



THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR

Par Nicolas, BERTRAND

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Électronique

CARACTÉRISATION ÉLECTRIQUE, MISE EN ÉVIDENCE DES PHÉNOMÈNES PHYSICO- CHIMIQUES ET MODÉLISATION FRACTIONNAIRE DES SUPERCONDENSATEURS À ÉLECTRODES À BASE DE CARBONE ACTIVÉ

Soutenue le : 14 avril 2011

Après avis de :

M. VENET, Pascal

Professeur, Université Lyon 1

M. ZASADZINSKI, Michel

Professeur, Université Nancy 1

Devant la commission d'examen formée de :

M. FADEL, Maurice

Professeur, ENSEEIHT de Toulouse

M. MORCRETTE, Mathieu

Ingénieur de Recherches CNRS, LRCS

M. OUSTALOUP, Alain

Professeur, ENSEIRB-MATMECA de Bordeaux

M. SABATIER, Jocelyn

Maître de Conférences - HDR, Université Bordeaux 1

M. VENET, Pascal

Professeur, Université Lyon 1

M. VINASSA, Jean-Michel

Maître de Conférences - HDR, Université Bordeaux 1

M. WOIRGARD, Eric

Professeur, Université Bordeaux 1

M. ZASADZINSKI, Michel

Professeur, Université Nancy 1

Université Bordeaux 1

Les Sciences et les Technologies au service de l'Homme et de l'environnement

Remerciements

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur FADEL pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant ce jury.

Que Messieurs VENET et ZASADZINSKI soient remerciés pour l'attention qu'ils ont accordée à l'amendement de ce mémoire et surtout pour l'honneur qu'ils m'ont fait en venant juger ce travail.

Je souhaite remercier également Monsieur MORCLETTE d'avoir participé à ce jury et pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Je remercie Monsieur WOIRGARD, directeur de thèse, pour la confiance qu'il m'a accordée en intégrant l'équipe PUISSANCE ainsi que Monsieur OUSTALOUP pour m'avoir permis de travailler au sein de l'équipe CRONE.

Je souhaite remercier chaleureusement Jean-Michel VINASSA, Jocelyn SABATIER et Olivier BRIAT pour leur excellent encadrement, leur conseil, leur motivation et leur disponibilité. A cette occasion, je souhaite leur témoigner mon plus profond respect et ma sincère reconnaissance.

Je remercie tous les membres du laboratoire IMS et en particulier les membres de l'équipe PUISSANCE et de l'équipe CRONE que j'ai eu plaisir à côtoyer durant ces quelques années et qui ont contribué à la réalisation de ces travaux de thèse.

Je pense aussi bien sûr à tous les doctorants aux côtés desquels j'ai traversé ces années de thèse : Teuteu, Mathieu, Dom, Stéphane, Pascal, Firas, Asmaa, Lamine... Hassan, Yassine, Riadh, Adel, Hassene, Hyacinthe, Habib, Guillaume, Warda, Ramzi, Akram, Kamal, Ludi, François, JB, Laurianne, Charlotte ...

Un infini remerciement à mes parents Annie et Serge ainsi qu'à mon frère Thomas. Je leur dédie ce mémoire en témoignage de la confiance et du soutien qu'ils m'ont toujours attestés.

Un dernier merci, un des plus importants, à Alexia qui m'a encouragée et qui m'a entourée au quotidien de tendresse et d'amour sans réserve. Juste MERCI...

Sommaire

Sommaire	4
Introduction générale.....	9
1 De l'origine des supercondensateurs à leurs modélisations	11
1.1 Introduction	11
1.2 Historique et domaines d'application	12
1.2.1 Historique	12
1.2.2 Domaines d'application.....	14
1.3 Constitution	15
1.3.1 Généralités.....	16
1.3.2 Le carbone activé	16
1.3.2.1 Origine du carbone activé	16
1.3.2.2 Processus d'activation du carbone	17
1.3.2.3 Caractéristiques du carbone activé.....	18
1.3.3 Les électrolytes.....	19
1.3.3.1 Electrolytes aqueux	20
1.3.3.2 Electrolytes organiques.....	20
1.3.3.3 Liquides ioniques	21
1.3.4 Collecteur de courant et séparateur	22
1.3.4.1 Collecteur de courant	22
1.3.4.2 Séparateur	22
1.4 Phénomènes physico-chimiques à l'interface électrode/électrolyte	22
1.4.1 La capacité de double couche.....	23
1.4.1.1 Modèle de base de Helmholtz [17]	23
1.4.1.2 Modèle de Gouy-Chapman [18],[19].....	24
1.4.1.3 Modèle de Stern [20]	25
1.4.2 L'adsorption	26
1.4.2.1 Physisorption / chimisorption	26
1.4.2.2 Electrosorption.....	28
1.4.3 L'oxydo-réduction	30
1.5 Etat de l'art de la modélisation des supercondensateurs	31
1.5.1 Modélisation électrochimique	31
1.5.1.1 Modélisation 1D avec électrodes planes.....	31
1.5.1.2 Modélisation 1D avec prise en compte du caractère poreux des électrodes	34
1.5.2 Modélisation électrique par ligne de transmission équivalente	37
1.5.2.1 Modèle 1 pore et modèle multipore	37
1.5.2.2 Modèle 1 pore avec prise en compte de la relaxation	42
1.5.2.3 Approximation du modèle mutli-pores.....	43
1.5.3 Modélisation comportementale	44
1.5.3.1 Modèle électrique non-linéaire de Zubieta	45
1.5.3.2 Modèle électrique de Lajnef	46
1.5.4 Conclusion sur les différents modèles de supercondensateur	47
1.6 Conclusion	48

2	Dérivation non entière et systèmes non-entiers	51
2.1	Introduction	51
2.2	Définitions	52
2.2.1	Intégration non entière	52
2.2.1.1	Définition	52
2.2.1.2	Propriétés	53
2.2.1.3	Transformée de Laplace de la dérivée non entière d'une fonction temporelle.....	54
2.2.2	Dérivation non entière	55
2.2.2.1	Définition au sens de Riemann-Liouville	55
2.2.2.2	Propriétés	56
2.2.2.3	Transformée de Laplace de la dérivée non entière d'une fonction temporelle.....	57
2.2.2.4	Définition au sens de Caputo	58
2.2.2.5	Définition au sens Grunwald-Letnikov.....	58
2.2.3	Caractérisation fréquentielle d'un dérivateur et d'un intégrateur d'ordre non entier réel	58
2.2.4	Dérivation et intégrateur d'ordre non entier réel bornés en fréquence	60
2.3	Systèmes non entiers, dérivation non entière, systèmes diffusifs et récursivité.....	62
2.3.1	Systèmes non entiers	62
2.3.1.1	Un exemple issu de la thermique	62
2.3.1.2	Des exemples issus de l'électrochimie ; introduction à la notion de CPE (Constant Phase Element)	63
2.3.1.3	Cas général.....	64
2.3.2	Systèmes non entiers et systèmes diffusifs	65
2.3.3	Systèmes non entiers et récursivité	68
2.3.4	Approximation d'un système non entier	70
2.3.4.1	Cas général.....	70
2.3.4.2	Cas particulier d'un intégrateur non entier	70
2.4	Dérivation non entière et diffusion anormale	72
2.4.1	La diffusion anormale.....	72
2.4.2	Les principales équations de diffusion anormale	72
2.4.3	Approximation et implantation d'une équation de diffusion anormale.....	73
2.4.3.1	Méthode d'implantation sous le logiciel Comsol	73
2.4.3.2	Réponse temporelle à un échelon de la fonction de transfert $p^{1-\gamma}$ implémenté sous Comsol	75
2.4.3.3	Diffusion classique et diffusion anormale.....	77
2.5	Conclusion	79
3	Mise en évidence des processus électrochimiques	81
3.1	Introduction	81
3.2	Présentation des moyens d'essais	82
3.2.1	Plateforme expérimentale.....	82
3.2.2	Essais de caractérisation.....	83
3.2.2.1	La chronopotentiométrie	83
3.2.2.2	La voltampérométrie cyclique	85
3.2.2.3	La spectroscopie d'impédance.....	85
3.2.3	Essais de vieillissement	86
3.2.3.1	Cyclage actif	86
3.2.3.2	Vieillissement calendaire	87

3.3	Analyse du comportement électrochimique et thermique	88
3.3.1	Analyse du comportement électro-thermique	88
3.3.1.1	Mise en évidence de la non-linéarité de la capacité	88
3.3.1.2	Observation du comportement thermique en régime de charge-décharge	90
3.3.1.3	Influence de la température sur le comportement électrique	92
3.3.2	Analyse du comportement électrochimique	94
3.3.2.1	Contribution électrochimique en regard du comportement électrique	94
3.3.2.2	Influence minimale de l'oxydo-réduction	95
3.3.2.3	Prépondérance du phénomène d'adsorption-désorption	97
3.3.2.4	Cohabitation de l'oxydo-réduction et de l'adsorption-désorption	98
3.4	Détermination des dynamiques d'électrosorption	100
3.4.1	Equations des courants d'électrosorption issues de la littérature	100
3.4.2	Proportion électrosorption / double couche en fonction du signe tension / courant	102
3.4.3	Mise en évidence des dépendances des courants d'électrosorption	105
3.4.4	Relaxation, autodécharge et adsorption-désorption	107
3.5	Influence de la dynamique d'adsorption	111
3.5.1	Caractérisation fréquentielle lors d'une phase de relaxation	112
3.5.2	Vieillessement en cyclage actif	114
3.5.2.1	Contribution de l'adsorption	114
3.5.2.2	Le phénomène de régénération des performances	116
3.6	Conclusion	118
4	Modélisation électrochimique et électrique	121
4.1	Introduction	121
4.2	Modélisation électrochimique	122
4.2.1	Mise en équation	122
4.2.2	Validation des hypothèses par simulation dans l'environnement Comsol Multiphysics	127
4.3	Modèle simplifié	132
4.3.1	Modélisation mono-pore du supercondensateur	133
4.3.1.1	Modèle électrique équivalent	133
4.3.1.2	Théorie des lignes de transmission appliquée au modèle de SC	136
4.3.1.3	Identification des paramètres du modèle et validation	137
4.3.2	Modèle électrique autour d'une tension continue	140
4.3.2.1	Comportement fréquentiel des différents modèles électriques	141
4.3.2.2	Comportement temporel des différents modèles électriques	142
4.4	Modélisation non linéaire	144
4.4.1	Pseudo intégration	145
4.4.2	Modélisation non linéaire du supercondensateur	146
4.5	Conclusion	150
5	Evaluation du comportement temporel du modèle non linéaire et méthode d'identification	151
5.1	Introduction	151
5.2	Modèle non-linéaire développé et modèle de Brouji	151
5.2.1	Implantation sous l'environnement Matlab/Simulink	152
5.2.2	Identification des paramètres	154
5.2.3	Validation	156

5.3 Méthode d'identification des paramètres et validation.....	161
5.3.1 Méthode d'identification des paramètres	161
5.3.2 Validation	168
5.4 Conclusion.....	171
Conclusion générale	173
Références bibliographiques	177
Table des illustrations	185

Introduction générale

Actuellement, à la demande de la communauté internationale, des efforts sont engagés par les industriels afin de minimiser la consommation des énergies fossiles et les émissions de polluants. Dans le domaine du transport, cet engagement se traduit par le développement grandissant d'applications de type véhicule électrique et hybride. Suivant l'architecture du véhicule, les fonctionnalités assurées et le profil de mission, on identifie des demandes de puissance électrique très différentes de nature discontinues, comprenant plusieurs niveaux de durées variables. Pour répondre à cette problématique complexe, une solution repose sur l'utilisation d'une source électrique hybride qui combine les avantages de deux sources en termes de puissance spécifique, d'énergie spécifique, de rendement énergétique et de durée de vie. Les supercondensateurs seuls ou bien associés à une source de forte énergie spécifique sont des éléments adaptés pour ce type d'applications du fait de leur forte puissance spécifique. D'une part le processus de stockage de charge étant en partie de nature électrostatique et d'autre part leur résistance interne étant extrêmement faible, ces éléments peuvent subir plus de 500000 cycles de charges et décharges à fort niveau de courant.

Le succès de l'intégration des supercondensateurs dans de telles applications nécessite à la fois une bonne connaissance de leurs comportements électro-thermiques mais aussi de disposer de modèles permettant de traduire au mieux leurs réponses en tension et en température lorsqu'ils sont soumis à une excitation en courant. La gestion de l'énergie embarquée étant directement dépendante de la capacité du calculateur intégré à évaluer l'état des différents éléments de stockage, il est indispensable de développer un modèle fiable et de faible complexité associé à une méthode d'identification des paramètres.

Les travaux présentés dans ce mémoire s'inscrivent dans la continuité de ceux réalisés sur les supercondensateurs, notamment au laboratoire IMS sur la modélisation et l'évaluation du vieillissement en cyclage actif et calendaire à partir d'essais de caractérisation spécifiques. Il paraissait en effet essentiel de poursuivre l'effort de compréhension du fonctionnement à l'interface électrode/électrolyte et d'orienter la modélisation vers une meilleure prise en compte des phénomènes physico-chimiques présents. L'objectif est donc de définir, à partir de nouveaux résultats de caractérisation électrique et électro-thermique, un modèle électrique fiable du supercondensateur. Pour cela, la dérivation non entière, sera utilisée en tant qu'outil pour l'exploitation et la validation du modèle.

Dans le premier chapitre, les progrès réalisés sur les supercondensateurs depuis le début des recherches en 1957 jusqu'à aujourd'hui seront tout d'abord présentés. Après une analyse de leur technologie, et en particulier des matériaux constitutifs, les processus de stockage de l'énergie, qu'ils soient électrostatiques ou non, seront tout particulièrement étudiés. A cet égard, les phénomènes d'oxydo-réduction et les phénomènes d'adsorption/désorption sont introduits en plus de la théorie de la capacité de double couche.

La dernière partie de ce chapitre est consacrée à un état de l'art sur la modélisation des supercondensateurs. Les modèles les plus courants dans la littérature sont présentés et discutés. Un intérêt particulier sera porté à leur aptitude à reproduire le comportement fréquentiel ou temporel du supercondensateur ainsi qu'à leur degré de complexité.

Dans le second chapitre, les notions d'intégration et de dérivation non entières sont rappelées, ainsi que leur caractérisation fréquentielle. Il est ensuite démontré le lien entre les systèmes non entiers, les systèmes diffusifs et la récursivité. Cela permet alors d'introduire l'outil mathématique appelé « Constant Phase Element » ainsi qu'une méthode d'approximation, basée sur une distribution récursive de pôles et de zéros, pour synthétiser un intégrateur d'ordre non entier sur une plage de fréquence bornée. Pour approximer cet intégrateur non entier, une seconde méthode est établie à partir d'une équation différentielle sur un domaine borné. Cette dernière méthode est ensuite appliquée au cas particulier de la simulation des équations de diffusion anormale. Ces différentes méthodes d'approximation sont, dans les chapitres suivants, appliquées à la modélisation des supercondensateurs.

Le troisième chapitre a pour objectif d'identifier les différents phénomènes mis en jeu lors des phases de charge, décharge et relaxation. Pour cela, les résultats d'une série d'essais électriques et thermiques sont présentés. L'analyse des différentes tendances ainsi que des résultats de vieillissement calendaire met en évidence l'influence de l'adsorption et de la désorption dans le processus de stockage de charges. Ensuite, les dynamiques de ces phénomènes de surface sont établies à partir des différentes observations du comportement électrique du supercondensateur. Enfin, l'influence de l'adsorption-désorption sur le vieillissement en cyclage actif est présentée.

Le quatrième chapitre aborde la partie modélisation du supercondensateur. Un premier modèle, basé sur les équations aux dérivées partielles décrivant les phénomènes de double couche et d'électrosorption, est simulé afin de valider les hypothèses émises. Ensuite, une impédance issue de la discrétisation des équations aux dérivées partielles et basée sur la théorie des lignes de transmission est établie. Le modèle linéaire défini à partir de l'approximation basse fréquence de cette impédance est exploité pour simuler la réponse en tension dans le domaine temporel. Enfin, une méthode de pseudo intégration est appliquée à ce modèle afin d'obtenir le modèle non linéaire du supercondensateur, nommé M1.

Le dernier chapitre est consacré à l'identification et à la validation du modèle M1 précédemment établi. Un algorithme non linéaire complexe de minimisation d'erreur est tout d'abord proposé pour l'identification des paramètres du modèle. La validation du modèle repose sur la comparaison de sa réponse en tension avec celle d'un supercondensateur réel. Dans un deuxième temps, les réponses temporelles obtenues sont comparées à la réponse d'un autre modèle parmi les plus précis de la littérature à ce jour. Cette démarche a pour but de prouver la nécessité de connaître précisément les phénomènes régissant le comportement de l'élément. Enfin, une simplification de la méthode d'identification associée au modèle proposé est réalisée pour en faire un outil des plus performants.

1 De l'origine des supercondensateurs à leurs modélisations

1.1 Introduction

De par leur forte densité de puissance, les supercondensateurs sont des éléments de stockage particulièrement intéressants pour des systèmes embarqués caractérisés par des transferts d'énergie à haut rendement et de courte durée, typiquement de l'ordre de la seconde. Les performances dynamiques élevées de ces composants s'appuient sur la très faible résistance interne ainsi que sur la nature majoritairement électrostatique du stockage de l'énergie. En revanche, leur faible énergie spécifique implique, la plupart du temps, une association avec une source d'énergie principale (accumulateurs électrochimiques par exemple) pour répondre à l'ensemble du besoin en énergie électrique propre à l'application.

Ce chapitre aborde dans un premier temps les différentes évolutions technologiques ainsi que les domaines d'application des supercondensateurs, du premier brevet déposé par General Electric en 1957, au développement de modules optimisés pour des applications de type véhicule électrique et hybride.

Pour comprendre en détail le principe de fonctionnement des supercondensateurs, il est indispensable d'étudier leur composition, les principales propriétés des matériaux utilisés et les procédés de fabrication mis en œuvre. Dans cette partie, seuls les supercondensateurs utilisant des électrodes à base de carbone activé sont présentés en mettant l'accent sur les différents matériaux constitutifs de l'élément et les performances qui en découlent.

