant de fuite entre l'état initial et après 500h de vieillissement à 2.5V sur des supercondensateurs SAFT, alors qu'on s'attend plutôt à une augmentation [Desp-03].

Compte tenu de ce qui précède, nous avons entrepris un essai couplé vieillissement calendaire / mesure du courant de fuite. Pour deux supercondensateurs M26-5 et E27-12, nous avons imposé des conditions de vieillissement de 2.5V et 65°C pendant une durée de 1000h interrompue par des essais de caractérisation intermédiaire. Les résultats sont donnés sur les figures 5.3.a et 5.3.b qui montrent les mesures de résistance et de capacité obtenues. Une extrapolation basée sur des critères de fin de vie classiques (-20% de C et +100% de R) permet de déduire des durées de vie proches de 2 ans dans le cas du supercondensateur E27-12 EPCOS et de 2.5 ans pour le M26-5 Maxwell.

Concernant le courant de fuite, la mesure a été faite à chaque état de vieillissement de l'essai précédent. Les résultats sont donnés dans le tableau 5.1 où chaque point est obtenu après 72h de stabilisation des conditions 2.5V et 65°C. Pour les deux supercondensateurs le courant de fuite ne cesse de diminuer au cours du vieillissement. Même si la durée de l'essai est relativement faible en comparaison avec la durée de vie dans ces conditions, ces résultats mettent en évidence la difficulté d'établir un lien immédiat entre le vieillissement et le courant de fuite.

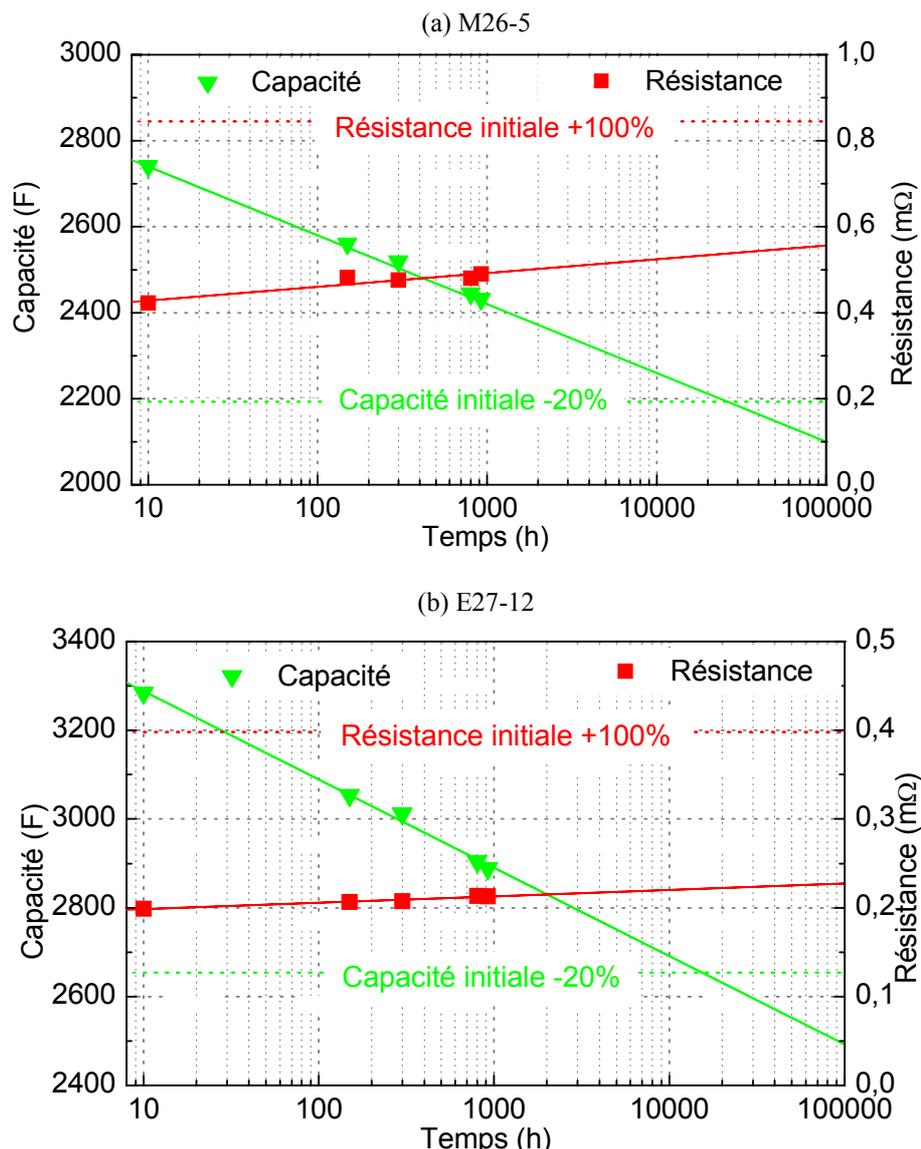


Figure 5.3 : Evolution de la capacité et de la résistance à 2.5V / 65°C et détermination de la durée de vie par extrapolation

Tableau 5.1 : Courant de fuite mesuré durant le vieillissement à 2.5V et 65°C

Durée de vieillissement @2.5V/65°C	0h	150h	300h	700h	770h
$I_{fuite @72h}$ Maxwell BCAP0010 (mA)	7.9	5.7	4.3	2.7	2.5
$I_{fuite @72h}$ EPCOS B49410B2276Q (mA)	11.9	7.4	5.2	3.5	3.3

Finalement, la démarche présentée est intéressante mais nécessite une détermination précise de la durée de vie du supercondensateur lors de l'essai de vieillissement de référence. Ce dernier devra être fait dans des conditions conduisant à un vieillissement significatif en regard des critères de fin de vie, ce qui amène à augmenter la température et la tension. Il faut aussi confirmer l'augmentation du courant de fuite avec le taux de vieillissement ou bien déterminer un autre moyen pour calculer les facteurs d'accélération relatifs à la température et à la tension.

5.2.3 Durée de vie cyclique

Les travaux sur le vieillissement des supercondensateurs en cyclage actif sont relativement peu nombreux dans la littérature. Ainsi, Coquery et al. ont publié les résultats de cyclage actif avec des supercondensateurs NESS 5000F [Coqu-04]. En premier lieu, deux profils de mission typiques pour des applications de transport ont été définis l'un pour le ferroviaire et le second pour l'automobile. Les essais ont été réalisés à température ambiante avec une valeur efficace de courant égale à 150A. L'évolution de la température, de la résistance et de la capacité jusqu'à 150000 cycles sont montrés pour plusieurs supercondensateurs. Ils montrent essentiellement une augmentation de 10% de la résistance série et 10% de diminution de capacité.

Dans la référence [Rizo-06] des essais de cyclage avec un profil composé de phases de charge/décharge à 120A et de valeur efficace de courant 100A ont été réalisés à température ambiante et sans que la tension aux bornes de chaque supercondensateur dépasse 2V. Les résultats de ces essais montrent qu'après 250000 cycles le vieillissement est négligeable (4% de diminution de capacité et 7% d'augmentation de résistance). Dans cette étude l'influence de déséquilibre en tension des éléments associés en série a été également mise en évidence.

Enfin, Maxwell montre 10% de diminution de capacité et moins de 10% d'augmentation de résistance après 100000 cycles, avec un profil en courant de 90A et pour des variations de la tension entre 1.15V et 2.3V à température ambiante, et 40% d'augmentation de résistance série et 38% de perte de capacité après 500000 cycles avec un courant de 100A et pour des variations de tension 1.8 et 2.7V.

Tableau 5.2 : Récapitulatif des résultats de cyclage actif des supercondensateurs

S-cap	I _{pic} (A)	I _{eff} (A)	Périodicité	V _{min} -V _{max}	Nb cycles	ΔR	ΔC
Nesscap5kF	600	150	1min	V _{max} =2.7V	150K	+10%	-10%
Maxwell2,7kF	120	100	50 sec	V _{max} =2V	250K	+7%	-4%
Maxwell2,6kF	90	90	**	1.15V-2.3V	100K	+10%	-10%
Maxwell2,6kF	100	100	**	1.8V-2.7V	500K	+40%	-38%

Nous récapitulons tous ces résultats dans le tableau 5.2. Nous remarquons l'absence de lien entre ces différents essais. Par conséquent il est difficile d'interpréter les résultats obtenus et d'estimer une durée de vie en cyclage des supercondensateurs. C'est la raison pour laquelle nous avons envisagé de faire des essais de cyclage actif afin d'enrichir ces données surtout avec des profils en courant plus adaptés à leur utilisation dans les applications VEH.

5.3 Mise en œuvre expérimentale et protocole de test

5.3.1 Plate-forme de cyclage et de caractérisation “CYCADES”

La plate-forme CYCADES a été mise en œuvre pour le cyclage et la caractérisation des éléments de stockages. La figure 5.4 en donne une vue d'ensemble qui montre les trois composants principaux. Les deux premiers ont déjà été évoqués dans le chapitre 3. Il s'agit d'une part, du banc de charge / décharge Digatron qui est une source de courant réversible 0-20V, $\pm 800A$, programmable par le logiciel BTS600, et d'autre part, de la station Zahner IM6 dont on utilise principalement la fonction analyseur d'impédance grâce à son amplificateur PP240. Ces dispositifs sont complétés par une enceinte climatique $-60 +180^{\circ}C$ de grand volume utile de manière à pouvoir accueillir les supercondensateurs connectés aux deux voies de test du banc Digatron qu'il s'agisse d'éléments simples ou de modules.



Figure 5.4 : Plate-forme de cyclage et de caractérisation des supercondensateurs

La mise en place de cette plate-forme permet désormais de réaliser une étude complète sur le système supercondensateur qui va de la caractérisation électrique et thermique, aux essais de vieillissement. Au cours du cyclage actif, un traitement en ligne des mesures permet d'une part le suivi en temps réel de l'évolution des paramètres d'un modèle électrique simple, et d'autre part, d'agir sur le déroulement de l'essai. De plus, grâce à un post traitement plus sophistiqué des fichiers de mesures sauvegardés, les détails sur le vieillissement pourront être obtenus et en particulier l'évolution des paramètres de modèles plus élaborés.

5.3.2 Spécification des profils en courant impulsionnel

La spécification des profils en courant a été pensée pour être aussi proche que possible des conditions réelles de fonctionnement et pour obtenir un vieillissement des

supercondensateurs dans un délai raisonnable tout en conservant les modes de vieillissement observés en usage réel. Elle est basée à la fois sur les spécificités des applications VEH et sur les caractéristiques des supercondensateurs [Lajn-05a].

La synthèse des besoins en puissance issue des profils d'usage normalisés et des procédures de test pour les éléments de stockage montre que les profils en courant qui en découlent peuvent atteindre 800A sur des durées comprises entre 0.1s et 10s. De plus, les supercondensateurs emmagasinant une énergie finie, la répétition de charge/décharge est indispensable. Cette répétition, corrélée avec les durées d'accélération/freinage et d'arrêt/démarrage d'un véhicule en environnement urbain, aboutit à une périodicité typique de l'ordre de la minute. Selon le type de véhicule hybride, la durée de l'impulsion en courant va de 0.5s à 2s pour des micro-hybrides et de 2s à 10s pour des hybrides moyens. Bien que la résistance interne des supercondensateurs soit très faible, de telles sollicitations en courant conduisent à un auto-échauffement conséquent qui doit être pris en compte pour une étude en cyclage actif.

Afin de se détacher davantage de l'application, nous avons proposé des profils en courant paramétriques. La figure 5.5 montre l'allure et les caractéristiques de ces profils en courant fortement discontinus. Ils sont composés d'une première demi-période de décharge qui comporte une impulsion de courant d'amplitude \hat{I} et de durée τ . La sollicitation en décharge de l'élément ramenée à la demi-période permet de définir un rapport cyclique α . Les impulsions présentées ont toutes une valeur efficace commune. Compte tenu des durées de décharges τ envisagées et de la valeur du courant efficace choisi, les amplitudes maximales des courants respectent $\hat{I}^2 = I_{eff}^2 / \alpha$. Ainsi, en utilisant plusieurs profils avec des amplitudes maximales différentes, nous pouvons en plus évaluer l'effet de la discontinuité des profils (à valeur efficace commune) sur le vieillissement des supercondensateurs. En admettant que le comportement des supercondensateurs en charge et en décharge est symétrique c'est-à-dire avec un rendement faradique unitaire, une seconde demi-période de charge composée d'une impulsion identique à la précédente doit assurer le retour à l'état chargé du départ.

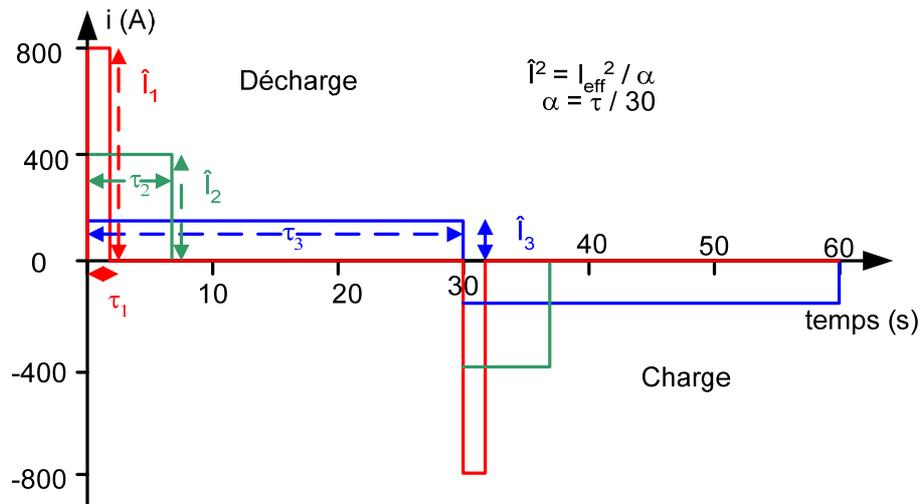


Figure 5.5 : Profils en courant spécifiés pour le cyclage

Cependant, au cours des essais de longue durée, les paramètres des supercondensateurs peuvent changer et/ou un cumul de très faibles imprécisions sur les durées de chaque phase peut causer une dérive de la tension. Même avec un banc de charge/décharge extrêmement précis, une erreur infime sur le suivi de la consigne en courant entraîne la non-neutralité de la quantité de charge échangée par cycle. Le cumul de ces erreurs provoque une dérive de la tension finale. Ainsi, en prenant par exemple une précision de 0.05% sur la régulation en courant et un profil caractérisé par $\hat{I}=400$ A et $\tau=7.5$ s, une erreur de 0.2 A pendant 15 s avec une capacité de 2600 F conduit à une différence de tension entre le début et la fin de chaque cycle de l'ordre de 1mV. Le nombre de cycles visé étant de quelques milliers, on voit vite que l'utilisation d'un profil en courant tout seul ne convient pas. Il faut donc opter pour un critère d'arrêt en tension à la recharge. C'est ainsi que nous avons choisi d'arrêter la recharge lorsque la tension du supercondensateur atteint 2.5 V.

5.3.3 Protocole expérimental

5.3.3.1 Conditions de cyclage et validation des profils en courant

Les essais de cyclage actif ont été réalisés dans une enceinte climatique à 40°C. Nous avons prêté une attention particulière à la disposition des éléments testés à l'intérieur de l'enceinte climatique. En effet, il faut veiller à ce que le flux d'air soit uniforme sur toute la surface des supercondensateurs pour éviter une disparité d'auto-échauffements entre des parties d'un seul supercondensateur ou/et entre des éléments identiques testés avec le même profil en courant. Les supercondensateurs sont alors placés à la même hauteur et disposés

d'une manière symétrique par rapport aux ventilations. Enfin, nous avons choisi d'arrêter le cyclage si la tension venait à dépasser 2.7V ou si une des températures dépasse 75°C.

La méthodologie de caractérisation thermique présentée dans le chapitre précédent est également utilisée ici pour évaluer le comportement thermique des supercondensateurs dans ces conditions de cyclage c'est-à-dire dans l'enceinte climatique. Dans ce cas, le phénomène de convection forcé vient modifier la réponse thermique des éléments testés. Nous avons alors identifié une résistance thermique de l'ordre de 1°C/W et une constante thermique de 600s pour les deux types de supercondensateurs Maxwell et EPCOS. La figure 5.6 compare les résultats de simulation et de mesure d'un supercondensateur Maxwell pour deux profils rectangulaires à courants efficaces 150A et 200A. Grâce à cette étape préliminaire nous pouvons vérifier la réponse thermique par simulation avant de démarrer le cyclage actif.

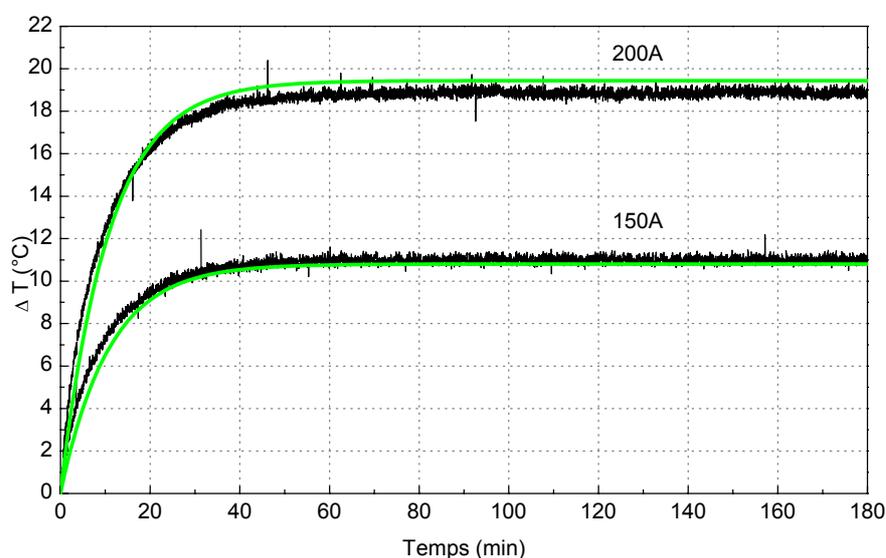


Figure 5.6 : Comparaison entre mesure et simulation de la réponse thermique

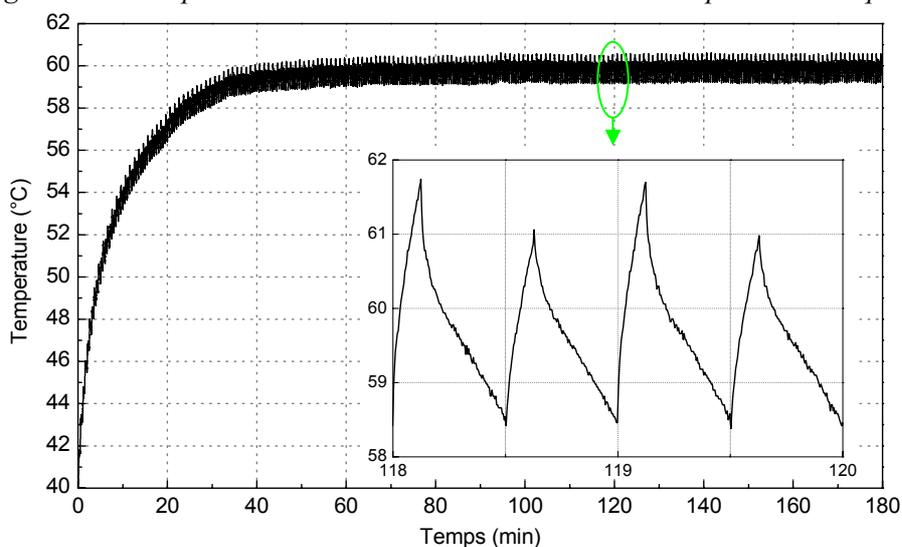


Figure 5.7 : Obtention d'un régime stationnaire thermique avec un profil 400A et détail de l'évolution de la température à l'échelle de deux cycles

Pour les deux premiers supercondensateurs testés, la valeur efficace du courant a été fixée de sorte qu'au début du cyclage et en régime stationnaire thermique, la température du point chaud (les bornes) soit voisine de 60°C avec une ambiante de 40°C. Dans ces conditions, l'auto-échauffement est loin d'être négligeable et contribue au vieillissement du supercondensateur tout en respectant la limite thermique fixée par le constructeur. Ainsi, la figure 5.7 montre l'évolution de la température des bornes lors des premiers cycles de l'essai avec un profil 400A caractérisé par une valeur efficace du courant $I_{eff}=200A$. On vérifie en particulier que la température moyenne du point chaud s'établit autour de la valeur initialement prévue par la simulation. A l'échelle de deux cycles, le détail de cette courbe permet de mettre en évidence les variations de température, liées à la discontinuité du profil, et une légère différence entre charge et décharge qui reste tout de même à confirmer.

5.3.3.2 Essais de caractérisation périodique

Sur la base de ces premiers essais, le cyclage actif sera réalisé en incluant une caractérisation périodique des composants. Son but est de suivre l'évolution des paramètres électriques afin d'évaluer l'effet du cyclage sur les caractéristiques électriques et de déceler les facteurs qui interviennent dans le vieillissement. Les essais de caractérisation retenus sont les essais à courant constant, définis dans le chapitre 3, avec les niveaux de courant de 50, 100, 150 et 200A, et les essais de spectroscopie d'impédance en mode potentiostatique (tension de polarisation 2V, amplitude AC 10mV, plage de fréquence [10 mHz ; 1kHz]).

La figure 5.8 montre l'effet du cyclage sur la réponse fréquentielle. La modification de l'impédance se traduit principalement par une augmentation de la partie réelle sur la totalité de la plage de fréquence utile puis une diminution de la partie imaginaire réellement significative aux très basses fréquences et due à une diminution de la capacité.

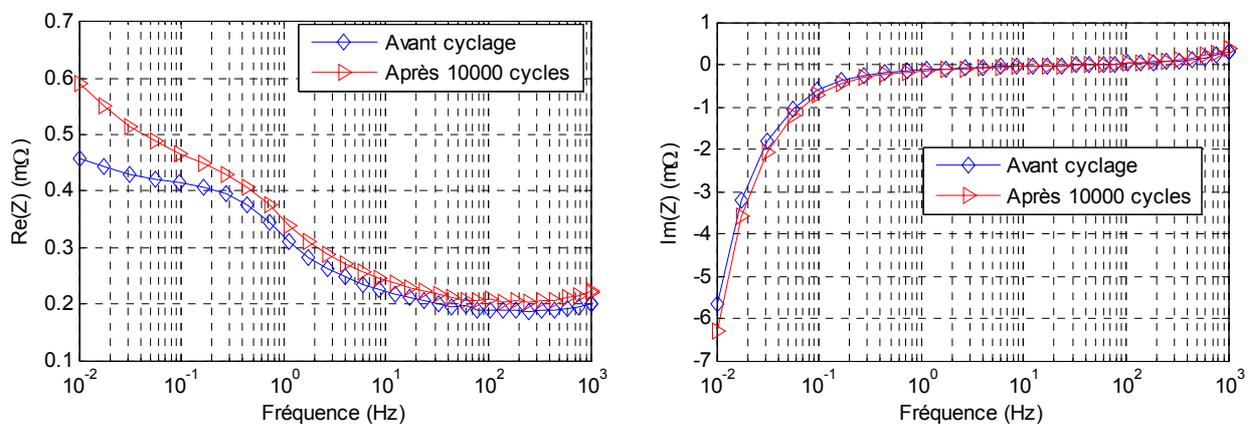


Figure 5.8 : Changement des parties réelle et imaginaire de l'impédance après essais de cyclage actif

Dans la procédure de caractérisation électrique, les conditions de tests sont des facteurs importants et peuvent avoir une incidence sur l'exploitation et l'interprétation des résultats. Ainsi, dans cette étude, la méthodologie développée est basée sur les étapes suivantes :

- procédure de caractérisation initiale à 25°C et lancement du cyclage à 40°C ;
- en fin de cyclage, la tension du supercondensateur est ramenée à 2V et la température dans l'enceinte climatique est fixée à 25°C ;
- le supercondensateur est laissé en circuit ouvert pendant un temps suffisant, supérieur à 12h, pour considérer l'élément dans un état d'équilibre électrique et thermique ;
- procédure de caractérisation à 25°C ;
- reprise du cyclage après stabilisation de la température à 40°C.

L'expérience montre que le temps de repos entre la fin du cyclage et les essais de caractérisation est un paramètre sensible. Bien que le composant soit maintenu à température et tension constantes après cyclage, le temps de relaxation des contraintes électriques et thermiques semble avoir une influence sur les caractéristiques du supercondensateur testé [Lajn-06b]. Ce phénomène est mis en évidence par la figure 5.9.a où on compare la partie réelle de l'impédance mesurée avant et après cyclage. Pour un supercondensateur Maxwell, après 10000 cycles, la mesure d'impédance réalisée 24h après l'arrêt du cyclage montre une augmentation significative de la partie réelle dans le domaine des basses fréquences. Les mesures réalisées 48h puis 72h après le cyclage montrent que cet écart diminue.

La figure 5.9.b montre que le même phénomène est constaté avec les supercondensateurs EPCOS. Dans ces conditions, il devient difficile de quantifier le vieillissement effectif du composant. De plus, le choix d'un temps de repos important risque d'influencer les résultats de l'essai de cyclage dans son ensemble. Globalement, le supercondensateur a vieilli mais la quantification des variations de ses paramètres électriques est très sensible au temps de repos malgré le fait qu'il ne subit aucune contrainte électrique (tension à vide 2V) ni thermique (température constante 25°C).

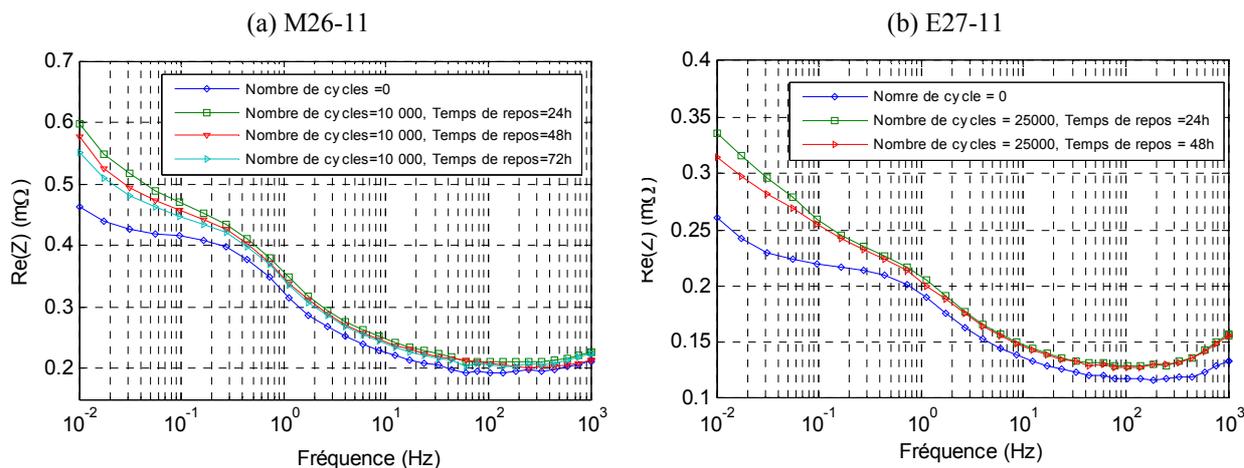


Figure 5.9: Influence du temps de repos sur la partie réelle de l'impédance

Dans le but de simplifier la représentation et l'interprétation des résultats de caractérisation obtenus, nous avons choisi de représenter deux paramètres pour chaque type d'essai.