La troisième partie de ce chapitre présente les différents phénomènes présents à l'interface électrode/électrolyte. Bien que, dans le cas des supercondensateurs, le stockage des charges soit lié majoritairement au phénomène de double couche, d'autres phénomènes de surface sont à prendre en compte car ils sont à l'origine de certaines non-linéarités mises en évidence expérimentalement. Ainsi, des résultats d'essais, qui seront par ailleurs présentés et détaillés au chapitre 3, seront exploités pour relier le comportement électrique ou thermique d'un élément à des phénomènes particuliers.

Enfin, en conclusion de ce chapitre, une synthèse de plusieurs travaux récents sur la modélisation électrochimique et électrique est présentée. La qualité des modèles retenus est évaluée selon leur degré de complexité et leur capacité à reproduire le comportement du supercondensateur, notamment leur aptitude à suivre un profil de courant très discontinu sur une durée importante. Cette synthèse non exhaustive des différents modèles présents dans la littérature a pour objectif de démontrer l'intérêt d'une approche basée sur la description des différents phénomènes physico-chimiques pour la modélisation d'un supercondensateur.

1.2 Historique et domaines d'application

Cette section présente l'évolution continue de la technologie des supercondensateurs, motivée notamment par la progression des connaissances dans le domaine des sciences des matériaux et par une meilleure maîtrise des procédés de fabrication. Les performances actuelles de ce type d'éléments de stockage sont présentées, comparées selon les technologies et classées en fonction des applications potentielles.

1.2.1 Historique

Le stockage de charges électriques au niveau d'une interface métal/électrolyte est étudié depuis le début du XIX^e siècle. Cependant le premier développement d'un condensateur électrolytique remonte à 1957 lorsque General Electric dépose un brevet sur un condensateur utilisant des électrodes poreuses à base de carbone. Ce condensateur a la particularité d'avoir une capacité de plusieurs farads, toutefois le principe permettant le stockage des charges n'est pas clairement établi dans la description de l'invention.

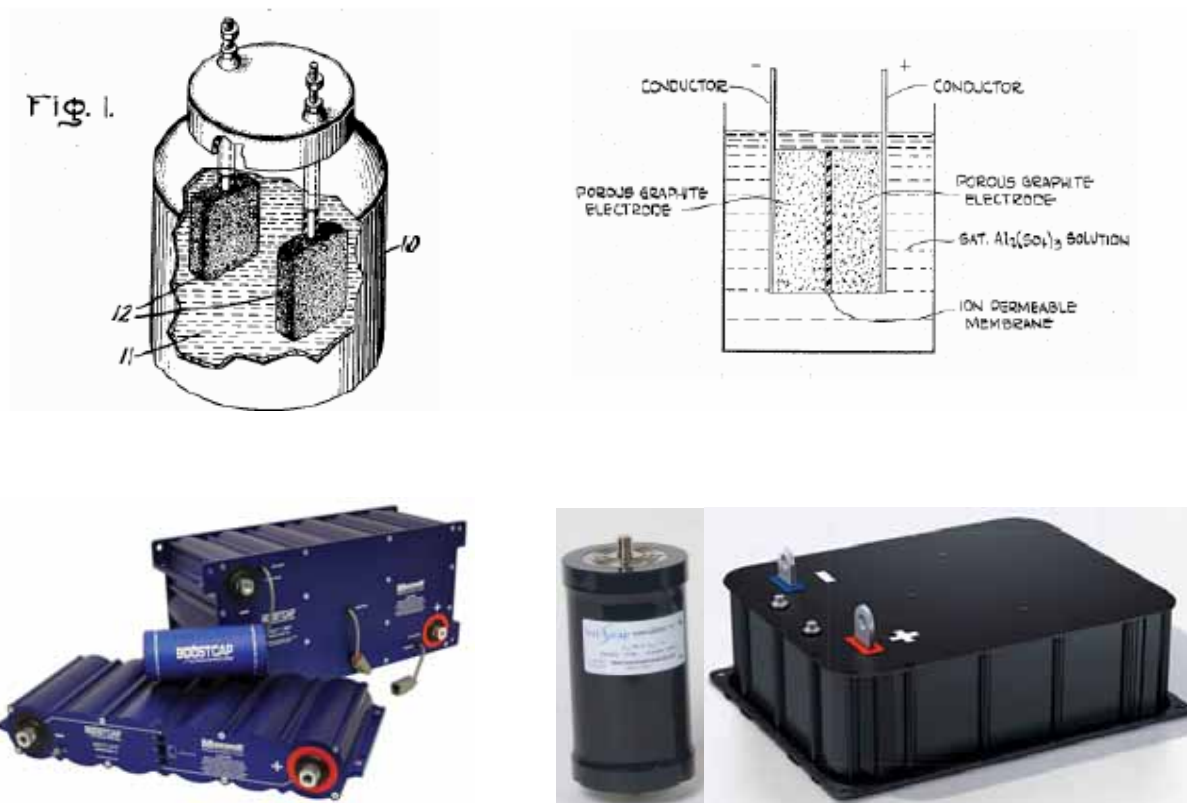


Figure 1.1 Le supercondensateur depuis ses débuts jusqu'à aujourd'hui

Ce n'est qu'à partir de 1962 [1], grâce aux travaux de recherche de l'entreprise SOHIO (Standard Oil Company Of Ohio) qu'il a été possible de comprendre le principe de stockage de charge en question. Leurs recherches ont permis d'établir un lien entre les travaux de Helmholtz sur la capacité de double couche effectués en 1879 et le processus de stockage de charge au niveau d'une interface électrode/électrolyte. Ils ont alors su tirer avantage de ce

principe en brevetant le condensateur électrocinétique en 1969 composé d'électrodes poreuses à base de graphite obtenant ainsi une capacité spécifique importante. A partir de 1971, les difficultés financières de SOHIO empêchent l'entreprise de poursuivre une grande partie de leurs projets et notamment celui concernant les condensateurs. Leur licence est alors cédée à la compagnie NEC en 1975 [2]. Pour la société SOHIO, ce n'est qu'à partir de 1977 que les travaux ont pu reprendre et les condensateurs de double couche « Maxcap » sont alors apparus sur le marché aux débuts des années 1980.

A partir de 1975, la Nippon Electric Company (NEC) reprend les travaux effectués par SOHIO. Trois ans après le début de leurs recherches, NEC est capable de produire ses éléments alors rebaptisés « Supercapacitor ». En 1980, NEC entame une production massive de leurs éléments qui apparaissent alors sur le marché en 1982. A partir de 1991, les premiers supercondensateurs sont développés (série FG, FT et FC) avec des électrodes à base de carbone activé permettant d'obtenir des capacités spécifiques encore plus élevées.

Les éléments commercialisés par SOHIO et NEC sont alors des éléments de quelques farads utilisés uniquement pour de la sauvegarde mémoire. A partir de 1985, l'utilisation de supercondensateurs dans des applications de type Véhicule Electrique et Hybride (VEH) est envisagée par l'entreprise russe ECOND. Des supercondensateurs « PSCap » sont alors développés avec des capacités spécifiques nettement supérieures à celles proposées par les américains ou les japonais. Dès 1994, leurs produits sont utilisés dans des véhicules électriques ou hybrides de démonstration. Panasonic, intéressé par le marché en expansion des supercondensateurs de forte capacité, présente en 1999 des condensateurs à double couche de 2000F pour une tension nominale de 2.3V pour des applications VEH.

En 1991, suite à une demande du département américain de l'énergie (DOE), le laboratoire Maxwell développe de nouveaux supercondensateurs. La gamme « BoostCaps » propose des supercondensateurs possédant une capacité allant de 5 farads jusqu' à 3000 farads et une résistance interne inférieure au milli-Ohm pour une tension nominale de 2.7V. Les caractéristiques électriques de ces éléments permettent à Maxwell, au cours des années 1990, de devenir un leader mondial sur le marché des supercondensateurs.

Le constructeur français Batscap, filiale du groupe Bolloré, propose une gamme de supercondensateurs possédant des caractéristiques électriques équivalentes à celles des éléments Maxwell. Batscap s'impose comme un leader sur le marché européen.

L'intérêt porté à l'économie d'énergie et aux véhicules électriques et hybrides a incité de nombreuses entreprises à s'imposer sur le marché des supercondensateurs. Des estimations en fonction du marché ont révélé que le chiffre d'affaire total en 2012 pourrait être deux fois supérieur à celui de 2006.

Les domaines d'application des supercondensateurs sont très nombreux car les constructeurs proposent des éléments dont les capacités sont de l'ordre de quelques farads à plus de 5000 farads. Le paragraphe suivant présente de manière non exhaustive des domaines d'application des supercondensateurs.

1.2.2 Domaines d'application

Les applications de l'électronique de puissance ont besoin de composants passifs pour stocker l'énergie électrique dans un volume et un poids aussi faible que possible. Le choix d'un système de stockage dépend en particulier de la vitesse de stockage, en d'autres termes de la puissance requise par l'application. Par exemple, tandis que les événements nécessitant un stockage lent peuvent être assurés par des batteries, les plus rapides doivent être effectués à l'aide de condensateurs. Parmi les différents types de technologie de condensateurs, les supercondensateurs, présentent la densité d'énergie la plus élevée. Ils comblent le domaine énergétique laissé vide entre les batteries à résistance interne élevée et les condensateurs à énergie limitée. Le marché des supercondensateurs a connu une croissance significative malgré la conjoncture économique, notamment en raison du grand intérêt des gouvernements dans les systèmes alternatifs de propulsion et de stockage d'énergie. Cependant les domaines d'application ne se limitent pas uniquement à ce seul secteur, comme le montrent les paragraphes qui suivent.

- Les systèmes d'alimentation sans interruption [3] - Les solutions les plus sûres pour assurer la stabilité des réseaux sont les systèmes d'alimentation sans interruption qui permettent de découpler le réseau des différentes charges. Les charges sensibles sont généralement sécurisées grâce à ce type de système. Durant les chutes de tension ou, au pire des cas lors d'une coupure d'électricité, l'énergie devant être fournie aux différentes applications est délivrée par des éléments de stockage. Il est important de préciser que 98% des défaillances électriques dans les applications faible tension ne durent pas plus de 10 secondes. Contrairement aux batteries qui ne peuvent pas être utilisées de manière intensive sur de courts instants, les supercondensateurs sont des éléments adaptés à ce type de demande. L'avantage des supercondensateurs est de pouvoir fournir très rapidement et durant plusieurs dizaines de secondes l'intégralité des demandes en énergie. Grâce à leur bonne cyclabilité, à l'absence de maintenance ainsi qu'à leur forte puissance de charge et de décharge, les supercondensateurs sont les éléments de stockage les plus fiables répondant au cahier des charges des systèmes d'alimentation sans interruption.

- Sauvegarde de mémoire [4] - Les supercondensateurs sont des sources d'énergie idéales pour la sauvegarde de mémoires de systèmes électroniques. Avant l'apparition des supercondensateurs, les batteries étaient l'unique solution permettant d'assurer la fonction de sauvegarde de mémoire telle que celles utilisées pour conserver la configuration des ordinateurs, des téléphones portables, des appareils photographiques et

caméras numériques. Du fait de leur forte capacité, les supercondensateurs sont devenus alors une alternative aux batteries qui n'assurent à présent que le rôle de source primaire.

- Sources d'énergie secondaires [5] / Source de puissance crête [6] - Afin de palier aux limitations des sources d'énergie primaire, des modules de supercondensateurs ont été développés afin d'assurer la fourniture d'énergie à un réseau 48V, par exemple. Ces modules sont utilisés lors de la mise en fonctionnement de générateurs, de turbines, de piles à combustible ou toutes autres sources d'énergie primaire. Ces modules sont associés à un convertisseur DC/DC élévateur afin de pouvoir contrôler les transferts d'énergie entre le module et les sources primaires. Lorsque la source primaire ne peut fournir la totalité de la demande en énergie, le module de supercondensateurs fournit alors cette énergie [7]. Pour les applications de forte puissance telles que les véhicules électriques et hybrides, les supercondensateurs sont principalement employés pour ce type d'utilisation. Les batteries sont en général moins performantes en ce qui concerne le démarrage, l'accélération, la récupération d'énergie à cause de leurs puissances spécifiques relativement faibles. Aussi, l'adjonction de supercondensateurs peut permettre d'allonger la durée de vie des batteries et d'améliorer les performances du système. Tout comme dans les applications d'alimentation sans interruption, ces modules ne nécessitant aucune maintenance, leur durée de vie supérieure à 10 ans et leur fiabilité en font des éléments tout à fait adaptés pour une utilisation en source d'énergie secondaire.

- Système d'orientation de l'angle des pales d'éolienne [8] - Les éoliennes sont composées de trois pales orientables reliées à un rotor. La vitesse du rotor est variable et augmente en fonction de la vitesse du vent. Une fois la vitesse nominale du rotor atteinte, la puissance est maintenue constante par modification de l'orientation des pales par rapport à l'axe du vent. Lorsque l'angle d'attaque des pales par rapport à la direction du vent est diminué, la force de poussée et le couple sur l'arbre moteur diminuent. L'orientation de ces pales est ajustée par l'intermédiaire de trois systèmes de propulsion électromécaniques appelés « pitch system ». Les supercondensateurs font partie intégrante de ces systèmes. Du fait de leurs caractéristiques électriques, l'énergie emmagasinée par les supercondensateurs permet d'assurer le mouvement des pales pendant plus de trente secondes.

1.3 Constitution

La mise en évidence et la compréhension des différents phénomènes qui entrent en jeu dans le fonctionnement des supercondensateurs impliquent de s'intéresser à leur constitution ainsi qu'à la structure et aux propriétés des différents matériaux. Dans cette partie, seuls les éléments utilisant des électrodes à base de carbone activé sont abordés.

1.3.1 Généralités

Les supercondensateurs sont constitués de deux électrodes en carbone activé isolées électriquement par un séparateur poreux et de collecteurs de courant permettant d'acheminer le courant jusqu'aux bornes extérieures. Le tout est imprégné d'électrolyte permettant le transport des ions entre les deux électrodes. L'un des atouts du supercondensateur est sa faible résistance interne. Les résistances de contact entre les grains de carbone, au sein même de l'électrode, ainsi que les résistances de contact entre un collecteur de courant et une électrode peuvent cependant entraîner des valeurs de résistance non négligeables. Afin de minimiser la valeur de ces résistances, l'électrode est constituée de trois couches différentes. Une première couche de carbone en poudre est compressée contre le collecteur de courant. Une seconde couche de carbone activé est ensuite fixée sur la couche de carbone en poudre. La poudre de carbone a une meilleure conductivité que le carbone activé et sa structure favorise le contact avec le collecteur. Ainsi, cette méthode multicouche permet de minimiser la résistance interne de l'élément. La figure 1.2 présente l'assemblage des différents composants.

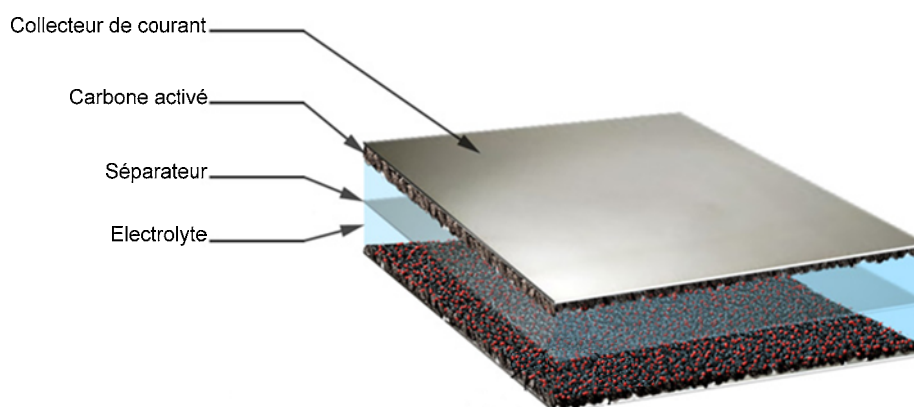


Figure 1.2 Structure d'un supercondensateur

1.3.2 Le carbone activé

1.3.2.1 Origine du carbone activé

Grâce à leur fort pouvoir d'adsorption, les carbones activés sont utilisés, notamment, pour neutraliser des odeurs, des impuretés organiques ou inorganiques issues des déchets industriels. « Carbone activé » est un terme définissant un ensemble de matériaux carbonés amorphes qui ont la particularité d'avoir un fort degré de porosité. La plupart des matériaux à base de carbone peuvent potentiellement être activés. Les matières premières les plus couramment utilisées sont le charbon, les coques de noix de coco, le bois, la tourbe et certains résidus pétroliers [9], comme illustré sur la figure 1.3.



Figure 1.3 De la matière première au carbone activé sous toutes ses formes

Le matériau est calciné en absence d'oxygène pour obtenir un solide amorphe riche en carbone. La structure et la nature chimique d'un charbon actif évoluent tout au long du processus de fabrication. Sa structure est formée de feuillets de carbone arrangés de manière irrégulière laissant des interstices entre eux. Ainsi, le matériau ne possède qu'une porosité rudimentaire dite primaire (pores trop petits ou en nombre restreint) et ne peut être employé comme adsorbant sans un traitement complémentaire. En conséquence, le pouvoir adsorbant du charbon est créé ou augmenté en éliminant par un procédé d'activation des goudrons et autres matières carbonées désorganisées issues de la décomposition du composé organique qui obstruent les pores.

1.3.2.2 Processus d'activation du carbone

Le processus d'activation permet à la fois d'augmenter la surface poreuse et d'augmenter le diamètre des pores. La distribution de la taille des pores dépend fortement de la nature du carbone et de sa méthode d'activation [10]. Il existe deux procédés d'activation, l'activation physique [11] et l'activation chimique [12].

- Activation physique - L'activation physique consiste en une oxydation du carbonisat obtenu à haute température (750-1000°C) par un agent gazeux faiblement oxydant pendant 24 à 72 heures. Les gaz principalement utilisés, seuls ou en mélange, sont l'air, la vapeur d'eau ainsi que le dioxyde de carbone. La réaction progresse plus facilement suivant les directions où le carbone est le moins dense : elle crée ainsi des tunnels, développant la microporosité. Ce procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui peut conduire à une inhomogénéité de la porosité. Le contrôle de la température est un paramètre important : en dessous de 800°C, la vitesse de réaction est trop lente et économiquement inintéressante. Au-delà de 1000°C, la réaction érode le matériau dont la taille réduit considérablement tandis que l'intérieur du carbonisat reste inactivé. De plus, la maîtrise du procédé doit être complète pour créer une taille de pore bien définie, uniforme et

adaptée aux applications visées. Généralement, les charbons actifs produits par cette activation physique présentent une structure poreuse fine.