Parmi les résultats d'essais à courant constant nous allons suivre l'évolution de la résistance $R_C(200A)$ et de la capacité $C_C(200A)$ mesurées durant la phase de charge avec un essai à 200A.

En ce qui concerne les résultats de spectroscopie d'impédance, nous allons suivre la capacité $C(10mHz)$ déduite de la valeur de la partie imaginaire à 10mHz et la partie réelle de l'impédance mesurée à 100mHz que nous notons $ESR(100mHz)$. Ce choix se justifie par le fait que les variations de la partie imaginaire à 10mHz sont plus importantes que les variations aux autres fréquences et donc elles sont plus faciles à détecter. En ce qui concerne la partie réelle à 100mHz, avec les profils utilisés, les pertes Joule induites au début du cyclage sont pratiquement équivalentes au produit $ESR(100mHz)$ multiplié par le carré de la valeur efficace du courant. D'autre part, l'expérience a montré que les mesures à cette fréquence sont plus répétables que les mesures des parties réelles à des fréquences plus basses. Finalement, la partie réelle à 100mHz contient un terme qui dépend de la résistance électrique de contact au niveau du report des électrodes sur les bornes et d'un terme dit résistance ionique qui dépend de la conductivité de l'électrolyte, contrairement à ce qui se passe à des fréquences plus hautes (mais toujours $<1kHz$) où le terme prépondérant est celui lié à la résistance de contact. Comme l'électrolyte est un paramètre clé qui influe les performances du supercondensateur il paraît évident de le prendre en compte.

5.4 Résultats de cyclage actif

5.4.1 Première série : utilisation des profils 200A et 400A

L'objectif de cette campagne d'essais est d'étudier la différence entre le vieillissement provoqué par un courant impulsionnel et celui créé par un courant rectangulaire c'est-à-dire sans phase de repos (cf. paragraphe 5.3.2). Pour cela, on réalise le cyclage actif de deux supercondensateurs Maxwell M26-4 et M26-5 auxquels on applique des profils en courant dont la valeur efficace commune est 200A.

Le premier, dit profil 200A, est représenté sur la figure 5.10.a et est caractérisé par $\hat{I}=I_{eff}$. En se basant sur les profils spécifiés précédemment, ce profil devrait être rectangulaire de période 1 min. Cependant, avec une valeur de capacité de 2600F, une résistance série interne de l'ordre de 0.5m Ω et une variation de tension comprise entre 0 et 2.5V, une phase de charge/décharge à 200A pendant 30s constitue la limite de ce que peut réaliser l'élément si bien qu'elle ne pourra pas être garantie après un certain vieillissement. Pour s'affranchir de cette contrainte, la commutation charge/décharge est faite lorsque la butée de tension correspondante est atteinte, soit 1.25V pour la décharge et 2.5V pour la charge. Ceci conduit à une période d'environ 27s en début de cyclage.

En ce qui concerne le deuxième profil, comme illustré figure 5.10.b, nous avons fixé sa valeur crête à la valeur du calibre en courant de notre banc, soit 400A.

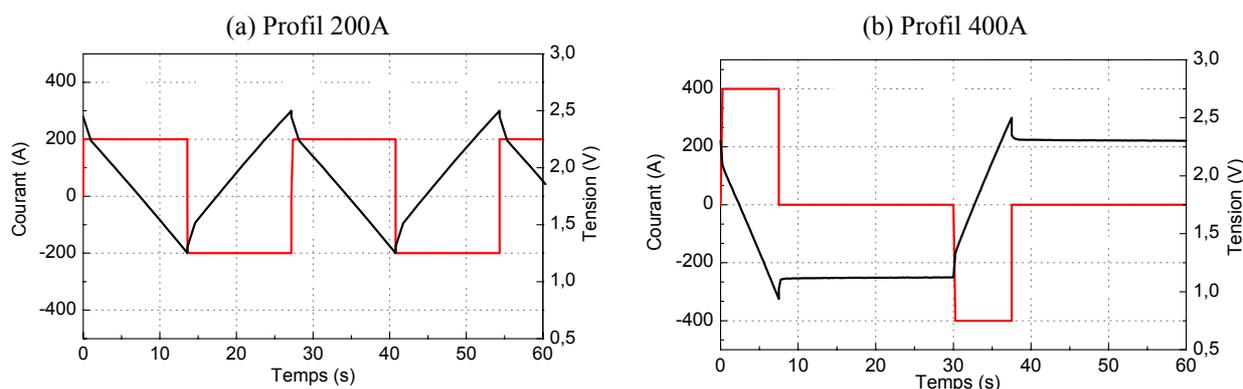


Figure 5.10: Profils de courant 200 et 400A et réponses en tension correspondantes

Même si ces profils de courant ont la même valeur efficace, leurs compositions spectrales sont différentes comme le montre la figure 5.11.a qui donne les amplitudes des premiers harmoniques. Ces valeurs associées à des parties réelles de l'impédance qui varient en fonction de la fréquence, peuvent conduire à des auto-échauffements différents. Cependant, comme le montre la figure 5.11.b, sur la plage de fréquence occupée par les

premiers harmoniques en courant, la partie réelle de l'impédance varie très peu. D'ailleurs, le calcul des pertes Joule sur un cycle, en exploitant ces valeurs, donne respectivement 18.4W et 18.45W pour les profils 200A et 400A. Finalement, ceci nous amène à considérer le système comme composé d'une résistance unique dont la valeur correspond à $ESR(100mHz)$ ce qui nous permet de vérifier de manière simple la cohérence des résultats qui seront obtenus par la suite.

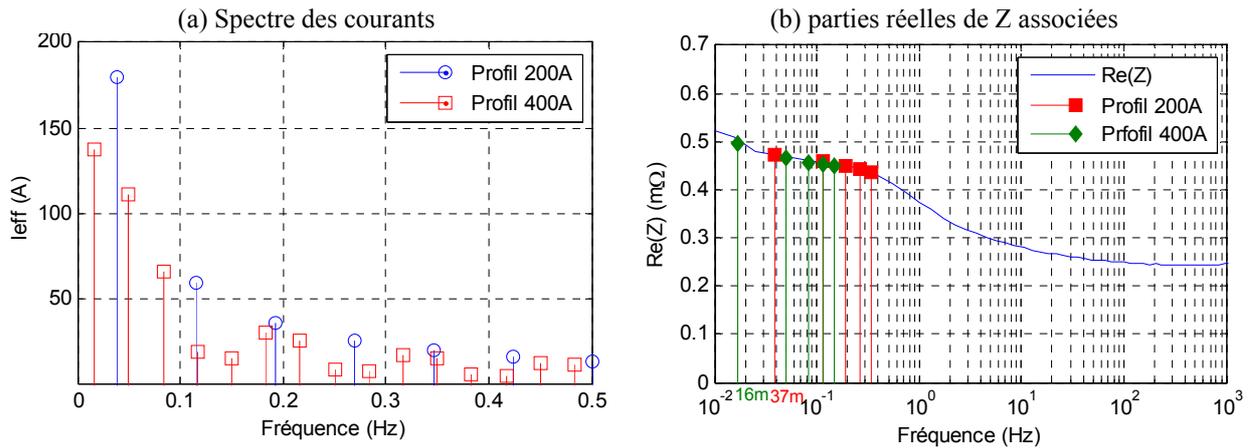


Figure 5.11: Spectre des profils 200A et 400A et parties réelles de l'impédance correspondantes

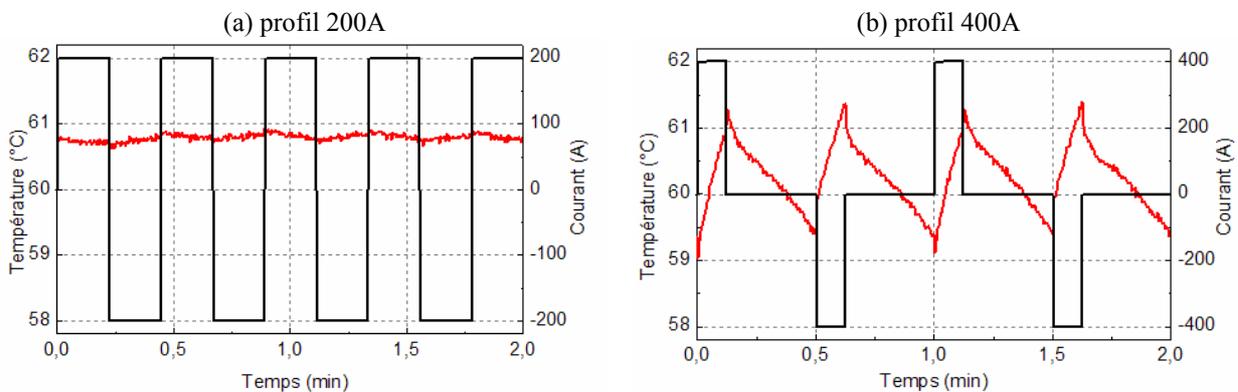


Figure 5.12: Températures des bornes en régime stationnaire observées à l'échelle de quelques cycles

Dans ces conditions, le faible écart de valeur moyenne sur l'échauffement est lié essentiellement à une légère différence entre les deux supercondensateurs en termes de résistance interne initiale. Ce point est illustré sur la figure 5.12 où l'on montre le détail de l'évolution de la température des bornes en régime stationnaire thermique. Nous remarquons aussi qu'à l'échelle d'un cycle les températures évoluent différemment. En effet, la variation autour de la valeur moyenne est très faible dans le cas du profil 200A, sur le profil 400A en revanche l'ondulation de température est très nette et correspond bien aux variations de courant.

Afin de comparer les résultats obtenus, même si le profil 200A a une période apparente proche de 27s, nous allons considérer qu'il s'agit d'un courant continu. C'est le profil 400A qui servira de référence en ce qui concerne le nombre de cycles en fonction duquel seront exprimées les évolutions des paramètres électriques. La caractérisation périodique tous les 5000 cycles, voire 2500 cycles en début de cyclage, est alors faite en même temps pour les supercondensateurs M26-4 et M26-5.

Du point de vue résistance, les figures 5.13.a et 5.13.b représentent l'évolution de $ESR(100mHz)$ et $Rc(200A)$ en fonction du nombre de cycles pour les deux supercondensateurs testés. Après 25000 cycles, les points de mesure montrent une augmentation des résistances de l'ordre de 20% pour le supercondensateur testé avec le profil 200A et 36% pour le supercondensateur testé avec le profil 400A.

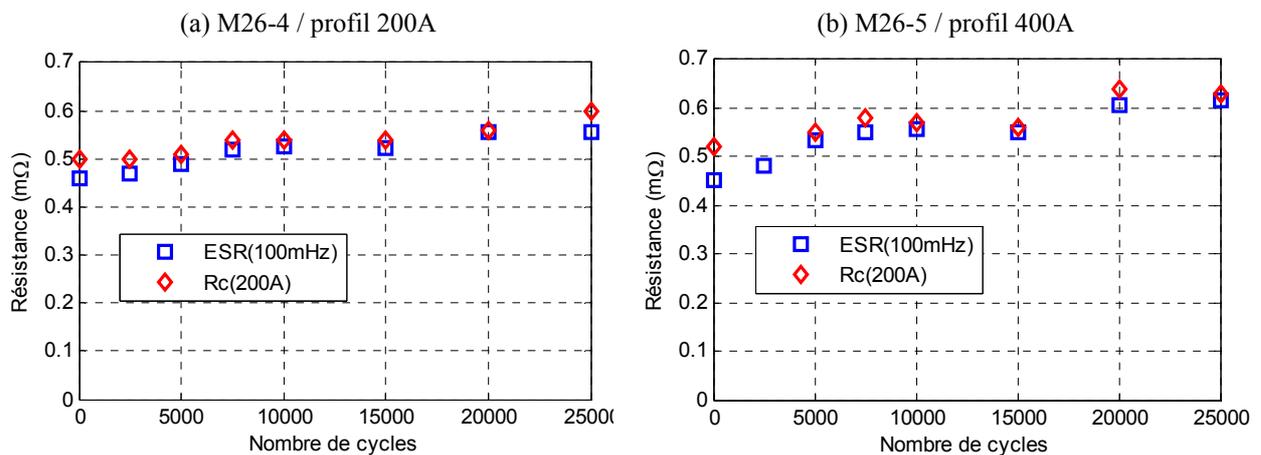


Figure 5.13: $ESR(100mHz)$ et $Rc(200A)$ en fonction du nombre de cycles

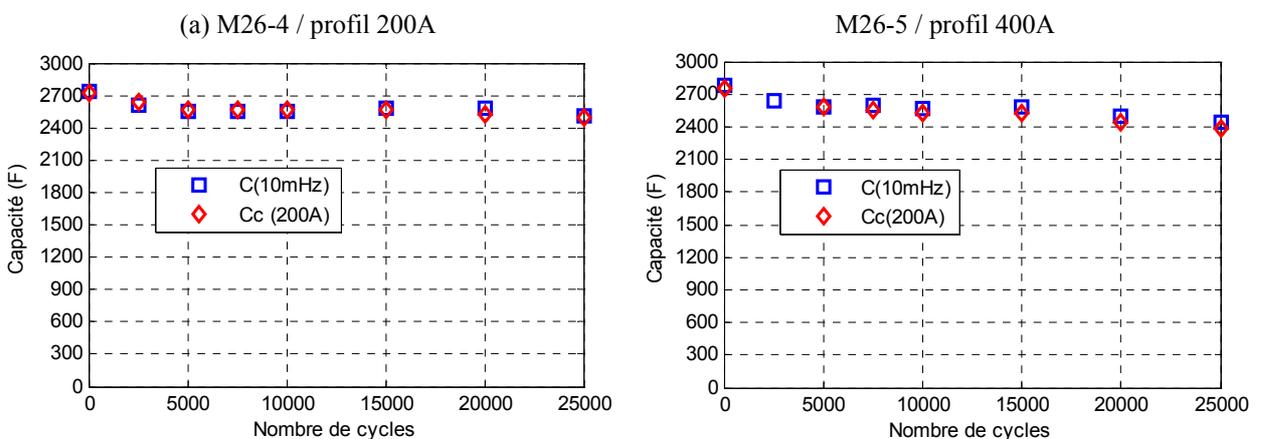


Figure 5.14: $C(10mHz)$ et $Cc(200A)$ en fonction du nombre de cycles

Concernant la capacité, les figures 5.14.a et 5.14.b représentent l'évolution de $C(10mHz)$ et $C_C(200A)$ en fonction du nombre de cycles pour les deux supercondensateurs testés. Globalement, les résultats de caractérisation des essais à courant constant et de la spectroscopie d'impédance évoluent de la même manière. La diminution de capacité des composants testés a atteint respectivement 10% et 12% au bout de 25000 cycles.