- Activation chimique - En ce qui concerne le procédé chimique, la carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément entre 400 et 600°C en présence de catalyseurs d'oxydation : acide phosphorique, acide sulfurique, sulfure de potassium, chlorure de zinc, sels de cuivre, potasse... Ces agents chimiques favorisent la déshydratation. Le matériau brut est imprégné de ces agents mis sous forme de pâte puis, ce mélange est chauffé. La réorganisation structurale permet de développer une microporosité et une mésoporosité par élargissement du diamètre des pores. La taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation : plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand. Généralement, les charbons actifs produits par cette activation chimique présentent une structure poreuse ouverte (les pores débouchent à la surface du grain), idéale pour l'adsorption de grosses molécules.

Le degré d'activation (ou taux d'activation) est un facteur important. Il est souvent appelé « burn-off » et caractérise la qualité de la porosité. En effet, la réaction d'activation produit un matériau poreux de masse inférieure à sa masse initiale. Le degré d'activation ou le burn-off augmente avec la durée de l'activation. La fabrication des charbons actifs s'achève par un lavage à l'eau pure ou des acides minéraux pour éliminer les cendres.

1.3.2.3 Caractéristiques du carbone activé

Le carbone activé possède une structure microcristalline créée lors du processus d'activation. A la différence du graphite qui possède aussi une structure microcristalline, le carbone activé est nettement moins ordonné, comme illustré figure 1.4. Ce désordre est dû à la présence d'hétéroatomes comme l'oxygène et l'hydrogène, ainsi qu'à des imperfections situées à la surface du carbone activé.

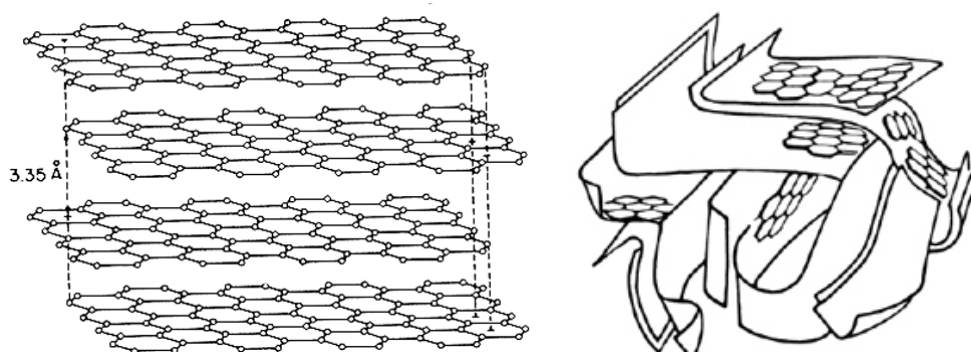


Figure 1.4 Structure microcristalline du graphite et du carbone activé [13]

La structure chimique à la surface du carbone activé influence de manière non négligeable sa capacité d'adsorption. Le carbone activé est constitué de 85% à 95% de carbone ainsi que d'éléments tels que l'hydrogène, le soufre et l'oxygène. Ces hétéroatomes

sont des éléments présents dans les matériaux de base, ou alors ajoutés avant la carbonisation. La composition d'un carbone activé classique est 88% de carbone, 0.5% d'hydrogène (H), 0.5% d'azote (N), 1% de soufre (S) ainsi que 6 à 7% d'oxygène (O). La proportion d'oxygène dans la composition dépend fortement du processus d'obtention du carbone activé. Il a été prouvé que ces hétéroatomes ou molécules se sont fixés sur les atomes de carbone créant ainsi des composants de surface de type carbone-oxygène, carbone-hydrogène, carbone-nitrogène ou encore carbone-sulfure. Ces composants, aussi connus sous le nom de *groupes de surface*, modifient la surface. Les groupes oxygénés de surface sont, de loin, les plus présents à la surface des carbones activés et ont un impact significatif sur les caractéristiques de surface (acidité, polarité, mouillabilité) ainsi que sur les caractéristiques physico-chimiques (électrique, réaction chimique).

Grâce à un arrangement aléatoire et une forte cohésion des structures microcristallines entre elles, le carbone activé possède un réseau poreux important. Un carbone activé classique a une surface spécifique de l'ordre de 800 à 1500 m²/g et un volume poreux de l'ordre de 0.20 à 0.60 cm³/g. Le carbone activé possède des pores de diamètre effectif allant de l'ordre du nanomètre à quelques centaines de nanomètres. Une classification de la taille des pores, adoptée par l'*International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), a été proposée par Dubinin [14]. Cette classification est basée sur la distance entre la surface et le centre du pore. Les pores sont classés en trois catégories :

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

Il a été évalué que les micropores représentent 95% de la surface totale du carbone activé alors que les mésopores ne représentent qu'un peu moins de 5%, le reste étant attribué aux macropores [9].

1.3.3 Les électrolytes

L'électrolyte est composé d'un sel dissous dans un solvant. Ce mélange influence de manière considérable le comportement des supercondensateurs. D'une part, le choix de l'électrolyte va définir la tension nominale de l'élément et d'autre part, la conductivité ionique de cet électrolyte aura un impact significatif sur la résistance série.

La tension aux bornes d'un supercondensateur est donc limitée par la plage de stabilité électrochimique de l'électrolyte. Cette plage définit les tensions auxquelles l'électrode peut être polarisée sans créer de réaction faradique. De manière générale, ce paramètre dans le cas d'un système électrode/électrolyte, est imposé soit par la stabilité électrochimique des sels ou du solvant, soit par le seuil à partir duquel l'électrode se dégrade.

La température d'utilisation du supercondensateur est aussi dépendante de cette plage de stabilité électrochimique. En effet, au-delà de la plage de stabilité en température, l'électrolyte se dégrade.

La conductivité d'un système électrode/électrolyte est dépendante de deux facteurs. Le premier est la concentration en porteurs de charges et le second est la contribution des différents ions à la conductivité de l'électrolyte. La mobilité des ions dépend de la concentration ionique, de la température ainsi que de la constante diélectrique du solvant. Par ailleurs, l'électrolyte doit être choisi de telle sorte que la taille des ions soit suffisamment faible pour qu'ils puissent accéder à la totalité de la surface poreuse, et en particulier aux micropores. Il a toutefois été démontré que les ions pouvaient accéder aux micropores les plus étroits grâce à une désolvatation partielle.

Il existe deux grandes familles d'électrolyte utilisés dans la fabrication des supercondensateurs : les électrolytes aqueux et les électrolytes organiques. Cependant l'utilisation de liquide ionique comme électrolyte est de plus en plus envisagée grâce aux avancées de la recherche dans ce domaine.

1.3.3.1 Electrolytes aqueux

Le choix de l'électrolyte est directement lié à la conductivité des espèces ioniques. Les meilleures conductivités ioniques qu'il est possible d'obtenir sont basées sur des ions hydronium (H^+), potassium (K^+) ou sodium (Na^+) pour les cations et sur les ions sulfate (SO_4^{2-}) ou hydroxyde (OH^-) pour les anions. Il est donc tout à fait normal que les électrolytes aqueux les plus couramment utilisés dans les supercondensateurs soient de l'acide sulfurique (H_2SO_4) ou de l'hydroxyde de potassium (KOH). La forte conductivité améliore la résistance série du supercondensateur ce qui est un atout pour des applications nécessitant de fortes densités de puissance. Cependant, la tension de décomposition de ce type d'électrolyte est de l'ordre de 1.3V à 1.4V. Cette valeur correspond à la tension d'activation des phénomènes de réduction de l'eau (H_2O) à l'anode et d'oxydation des ions H^+ à la cathode. Afin de prévenir l'augmentation de la résistance série, il est nécessaire d'utiliser des électrolytes à forte concentration.

1.3.3.2 Electrolytes organiques

Contrairement aux électrolytes aqueux, les électrolytes organiques ont l'avantage d'avoir une plage de stabilité dépassant nettement 1.4V. Cependant cela n'est possible qu'en choisissant un solvant et des sels adaptés.

Le choix du solvant dépend de nombreux facteurs tels que la réactivité du solvant avec les espèces électro-actives et avec les matériaux constituant l'électrode, la capacité de dissociation des sels afin d'obtenir la meilleure conductivité possible, la fenêtre de stabilité

électrochimique du solvant, la toxicité et l'inflammabilité du solvant ou encore les caractéristiques physiques telles que les points de fusion ou d'ébullition. Les solvants sont classés en trois catégories selon leur constante diélectrique :

- forte constante diélectrique ($\epsilon \gg 40$), telle que le carbonate d'éthylène (EC) ou le carbonate de propylène (PC) ;
- faible constante diélectrique ($\epsilon \ll 40$), telle que le diméthoxyéthane (DME) ou encore le tétrahydrofuran (THF) ;
- constante diélectrique intermédiaire ($\epsilon \sim 40$), telle que l'acétonitrile (AC), le diméthylformamide (DMF), le diméthylacetamide (DMA) et le butyrolactone (BL).

Dans la majorité des cas, les solvants choisis par les constructeurs sont l'acétonitrile ou le carbonate de propylène. Ce choix est guidé par leurs caractéristiques électriques et physiques particulièrement adaptées pour des applications de type VEH.

La conductivité de l'acétonitrile étant de 49,6 mS/cm, ce dernier est le solvant idéal pour des applications forts courants. Sa plage de tension d'utilisation est comprise entre -2,8V et 3,3V. Ses caractéristiques permettent d'obtenir des supercondensateurs performants, cependant l'inflammabilité, la toxicité et les problèmes de recyclage de ce solvant ont incité les constructeurs à se tourner vers l'utilisation de solvants à base de carbonate de propylène. Ce solvant a l'avantage d'être non nocif pour l'environnement et sa plage de tension d'utilisation est légèrement supérieure à celle de l'acétonitrile. Elle s'étend de -3V à 3,6V. La seule nuance négative à souligner concerne sa conductivité qui est seulement de 10,6 mS/cm.

Le sel le plus couramment utilisé est le Et_4NBF_4 . Le sel est dissocié dans le solvant formant ainsi des cations Et_4N^+ et des anions BF_4^- . L'intérêt porté sur ce sel est dû à la taille des ions. Les cations ont un diamètre de 6.75 Å et les anions ont un diamètre de 3.25 Å ce qui leur permet d'accéder aux réseaux microporeux des électrodes en carbone activé.

1.3.3.3 Liquides ioniques

Les liquides ioniques sont des électrolytes beaucoup plus visqueux que les électrolytes aqueux ou organiques. La conductivité ionique d'un liquide ionique est fortement réduite par la mobilité limitée des ions ayant pour conséquence une résistance série au moins dix fois supérieure à celles des électrolytes organiques ou aqueux. L'utilisation de liquide ionique réduit aussi la valeur de la capacité. D'une part, les ions des liquides ioniques ont des tailles ne permettant pas d'accéder à la totalité du réseau poreux et d'autre part le coefficient de diffusion des ions étant faible, les ions n'ont pas le temps de migrer dans la structure poreuse. Ces deux facteurs induisent alors une capacité réduite de moitié comparée à la capacité obtenue en utilisant un électrolyte aqueux. Les tensions nominales des cellules à base de liquide ionique n'excèdent pas 2V. Cependant les recherches tendent à augmenter les tensions limites des éléments [15].

L'utilisation de liquides ioniques peut être intéressante à température très élevée du fait de la diminution de la résistance série. Les liquides ioniques ont l'avantage d'avoir une fenêtre de stabilité thermique importante. Lorsque les températures d'utilisation des supercondensateurs sont hors de la fenêtre de stabilité des électrolytes organiques et aqueux, les liquides ioniques deviennent incontournables.

1.3.4 Collecteur de courant et séparateur

1.3.4.1 Collecteur de courant

Les collecteurs de courant assurent le passage du courant entre les bornes du supercondensateur et les électrodes en carbone activé. Le matériau du collecteur doit être un bon conducteur électrique de façon à minimiser la résistance totale du supercondensateur et ainsi augmenter la puissance spécifique. De plus, le collecteur de courant doit être stable chimiquement et électro-chimiquement vis-à-vis de l'électrolyte. Par exemple, l'aluminium peut être utilisé comme matériau dans le cas où l'électrolyte employé est un électrolyte organique car, en présence d'eau, une couche isolante d'alumine se crée et réduit ainsi les performances du supercondensateur. Afin de réduire au maximum la masse des cellules, la masse volumique du collecteur de courant doit être la plus faible possible.

1.3.4.2 Séparateur

Le séparateur doit pouvoir simultanément isoler électriquement l'électrode positive de l'électrode négative et permettre le mouvement des ions de l'électrolyte entre les deux électrodes. Afin d'assurer le mouvement des ions, le séparateur doit posséder une forte conductivité ionique. Tout comme les autres matériaux constitutifs du supercondensateur, il doit présenter une large stabilité chimique et électrochimique vis-à-vis de l'électrolyte afin d'optimiser les performances de l'élément. Les matériaux les plus couramment utilisés comme séparateurs sont des films polymères tels que le polypropylène ou le polyfluorure de vinylidène [16].

1.4 Phénomènes physico-chimiques à l'interface électrode/électrolyte

Cette partie traite des principaux phénomènes physico-chimiques susceptibles d'apparaître à une interface électrode/électrolyte. Ces phénomènes de surface peuvent être de nature électrostatique comme c'est le cas pour la capacité de double couche, s'apparenter à des phénomènes d'adsorption/désorption ou encore à des réactions électrochimiques telles que les réactions d'oxydo-réduction. Dans cette section, une description succincte de ces différents phénomènes est présentée.

1.4.1 La capacité de double couche

Un électrolyte soumis à aucune force extérieure est, à l'équilibre thermodynamique, neutre. Cela signifie que les charges négatives, positives et les ions de l'électrolyte support sont répartis de manière homogène dans la solution. On parle alors de solution homogène.

La situation diffère lorsque la solution est en contact avec une électrode. La présence d'une phase solide perturbe la répartition des charges dans la solution. Les forces engendrées imposent une distribution particulière des ions au voisinage de l'électrode. Cette distribution de charge provoque un excès de charge à l'interface électrode/électrolyte et une redistribution des charges dans l'électrolyte afin d'obtenir un équilibre thermodynamique. Cet état d'équilibre à l'interface électrode/électrolyte provoque donc localement, dans l'électrode et dans l'électrolyte, un excès de charges de signe opposé. L'interface électrode/électrolyte redevient alors électriquement neutre. Ce phénomène de séparation des charges à l'interface est appelé double couche électrique.

En appliquant une différence de potentiel entre les deux électrodes, celles-ci vont se polariser. L'électrode négative possédera un excès d'électron qe et inversement pour l'électrode positive qui aura un déficit de charge $-qe$. Ces charges libres dans les électrodes vont venir se positionner dans la région proche de l'interface électrode/électrolyte et donc créer un champ électrostatique. Ce champ va imposer une réorganisation des charges dans l'électrolyte afin d'obtenir l'électroneutralité. Il va donc se créer à chaque interface un excès d'ions de charge opposée et de taille similaire à celles présentes dans l'électrode.

De nombreuses études traitent de l'interface électrode/électrolyte. Toutefois, nous avons jugé utile de présenter ici quelques notions de base utiles à l'étude du comportement électrique des supercondensateurs.

1.4.1.1 Modèle de base de Helmholtz [17]

Le modèle le plus basique de la double couche est celui établi par Helmholtz. Dans ce modèle, il est supposé que les excès de charges sont localisés sur deux plans parallèles. Le premier plan correspond aux excès de charges dans l'électrode et le second aux excès de charges dans l'électrolyte. Les charges accumulées sur ces deux plans sont identiques mais de signes opposés.

Helmholtz a donc abouti à une capacité différentielle C_H (exprimée en F/m^2) définie de la manière suivante :

$$C_H = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d} \quad (1.1)$$

Dans la relation (1.1), d représente la distance entre les deux plans du condensateur appelée « plan de Helmholtz » (POH), ε_0 est la permittivité du vide et ε_r est la constante diélectrique de l'électrolyte. d et ε_r sont supposées constantes, ce qui implique une capacité indépendante du potentiel présent à l'interface électrode/électrolyte. L'épaisseur d de la capacité de double couche définie par Helmholtz correspond à la distance entre le centre de la charge présente dans l'électrolyte et le bord de l'électrode. Cette distance est de l'ordre d'une centaine de pico-mètres.

Cependant pour comprendre en détail le principe de la double couche et expliquer la dépendance de la capacité à la concentration et à la différence de potentiel à l'interface, le modèle de Helmholtz seul ne suffit pas.

1.4.1.2 Modèle de Gouy-Chapman [18],[19]

Gouy et Chapman ont tenté de remédier aux limitations du modèle de Helmholtz en tenant compte de la distribution des espèces, de l'agitation thermique et du potentiel dans l'électrolyte. Dans leurs hypothèses, ils ont considéré que les ions étaient des points de charge et donc que les ions pouvaient s'approcher au plus près de la phase solide. En combinant l'équation de Poisson (1.2), qui définit la relation entre le potentiel de la solution et les concentrations, et une distribution statistique de la concentration des ions suivant la loi de Boltzmann donnée par (1.3), ils ont pu exprimer la densité de charge présente à l'interface électrode/électrolyte en fonction des concentrations des espèces ioniques et de la différence de potentiel à l'interface, soit :

$$-\varepsilon_0\varepsilon_r \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \sum_i z_i F C_i, \quad (1.2)$$

et

$$C_i = C_{bulk} \exp\left(-\frac{z_i F}{RT} \phi\right), \quad (1.3)$$

cette densité de charge est donnée par la relation suivante :

$$q_{GC} = -(8\varepsilon_0\varepsilon_r R T C_{bulk})^{1/2} \sinh\left(\frac{zF\phi}{2RT}\right). \quad (1.4)$$

Dans les relations (1.2) à (1.4), C_i , z_i , F correspondent, respectivement, à la concentration d'espèces ioniques dans l'électrolyte, à la valence de l'espèce et à la constante de Faraday. C_{bulk} est la concentration d'espèces au centre de l'électrolyte. Cette concentration est considérée comme invariante au cours du temps.