Dans ces conditions sévères de test en termes de valeur efficace de courant, après 25000 cycles les supercondensateurs testés n'ont pas atteint les critères de fin de vie classiques à savoir 100% d'augmentation de résistance série et 20% de diminution de capacité. Cependant, à la fin de ces essais, la température des bornes avait atteint 64°C pour l'élément cyclé avec le profil 200A et 68°C avec le profil 400A. Ces valeurs confirment que l'échauffement au cours du cyclage suit l'élévation des résistances internes. En effet, sur la base de la proportionnalité entre résistance initiale et échauffement initial, au bout de 25000 cycles, on peut calculer une température finale de 64.8°C dans le cas du M26-4 et 67.7°C dans le cas du M26-5, valeurs à comparer respectivement aux 64 et 68°C précédentes. Néanmoins, le cyclage doit être arrêté puisque la température maximale de fonctionnement spécifiée par les constructeurs de 70°C est quasiment atteinte.

Nous avons donc obtenu des vieillissements différents avec un profil impulsionnel et un profil rectangulaire. Cependant, ce point reste à confirmer avec d'autres essais de cyclage actif sur un nombre d'échantillons plus grand et avec des profils différents.

Les résultats de cette première campagne de mesure sont de toute façon essentiels pour les futurs essais de vieillissement avec un facteur d'accélération important lié à des contraintes maximales en termes d'auto-échauffement. Ils permettent d'affiner les conditions de cyclage et de caractérisation pour les prochains essais. On devra en particulier, réduire la valeur efficace du courant en visant un auto-échauffement moindre tout en gardant une température ambiante élevée.

5.4.2 Deuxième série : utilisation des profils 300 et 400A

La deuxième campagne d'essais est aussi réalisée sur des supercondensateurs de type Maxwell M26-14 et M26-15. Les conditions expérimentales sont identiques à celles fixées précédemment c'est-à-dire dans l'enceinte climatique à 40°C. Nous avons appliqué deux profils 300A et 400A. Leur valeur efficace du courant est fixée à 185A de manière à avoir une température des bornes voisine de 55°C au début de cyclage. Ainsi, quand la résistance de l'élément testé augmente de 100% et en supposant invariable le modèle thermique, la

température de la borne sera de 70°C. Ces profils sont représentés sur la figure 5.15.a alors que la figure 5.15.b montre les chronogrammes des températures durant les premiers cycles et permet de valider ces choix.

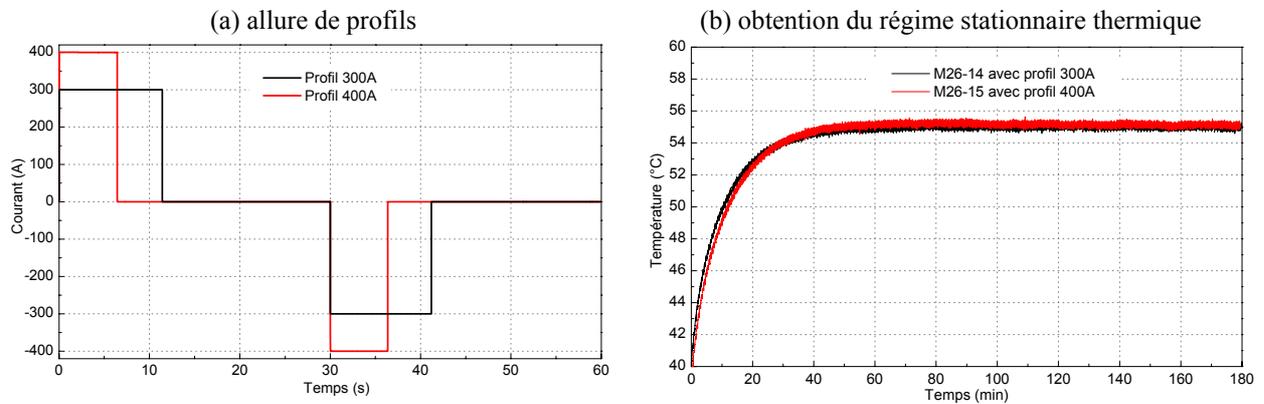


Figure 5.15: Profils 300 et 400A et températures correspondantes en début de cyclage

Les figures 5.16.a et 5.16.b représentent l'évolution de $ESR(100mHz)$ en fonction du nombre de cycles pour les deux supercondensateurs testés. Ainsi, après 25000 cycles, nous avons obtenu une augmentation de 24% pour le supercondensateur testé avec le profil 300A et 28% pour celui testé avec le profil 400A.

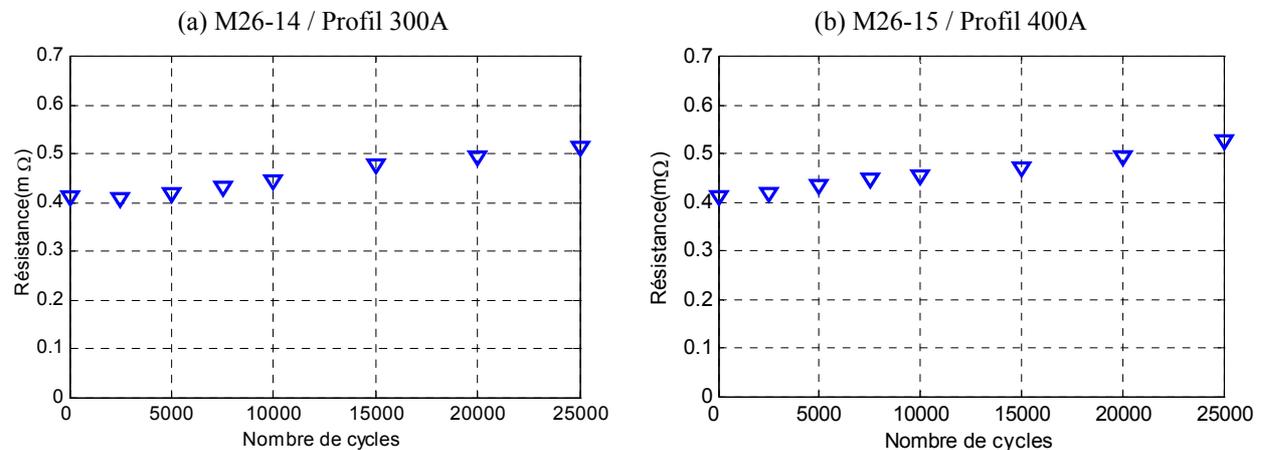


Figure 5.16 : Evolution de la résistance $ESR(100mHz)$ en fonction du nombre de cycles

De même pour $C(10mHz)$, les figures 5.17.a et 5.17.b montrent une diminution de l'ordre de 16% et 21% respectivement avec les profils 300A et 400A. Ces résultats mettent en évidence des vieillissements légèrement différents selon la discontinuité des profils.

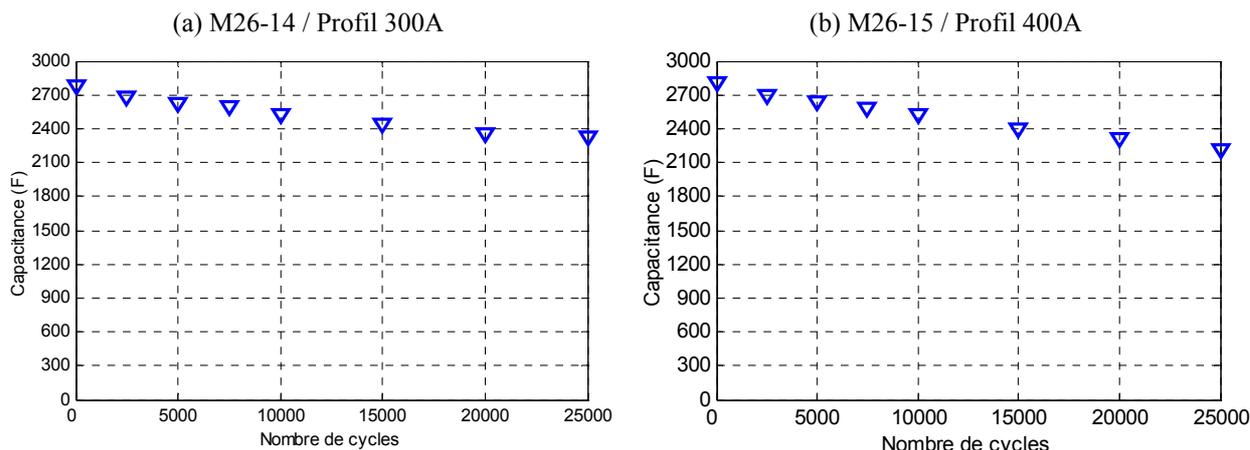


Figure 5.17 : Evolution de la capacité $C(10\text{mHz})$ en fonction du nombre de cycles

En plus des essais de caractérisation déjà présentés, une approche énergétique est utilisée dans le but de fournir des informations complémentaires sur le vieillissement. Ainsi les figures 5.18.a et 5.18.b montrent l'évolution du rendement énergétique des supercondensateurs durant le cyclage. Pour les deux supercondensateurs, la diminution du rendement reste inférieure à 10% après 25000 cycles.

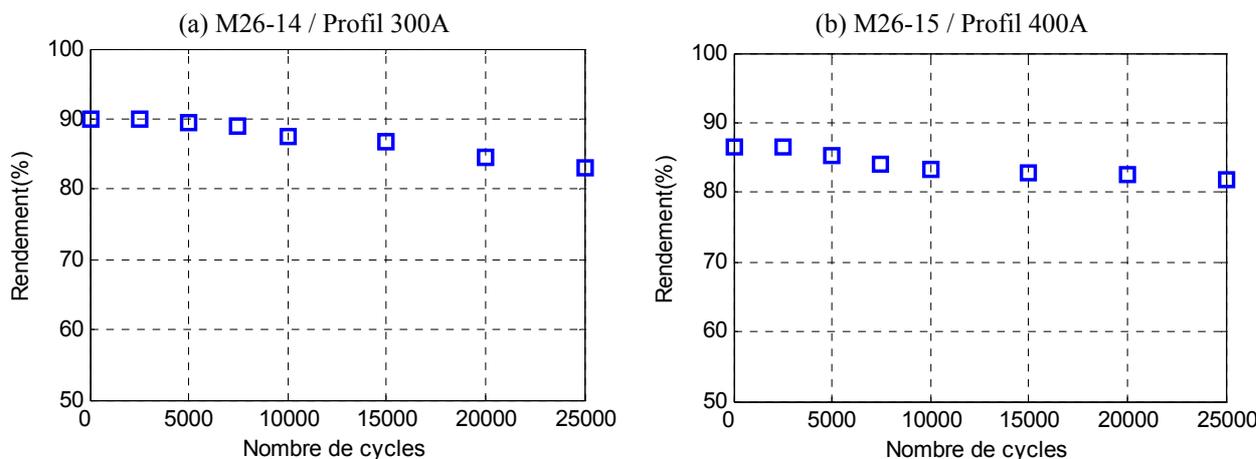


Figure 5.18 : Evolution du rendement énergétique en fonction du nombre de cycles

A partir de la spectroscopie d'impédance réalisée durant les caractérisations, nous pouvons calculer les pertes Joule sur un cycle. Les valeurs données dans le tableau 5.3 montrent qu'entre le début et la fin des 25000 cycles les pertes ont augmenté de 39% avec le profil 300A et de 51% avec le profil 400A.