En introduisant la densité de charge définie par Gouy-Chapman dans l'expression de la capacité différentielle, ils ont obtenu l'expression suivante :

$$C_{GC} = \left(\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_r F^2 z^2 C_{bulk}}{RT} \right)^{1/2} \cosh\left(\frac{zF\phi}{2RT} \right). \quad (1.5)$$

Ce modèle prédit une très forte dépendance de la capacité au potentiel et à la température, cependant il révèle aussi une faible influence de la concentration des espèces dans l'électrolyte.

1.4.1.3 Modèle de Stern [20]

Les modèles définis par Helmholtz et Gouy-Chapman ne caractérisent pas de manière précise le phénomène de double couche. Pour le premier, aucune dépendance n'est prise en compte, et pour le second, de très grandes valeurs de capacité sont obtenues du fait de la forte dépendance en tension et en température. En reprenant les travaux effectués par Helmholtz, Gouy et Chapman, Stern introduit le fait que les ions possèdent un certain volume, ce qui les empêche de s'approcher en deçà d'une certaine distance de la surface de l'électrode. Il a alors formulé l'hypothèse qu'une partie des excès de charge serait localisée dans une couche compacte proche de la surface et que l'autre partie de ces charges se situerait dans une couche diffuse.

Afin de conserver la condition d'électroneutralité, la quantité de charges présente dans l'électrode q_S doit être égale à la somme des quantités de charges présentes dans la couche compacte $q_{compact}$ et dans la couche diffuse $q_{diffuse}$, soit :

$$q_S = q_{compact} + q_{diffuse}. \quad (1.6)$$

L'interprétation de Stern suggère donc la mise en série de deux condensateurs afin de représenter chacune des couches. Le premier condensateur, correspondant à la couche compacte, est repris du modèle développé par Helmholtz et le second condensateur décrivant la couche diffuse est représenté par le modèle développé par Gouy-Chapman, soit :

$$\frac{1}{C_{ST}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GS}}. \quad (1.7)$$

Cette combinaison permet de limiter la dépendance en tension de la capacité C_{GS} du fait de la présence de la capacité C_H . Une grande partie des charges est présente dans la couche compacte, la partie restante est distribuée dans la couche diffuse. La figure 1.5 illustre la théorie de la capacité de double couche

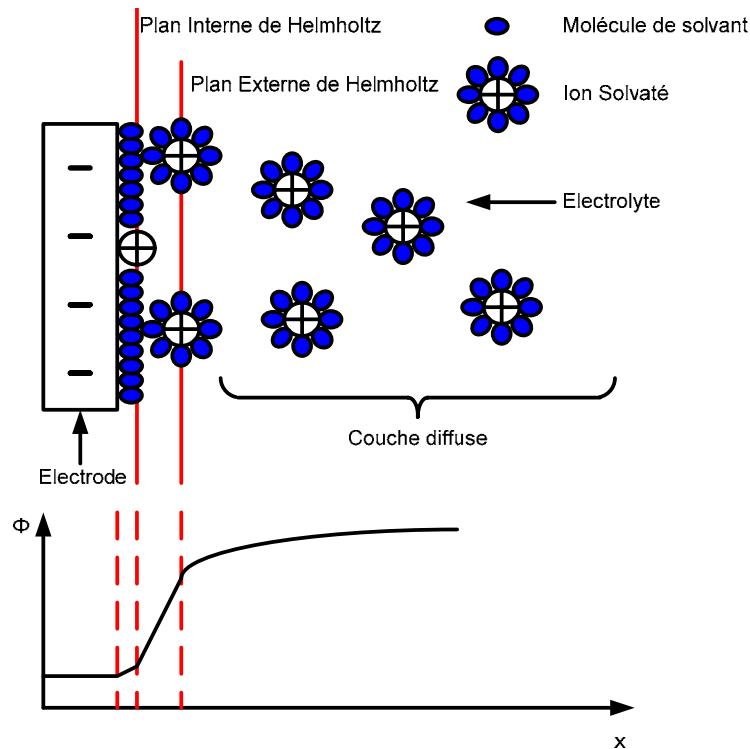


Figure 1.5 Représentation de la capacité de double couche

1.4.2 L'adsorption

Indépendamment de la nature des forces qui agissent en son sein, un système peut être vu comme un ensemble d'atomes ou de molécules liés par des forces d'interaction afin de former une structure. A la surface du solide, ces forces ne peuvent subitement s'annuler et vont avoir un impact sur les éléments extérieurs à la structure. D'après la seconde loi de la thermodynamique, le système tend à minimiser ses contraintes de surface. Pour cela, le solide retient toute molécule venant à son contact afin de créer une nouvelle surface. Les espèces retenues, en créant une nouvelle surface, permettent alors de minimiser les forces de surface. Ce processus par lequel se crée un excès de surface est appelé adsorption. La substance adsorbée à la surface est l'adsorbat et la surface qui adsorbe la substance est l'adsorbant. Le phénomène d'adsorption se fait de manière spontanée. Selon la nature des forces mises en jeu, le type d'adsorption diffère. Il est nécessaire de distinguer l'adsorption physique (physisorption) de l'adsorption chimique (chimisorption) et dans le cas où les espèces adsorbées sont chargées, l'adsorption spécifique.

1.4.2.1 Physisorption / chimisorption

Les principales différences entre physisorption et chimisorption sont présentées dans le tableau 1.1 [21].

	<i>Physisorption</i>	<i>Chimisorption</i>
<i>Cause</i>	Forces de van der Waals Pas de transfert de charge	Forces électrostatique ou covalentes Transfert partiel de charge
<i>Absorbants</i>	Tous types de solides	Quelques solides
<i>Adsorbats</i>	Gaz	Gaz, ions
<i>Gamme de température</i>	Basse	Elevée
<i>Chaleur d'adsorption</i>	Faible (10 kJ/mol) Phénomène exothermique	Elevée (80-600 kJ/mol) Phénomène exothermique
<i>Vitesse de réaction</i>	Rapide	Fortement dépendante de la température
<i>Energie d'activation</i>	Faible	Elevée
<i>Surface d'adsorption</i>	multicouche	Monocouche
<i>Réversibilité</i>	Quasi-totale	Fortement dépendante du type d'adsorbant et d'adsorbat

Tableau 1.1 Différences entre physisorption et chimisorption

Dans le cas de la physisorption, la liaison entre l'adsorbant et l'adsorbat est très faible en comparaison avec une liaison chimique. Cette liaison est créée par les forces de van der Waals et est accompagnée d'une chaleur d'adsorption dont la valeur est équivalente à l'énergie d'évaporation de l'adsorbat. L'adsorption physique est un phénomène exothermique rapide se produisant à la surface de n'importe quel matériau. De manière générale, les enthalpies d'adsorption sont comprises entre 2 à 30 kJ/mol. Cette énergie étant relativement faible, le processus est réversible et une simple vibration mécanique ou une agitation thermique peut créer une rupture de cette liaison. Ce phénomène est très dépendant de la température et de la pression. A la surface de l'adsorbant, il peut se former plusieurs couches de molécules adsorbées.

La chimisorption se distingue de la physisorption par l'énergie nécessaire pour créer une liaison entre l'adsorbat et l'absorbant. Dans le cas de la chimisorption, une ou plusieurs liaisons chimiques se créent entre l'adsorbat et l'adsorbant. Cette liaison chimique implique un échange d'électrons entre les deux éléments. L'enthalpie de chimisorption est nettement supérieure à celle de la physisorption. Elle est comprise entre 40 et 250 kJ/mol, ce qui correspond à l'ordre de grandeur d'une enthalpie liée à une réaction chimique. Cependant l'enthalpie d'adsorption dépend fortement du type de matériau, de la surface d'adsorption (porosité du matériau) ainsi que du nombre de sites d'adsorption disponibles. Pour exemple, l'oxygène peut être adsorbé par du carbone mais non par de l'oxyde de magnésium (MgO) et l'enthalpie d'adsorption du monoxyde de carbone (CO) sur un matériau de palladium anisotrope (Pd (111)) décroît lorsque la surface disponible d'adsorption augmente. A l'inverse

de la physisorption, il ne peut y avoir qu'une seule couche de molécule adsorbée à la surface de l'adsorbant.

1.4.2.2 Electrosorption

Le terme d'adsorption spécifique, ou électrosorption, fait référence à la formation d'une liaison chimique entre un ion de l'électrolyte et la surface de l'électrode. Ce principe est similaire à la chimisorption, cependant toutes les espèces peuvent être adsorbées dans le cas de la chimisorption, tandis que l'électrosorption met en jeu uniquement des espèces chargées [22]. Toutefois, l'électrosorption et la chimisorption aboutissent au même résultat qui est la formation d'une surface, composée d'atomes ou de molécules, liée chimiquement à l'adsorbant. L'électrosorption est plus complexe que la chimisorption étant donné que l'électrolyte est composé de molécule de solvant, d'ions solvatés et de contre-ions. Le processus d'électrosorption implique une désolvatation partielle ou complète des ions solvatés afin de leur permettre de migrer à travers le milieu microporeux avant d'être adsorbés. Les ions présents dans l'électrolyte sont chargés soit positivement soit négativement et cela est quantifié en nombre de charges élémentaires. La liaison chimique créée par l'adsorption provoque un transfert partiel ou total de charge de l'ion à l'électrode. Cela revient alors à écrire la relation suivante [23] :



Dans (1.8), z et e^- représentent respectivement la charge de l'ion A en solution et la charge d'un électron. M est le site d'adsorption. k_1 et k_{-1} représentent les vitesses de réaction. n appelé « coefficient de partage de charge » a été introduit par Lorenz et Salié [23]. Cette valeur est la différence algébrique entre la charge de l'ion à l'état adsorbé et sa charge lorsqu'il est en solution. Dans le cas des cations, n est négatif et correspond à la fraction de charge transférée par l'électrode. Une illustration simplifiée de l'électrosorption est présentée figure 1.6.

Dans le schéma de la figure 1.6, les représentations des différentes molécules ont été volontairement choisies pour simplifier la compréhension du phénomène d'électrosorption. Le solide chargé négativement est représenté par une molécule M avec 5 électrons dans son nuage électronique. Il est supposé que cette molécule est stable lorsque son nuage électronique est composé de 4 électrons. Le cation est représenté par une molécule A^+ possédant 3 électrons dans son nuage électronique. Il est supposé que cette molécule est stable si son nuage électronique est composé de 4 électrons. Naturellement, du fait de leurs charges opposées, le cation est attiré par le solide. Dans le cas où les interactions entre l'électrode et l'ion sont élevées, une liaison entre l'électrode et l'ion va se créer. Étant donné que l'électrode et l'ion adsorbé tendent tous deux vers un état stable, il va se créer un partage de charge entre

l'électrode et l'ion qui peut être vu lors d'essais de spectroscopie comme une perte de charge à l'interface électrode/électrolyte.

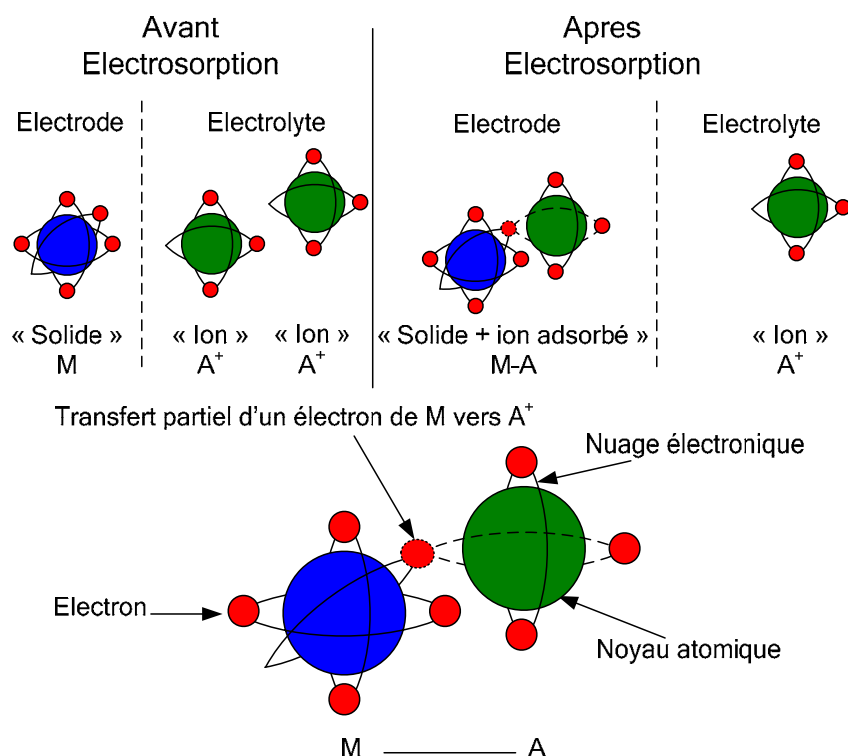


Figure 1.6 Illustration simplifiée de l'électrosorption

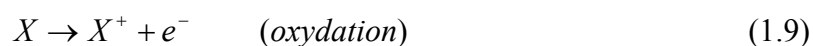
Ce transfert de charges a un impact direct sur le champ électrostatique induit par les charges présentes dans l'électrode et donc sur la capacité de double couche. Afin de simplifier le raisonnement, il est supposé que pour 2 électrons amenés dans l'électrode une charge est adsorbée et partage alors un électron avec l'électrode. Cela implique ainsi que la quantité de charges totale présente dans l'électrode n'est plus 2 électrons mais un seul électron. Le champ électrostatique est donc réduit. Dans le cas de la désorption, le processus est inversé. Si un électron est retiré de l'électrode, l'ion adsorbé va se désorber, ne partageant plus ainsi ses charges avec l'électrode. La quantité de charges totale présente dans l'électrode correspond alors à un électron. La valeur du champ électrostatique est donc identique malgré le retrait d'un électron.

Dans le carbone activé, seuls les micropores ont une dimension favorisant ces phénomènes. L'énergie d'adsorption est plus forte pour ce type de pore que pour des pores de plus grandes tailles du fait de la faible distance existant entre deux surfaces opposées d'un même pore. Les mésopores, aussi appelés pores de transition, contribuent principalement au passage des espèces vers un site d'adsorption. Les macropores n'ont que très peu d'influence dans le processus d'adsorption.

1.4.3 L'oxydo-réduction

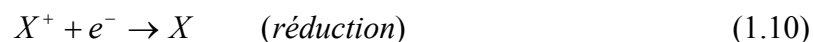
Les réactions d'oxydo-réduction (redox) jouent un rôle fondamental dans les domaines de la chimie et de la biochimie. Ces réactions impliquent des transferts d'électrons et sont reliées de ce fait à des phénomènes et des propriétés de nature électrique. Les exemples de réactions redox les plus connus sont : la combustion, la photosynthèse, la respiration et la formation de la rouille. Un nombre considérable de développements technologiques est basé sur les réactions redox : la fabrication de la plupart des métaux, les piles électriques ou encore les produits de désinfection.

Dans une réaction, les électrons sont typiquement transférés d'une molécule à une autre. Le transfert d'électrons peut aussi s'effectuer entre une molécule et une phase solide, ou entre deux régions d'une molécule plus grande. Dans toutes ces situations, un atome ou une molécule joue le rôle de donneur d'électrons selon la réaction :



Cette réaction est appelée *oxydation* et on dit que l'espèce X est oxydée en espèce X^+ . Pendant une oxydation, la charge nette de cette espèce augmente.

Les électrons libérés peuvent être acceptés par une autre molécule :



Cette réaction est appelée *réduction*, l'espèce A^+ étant réduite en espèce A . Pendant une réduction, la charge nette (ou le degré d'oxydation) de l'espèce réduite diminue. Les réactions individuelles d'oxydation et de réduction sont appelées *demi-réactions*.

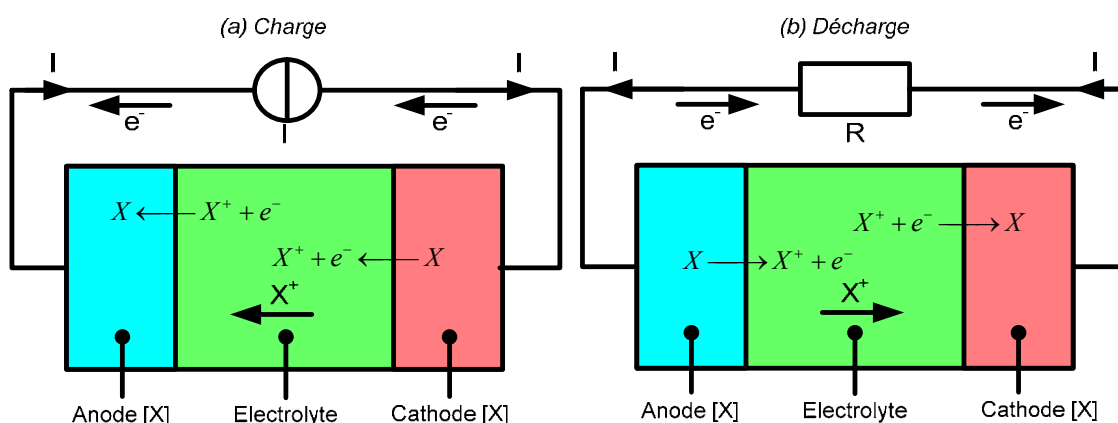


Figure 1.7 Phénomène d'oxydo-réduction dans un accumulateur électrochimique

Pour exemple, la plupart des accumulateurs électrochimiques fonctionnent sur ce principe. La figure 1.7 illustre, de manière simplifiée, les phénomènes apparaissant à chacune des électrodes lors de la phase de charge et lors de la phase de décharge. Lorsqu'on applique une source de tension continue aux bornes des plaques (électrodes) un courant s'établit, créant des réactions chimiques aux interfaces électrodes-électrolyte. Ces réactions engendrent une

différence de potentiel entre les électrodes. Il est à noter que le transport de charges au sein de l'électrolyte est assuré grâce aux ions. Durant la décharge, les plaques positives subissent une "réduction" c'est-à-dire qu'elles consomment des électrons et que les plaques négatives libèrent des électrons (réaction d'oxydation). Il est intéressant de remarquer que les phénomènes à la cathode et à l'anode sont bien distincts. Les processus à chaque électrode sont inversés lorsque le système est étudié lors d'une phase de charge.