Tableau 5.3 : Evolution des pertes Joule durant le cyclage

Nombre de cycle	0	5000	10000	25000
Pertes Joule (W) M26-14 (Profil 300A)	14.5	15.2	15.9	20.2
Pertes Joule (W) M26-15 (Profil 400A)	14.2	15.2	16.9	21.5

Ce résultat semble en désaccord avec l'élévation de $ESR(100\text{mHz})$ enregistrée. Cependant, en examinant les parties réelles de l'impédance avant et après cyclage (figure 5.19), nous constatons qu'à 10mHz l'augmentation de la partie réelle est de 52% pour le profil 300A et 78% pour profil 400A, alors qu'elle est de l'ordre de 25% à la fréquence 100mHz. Ceci va dans le sens des pertes Joule obtenues à partir des données fréquentielles: décomposition harmonique des profils et parties réelles de l'impédance en fonction de la fréquence. Cette différence de pourcentage sur l'augmentation de la résistance associée à la différence de diminution de capacité, permet de dire que le vieillissement du M26-15 est plus prononcé. Même si ce phénomène était visible dans la campagne précédente (profils 200A et 400A), il est ici plus explicite puisqu'on peut véritablement comparer les deux profils qui ont la même période, seule la durée et l'amplitude de l'impulsion diffèrent.

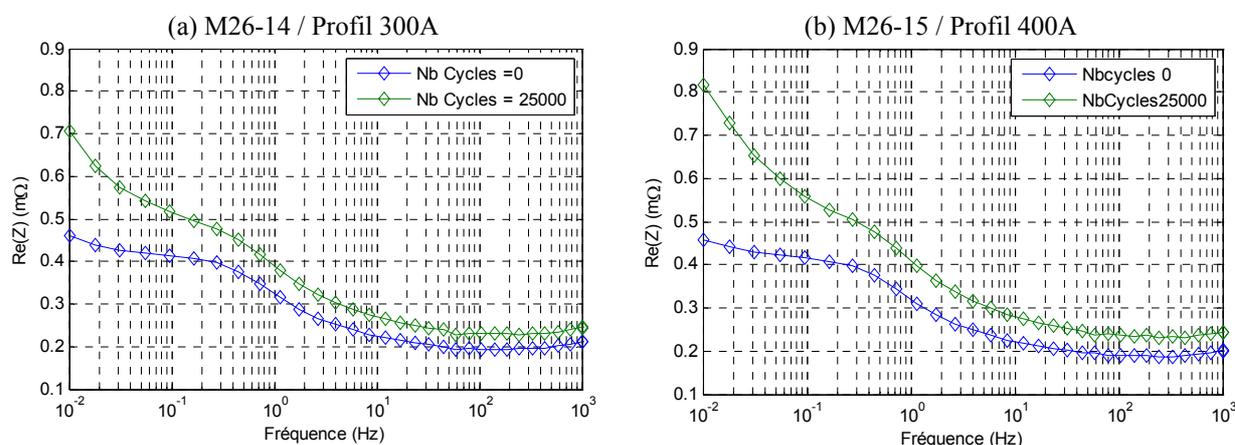


Figure 5.19 : Changement de $Re(Z)$ après 25000 cycles

On est donc confronté au problème classique de l'évaluation du vieillissement puisqu'il est relatif à la méthode employée. Le suivi de $ESR(100\text{mHz})$ en plus de la capacité n'est pas suffisant pour mieux quantifier le vieillissement. On doit étendre le suivi des parties réelles et imaginaires sur toute la gamme de fréquence, ce qui alourdit la représentation des résultats. De plus, ces mesures d'impédance sont affectées par le phénomène de régénération durant les phases de repos, mentionné au paragraphe 5.3.3.2, ce qui nous conduit à nous intéresser à une méthode de caractérisation en ligne.

5.4.3 Extension des résultats de cyclage à une autre technologie

La dernière partie de cette étude consiste à essayer de confirmer les résultats déjà obtenus en réalisant le cyclage actif sur des supercondensateurs Maxwell et EPCOS, éléments déjà étudiés dans les chapitres précédents. Les mêmes conditions de tests que précédemment

ont été fixées et nous nous sommes concentrés sur le profil 400A. Donc, nous avons gardé le même profil en courant ($\hat{I}=400A / I_{eff}=185A$) pour l'élément Maxwell. En ce qui concerne le supercondensateur EPCOS, comme il présente une partie réelle de l'impédance plus faible, le choix de la valeur efficace du courant a été fait de sorte qu'on obtienne un auto-échauffement semblable c'est-à-dire une température des bornes proche de 55°C en début de cyclage. Ceci nous amène à définir un profil en courant $\hat{I}=400A / I_{eff}=200A$.

Dans les tableaux 5.4 et 5.5 nous reportons respectivement les résultats de spectroscopie d'impédance et des essais à courant constant pour les deux supercondensateurs jusqu'à 25000 cycles. En plus, sur la base des profils en courant utilisés, nous avons pu identifier durant chaque cycle une résistance R_{cyc} et une capacité C_{cyc} et qui sont reportés dans le tableau 5.6. La détermination de ces paramètres est très proche de la méthode définie avec les essais à courant constant. Elle présente l'avantage de pouvoir suivre en temps réel l'évolution des paramètres électriques et de pouvoir les utiliser pour agir sur le cyclage. Les figures 5.20.a et 5.20.b montrent l'évolution des résistances durant le cyclage respectivement pour le supercondensateur Maxwell et EPCOS. Quant aux capacités, leurs évolutions sont illustrées sur les figures 5.21.a et 5.21.b.

Tableau 5.4 : Résultats de la caractérisation dans le domaine fréquentiel à 25°C

Nb- cycles	S-cap Maxwell @25°C		S-cap EPCOS @25°C	
	Re(100mHz)	C(10mHz)	Re(100mHz)	C(10mHz)
0	0.44 mΩ	2610 F	0.22 mΩ	3050 F
5000	0.45 mΩ	2560 F	0.23 mΩ	2990 F
10 000	0.48 mΩ	2500 F	0.24 mΩ	2940 F
15 000	0.54 mΩ	2420 F	0.25 mΩ	2880 F
20 000	0.58 mΩ	2280 F	0.26 mΩ	2860 F
25 000	0.58 mΩ	2260 F	0.26 mΩ	2860 F

Tableau 5.5 : Résultats de la caractérisation dans le domaine temporel à 25°C

Nb- cycles	S-cap Maxwell @25°C		S-cap EPCOS @25°C	
	Rc(200A)	Cc(200A)	Rc(200A)	Cc(200A)
0	0.48 mΩ	2600 F	0.26 mΩ	3085 F
5000	0.48 mΩ	2570 F	0.27 mΩ	3000F
10 000	0.55 mΩ	2520 F	0.29 mΩ	2940 F
15 000	0.64 mΩ	2420 F	0.30 mΩ	2840 F
20 000	0.69 mΩ	2310 F	0.31 mΩ	2820 F
25 000	0.66 mΩ	2300 F	0.31 mΩ	2850 F

Tableau 5.6 : Résultats de la caractérisation en ligne

Nb- cycles	S-cap Maxwell		S-cap EPCOS	
	R _{cyc}	C _{cyc}	R _{cyc}	C _{cyc}
0	0.38 mΩ	2575 F	0.2 mΩ	3050 F
5000	0.39 mΩ	2525 F	0.225 mΩ	2930F
10 000	0.42 mΩ	2485 F	0.235 mΩ	2830
15 000	0.44 mΩ	2430 F	0.2245 mΩ	2765 F
20 000	0.48 mΩ	2330 F	0.250 mΩ	2720 F
25 000	0.5 mΩ	2250 F	0.253 mΩ	2690 F

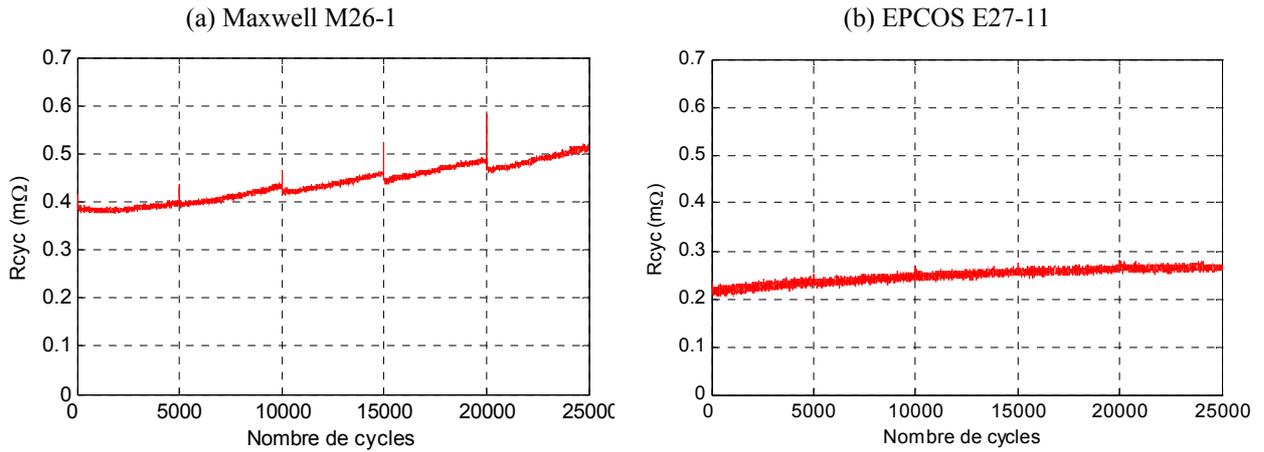


Figure 5.20: Evolution de la résistance durant le cyclage, résultat de la caractérisation en ligne

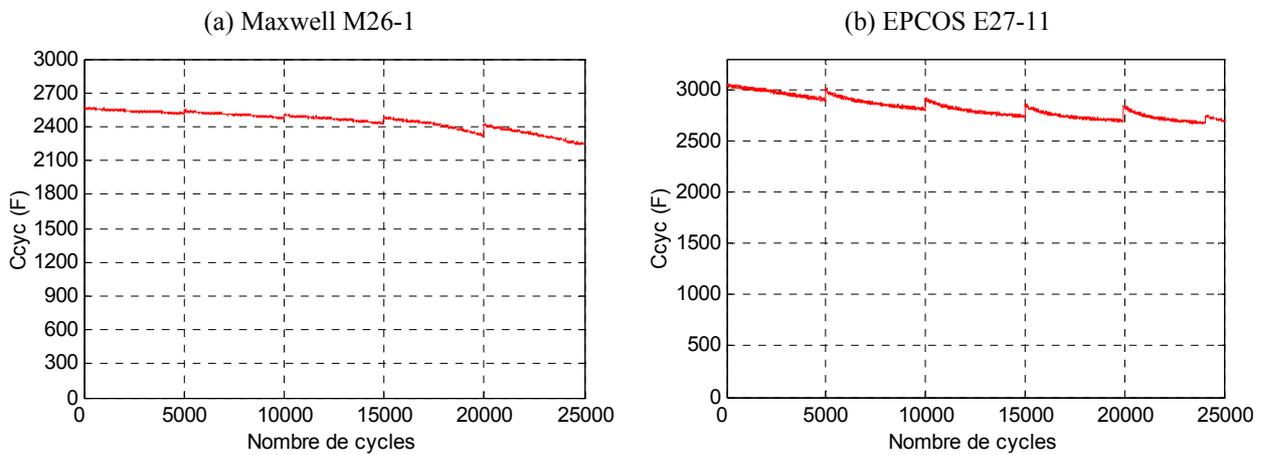


Figure 5.21: Evolution de la capacité durant le cyclage, résultat de la caractérisation en ligne

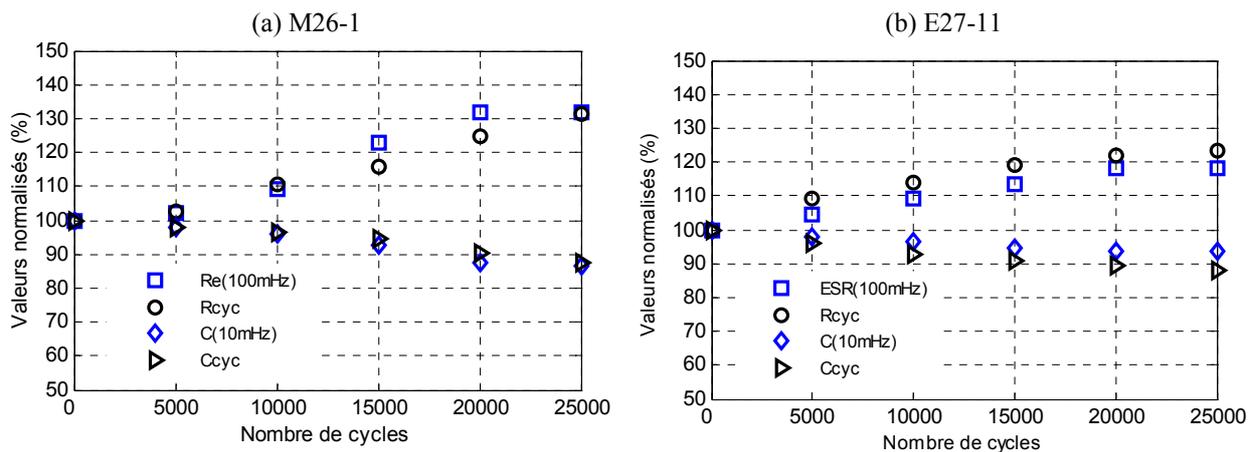


Figure 5.22: Résistances et capacités normalisées en fonction du nombre de cycles

Pour quantifier les vieillissements obtenus, nous représentons les résistances et les capacités normalisées par rapport aux valeurs mesurées avant le cyclage (nombre de cycles=0). Ainsi, pour le supercondensateur Maxwell, la figure 5.22.a montre une augmentation de la

résistance de l'ordre de 30% et une diminution de la capacité de l'ordre de 13%. De la même manière la figure 5.22.b montre 20% d'augmentation de résistance et 7% de diminution de capacité pour le supercondensateur de type EPCOS.

Avec des temps de pause relativement courts (24h) et réguliers, les résultats de caractérisation en ligne semblent en accord avec les résultats de spectroscopie d'impédance. Il serait donc intéressant d'investiguer cette voie.

Finalement, nous revenons sur le phénomène de régénération des performances. En effet, les résultats de spectroscopie d'impédance montrent que ce phénomène s'accroît durant le cyclage. Ceci est mis en évidence en analysant les résultats de la caractérisation en ligne. En effet, la figure 5.24 montre que la différence entre la capacité mesurée à la fin et au début de chaque série de cyclage $C_{finale}(n) - C_{initiale}(n+1)$ ne cesse d'augmenter. Sur la même figure, nous remarquons aussi que la vitesse avec laquelle la capacité diminue, durant une série de cyclage, est croissante. Ceci peut être expliqué par la combinaison de deux phénomènes. Le premier est une accélération du vieillissement et le deuxième montre que la régénération de capacité observée précédemment est rapidement perdue. Cette hypothèse reste cependant à confirmer. Dans le cas où elle s'avérerait juste, l'état de vieillissement ne pourrait être directement déduit d'un essai de caractérisation. En effet, cet état dépend de l'historique de l'élément. Par exemple, la spectroscopie d'impédance sur deux supercondensateurs ayant subi des sollicitations différentes, peut conduire à des résultats très proches.

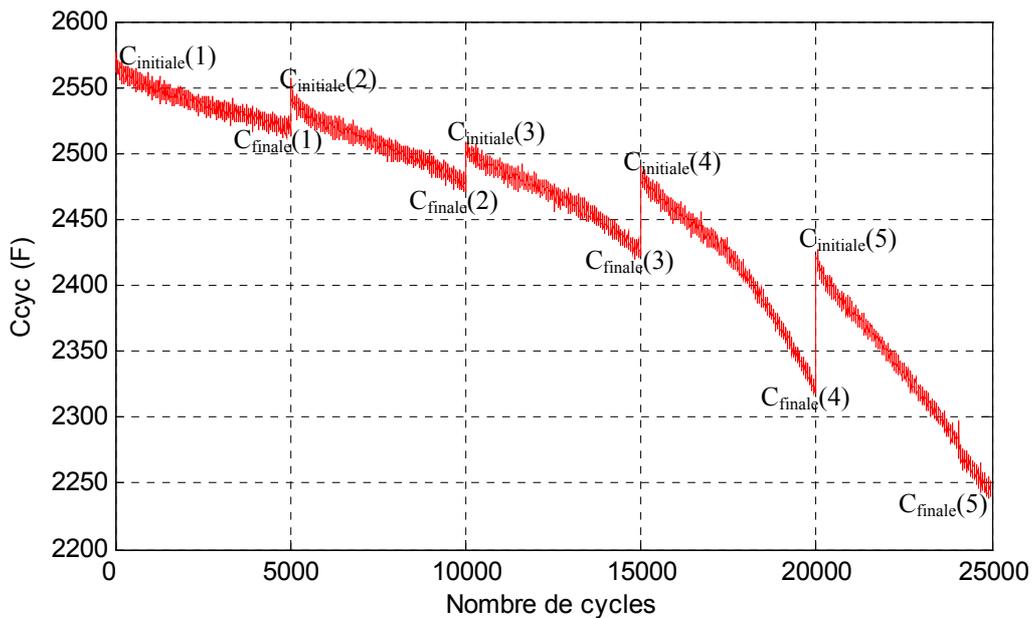


Figure 5.23: Détail de l'évolution de la capacité issue de la caractérisation en ligne

5.4.4 Discussion

Dans le tableau 5.7 nous récapitulons tous les résultats obtenus. Globalement, après 25000 cycles, l'augmentation de la résistance des supercondensateurs Maxwell est de l'ordre de 20 à 35% et la diminution de leur capacité est de l'ordre de 10 à 20%. Selon cette tendance, nous aurons une diminution de 20% de la capacité avant l'augmentation de 100% de la résistance. Ceci rend ce critère de fin de vie non adapté aux supercondensateurs. Il faut donc choisir d'autres critères plus pertinents tels que l'aptitude du supercondensateur à réaliser un cycle de référence. Cependant, le suivi des paramètres résistance et capacité, peut être utile pour quantifier, de manière relative, le vieillissement.

En ce qui concerne l'effet de la discontinuité du profil en courant sur le vieillissement, les résultats obtenus semblent confirmer cette hypothèse. Cependant, à cause du nombre limité d'éléments testés, d'autres essais devraient être réalisés pour atteindre un nombre de cycles plus important.

Tableau 5.7 : Récapitulatif des résultats de cyclage actif

S-cap	I _{pic} (A)	I _{eff} (A)	Nb cycles	$\Delta R/R$	$\Delta C/C$
Maxwell 2,6 kF	200	200	25000	+20%	-8%
Maxwell 2,6 kF	400	200	25000	+36%	-12%
Maxwell 2,6 kF	300	185	25000	+24%	-16%
Maxwell 2,6 kF	400	185	25000	+28%	-21%
Maxwell 2,6 kF	400	185	25000	+32%	-14%
EPCOS 2,7 kF	400	200	25000	+20%	-7%

Les résultats de cyclage peuvent être influencés par les conditions expérimentales, notamment par le temps de repos sur la procédure de caractérisation. Il faut donc veiller à la réalisation des essais de cyclage et à la répétabilité des essais de caractérisation. Sur ce point, lorsque le cyclage est conduit d'une manière continue, la mesure des paramètres en ligne présente l'avantage de pouvoir s'affranchir de l'influence du temps de repos sur le vieillissement. Le choix des paramètres à suivre a aussi son importance. Il est donc indispensable de les définir au préalable.

5.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons développé une procédure expérimentale pour l'étude des performances des supercondensateurs en cyclage actif. Pour cela, nous avons spécifié des profils en courant dans l'objectif d'être aussi proche que possible des conditions réelles de fonctionnement et pour obtenir un vieillissement des supercondensateurs dans un délai raisonnable tout en préservant les modes de vieillissement observés en usage réel.

Ensuite, nous avons défini les conditions expérimentales de cyclage et nous avons validé les profils proposés. Ainsi le cyclage a pu être démarré. Il est interrompu périodiquement par des phases de caractérisation électrique basée principalement sur des essais à courant constant et sur des essais de spectroscopie d'impédance. Dans cette phase de caractérisation, les conditions de test sont des facteurs importants et peuvent avoir une incidence sur l'exploitation et l'interprétation des résultats. Parmi ces facteurs, nous avons mis en évidence l'effet du temps de repos sur les caractéristiques des supercondensateurs qui peut être attribué à un phénomène de régénération des performances.

Les résultats de cyclage ont montré l'influence de la valeur efficace et de la discontinuité du profil sur le vieillissement des supercondensateurs. Au cours de ces essais, nous avons obtenu des vieillissements significatifs, dont la tendance permet de prédire que le nombre de cycles annoncé par les constructeurs ne sera pas atteint dans ces conditions expérimentales.

Le critère de fin de vie classiquement utilisé, qui correspond à 100% d'augmentation de résistance et à 20% de diminution de capacité, devrait être redéfini dans le cas des supercondensateurs. D'une part, parce que l'expérience a montré que l'évolution de la résistance est indépendante et différente de celle de la capacité, ce qui conduit généralement à l'atteinte du critère de fin de vie sur un paramètre avant l'autre. D'autre part, parce que la résistance et la capacité sont des termes issus d'une méthode de caractérisation spécifique. Ceci nous amène donc à introduire la caractérisation en ligne qui permet de compléter les données sur le vieillissement des supercondensateurs.

Conclusion générale

Dans la perspective d'une utilisation des supercondensateurs en source de puissance crête dans les applications véhicules électriques et hybrides, ce travail de thèse a principalement reposé sur leur modélisation électrique et leur caractérisation thermique puis sur l'étude de leur vieillissement en cyclage actif.

Le principe de fonctionnement des supercondensateurs est basé sur les propriétés capacitives à l'interface d'un matériau d'électrode poreux et d'un électrolyte formant ainsi une distribution de résistances et de capacités non linéaires. Les constructeurs portent leurs efforts sur la diminution des coûts, tout en améliorant les performances en terme de tension d'utilisation, de densités d'énergie et de puissance mais également en matière de durée de vie. Enfin, l'amélioration de la sécurité d'utilisation consiste en la recherche de nouveaux électrolytes.

Les supercondensateurs auxquels nous nous sommes intéressés sont de type électrostatique. Le matériau d'électrode est à base de carbone activé et l'électrolyte est organique à base d'acétonitrile. Pour étudier leur comportement dynamique à forts niveaux de courant, nous avons spécifié des méthodes de caractérisations électriques. Elles ont été mis en oeuvre grâce à des outils expérimentaux adaptés, notamment une source de courant réversible programmable 20V, ± 800 A. Ainsi, les éléments testés ont montré des puissances spécifiques et des durées de charge/décharge compatibles avec les besoins des applications VEH. Ensuite, une procédure d'extraction de paramètres, dont la résistance et la capacité, a été définie sur la base d'essais à courant constant. Elle a permis une détermination précise et répétable d'une capacité moyenne et d'une résistance DC. A cette occasion, la dépendance de la capacité en fonction de la tension a pu être exprimée par une fonction linéaire. Grâce à la mise en place d'un outil de spectroscopie d'impédance dédié, la caractérisation fréquentielle d'éléments supercondensateurs de très faible impédance a été réalisée en mode potentiostatique dans l'intervalle de fréquences [10mHz ; 1kHz]. Ces mesures ont révélé le comportement spécifique d'une impédance distribuée composée par plusieurs résistances et capacités.

La synthèse des modèles existants de supercondensateurs a conduit à un modèle de complexité moyenne, composé d'une résistance d'accès, d'une faible inductance, d'une capacité d'accès et d'une ligne de transmission RC non linéaire. Cette non linéarité a été traduite par une dépendance en tension de la capacité. L'identification de ce modèle a été faite principalement grâce aux résultats des essais à courant constant et de spectroscopie

d'impédance. Sa validation a été faite dans le domaine fréquentiel et dans le domaine temporel avec un profil en courant dynamique.

Les essais de caractérisation à différentes températures ambiantes ont montré une augmentation des résistances quand la température diminue, effet particulièrement sensible aux basses températures. La capacité est, elle, pratiquement indépendante de la température. Une fois quantifié, ce comportement a été introduit dans le modèle électrique proposé.

L'auto-échauffement des supercondensateurs et l'obtention d'un régime stationnaire thermique ont été réalisés grâce à des essais de cyclage à forts niveaux de courant. Ces essais ont montré que la source de chaleur est principalement constituée par des pertes Joule, ce qui ne permet pas de faire la différence entre charge et décharge. Pour prédéterminer la température du point chaud, un modèle thermique a été identifié et couplé au modèle électrique. La puissance thermique injectée est calculée à partir du modèle électrique dont les paramètres sont ajustés suivant la température estimée par le modèle thermique.

Finalement, l'étude du vieillissement a été abordée au moyen d'essais de cyclage actif qui ont été conduits sur la plate-forme de cyclage et de caractérisation des éléments de stockage CYCADES développée tout au long de ce travail. Pour cela, des profils en courant ont été spécifiés en prenant en compte la nature discontinue des besoins en puissance des applications VEH, mais également de manière à obtenir un vieillissement des supercondensateurs dans un délai raisonnable, tout en respectant les limites spécifiées par les constructeurs.

Le cyclage a été interrompu par des phases de caractérisation utilisant des essais à courant constant et spectroscopie d'impédance. Nous avons apporté une attention particulière aux conditions de test dont l'incidence sur l'exploitation et l'interprétation des résultats est très importante. En particulier, le temps de repos entraîne une diminution de la partie réelle de l'impédance et une augmentation de la capacité lorsque le cyclage est interrompu. Ceci peut être interprété comme une régénération de l'élément qui retrouve des performances antérieures.

Malgré un nombre de cycles atteint relativement faible de 25000, les conditions sévères en termes de courant efficace, 185 et 200A, ont conduit à un vieillissement significatif des supercondensateurs testés. Toutes campagnes de test confondues, les variations des paramètres ont atteint au maximum +35% pour la résistance et -20% pour la capacité. La

tendance observée montre que les critères de fin de vie classiques sont, d'une part, et seront, d'autre part, atteints bien avant le nombre de cycles annoncé par les constructeurs, et en tous cas, différemment suivant qu'il s'agit de la résistance ou de la capacité. Il paraît donc nécessaire de réviser ces critères pour les adapter à une sollicitation fortement discontinue du supercondensateur. L'influence de la discontinuité du profil sur le vieillissement a également été démontrée. La caractérisation en ligne s'est révélée prometteuse et a conforté les résultats de spectroscopie d'impédance visant à mettre en lumière le phénomène de régénération des performances du supercondensateur après repos.

Ces travaux ont contribué à l'évaluation des performances des supercondensateurs au cours de vieillissement. Un premier aspect à traiter concerne l'amélioration de la modélisation électrique aux basses fréquences pour lesquelles l'impédance est plus sensible au vieillissement. Ensuite, le comportement thermique pourrait être mieux appréhendé par la connaissance de la répartition de la température et l'identification de constantes de temps thermiques rapides.

Concernant le vieillissement proprement dit, il faut indiscutablement continuer les tests de cyclage actif pour augmenter le nombre de cycles afin de confirmer les tendances observées. De plus, l'influence de la température et de la tension pourrait être approfondie grâce aux essais de durée de vie calendaire.