1.5 Etat de l'art de la modélisation des supercondensateurs

Cette partie est consacrée aux différentes méthodes de modélisation du comportement du supercondensateur. Une première approche est basée sur la résolution des équations aux dérivées partielles qui définissent les phénomènes présents aux différents points de la structure du supercondensateur. Il est donc nécessaire de prendre en compte les géométries, les caractéristiques physiques, chimiques et électriques de chacun des matériaux, mais il est aussi indispensable de connaître et de pouvoir établir les équations de chacun des différents phénomènes régissant le comportement du supercondensateur. Une deuxième approche consiste à modéliser le comportement soit par une fonction de transfert établie par discrétisation des équations aux dérivées partielles, ce qui permet de conserver un lien entre le modèle et la physico-chimie de l'élément, soit par un circuit électrique équivalent dont les différents paramètres n'ont aucun lien avec les phénomènes physico-chimiques. Une synthèse, non exhaustive, de ces différents modèles est présentée dans cette section.

1.5.1 Modélisation électrochimique

La problématique de la modélisation électrochimique d'un supercondensateur repose en partie sur des équations aux dérivées partielles et peut être abordée selon deux approches distinctes. La première est basée sur les équations propres au phénomène de double couche tandis que la seconde s'inspire des travaux de modélisation menés dans le domaine des batteries lithium.

1.5.1.1 Modélisation 1D avec électrodes planes

Les modèles de double couche décrits dans la littérature sont essentiellement unidimensionnels [24], [25], [26], [27], [28]. La direction privilégiée correspond à l'axe normal à la surface d'électrode supposée plane en première approximation. La cellule élémentaire est donc composée de deux électrodes planes séparées par un électrolyte comme représenté sur la figure 1.8.

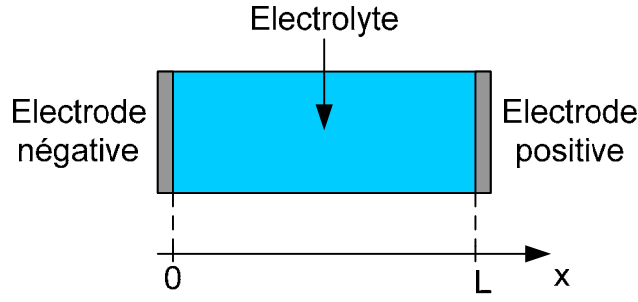


Figure 1.8 Modélisation 1D de la double couche

Dans ce modèle, le plan de chacune des électrodes correspond à une surface équipotentielle. Seuls les phénomènes de transport des ions en solution engendrés par une différence de potentiel entre les deux électrodes sont pris en compte. Pour ce modèle, on peut définir des conditions aux limites, en $x=0$ et en $x=L$. Selon le théorème de Gauss, le champ électrostatique E pour $x \in [0, L[$ dépend de la concentration des espèces chargées présentes dans l'électrolyte :

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \rho, \quad (1.11)$$

où
$$E = -\varepsilon\varepsilon_0 \frac{\partial \phi}{\partial x}. \quad (1.12)$$

Dans les relations (1.11) et (1.12), ϕ est le potentiel, ρ est la densité (linéique) de charges libres dans le milieu, ε_0 est la permittivité du vide et ε_r est la permittivité relative du milieu. En faisant l'hypothèse de deux types de charges libres (cations C et anions A), la densité de charges libres s'écrit de la manière suivante :

$$\rho = F \cdot z_A C_A + F \cdot z_C C_C, \quad (1.13)$$

avec F la constante de Faraday ($9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), z_A et z_C respectivement la valence de l'anion et du cation considérés, C_A et C_C la concentration en anions et cations de l'électrolyte.

La combinaison des équations (1.11), (1.12) et (1.13), conduit à l'équation de Poisson appliquée à ce type de cellule :

$$-\varepsilon\varepsilon_0 \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = F \cdot z_A C_A + F \cdot z_C C_C. \quad (1.14)$$

En considérant que la distribution des espèces dans l'électrolyte suit la statistique de Boltzmann, l'équation (1.14) devient l'équation de Poisson-Boltzmann :

$$-\varepsilon\varepsilon_0 \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = -2FzC_{bulk} \sinh\left(\frac{zF\phi}{2RT}\right), \quad (1.15)$$

où C_{bulk} correspond à la concentration au milieu de la solution ($x=L/2$), considérée comme invariante au cours du temps.

Le flux de charges dans l'électrolyte est défini par la relation de Nernst-Planck :

$$\begin{aligned} J_A &= -D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} - D_A \frac{z_A F}{RT} C_A \frac{\partial \phi}{\partial x} \\ J_C &= -D_C \frac{\partial C_C}{\partial x} - D_C \frac{z_C F}{RT} C_C \frac{\partial \phi}{\partial x} \end{aligned} \quad (1.16)$$

où D_A et D_C désignent les coefficients de diffusion des anions et des cations, F est la constante de Faraday, R la constante des gaz parfaits et T la température. L'équation est composée de deux termes distincts. Le premier terme, dépendant de la concentration, décrit le phénomène de diffusion (loi de Fick) tandis que le second définit le phénomène d'électro-migration. L'équation de conservation de charge combinée à l'équation de Nernst-Planck est décrite par l'équation suivante :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\frac{\partial J_A}{\partial x}, \quad \frac{\partial C_C}{\partial t} = -\frac{\partial J_C}{\partial x}. \quad (1.17)$$

Dans le cadre de ce travail, ce modèle a été testé à l'aide du logiciel Comsol Multiphysics. Le modèle implémenté est défini par les équations suivantes :

$$\begin{aligned} -\varepsilon \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} &= -2FzC_{bulk} \sinh\left(\frac{zF\phi}{2RT}\right) \\ \frac{\partial C_A}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + D \frac{z_A F}{RT} \frac{\partial}{\partial x} \left[C_A \frac{\partial \phi}{\partial x} \right] \\ \frac{\partial C_C}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 C_C}{\partial x^2} + D \frac{z_C F}{RT} \frac{\partial}{\partial x} \left[C_C \frac{\partial \phi}{\partial x} \right] \end{aligned} \quad (1.18)$$

Les coefficients de diffusion des anions et des cations sont supposés identiques ($D_A=D_C=D$). Les conditions aux limites sont telles qu'en $x=0$ et $x=L$ les flux de cations et d'anions sont nuls. L'excitation du modèle est faite via les potentiels appliqués en $x=0$ et $x=L$. Les concentrations C_A et C_C en $x=L/2$ sont invariantes et égales à C_{bulk} . Compte tenu de ces remarques, les conditions aux limites définies sous Comsol sont les suivantes :

$$\begin{aligned} D \frac{\partial C_A(x=0,t)}{\partial x} + D \frac{z_A F}{RT} \left[C_A \frac{\partial \phi(x=0,t)}{\partial x} \right] &= 0 \\ D \frac{\partial C_C(x=0,t)}{\partial x} + D \frac{z_C F}{RT} \left[C_C \frac{\partial \phi(x=0,t)}{\partial x} \right] &= 0 \\ D \frac{\partial C_A(x=L,t)}{\partial x} + D \frac{z_A F}{RT} \left[C_A \frac{\partial \phi(x=L,t)}{\partial x} \right] &= 0 \\ D \frac{\partial C_C(x=L,t)}{\partial x} + D \frac{z_C F}{RT} \left[C_C \frac{\partial \phi(x=L,t)}{\partial x} \right] &= 0 \\ C_A(x=L/2,t) &= C_{bulk} \quad C_C(x=L/2,t) = C_{bulk} \\ \phi(x=0,t) &= -\phi_0(t) \quad \phi(x=L,t) = \phi_0(t) \end{aligned} \quad (1.19)$$

Pour la simulation, les valeurs numériques suivantes ont été utilisées : $L=1,2 \cdot 10^{-7} \text{ m}$, $C_{bulk}=0.01 \text{ mol/m}^3$ et $\Phi_0(t)=1 \cdot 10^{-3} \cdot t$, avec t le temps en secondes. Ce modèle a été simulé durant 10 secondes et les résultats sont présentés figure 1.9.

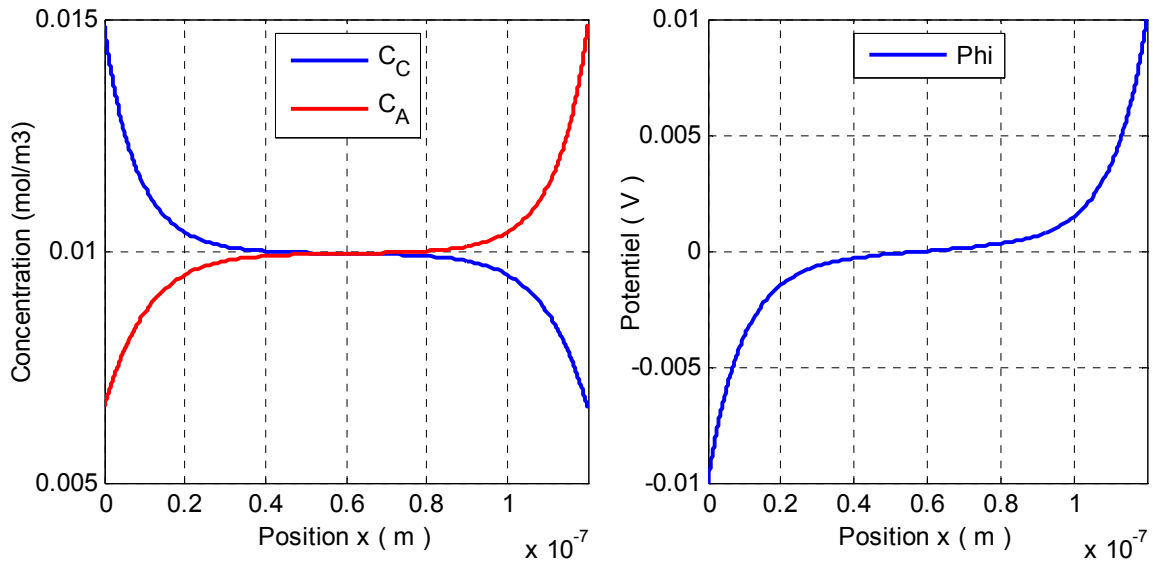


Figure 1.9 Profil simulé des concentrations et du potentiel

Le champ électrostatique engendré par la différence de potentiel entre les électrodes entraîne une modification du profil de concentration en anions et cations. Les cations sont attirés vers l'électrode négative tandis que les anions sont attirés vers l'électrode positive.

Ces résultats sont obtenus à partir d'une excitation de type potentiodynamique du modèle, c'est-à-dire en imposant la différence de potentiel entre les électrodes. Cependant, il est également intéressant d'observer le comportement du modèle et sa réponse en tension à partir d'une sollicitation en courant. Ainsi, un deuxième modèle présenté au paragraphe suivant a justement été développé en considérant que la sollicitation que l'on souhaite appliquer est un courant.

1.5.1.2 Modélisation 1D avec prise en compte du caractère poreux des électrodes

Le modèle développé par Sikha et al. [29] permet de simuler la réponse en tension d'un supercondensateur à une sollicitation en courant. Ce modèle est une adaptation des modèles de batteries lithium ion développés par Doyle et al. [30]. De nombreux modèles développés sont similaires à celui présenté ci-dessous [31], [32], [33].

Dans ce modèle, la structure de la cellule élémentaire est composée de 3 régions comme illustré figure 1.10. Les deux régions $[0, l_1]$ et $[l_2, L]$ correspondent aux électrodes poreuses imprégnées d'électrolyte. A la différence du modèle précédent, ici la capacité de double couche est localisée à l'interface entre grains d'électrodes et électrolyte ; elle présente donc un caractère distribué. La région intermédiaire $[l_1, l_2]$ correspond au séparateur lui aussi imprégné d'électrolyte.

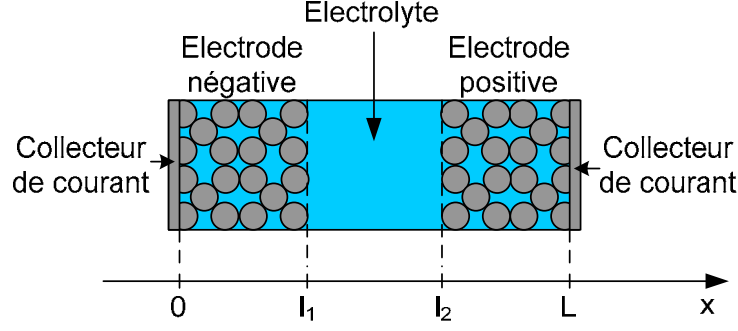


Figure 1.10 Modélisation 1D d'une cellule avec des électrodes poreuses

Ce modèle ne fait pas de distinction entre anions et cations, la concentration C correspond à la concentration en espèces chargées dans l'électrolyte. Les densités de courant dans l'électrode et dans l'électrolyte sont définies par la loi d'ohm :

$$\begin{aligned} i_s &= -\sigma^{eff} \frac{\partial \phi_s}{\partial x} \\ i_e &= -\kappa^{eff} \left\{ \frac{\partial \phi_e}{\partial x} - \frac{2RT}{F} (1-t_{c0}) \frac{\partial}{\partial x} (\ln(C)) \right\} \end{aligned} \quad (1.20)$$

où σ^{eff} désigne la conductivité électrique d'une électrode, ϕ_s son potentiel électrique, κ^{eff} la conductivité ionique de l'électrolyte, ϕ_e son potentiel électrique, C la concentration en espèces dans l'électrolyte et t_{c0} le nombre de transport. Ce nombre correspond à la fraction du courant total, I , transporté par un type d'ion. La loi d'Ohm définie pour les densités de courant dans l'électrode s'applique uniquement pour $x \in [0, l_1]$ et $x \in [l_2, L]$. Compte tenu de l'imprégnation d'électrolyte au niveau des électrodes, la loi d'Ohm s'applique à l'électrolyte sur l'ensemble de la structure c'est-à-dire pour $x \in [0, L]$.

La loi de conservation des charges définie dans les intervalles $[0, l_1]$ et $[l_2, L]$ conduit à l'équation suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{t_{c0} a_c}{Fv} J_{cdl} \quad (1.21)$$

où D désigne le coefficient de diffusion des espèces, a_c la surface spécifique de l'électrode, v la fréquence du courant d'excitation, J_{cdl} la densité de courant liée à la capacité de double couche définie par l'équation :

$$J_{cdl} = a C_{dl} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} (\phi_s - \phi_e) \right\} \quad (1.22)$$

La loi de conservation des charges définie sur l'intervalle $[l_1, l_2]$ s'écrit de la manière suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} . \quad (1.23)$$

Au final, le modèle implémenté sous Comsol s'appuie sur les systèmes d'équations suivants, dans les électrodes :

$$\begin{aligned}
 -J_{cdl} &= -\sigma^{eff} \frac{\partial^2 \phi_s}{\partial x^2} \\
 J_{cdl} &= -\kappa^{eff} \left\{ \frac{\partial^2 \phi_2}{\partial x^2} - \frac{2RT}{F} (1-t_{c0}) \frac{\partial^2 (\ln(C))}{\partial x^2} \right\}, \\
 J_{cdl} &= aC_{dl} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} (\phi_s - \phi_e) \right\} \\
 \frac{\partial C}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{t_{c0} a_c}{Fv} J_{cdl}
 \end{aligned} \tag{1.24}$$

et au niveau du séparateur :

$$\begin{aligned}
 0 &= -\kappa^{eff} \left\{ \frac{\partial^2 \phi_2}{\partial x^2} - \frac{2RT}{F} (1-t_{c0}) \frac{\partial^2 (\ln(C))}{\partial x^2} \right\} \\
 \frac{\partial C}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}
 \end{aligned} \tag{1.25}$$

Le système (1.24) s'applique aux intervalles $[0, l_1]$ et $[l_2, L]$ et le système (1.25) concerne l'intervalle $[l_1, l_2]$.

Ce modèle permet d'obtenir une réponse en tension à une sollicitation en courant très proche de celle obtenue expérimentalement. Cependant, il ne permet pas de reproduire correctement le comportement électrochimique comme l'illustre la figure 1.11. Les équations régissant le comportement du supercondensateur sont donc erronées comme démontré dans les paragraphes suivants.

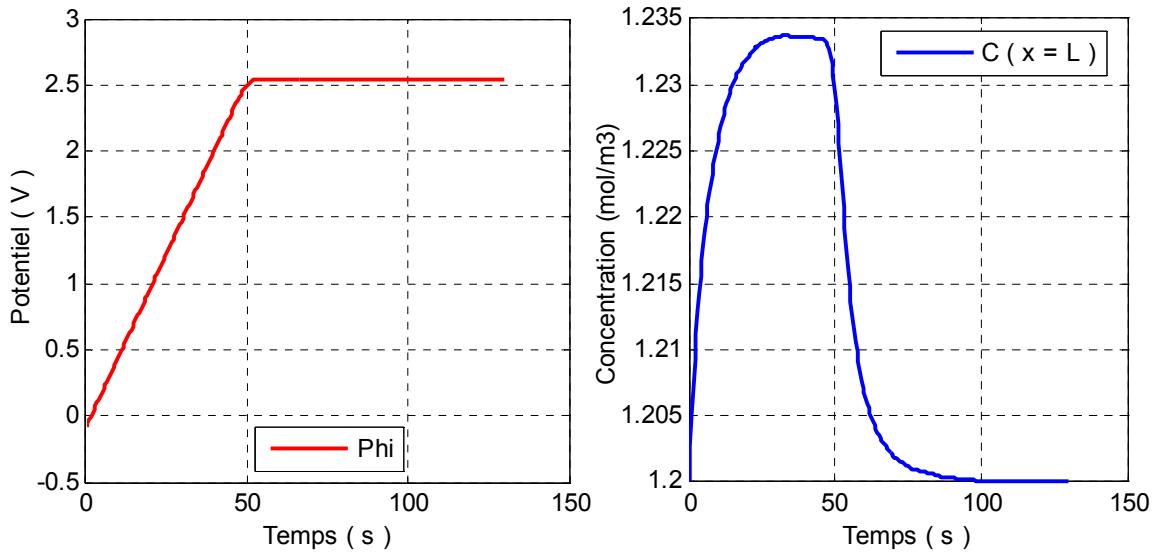


Figure 1.11 Réponse en tension à un pulse de courant et évolution de la concentration en $x=L$

Afin de justifier la remarque précédente, il est nécessaire d'étudier l'équation liée à la conservation des charges (1.21). Lorsqu'un courant est appliqué au modèle, une modification de la répartition des charges dans l'électrolyte apparaît du fait de la présence du courant J_{cdl} . Lorsque le modèle n'est plus sollicité, le courant J_{cdl} s'annule, l'équation (1.21) devient alors :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1.26)$$

Normalement la répartition des charges ne doit pas être modifiée durant cette phase car le champ électrostatique créé par les charges dans les électrodes reste constant. Or l'équation (1.26) indique qu'après la sollicitation, les ions diffusent jusqu'à obtenir une concentration uniforme dans l'électrolyte. La figure 1.11 met en évidence que la concentration lors de la phase de relaxation revient à son état d'équilibre. Ce comportement ne correspond pas au phénomène de capacité de double couche.

Ce modèle retranscrit correctement la réponse en tension du supercondensateur à une sollicitation en courant, cependant le comportement électrochimique modélisé ne correspond pas à la réalité. On préférera donc s'orienter vers le modèle développé au paragraphe 1.5.1.1.

Dans le paragraphe suivant, la modélisation de type comportementale est abordée. Certains des modèles présentés découlent d'une discrétisation de la cellule de base présentée précédemment.

1.5.2 Modélisation électrique par ligne de transmission équivalente

Une grande partie des travaux sur la modélisation des supercondensateurs est basée sur l'observation du comportement fréquentiel des éléments issus d'essais de spectroscopie d'impédance. Cependant les essais de spectroscopie d'impédance sont effectués autour d'une tension d'équilibre qui empêche d'observer les non linéarités. Afin de remédier à ce problème, des modèles non linéaires ont été développés à partir de l'identification de modèles linéaires à différentes tensions d'équilibre.

1.5.2.1 Modèle 1 pore et modèle multipore

La modélisation des supercondensateurs la plus courante, est basée sur la description des phénomènes physico-chimiques au niveau d'un pore unique et l'analogie, d'un point de vue algébrique, avec la théorie des lignes de transmission. La plupart du temps, pour des raisons de simplification, seul le comportement électrostatique est pris en compte. Ainsi on suppose qu'il ne se produit aucune interaction électrochimique entre l'électrode et les ions présents dans l'électrolyte.

En première approximation et pour des raisons évidentes de symétrie, une électrode poreuse peut être considérée comme un pore unique cylindrique. En considérant le phénomène de double couche à l'interface électrode/électrolyte et en supposant que la résistance de l'électrode est négligeable par rapport à la résistance de l'électrolyte, on obtient le modèle électrique équivalent d'un pore représenté sur la figure 1.12. La distribution de constantes de temps sous la forme de cellules élémentaires de type RC fait que ce modèle s'apparente d'un point de vue structurel à celui d'une ligne de transmission.

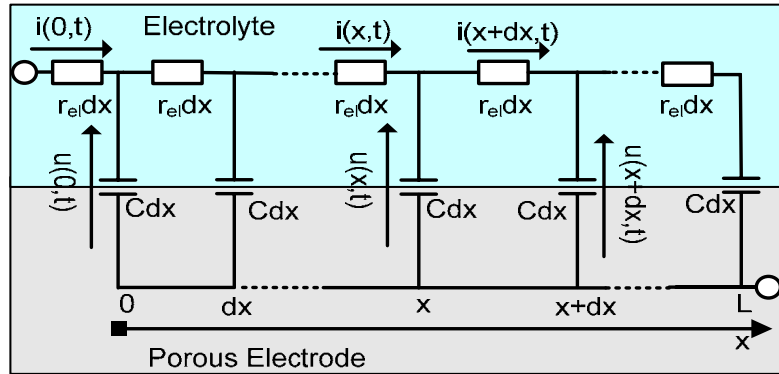


Figure 1.12 Modèle type ligne de transmission

De Levie [34] a démontré que l'impédance équivalente de l'électrode poreuse s'écrit dans ce cas de la manière suivante :

$$Z(p) = \sqrt{\frac{R_{EL}}{C_{DL} \cdot p}} \cdot \coth\left(\sqrt{R_{EL} \cdot C_{DL} \cdot p}\right). \quad (1.27)$$

C_{DL} et R_{EL} représentent respectivement la capacité de double couche et la résistance d'électrolyte. Afin de prendre en compte les collecteurs de courant, le séparateur et les phénomènes inductifs prépondérants en haute fréquence, une résistance série et une inductance peuvent être ajoutées à cette impédance qui devient alors :

$$Z_{sc1}(p) = R_S + L \cdot p + \sqrt{\frac{R_{EL}}{C_{DL} \cdot p}} \cdot \coth\left(\sqrt{R_{EL} \cdot C_{DL} \cdot p}\right). \quad (1.28)$$

Dans le cas où on considère une multitude de pores de tailles différentes, le modèle défini à l'équation (1.28) doit être adapté. Afin de prendre en compte la disparité dans la taille des pores, certains auteurs approximent le comportement à l'interface électrode/électrolyte par un élément nommé CPE (Constant Phase Element) ou intégrateur d'ordre non entier en lieu et place de la capacité de double couche [35], [36]. La notion de CPE sera introduite au paragraphe 2.3.1.2. La relation (1.28) devient alors :

$$Z_{sc2}(p) = R_S + L \cdot p + \sqrt{\frac{R_{EL}}{Q \cdot p^{1-\gamma}}} \cdot \coth\left(\sqrt{R_{EL} \cdot Q \cdot p^{1-\gamma}}\right). \quad (1.29)$$

Dans la relation précédente, Q représente le gain de l'impédance à la pulsation unité et γ est souvent associé à la disparité de la taille des pores dans l'électrode poreuse.

Afin de comparer les deux modèles par rapport au comportement réel d'un supercondensateur, les paramètres de l'impédance $Z_{SC2}(p)$ ont été obtenus par identification avec les résultats expérimentaux de mesure d'impédance à tension nulle sur un élément Maxwell 2000F. Les résultats de cette identification sont regroupés dans le tableau 1.2. Le modèle (1.28) étant relativement imprécis pour décrire les phénomènes réels, l'identification de ses paramètres n'a pas été faite. Pour des raisons de simplification, les paramètres R_S , R_{EL} et L de l'impédance $Z_{SC2}(p)$ ont été réutilisés pour l'impédance $Z_{SC1}(p)$. Pour les mêmes raisons, la valeur de capacité C est considérée comme étant égale à Q .

$Z_{SC1}(p)$	L (nH)	R_S (mΩ)	R_{EL} (mΩ)	C (F)	
	61.7	0.31	0.19	1530	
$Z_{SC2}(p)$	L (nH)	R_S (mΩ)	R_{EL} (mΩ)	Q (F ^{1-γ})	γ (Sans unité)
	61.7	0.31	0.19	1530	0.0062

Tableau 1.2 Paramètres issus de l'identification

Les impédances mesurées et calculées sont représentées dans le plan de Nyquist sur la figure 1.13.

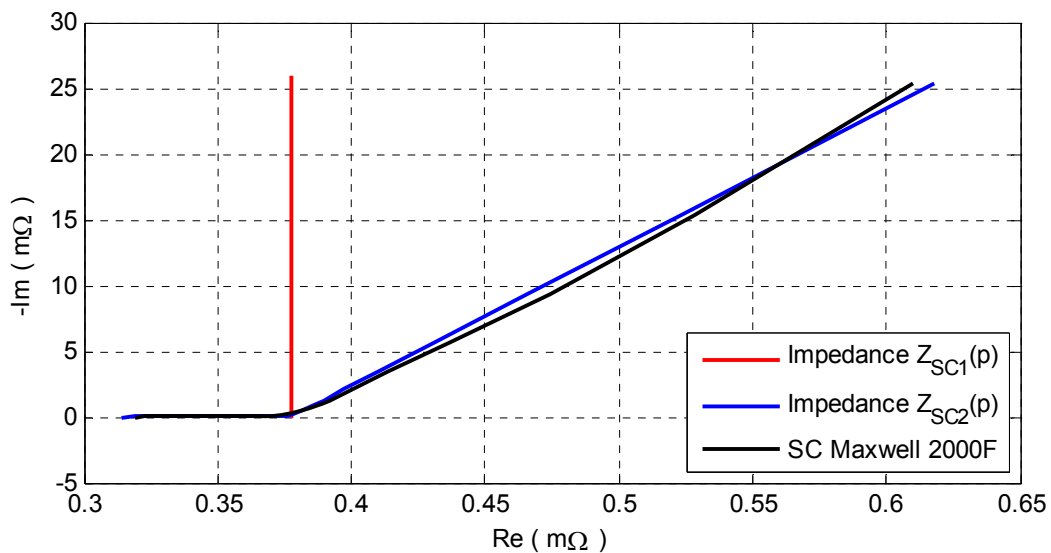


Figure 1.13 Comparaison des impédances mesurées et calculées pour un élément Maxwell 2000F

Le comportement en basse fréquence du modèle Z_{SC1} est purement capacitif tandis que le modèle Z_{SC2} qui prend en compte la distribution de la taille des pores permet de s'approcher davantage de l'impédance mesurée.

Afin de simuler ces différents modèles dans le domaine temporel, les impédances sont approximées par un circuit électrique équivalent composé de cellules RC tel celui représenté sur la figure 1.14 qui correspond au modèle d'impédance Z_{SC2} [37].

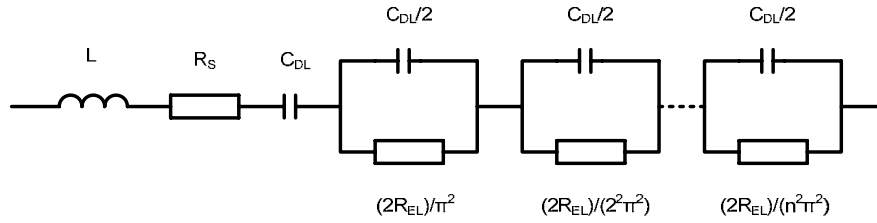


Figure 1.14 Topologie du schéma équivalent électrique pour le modèle d'impédance Z_{SC}

Un compromis entre nombre de cellules RC utilisées et précision doit être fait afin de simuler ce modèle. Toutefois, la complexité de ce modèle est bien trop importante par rapport au gain en précision des résultats de simulation. En effet, une simulation du modèle présenté figure 1.14 a été réalisée avec une seule cellule RC parallèle pour une charge à courant constant de 100A pendant 45s suivie d'une phase de repos. Sur la figure 1.15, la réponse en tension est comparée à celle obtenue en simulant un simple modèle $R_s C_{dl}$.

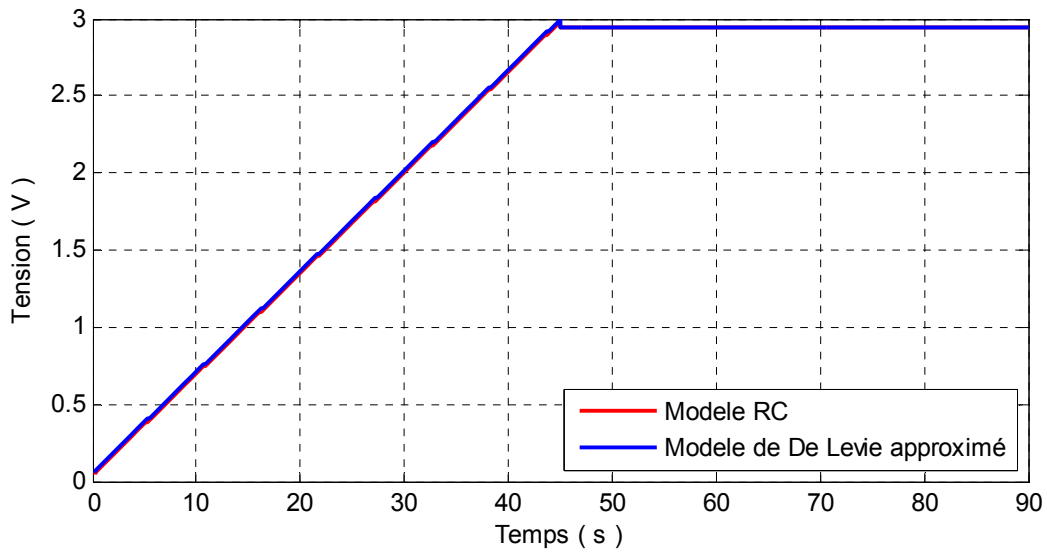


Figure 1.15 Comparaison de la réponse en tension du modèle (1.29) approximé et d'un simple modèle RC

Le comportement des deux modèles est quasi similaire. Un simple modèle $R_s C_{dl}$ est alors suffisant s'il a été choisi de simuler le comportement du supercondensateur à partir du modèle (1.28). Cette modélisation ne permet donc pas de prendre en compte les différentes dynamiques existantes lors des phases de charge, de décharge et de relaxation.

Le modèle représenté sur la figure 1.16 est basé sur une approximation du modèle de De Levie. Ce modèle dit « multi-pores » prend en compte la distribution de la taille des pores et permet de représenter au mieux la forme analytique (1.29) de l'impédance Z_{SC2} par un circuit électrique équivalent [38].

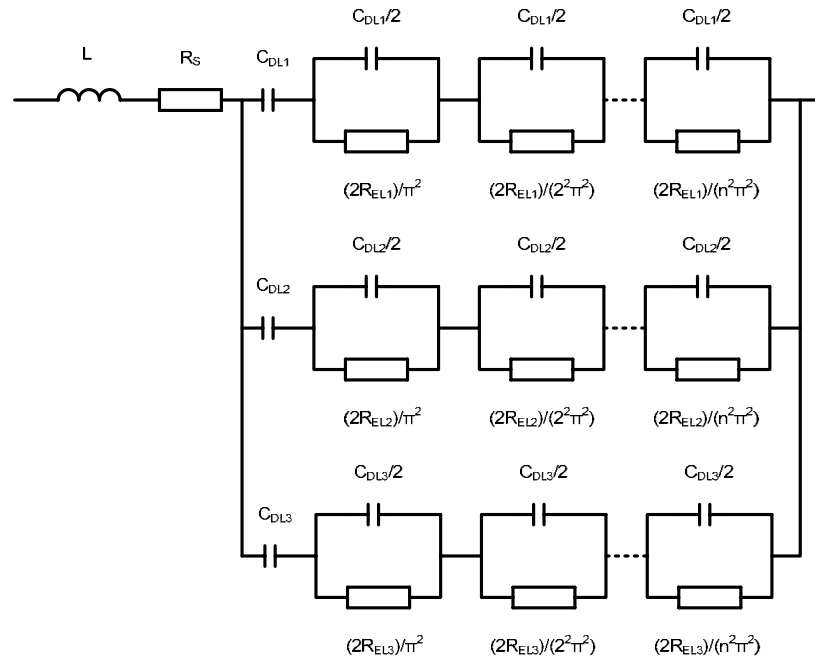


Figure 1.16 Approximation du modèle d'impédance Z_{SC2} avec prise en compte de la distribution de la taille des pores (modèle multi-pores) [39]

Le comportement de ce modèle a été simulé avec les paramètres regroupés dans le tableau 1.3 :

R_S (m Ω)	R_{EL1} (m Ω)	C_{DL1} (F)	R_{EL2} (m Ω)	C_{DL2} (F)	R_{EL3} (m Ω)	C_{DL3} (F)
0.22	0.058	3360	2.9	446	470	230

Tableau 1.3 Paramètres du modèle multi-pores

La réponse en tension du modèle est présentée sur la figure 1.17. Le nombre de cellules RC par branche est ici de 5.

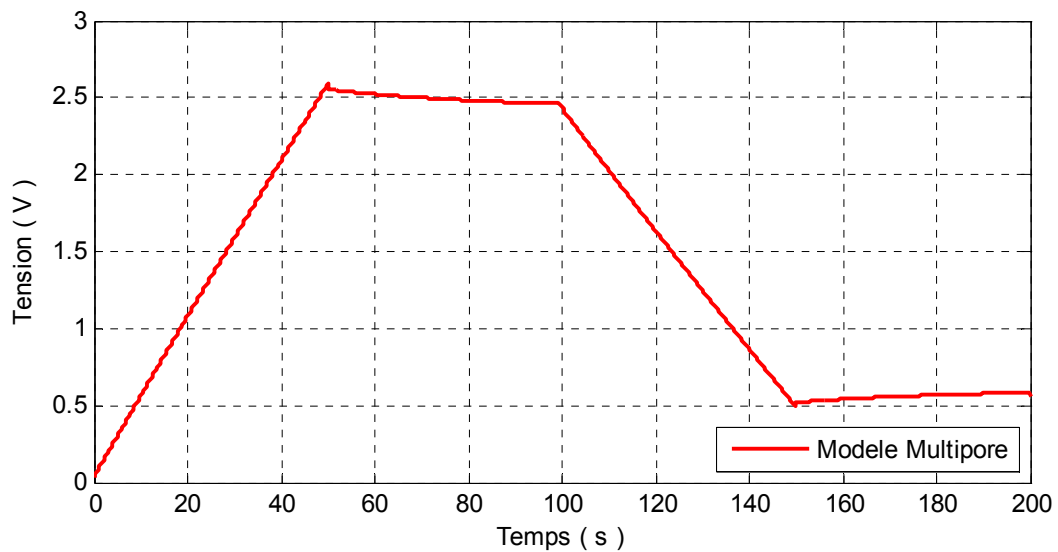


Figure 1.17 Réponse en tension du modèle multi-pores

La prise en compte d'une distribution de taille des pores dans la modélisation permet d'améliorer la précision du modèle lors des phases de relaxation. Cependant, cette modélisation linéaire ne permet pas d'obtenir une dynamique de charge et de décharge suffisamment proche de la réalité. Ainsi, les auteurs ont par la suite pris en compte certaines non-linéarités, notamment en tension, ce qui leur a permis d'obtenir une précision de l'ordre de 2% [39].

Dans le cas du modèle électrique multi-pores, les méthodes d'identification des 7 paramètres (autres que les paramètres nécessaires pour prendre en compte les non linéarités) nécessitent plusieurs mesures d'impédance sur une plage de fréquence étendue. De ce fait, ce modèle est uniquement adapté à du suivi de vieillissement ainsi qu'à de la simulation.

Un troisième modèle, présenté au paragraphe suivant, intègre une ligne de transmission et a été adapté afin de prendre en compte le phénomène de relaxation.