Néanmoins, les supercondensateurs étudiés ont montré des performances excellentes qui les rendent à même de répondre aux besoins en puissance transitoire de certaines applications véhicules électriques et hybrides, particulièrement pour les fonctions de Stop&Start, d'assistance électrique et de freinage avec récupération de l'énergie.

Références bibliographiques

[Adhy-02] P. V. Adhyapak, T. Maddanimath, S. Pethkar, A. J. Chandwadkar, Y. S. Negi, K. Vijayamohanan, *Application of electrochemically prepared carbon nanofibres in supercapacitors*, Journal of Power Sources, Volume 109, Issue 1, Pages 105-110, Juin 2002.

[Armi-06] P. Armiroli, U. Despres, Y. Dubel, G. Menou, D. Richard, *Stop-Start : The cornerstone of Hybridization*, 3^{ème} Congrès Européen Alternatives Energétiques dans l'automobile, 5-6 avril 2006, Futuroscope, France.

[Azaï-03] Ph. Azaïs, *Recherche des causes du vieillissement de supercondensateurs à électrolyte organique à base de carbones activés*, Thèse, Université d'Orléans, 2003.

[Badi-00] F. Badin et al., *SIVTHEC, a research program to evaluate high power batteries ageing in actual use*, 17th European Electric Vehicles Symposium 17, Octobre 2000, Montréal, Canada.

[Bärt-00] M. Bärtsch, J.-C. Sauter, R. Kötz, *Testing of Supercapacitors at PSI*, PSI Scientific Report 2000, Volume V, General Energy, Pages. 78, Mars 2000.

[Belh-00] F. Belhachemi, S. Raël, B. Davat, *Supercapacitors electrical behaviour for power electronics applications*, 9th International Conference and Exhibition on Power Electronics and Motion Control - EPE PEMC, 5-7 Septembre 2000, Košice, Slovaquie.

[Belh-01] F. Belhachemi, *Modélisation et caractérisation des super-condensateurs à couche double électrique utilisés en électronique de puissance*, Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, France, 2001.

[Bere-05] J. Beretta, *Le génie électrique automobile*, Hermes Science Publications, ISBN 2746210940, 2005.

[Bone-97] R. Bonert, L. Zubieta, *Measurement Techniques for the Evaluation of Double-Layer Power Capacitors*, IEEE Transactions on Industry Applications, Volume 2, Pages 1097-1100, Octobre 1997.

[Bria-02] O. Briat, *Contribution à la conception et à l'intégration d'un accumulateur cinétique d'énergie dans une plate-forme de test pour véhicules électriques à source hybride*, Thèse, Université Bordeaux1, 2002.

[Bros-02] R.D. Brost, *42-V battery requirements from an automaker's perspective*, Journal of Power Sources, Volume 107, Issue 2, Pages 217-225, Avril 2002.

[Bull-02] S. Buller, D. Kok, R. W. De Doncker, *Modeling The Dynamic Behavior of Supercapacitors Using Impedance Spectroscopy*, IEEE Transactions on Industry Applications, Volume 38, N°6, Pages 1622-1626, Novembre/ Décembre 2002.

- [Burk-95] A. F. Burke, *Test Procedures for high energy density electrochemical capacitors*, The Electrochemical Society Proceedings, Volume 29, Pages 281-297, 1995.
- [Burk-00] A. Burke, *Ultracapacitors : Why, how, and where is the technology*, Journal of Power Sources, Volume 91, Issue 1, Pages 37-50, Novembre 2000.
- [Cont-06] F. V. Conte, *Battery and battery management for hybrid electric vehicles : a review*, e & i Elektrotechnik und Informationstechnik, Volume 123, Pages 424-431, Octobre 2006.
- [Conw-99] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academic / Plenum Publisher, ISBN 0-306-45736-9, 1999.
- [Conw-02] B. E. Conway, W. G. Pell, *Power limitations of supercapacitors operation associated with resistance and capacitance distribution in porous electrodes device*", Journal of Power Sources, Volume 105, Issue 2, Pages 169-181, Mars 2002.
- [Coqu-04] G. Coquery, R. Lallemand, J. Kaut, A. De Monts, B. Soucaze-Guillou, J Chabas, A. Darnault, *A First accelerated ageing cycling test on supercapacitors for transportation applications: methodology, first results*, 1st European Symposium on Super Capacitors and Applications, Novembre 2004, Belfort, France.
- [Chri-00] T. Christen, M. W. Carlen, *Theory of Ragone plots*, Journal of Power Sources, Volume 91, Issue 2, Pages 210-216, Décembre 2000.
- [Desp-03] Ph. Desprez, G. Barrailh, P. Laveur, M. Bariand, C. Jehoulet, S. Raël, B. Davat, *SAFT Supercapacitors cells and batteries*, 10th European Conférence on Power Electronics and Applications, 2-4 Septembre 2003, Toulouse, France.
- [Diar-96] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, .C. Montella, *Cinétique électrochimique*, Hermann Editions, ISBN 2 7056 6295 2, 1996.
- [Doug-04] R.A. Dougal, L. Gao, S. Liu, *Ultracapacitor model with automatic order selection and capacity scaling for dynamic system simulation*, Journal of Power Sources, Volume 126, Issues 1-2, Pages 250-257, Février 2004.
- [Emme-03] Ch. Emmenger, Ph. Mauron, P. Sudan, P. Wenger, V. Hermann, R. Gallay, A. Züttel, *Investigation of electrochemical double-layer (ECDL) capacitors electrodes based on carbon nanotubes and activated carbon materials*, Journal of Power sources, Volume 124, Issue 1, Pages 321-329, Octobre 2003.
- [Endo-01] M. Endo, T. Takeda, Y.J. Kim, K. Koshiba, K. Ishii, *High Power Electric Double Layer Capacitors (EDLC's); from Operating Principle to Pore Size Control in Advanced Activated Carbons*, Carbon Science, Volume 1, N° 3-4, Pages 117-128, Janvier 2001.
- [Epc-a] *UltraCap Double Layer Capacitors Data Sheet Collection 2005*, EPCOS.
- [Guil-06] Ph. Guillemet, Y. Scudeller, Th. Brousse, *Multi-level reduced-order thermal modeling of electrochemical capacitors*, Journal of Power Sources, Volume 157, Issue 1, Pages 630-640, Juin 2006.

- [Gutm-99] G. Gutmann, *Hybrid electric vehicles and electrochemical storage systems – a technology push – pull couple*, Journal of Power Sources, Volume 84, Issue 2, Pages 275-279, Décembre 1999.
- [Hall-99] S. Al Hallaj, H. Maleki, J. S. Hong, J. R. Selamn, *Thermal modeling and design consideration of lithium-ions batteries*, Journal of Power Sources, Volume 83, Issues 1-2, Pages 1-8, Octobre 1999.
- [Hamm-04] A. Hammar, R. Lallemand, G. Coquery, G. Rojat, P. Vinet, J. Chabas, *Impedance measurement and modeling of supercapacitors for railway applications*, 1st European Symposium on Super Capacitors and Applications, Novembre 2004, Belfort, France.
- [Heil-05] B. Heilbronn, S. Vitet, G. Beauzemont, C. Bleijs, *A New Feature for Electric and Hybrid Vehicles*, 21st Electric Vehicles Symposium, 2-6 avril 2005, Monaco.
- [Hiss-02] D. Hissel, M. C. Péra, J. -M. Kauffmann, *Piles à combustible et véhicule électrique*, Colloque Transport Terrestre Electrique – UTBM, 25 Avril 2002, Belfort, France.
- [Inee-01] *PNGV Battery Test Manual*, Idaho National Engineering and Environmental Laboratory, DOE/ID-10597, Février 2001.
- [Inee-03] *FreedomCAR 42V Battery Test Manual*, Idaho National Engineering and Environmental Laboratory, DOE/NE ID-11070. Avril 2003.
- [Inee-04] *Freedom CAR Ultracapacitor Test Manual*, Idaho National Engineering and Environmental Laboratory, DOE/NE ID. Revision 0. 21 Septembre 2004.
- [Inl-05] H. Haskins, V. Battaglia, J. Christophersen, I. Bloom, G. Hunt, E. Thomas, *Battery Technology Life Verification Test Manual*, Idaho National Laboratory, Février 2005.
- [Inrs-04] *Acétonitrile*, Fiche toxologique N°104, Institut National de Recherche et de Sécurité, 2004.
- [Jeon-02] J.-U. Jeong, H.-D. Lee, C.-S. Kim, H-S Choi, B-H Cho, *A Development of an Energy Storage System for Hybrid Electric Vehicles Using Supercapacitor*, 19th Electric Vehicles Symposium, 19-23 Octobre 2002, Busan, Korea.
- [Kard-02] E. Karden, S. Buller, R. W. De Doncker, *A frequency-domain approach to dynamical modeling of electrochemical power sources*, Electrochemica acta, volume 47, Issues 13-14, Pages 2347-2356, Mai 2002.
- [Kell-02] K. J. Kelly, M. Mihalic, M. Zolot, *Battery Usage and Thermal Performance of the Toyota Prius and Honda Insight for Various Chassis Dynamometer Test Procedures*, 17th Annual Battery Conference, 14-18 Janvier 2002, Long Beach, California, USA.
- [Kötz-00] R. Kötz, M. Carlen, *Principles and applications of electrochemical capacitors*, Electrochemica Acta, Volume 45, Pages 2483-2498, 2000.
- [Kötz-06] R. Kötz, M. Han, R. Gallay, *Temperature behaviour and impedance fundamentals of supercapacitors*, Journal of Power Sources, Volume 154, Issue 2, Pages 550-555, Mars 2006.

[Kruz-04] P. Kurzweil, *ac Impedance Spectroscopy- A powerful Tool for The Characterization Of Materials And Electrochemical Power Sources*, Proceeding of the 14th International Seminar On Double Layer Capacitors, 6-8 Décembre 2004, Deerfield Beach, USA.

[Lafo-01] A. Laforgue, *Synthèse et caractérisation de polymères conducteurs Application au stockage de l'énergie*, Thèse, Université Paris 12, 2001.

[Lajn-04-a] W. Lajnef, J.-M. Vinassa, O. Briat, S. Azzopardi, C. Zardini, J.-L. Aucoeur, *Ultracapacitors Modeling: Dynamic Behavior Determination Using Impedance Spectroscopy on a Dedicated Test Bench*, European Electric-Drive Transportation Conference and Exhibition EET'04, 17-20 Mars 2004, Estoril, Portugal.

[Lajn-04b] W. Lajnef, J. -M Vinassa, O. Briat, S. Azzopardi, C. Zardini, *Study of ultracapacitors dynamic behaviour using impedance spectroscopy on a dedicated test bench*, IEEE International Symposium on Industrial Electronics, 4-7 Mai 2004, Ajaccio –France.

[Lajn-04c] W. Lajnef, J. -M. Vinassa, S. Azzopardi, O. Briat, E. Woïrgard, C. Zardini, J.-L. Aucoeur, *Ultracapacitors Modeling Improvement Using an Experimental Characterization Based on Step and Frequency Responses*, IEEE Power Electronics Specialist Conference PESC'04, 20-25 Juin 2004, Aachen, Allemagne.

[Lajn-04d] W. Lajnef, O. Briat, S. Azzopardi, E. Woïrgard, J.-M. Vinassa, *Ultracapacitor electrical model using temperature dependent parameters*, 1st European Symposium on Super Capacitors and Applications, Novembre 2004, Belfort, France.

[Lajn-05] W. Lajnef, J.-M. Vinassa, O. Briat, E. Woïrgard, *Ultracapacitors power cycling: specification and use of pulsed current profiles*, Microelectronics Reliability, Volume 45, Pages.1746-1749, 2005.

[Lajn-06] W. Lajnef, J.-M. Vinassa, O. Briat, E. Woïrgard, *Cyclage de super-condensateurs utilisant des profils en courant impulsionnels*, Electronique de Puissance du Futur, 5-6 Juillet 2006, Grenoble, France.

[Lass-01] J. -C. Lassègues, *Supercondensateurs*, Techniques de l'ingénieur, traité Génie électrique, Dossier N°3334, Mai 2001.

[Levi-63] R. de Levie, *On porous Electrodes in Electrolyte Solutions*, Electrochimica Acta, Volume 8, Pages 751-780, 1963.

[Linz-05] D. Linzen, E. Karden, J. Schiffer, E. Surewaard, D. U. Sauer, *Thermal investigation and modelling of batteries for automotive applications*, 21st Electric Vehicle Symposium, 2-6 Avril 2005, Monaco.

[Liu-97] T. Liu, W. G. Pell, B. E. Conway, *Self-discharge and potential recovery phenomena at thermally and electrochemically prepared RuO₂ supercapacitors electrodes*, Electrochimica Acta, Issues 23-24, Volume 42, Pages 3541-3552, 1997.

[Maho-02] P. J. Mahon, G. L. Paul, S. M. Keshishian, A. M. Vassallo, *Measurement and modelling of the high-performance of carbon-based supercapacitors*, Journal of Power Sources, Volume 91, Issue 1, Pages 68-76, Novembre 2002.