1.5.2.2 Modèle 1 pore avec prise en compte de la relaxation

Afin de prendre en compte les non-linéarités et le phénomène de relaxation, le modèle à ligne de transmission a été modifié et devient :

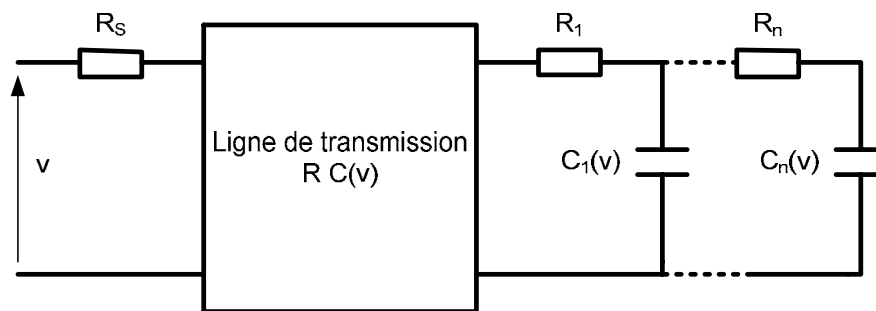


Figure 1.18 Modèle 1 pore avec prise en compte de la relaxation.

Ce modèle est composé de deux parties distinctes [40]. La première partie est la ligne de transmission non-linéaire qui permet de modéliser entre autres la structure poreuse des électrodes. La seconde partie, composée de cellules RC , a pour objectif de simuler le phénomène de relaxation sur des temps très longs. Les valeurs des capacités sont définies par une fonction linéaire par morceau dépendante de la tension aux bornes de l'élément.

Les auteurs ont développé une méthode d'identification dans le domaine temporel en prenant en compte pour la modélisation de la relaxation deux cellules RC . Les résultats d'identification d'un élément Maxwell 2700F sont regroupés dans le tableau 1.4.

$R_S (m\Omega)$	$R (m\Omega)$	$R_1 (m\Omega)$	$R_2 (m\Omega)$
0.5	1.1	100	1.10^3
	$C (F)$	$C_1 (F)$	$C_2 (F)$
$v \in [0V, 0.5V]$	$2000+700.v$	$90+30.v$	$31+11.v$
$v \in [0.5V, 1V]$	$2350+700(v-0.5)$	$105+30(v-0.5)$	$36.5+11(v-0.5)$
$v \in [1V, 1.5V]$	$2700+500(v-1)$	$120+22(v-1)$	$48+8(v-1)$
$v \in [1.5V, 2V]$	$2950+200(v-1.5)$	$131+5(v-1.5)$	$46+3(v-1.5)$
$v > 2V$	3050	133.5	51

Tableau 1.4 Paramètres identifiés sur un supercondensateur Maxwell 2700F

Bien que les résultats de simulation soient très proches de la réalité, tout comme le modèle présenté au paragraphe précédent, ce modèle possède un nombre important de paramètres. Toutefois, celui-ci a l'avantage de pouvoir être identifié dans le domaine temporel et de pouvoir être implémenté plus facilement dans un système embarqué.

1.5.2.3 Approximation du modèle mutli-pores

Récemment, Brouji et al. [36] ont proposé un modèle utilisant un élément de type « Constant Phase Element » (CPE) et présenté figure 1.19.

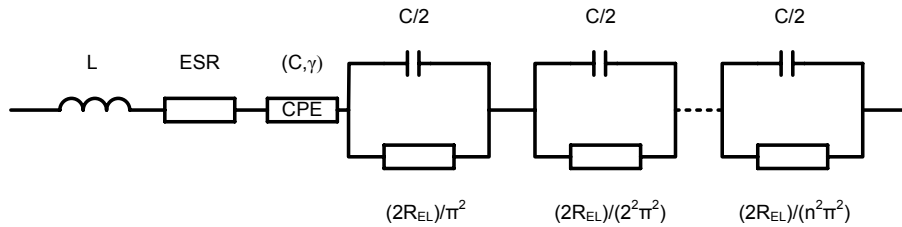


Figure 1.19 Modèle comportemental proposé par Brouji et al.

Ce modèle est issu de l'approximation de la forme analytique de l'impédance (1.29). L'impédance de ce modèle est décrite par l'équation suivante :

$$Z(p) = L.p + ESR + \frac{1}{C.p^{1-\gamma}} + \sum_i \frac{R_i}{R_i \frac{C}{2} + 1}, \quad (1.30)$$

où L désigne les inductances parasites, ESR la résistance série R_S et $R_{EL}/3$, Q le gain à la pulsation unité du CPE. γ permet de rendre compte de la dérive du comportement réel par rapport à un condensateur classique. Afin de prendre en compte les non-linéarités, la valeur de la capacité C est fonction de la tension aux bornes de l'élément.

Ce modèle non-linéaire, sans considérer les phénomènes inductifs, nécessite seulement l'identification de 4 paramètres. Les auteurs ont mis au point une méthode d'identification dans le domaine temporel. Les essais d'identification consistent en une charge et une décharge sur la plage d'utilisation du supercondensateur, entrecoupées d'une phase de pause. L'identification de l'exposant γ est la plus complexe. Sa valeur peut être obtenue à partir de l'évolution de la tension en phase de repos, après une charge ou une décharge. La détermination du paramètre C est faite à partir de la réponse en tension en charge ou en décharge après avoir retranché la chute de tension relative à la résistance équivalente série ESR. Malgré la complexité du modèle induit par le CPE, la méthode d'identification est simple et permet d'obtenir des résultats de simulation très proches de l'expérience sur une large gamme de courant. Une comparaison entre mesure et simulation sur un profil de courant très discontinu est présentée sur la figure 1.20.

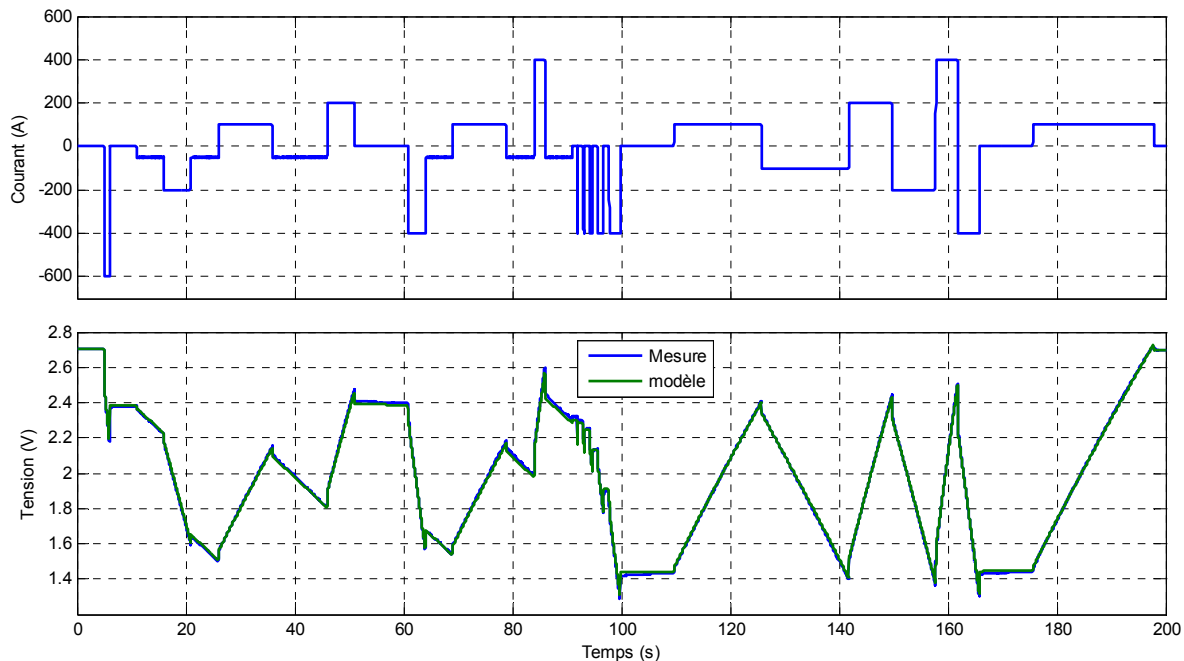


Figure 1.20 Comparaison mesure/simulation pour le modèle de Brouji

Contrairement aux différents modèles présentés auparavant, celui-ci a l'avantage d'être défini par un minimum de paramètres tout en respectant les différentes dynamiques de l'élément supercondensateur. Cependant, pour ce modèle, les phénomènes responsables de la non-linéarité en tension n'ont pas été clairement définis et modélisés

1.5.3 Modélisation comportementale

D'un point de vue comportemental, le modèle de base correspond à un simple circuit RC série ce qui présente l'avantage d'être facilement implémentable dans un système embarqué. De plus, les paramètres R et C sont liés aux performances à la fois en puissance et en énergie du composant ce qui permet de faire un suivi de ces performances au cours du

vieillissement. Cependant, il demeure trop basique pour rendre compte des différents phénomènes régissant le comportement réel. Pour obtenir un modèle plus représentatif d'un élément réel, les méthodes de modélisation se sont orientées vers des modèles de type circuit. Cette modélisation est souvent associée à des composants non-linéaires permettant de prendre en compte la dépendance en tension et en température de l'élément. L'avantage de ce type de modèles est de pouvoir prendre en compte différentes dynamiques de manière relativement aisée. Cependant, l'identification des paramètres du modèle se révèle assez complexe et ces paramètres n'ont aucun lien avec les phénomènes physico-chimiques ce qui est pénalisant dans le cas d'une étude du vieillissement.

1.5.3.1 Modèle électrique non-linéaire de Zubieta

Un premier modèle électrique composé de trois branches a été proposé par Zubieta et al. [41]. Ce modèle, présenté figure 1.21, prend en considération les trois phénomènes majoritaires régissant le comportement du supercondensateur.

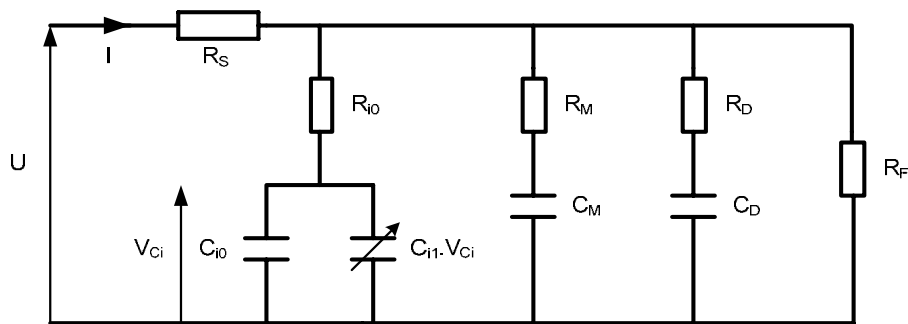


Figure 1.21 Modèle proposé par Zubieta et al [41].

Ce modèle comporte trois constantes de temps distinctes. La première branche, composée des éléments R_{i0} , C_{i0} et $C_{i1}V$, modélise le comportement du supercondensateur sur les temps très courts de l'ordre de quelques secondes. La dépendance en tension est modélisée par la capacité non-linéaire. La seconde branche composée de R_M et C_M et la troisième branche composée de R_D C_D permettent d'étendre le domaine de validité du modèle aux dynamiques allant de la minute et à la dizaine de minutes. Ces deux branches retranscrivent le phénomène de relaxation induit par la porosité des électrodes en carbone activé. Enfin, pour prendre en compte l'autodécharge, une résistance R_F est mise en parallèle des trois branches.

Les 9 paramètres du modèle ont l'avantage de pouvoir être identifiés via un simple essai composé d'une charge suivie d'une relaxation. Cependant les travaux de Belhachemi [42], [43], ont mis en évidence que le comportement du modèle s'éloigne de la réalité lorsque les conditions de tests diffèrent des conditions expérimentales propres à l'identification. Il est possible que cette erreur vienne d'une mauvaise prise en compte du comportement non linéaire du supercondensateur.

1.5.3.2 Modèle électrique de Lajnef

Le modèle de supercondensateur retenu par Lajnef et al. [44] correspond au schéma électrique équivalent de la figure 1.22. Il est composé d'une résistance d'accès R_{acc} , d'une inductance L_s , d'une capacité d'accès C_{acc} indépendante de la tension et d'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, il a été choisi en fonction de la qualité de l'approximation qui peut être quantifiée par le calcul de la norme des résidus (écart entre points de mesures la partie réelle de l'impédance et le modèle électrique).

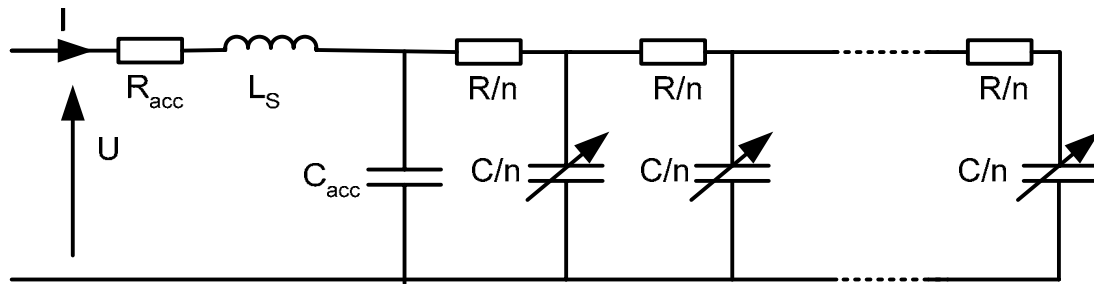


Figure 1.22 Modèle électrique proposé par Lajnef et al [45].

Pour le supercondensateur testé dans les travaux de Lajnef et al [45], la norme des résidus est minimale à partir d'un ordre de la ligne de transmission de 11. La comparaison entre la réponse en tension réelle et celle du modèle est présentée figure 1.23 et figure 1.24.

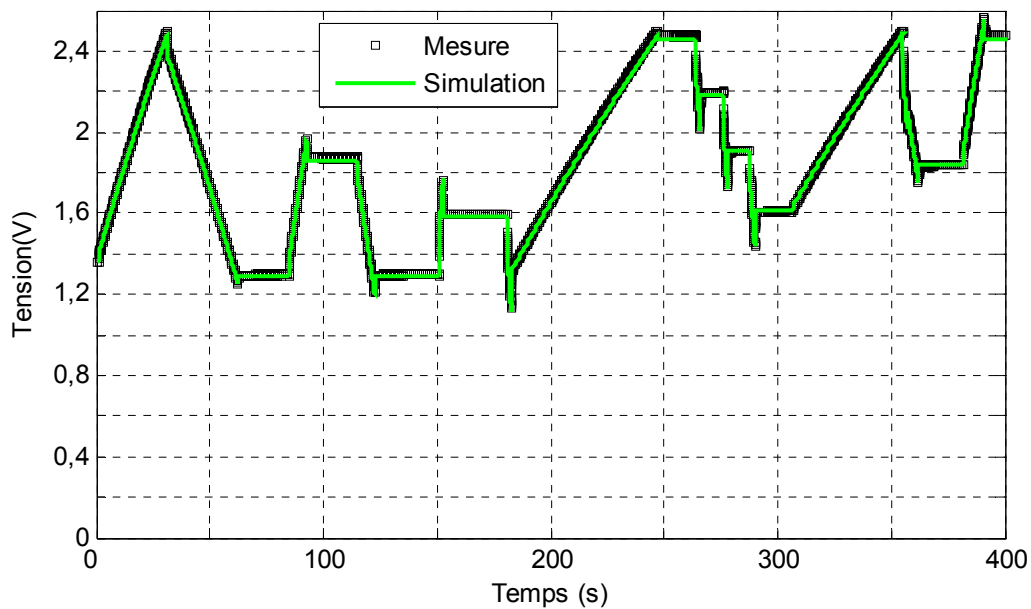


Figure 1.23 Comparaison mesure/simulation [46]

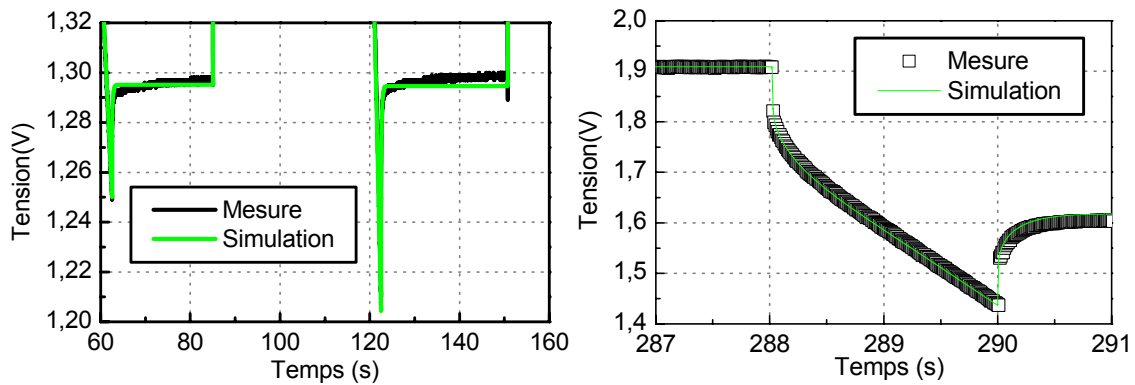


Figure 1.24 Comparaison mesure/simulation en phase de relaxation et de décharge [46]

Le comportement du modèle et de l'élément semblent similaires lors des phases de charge et de décharge. Toutefois, lors des phases de relaxation, l'écart entre les deux réponses devient nettement visible. Malgré un nombre réduit de paramètres (6 au total) et un comportement satisfaisant au vu de ces résultats, ce modèle ne permet pas de reproduire correctement les processus mis en jeu lors des phases de charge, de décharge et de relaxation et encore moins d'identifier les phénomènes liés au vieillissement des cellules.

1.5.4 Conclusion sur les différents modèles de supercondensateur

Dans partie, une synthèse bibliographique des différentes méthodes de modélisation et des modèles qui en découlent a été présentée. Que l'on considère la modélisation basée sur les équations aux dérivées partielles, les modèles issus de la théorie des lignes de transmission ou encore les modèles comportementaux, il apparaît que la difficulté à modéliser le comportement d'un supercondensateur devient de plus en plus délicate lorsqu'on s'éloigne de la physico-chimie de l'élément.

Dans le cas de la modélisation basée sur les équations aux dérivées partielles, les modèles proposés sont, soit simplifiés et ne permettent plus de traduire le comportement réel de l'élément, soit incomplets et ne prennent pas en compte tous les phénomènes mis en jeu.