- [Maxw-b] *Electric Double Layer Capacitor : BOOSTCAP® Ultracapacitor*, Maxwell Technologies, Doc 1008144, Rev. 1.*
- [Maxw-a] *Electric Double Layer Capacitor : BOOSTCAP® Ultracapacitor*, Maxwell Technologies, Doc 1006292, Rev. 5.
- [Maxw-c] *Representative Test Procedure for Customer Evaluations*, Maxwell Technologies, Application Note, Document 1007239 Revision 1, 03/2002.
- [Maxw-w0] *Gateway to a New Thinking in Energy Management – Ultracapacitors*, Maxwell Technologies, www.ewh.ieee.org/r6/scv/pses/ieee_scv_pses_jan05.pdf, Janvier 2005.
- [Meng-01] B.L. Meng, H. Gualous, D. Bouqain, A. Djerdir, A. Berthon, J. -M. Kauffmann, *Thermal modelling and behaviour of ultracapacitors for electric vehicle applications*, European Power Electronics, 27-29 Août 2001, 2001, Graz, Autriche.
- [Mich-06] H. Michel, *Temperature and dynamics problems of ultracapacitors in stationary and mobile applications*, Journal of Power Sources, Volume 154, Issue 2, Pages 556-560, Mars 2006.
- [Mill-93] J. Miller, *Electrochemical Capacitor power performance*, International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices, Décembre 1993, Deerfield Beach, USA.
- [Nels-00] R. F. Nelson, *Power requirements for batteries in hybrid electric vehicles*, Journal of Power Sources, Volume 91, Issue 1, Pages 2-26, Novembre 2000.
- [Nels-02] R. F. Nelson, *High-power batteries for the new 36/42 V automotive systems*, Journal of Power Sources, Volume 107, Issue 2, Pages 226-239, Avril 2002.
- [Niu-04] J. Niu, B. E. Conway, W. G. Pell, *Comparative studies of self-discharge by potential decay and float current measurements at C double-layer capacitor and battery electrodes*, Journal of Power Sources, Volume 135, Issues 1-2, Pages 332-343, Septembre 2004.
- [Okam-04] M. Okamura, *Introducing the Nanogate Capacitor*, IEEE Power Electronics Society Newsletter 9, Volume 16, Number 1, Pages 9-10, 2004.
- [Parl-99a] S. G. Parler, *Thermal modelling of aluminium electrolytic capacitors*, IEEE Industry Applications Society Conference, Octobre 1999.
- [Parl-99b] S. G. Parler, L. Macomber, *Predicting operating temperature and expected lifetime of aluminium electrolytic capacitors*, Power Conversion and Intelligent Motion Conference, Novembre 1999.
- [Pell-96] W.G. Pell, B.E. Conway, *Quantitative modeling of factors determining Ragone Plots for batteries and electrochemical capacitors*, Journal of Power Sources, volume 63, Issue 2, Pages 255-266, Décembre 1996.
- [Pell-01] W. G. Pell, B. E. Conway, *Voltammetry at a de Levie brush electrode as a model for electrochemical supercapacitor behaviour*, Journal of Electroanalytical chemistry, Volume 500, Issues 1-2, Pages 121-133, Mars 2001.

- [Perr-06] M. Perrin et al., *Temperature behaviour: Comparison for nine storage technologies Results from the INVESTIRE Network*, Journal of Power Sources, Volume 154, Issue 2, Pages 545-549, Mars 2006.
- [Pete-03] Peter E. Wellstead, *Frequency Response Analysis*, Technical Report 10, Solartron instruments, 2003.
- [Port-05] C. Portet, P. L. Taberna, P. Simon, E. Flahaut, *Influence of carbon nanotubes addition on carbon-carbon supercapacitor performances in organic electrolyte*, Journal of Power Sources, Volume 139, Issues 1-2, Pages 371-378, Janvier 2005.
- [Pröb-02] H. Pröbstle, C. Schmitt, J. Fricke, *Button cell supercapacitors with monolithic carbon aerogels*, Journal of Power Sources, Volume 105, Issue 2, Pages 189-194, Mars 2002.
- [Qu-98] D. Qu, H. Shi, *Studies of activated carbons used in double-layer capacitors*, Journal of Power Sources, Volume 74, Issue 1, Pages 99-107, Juillet 1998.
- [Rich-97] F. Richter, *Impedance Measurements under High Current for Development and Quality Control of Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs)*, Electrochemical Applications 1/97, pages3-7, Zahner-elektrik GmbH & Co, 1997.
- [Rizo-06] N. Rizoug, *Modélisation électrique et énergétique des supercondensateurs et méthodes de caractérisation : Application au cyclage d'un module de supercondensateurs basse tension*, Thèse, Ecole Centrale de Lille - Université des sciences et technologies de Lille, 2006.
- [Schi-06] J. Schiffer, D. Linzen, D. Uwe Sauer, *Heat generation in double layer capacitors*, Journal of Power Sources, Volume 160, Issue 1, 29 Pages 765-772, Septembre 2006.
- [Schn-02] A. Schneuwly, M. Bärtschi, V. Hermann, G. Sartorelli, R. Gallay, R. Kötz, *BOOSTCAP® Double-Layer Capacitors for Peak Power Automotive Applications*, 2nd international conférence on Advanced Automotive Battery, Février 2002, Las Vegas, USA.
- [Scor-04] J. Scordia, *Approche systématique de l'optimisation du dimensionnement et de l'élaboration de lois de gestion d'énergie de véhicules hybrides*, Thèse, Université Henri Poincaré- Nancy 1, 2004.
- [Sign-w0] R. Signorelli, J. Schindall, J. Kassakian, *Carbon Nanotube Enhanced Ultracapacitor*, Poster disponible sur le site http://lees.mit.edu/lees/lees_research.htm.
- [Smit-06] K. Smith, C. -Y. Wang, *Power and thermal characterization of a lithium-ion battery pack for hybrid-electric vehicles*, Journal of Power Sources, Volume 160, Issue 1, Pages 662-673, Septembre 2006.
- [Smok-00] R. Smokers, A. Dijkhuizen, R. Winkel, *Worldwide developments and activities in the field of hybrid road-vehicle technology, Chapter2: Hybrid drivetrain configurations*, Rapport de l'Agence Internationale de l'Energie , <http://www.ieahev.org/>, 2000.
- [Spie-03] B. Spier, G. Gutmann, *42-V battery requirement – lead – acid at its limits*, Journal of Power Sources, Volume 116, Issues 1-2, 1 Pages 99-104, Juillet 2003.

[Toyo-w0] *Toyota Hybrid System THSII*, Toyota,
<http://www.toyota.co.jp/en/tech/environment/index.html>.

[Trin-03] F. Trinidad, C. Gimeno, J. Gutiérrez, R. Ruiz, J. Ruiz, J. Sainz, J. Valenciano, *The VRLA modular wound design for 42 V mild hybrid systems*, Journal of Power Sources, Volume 116, Issues 1-2, Pages 128-140, Juillet 2003.

[Vall-03] J. Vallon, *Introduction à l'étude de la fiabilité des cellules de commutation à IGBT sous fortes contraintes*, Thèse, Institut Nationale Polytechnique de Toulouse, 2003.

[Verb-05] M. W. Verbrugge, P. Liu, S. Soukiazian, *Activated-carbon electric-double layer capacitors: electrochemical characterization and adaptive algorithm implementation*, Journal of Power Sources, Volume 141, Issue 2, Pages 369-385, Mars 2005.

[Weig-03] M.J. Weighall, *Test requirements for 42 V battery systems*, Journal of Power Sources, Volume 116, Issues 1-2, Pages 151-159, 1 Juillet 2003.

[Zubi-99] L. Zubieta, R. Bonert, *Experimental 40kWsec double layer capacitor energy storage system*, Conference-Record-of-the-1999-IEEE-Industry-Applications-Conference.-Thirty-Forth-IAS-Annual-Meeting, Volume 14, Pages 2448-2453, 1999.

[Zubi-00] L. Zubieta, R. Bonert, *Characterization of Double-Layer Capacitors (DLCs) for Power Electronics Applications*, IEEE Transactions on Industry Applications, Volume 36, N°1, Pages 199-205, Janvier/Février 2000.

[Zorp-05] G. Zorpette, *Super Charged*, IEEE Spectrum, Pages 26-31, Janvier 2005.

Publications

Publications dans des revues

[A1] W. Lajnef, J.-M. Vinassa, O. Briat, E. Woïrgard, "Ultracapacitors power cycling: specification and use of pulsed current profiles", *Microelectronics Reliability*, vol. 45, pp.1746-1749, 2005.

[A2] W. Lajnef, J. -M. Vinassa, S. Azzopardi, O. Briat, A. Guedon, C. Zardini, "First step in the reliability assessment of ultracapacitors used as power source in hybrid electric vehicles", *Microelectronics Reliability*, vol.44, pp.1769-1773, 2004.

Conférences internationales avec actes

*[C1] W. Lajnef, J.-M. Vinassa, O. Briat, E. Woïrgard, "Method for ageing quantification of ultracapacitors during power cycling based on specific characterization tests", 2nd European Symposium on Super Capacitors and Applications, 2-3 novembre 2006, Lausanne (Suisse).

*[C2] W. Lajnef, J.-M. Vinassa, O. Briat, E. Woïrgard, "Ultracapacitors characteristics changes during power cycling using specific current profiles", 3^{ème} Congrès Européen Alternatives Energétiques dans les automobiles, 5-6 avril 2006 Poitiers, (France).

*[C3] W. Lajnef, O. Briat, S. Azzopardi, E. Woïrgard, J.-M. Vinassa, "Electro-thermal characterization of ultracapacitors used as power source in hybrid electric vehicle", 19th Conference on Design of Circuits and Integrated Systems (DCIS'04), 24-26 novembre 2004 Bordeaux (France).

*[C4] W. Lajnef, O. Briat, S. Azzopardi, E. Woïrgard, J. -M. Vinassa, "Ultracapacitor electrical modeling using temperature dependent parameters", 1st European Symposium on Super Capacitors & Applications (ESSCAP'04), 4-5 novembre 2004, Belfort (France).

*[C5] W. Lajnef, J. -M. Vinassa, S. Azzopardi, O. Briat, E. Woïrgard, C. Zardini, J.-L. Accouturier, "Ultracapacitors Modeling Improvement Using an Experimental Characterization Based on Step and Frequency Responses", IEEE Power Electronics Specialist Conference (PESC'04), 20-25 juin 2004, Aachen (Allemagne).

*[C6] W. Lajnef, J. -M Vinassa, O. Briat, S. Azzopardi, C. Zardini, "Study of ultracapacitors dynamic behaviour using impedance spectroscopy on a dedicated test bench", IEEE International Symposium on Industrial Electronics (ISIE'04), 4-7 mai 2004, Ajaccio (France).

*[C7] W. Lajnef, J.-M. Vinassa, O. Briat, S. Azzopardi, C. Zardini, J.-L. Accouturier, "Ultracapacitors modeling: dynamic behavior using impedance spectroscopy on a dedicated test bench", European Electric-Drive Transportation Conference and Exhibition (EET'04), 17-20 mars 2004, Estoril (Portugal).

Conférences nationales avec actes

*[N1] W. Lajnef, J.-M. Vinassa, O. Briat, E. Woïrgard, "Cyclage de super-condensateurs utilisant des profils en courant impulsionnels", *Electronique de Puissance du Futur*, 5-6 Juillet 2006, Grenoble (France).

(Les publications marquées d'une astérisque (*) ont fait l'objet d'une présentation orale)

Résumé :

L'objectif de cette thèse est la modélisation des supercondensateurs et l'évaluation de leur vieillissement en cyclage actif pour des applications véhicules électriques et hybrides. Après avoir situé les supercondensateurs dans ce type d'applications, les principes physique et technologique sont présentés et discutés.

Ensuite, la modélisation électrique des supercondensateurs est faite grâce à une procédure de caractérisation et des outils expérimentaux adaptés aux courants et aux fréquences envisagés. Le comportement dynamique à forts niveaux de courant est détaillé et un modèle équivalent pour la simulation est proposé.

La dépendance en température des paramètres électriques est quantifiée puis introduite dans le modèle électrique. Un modèle thermique permettant l'estimation de la température du point chaud a été alors identifié et couplé au modèle électrique. La prédiction de l'auto-échauffement et l'obtention d'un régime stationnaire thermique peuvent être simulés puis validés expérimentalement.

Finalement, l'étude du vieillissement est abordée au travers d'essais de cyclage actif. Pour cela, des profils discontinus à forts niveaux de courant ont été spécifiés. Une procédure de test et de caractérisation périodique spécifique a été définie et mise en œuvre lors de trois campagnes de mesures. Les résultats sont présentés en s'intéressant principalement à l'évolution des paramètres électriques durant le vieillissement accéléré en fonction de la forme du courant, sa valeur efficace et de la durée des arrêts pendant le cyclage.

Mots clés :

Supercondensateur, Véhicules électriques et hybrides, Modélisation électrique, Spectroscopie d'impédance, Modélisation thermique, Vieillissement, Cyclage actif.

Abstract:

In order to use ultracapacitors in hybrid and electric vehicles applications, this study deals with their modeling and with ageing quantification during power cycling with high current levels. After introducing the ultracapacitors as peak power source in HEV, their physical principles and technological aspects are presented.

Then, their electric behavior is investigated thanks to the specifications of well adapted test procedures and experimental test bench. We have focused on the dynamic behavior with high current levels of charge/discharge. Therefore, the obtained results are discussed and an equivalent electric model is proposed.

The temperature effect on the electric parameters is quantified and introduced in the electric model. After that, a thermal model is identified and coupled to the electric one, allowing the estimation of the hot spot temperature. Therefore, the ultracapacitors self-heating and the thermal steady state can be predicted and validated experimentally.

Finally, ageing study is made based on power cycling tests. Current profiles and test conditions are specified for ageing acceleration. The power cycling is interrupted by periodic characterization procedures. So, the obtained results were presented and discussed. We have focused on the changes of electric parameters, in particular the effect of the current shape, its rms value, and the rest time for characterization.

Keywords:

Ultracapacitors, Hybrid Electric Vehicles, Electric Modeling, Impedance spectroscopy, Thermal modeling, Ageing, Power cycling.