Dans le cas de la modélisation issue de la théorie des lignes de transmission, il apparaît que, plus les phénomènes liés à la non linéarité sont pris en compte, plus le modèle arrive à traduire le comportement du supercondensateur. De plus, la connaissance des outils mathématiques liés à l'intégration ou à la dérivation non entière qui sont présentés au chapitre 2 permet de se rapprocher au plus près de la réalité. Les travaux de Brouji et al. où sont utilisés à la fois la théorie des lignes de transmission et l'opérateur non entier aboutissent au modèle le plus fiable présent dans la littérature à ce jour. Cependant comme il est démontré par la suite, ce modèle peut être amélioré car les phénomènes à l'origine des non linéarités n'ont pas tous été clairement identifiés et modélisés.

Dans le cas des modèles comportementaux, la précision du modèle semble directement liée à sa complexité. Ce type de modèle a l'inconvénient d'être relativement lourd en termes de nombre paramètres et les méthodes d'identification sont relativement complexes.

Il apparaît donc essentiel de développer un modèle qui soit basé sur une description la plus précise possible des différents processus physico-chimiques identifiables par les essais spécifiques.

1.6 Conclusion

Dans ce chapitre, une synthèse bibliographique a permis de retracer les évolutions technologiques des supercondensateurs. A ce jour, la gamme d'éléments disponibles dans le commerce est très étendue. Ces éléments vont de quelques farads à plus de 5000 farads. De par leurs performances, notamment en termes de densité de puissance, les supercondensateurs sont des composants attractifs pour des applications de type véhicule électrique et hybride ce qui permet au marché du supercondensateur de se développer rapidement. Des entreprises comme Maxwell ou encore Batscap au niveau européen ont réussi à se positionner comme leaders sur ce marché fleurissant.

Dans la seconde partie de chapitre, les différents matériaux constitutifs des supercondensateurs disponibles sur le marché ont été présentés. Il a été mis en évidence que les différentes limitations électriques et thermiques sont directement imposées par la plage de stabilité de l'électrolyte. Les électrolytes aqueux ont l'avantage d'être très bons conducteurs ioniques cependant la plage de tension d'utilisation est relativement faible (inférieure à 1.4V). Les électrolytes organiques, les plus utilisés dans la constitution des supercondensateurs, ont l'avantage d'avoir une plage de tension d'utilisation plus élevée, de l'ordre de 3V, avec cependant une conductivité ionique inférieure à celle d'un électrolyte aqueux.

Dans cette troisième section, les principaux phénomènes pouvant se produire à une interface électrode/électrolyte ont été présentés. Le comportement du supercondensateur étant en partie régi par le phénomène de la capacité de double couche, la théorie de la double couche, de ses débuts avec les travaux de Helmholtz au modèle de Stern a été présentée. Les phénomènes de surface tels que l'adsorption, la désorption et l'électrosorption et les réactions électrochimiques telles que les phénomènes d'oxydo-réduction ont été ensuite décrits. L'étude de ses différents phénomènes est indispensable afin de comprendre les processus mis en jeu lors de simples essais de charge ou de décharge ou au cours du vieillissement calendaire et en cyclage actif.

Dans la dernière partie de ce chapitre, les différentes méthodes de modélisation ont été présentées. La résolution par la méthode des éléments finis a mis en évidence que le principe de double couche ne permet pas à lui seul de modéliser le comportement du supercondensateur. De plus, il a été observé que l'adaptation des équations des batteries

lithium ion au cas du supercondensateur ne traduit pas l'évolution de la concentration dans l'électrolyte. Les différentes modélisations issues de la théorie des lignes de transmission permettent de se rapprocher du comportement du supercondensateur avec des modèles plus ou moins complexes. Toutefois l'hypothèse selon laquelle la non linéarité est directement liée à l'évolution de la capacité de double couche n'a pas encore été démontrée. Dans le cas des modèles basés sur des circuits électriques, le comportement du supercondensateur est approché, cependant les paramètres n'ont aucun lien avec la physico-chimie des éléments. Cette méthode de modélisation ne permet pas d'obtenir des modèles fiables et de faible complexité. Afin de mieux appréhender les sections dédiées au comportement électrique et thermique du supercondensateur puis à la modélisation, il est nécessaire d'introduire le phénomène de diffusion anormale, pour cela les outils mathématiques liés à la dérivation non entière et aux systèmes non entiers sont présentés dans le chapitre suivant.

2 Dérivation non entière et systèmes non-entiers

Ce chapitre propose un rappel sur les outils mathématiques principalement liés à la dérivation non entière et aux systèmes non entiers.

2.1 Introduction

L'extension de la notion d'ordre de dérivation au corps des réels et des complexes date du XIX^{ème} siècle et relève principalement des travaux de Liouville et Riemann [47], [48]. Si la définition mathématique d'un tel concept s'avère incontestable, sa dénomination reste plus confuse, prenant en effet dans la littérature des appellations différentes, parfois inspirées du terme générique anglais "fractional calculus" [49]. Il est vrai que les appellations "dérivation non entière", "dérivation fractionnaire" ou bien "dérivation généralisée" désignent toutes la même notion. Dans un souci de clarté et afin de ne pas alourdir la lecture de ce mémoire, les appellations génériques "dérivation non entière" ou "intégration non entière" sont retenues pour désigner les opérateurs différentiels d'ordre réel, même si ce choix revêt un caractère restrictif sachant que la qualification "non entière" se veut couvrir des ordres de dérivation entiers, non entiers, réels ou complexes. Lorsqu'une distinction entre ordre strictement réel et ordre complexe mérite d'être soulignée, ces appellations sont respectivement complétées par les qualificatifs "réelle" ou "complexe". On parle alors de "dérivation non entière réelle" ou de "dérivation non entière complexe". Par analogie, la même syntaxe est utilisée pour désigner un "système non entier".

En physique, l'utilisation de l'opérateur de dérivation non entière réelle est maintenant largement répandue dans des domaines aussi variés que la mécanique, l'automatique, la thermique, l'électrochimie, ... En revanche, l'application de l'opérateur de dérivation non entière complexe est relativement récente et se limite pour l'instant à la synthèse de commande robuste (commande CRONE de 3^{ème} génération).

L'objet de ce chapitre est tout d'abord de rappeler les définitions et les propriétés liées à la dérivation et à l'intégration non entière. Une caractérisation fréquentielle des opérateurs de dérivation et d'intégration non entière est ensuite proposée. De cette caractérisation découle le concept d'opérateur de dérivation ou d'intégration bornée en fréquence. Le lien entre dérivation non entière, systèmes non entiers et systèmes diffusifs est ensuite exploré et permettra de mettre en évidence la possibilité d'approximer un système non entier par une fonction de transfert classique (au sens entier) dont les pôles sont récursivement distribués. Des exemples issus de la thermique et de l'électrochimie montrent l'intérêt des systèmes non entiers pour représenter les phénomènes de conduction et de diffusion. La

notion de diffusion anormale étant longuement utilisée dans la littérature pour représenter les phénomènes de diffusion aux interfaces électrode/électrolyte, son lien avec la dérivation non entière est rappelé. Les systèmes sujets aux phénomènes de diffusion anormale modélisable par des équations de diffusion non entières, une solution pour implanter numériquement ces équations est proposée en fin de chapitre. Cette solution est basée sur une approximation de l'intégration non entière par une fonction de transfert définie par une distribution récursive de pôles et de zéros.

2.2 Définitions

Dans ce paragraphe sont rappelées les principales définitions et propriétés de l'intégration et de la dérivation non entière. Le comportement fréquentiel d'un intégrateur et d'un dérivateur non entier est analysé puis une méthode permettant d'obtenir un intégrateur ou un dérivateur non entier borné en fréquence est développée.

2.2.1 Intégration non entière

2.2.1.1 Définition

Inspirée de la formule de Cauchy, la définition de Riemann-Liouville de l'intégrale d'ordre $\gamma \in \mathbb{C}$ (tel que $\text{Re}(\gamma) > 0$) d'une fonction $f(t)$ de $\mathbb{R}$ dans $\mathbb{C}$, a été établie au XIX^{ème} siècle sous la forme de l'expression suivante :

$$I_{t_0}^{\gamma} f(t) = \frac{1}{\Gamma(\gamma)} \int_{t_0}^t \frac{f(\tau)}{(t-\tau)^{1-\gamma}} d\tau \quad \text{avec} \quad \begin{cases} t > t_0 \\ t_0 \in \mathbb{R} \\ \gamma \in \mathbb{C} \end{cases} \quad (2.1)$$

où $\Gamma(\gamma)$ est la fonction Gamma généralisée aux nombres complexes, soit :

$$\Gamma(\gamma) = \int_0^{\infty} e^{-x} x^{\gamma-1} dx. \quad (2.2)$$

Peu d'ouvrages retracent l'historique de l'établissement de cette définition issue de correspondances scientifiques entre plusieurs mathématiciens célèbres comme L'Hôpital, Leibnitz, Euler, Lacroix, Fourier, Abel, Liouville, Riemann, Sonin, Laurent, Grünwald ou Letnikov. Pour une description détaillée de ces correspondances, le lecteur pourra se référer aux ouvrages de [49], [50], [51] ainsi que [52].

Pendant longtemps, ce nouvel opérateur a été considéré par les physiciens comme un concept mathématique sans application possible pour les Sciences Physiques. Ce n'est que récemment (2^{ème} partie du XX^{ème} siècle) que son application, notamment en Sciences pour l'Ingénieur, s'avère significative. Un exemple frappant est celui de la commande CRONE qui, à travers ses trois générations, exploite les propriétés de cet opérateur avec des ordres strictement réels pour les deux premières générations puis complexes pour la troisième [53].

La difficulté d'attribuer à cet opérateur un sens géométrique ou physique, comparable à celui que l'on accorde à l'intégration d'ordre entier, n'est certes pas étrangère au peu d'intérêt que les physiciens lui ont porté. Lorsque l'ordre d'intégration γ est complexe, l'image de « l'aire sous la courbe » ou de la « charge d'un condensateur » perd en effet son sens.

Néanmoins, dans le cas où l'ordre γ est réel, la définition (2.1) peut être interprétée comme l'aire de la surface que définit la fonction $f(t)$ pondérée par un facteur d'oubli représenté par la fonction $1/(\Gamma(\gamma)(t-\tau)^{1-\gamma})$. Ainsi, si m est égal à 1, $I_{t_0}^\gamma f(t)$ est une intégrale classique, toutes les valeurs de $f(t)$ ayant le même « poids ». Si γ est un réel compris entre 0 et 1, les valeurs les plus récentes ont plus de « poids » que les plus anciennes. La figure 2.1 représente les variations du facteur d'oubli pour des valeurs de γ comprises entre 0.1 et 1. A travers cette interprétation, les différentes pondérations obtenues en faisant varier l'ordre d'intégration γ mettent en évidence l'aptitude de cet opérateur à décrire des phénomènes physiques à mémoire longue tels que les phénomènes de diffusion.

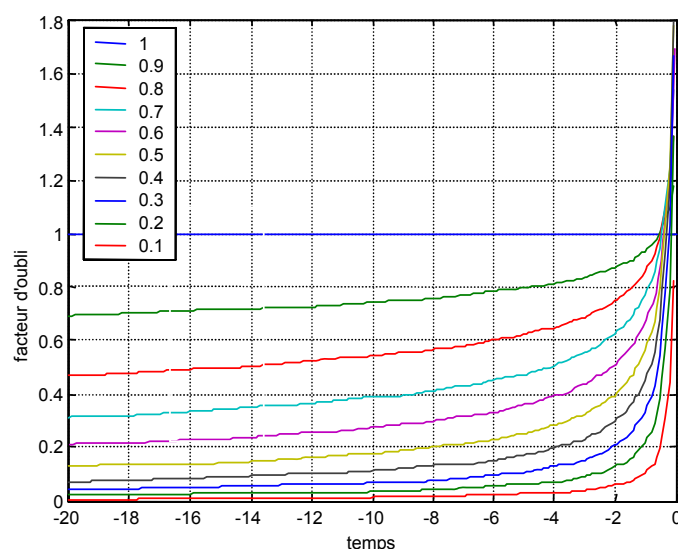


Figure 2.1 Courbes représentatives des variations du facteur d'oubli dans le cas d'une intégrale d'ordre réel γ tel que $0.1 < \gamma < 1$

2.2.1.2 Propriétés

Pour que l'intégrale non entière d'une fonction temporelle $f(t)$ existe, il suffit que f soit continue par morceaux sur $]t_0, +\infty[$ et intégrable sur $[t_0, t]$ pour tout $t > t_0$.

Les opérateurs d'intégration non entière vérifient la propriété de semi-groupe, soit [51] :

$$I_{t_0}^{\gamma_1} \circ I_{t_0}^{\gamma_2} f(t) = I_{t_0}^{\gamma_1 + \gamma_2} f(t), \text{ avec } \begin{cases} \operatorname{Re}(\gamma_1) > 0 \\ \operatorname{Re}(\gamma_2) > 0 \end{cases} \quad (2.3)$$

2.2.1.3 Transformée de Laplace de la dérivée non entière d'une fonction temporelle

L'interprétation de l'équation (2.1) comme un produit de convolution permet le calcul de la transformée de Laplace de l'intégrale d'ordre complexe d'une fonction temporelle causale, soit [49] :

$$\begin{aligned}\mathcal{L}\{I_0^\gamma f(t)\} &= \mathcal{L}\left\{\frac{t^{\gamma-1}u(t)}{\Gamma(\gamma)} \otimes f(t)\right\} \\ &= \mathcal{L}\left\{\frac{t^{\gamma-1}u(t)}{\Gamma(\gamma)}\right\} \mathcal{L}\{f(t)\} = \frac{1}{p^\gamma} F(p),\end{aligned}\quad (2.4)$$

où $\text{Re}(\gamma) > 0$ et $F(s) = \mathcal{L}\{f(t)\}$, $p = \sigma + j\omega$ désignant la variable de Laplace.

Cette relation traduit un résultat remarquable en ce sens qu'elle généralise la formule bien connue dans le cas entier.

Il est ici important de noter que p^γ est une fonction multiforme de $\mathbb{C}$. En effet, en exprimant $p = \rho e^{j\theta}$ et $\gamma = a + jb$, le développement de p^γ conduit à :

$$p^\gamma = (\rho e^{j\theta})^{a+jb} = \rho^a e^{-b\theta} e^{ja\theta}, \quad (2.5)$$

relation dans laquelle la multiformité apparaît à travers la fonction $e^{ja\theta}$. Il est donc nécessaire, par une coupure du plan complexe (figure 2.2), de limiter à 2π la plage de variation de l'argument de la variable p .

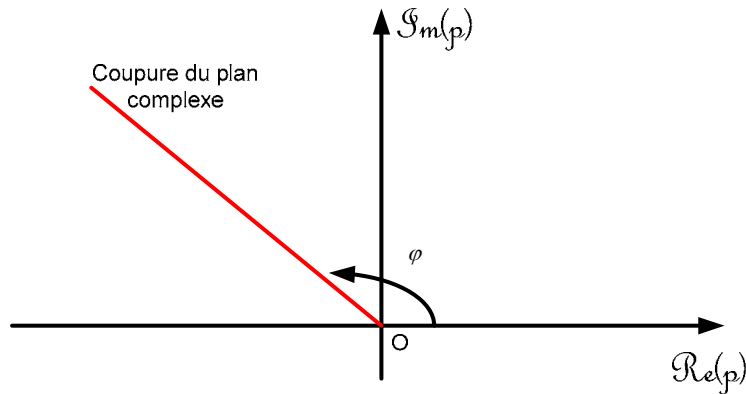


Figure 2.2 Représentation de la coupure du plan opérationnel

Cette coupure, définie par la demi-droite d'origine $O(0,0)$ et d'angle orienté φ par rapport à l'axe des abscisses, doit être choisie de manière à respecter deux contraintes :

- p^γ doit garder son sens classique lorsque γ est entier ;
- afin de pouvoir calculer la transformée inverse de Laplace d'une fonction, la coupure ne doit pas croiser la droite verticale du demi-plan droit définie par les bornes de l'intégrale de Mellin-Fourier.

Ainsi, en définissant l'argument de p comme l'angle orienté θ tel que $\theta \in]\varphi - 2\pi, \varphi[$, l'angle φ de la coupure doit respecter l'inégalité suivante :

$$\frac{\pi}{2} < \varphi < \frac{3\pi}{2}. \quad (2.6)$$

2.2.2 Dérivation non entière

Pour définir la dérivée non entière d'une fonction temporelle, les notations suivantes sont adoptées :

$$\gamma = \lfloor \operatorname{Re}(\gamma) \rfloor + \{\operatorname{Re}(\gamma)\} + i \operatorname{Im}(\gamma), \quad (2.7)$$

où $m \in \mathbf{C}$; $\lfloor \operatorname{Re}(\gamma) \rfloor$: partie entière de $\operatorname{Re}(\gamma)$; $\{\operatorname{Re}(\gamma)\}$: partie non entière de $\operatorname{Re}(\gamma)$ telle que $0 \leq \{\operatorname{Re}(\gamma)\} < 1$.

2.2.2.1 Définition au sens de Riemann-Liouville

La dérivée d'ordre $\gamma \in \mathbf{C}$ (tel que $\operatorname{Re}(\gamma) > 0$) d'une fonction $f(t)$ de $\mathbf{R}$ dans $\mathbf{C}$ est définie par la dérivée entière d'une intégrale non entière (dont la partie réelle de l'ordre d'intégration est comprise entre 0 et 1), soit [51] :

$$D_{t_0}^\gamma f(t) \stackrel{\Delta}{=} \left(\frac{d}{dt} \right)^{\lfloor \operatorname{Re}(\gamma) \rfloor + 1} \left(I_{t_0}^{1 - \{\operatorname{Re}(\gamma)\} - i \operatorname{Im}(\gamma)} f(t) \right). \quad (2.8)$$

En utilisant la définition de l'intégrale non entière (2.1), l'équation (2.8) devient :

$$D_{t_0}^\gamma f(t) \stackrel{\Delta}{=} \frac{1}{\Gamma(n - \gamma)} \left(\frac{d}{dt} \right)^n \left(\int_{t_0}^t \frac{f(\tau)}{(t - \tau)^{1 - (n - \gamma)}} d\tau \right), \text{ avec } \begin{cases} t > t_0 \\ \operatorname{Re}(\gamma) > 0 \\ n = \lfloor \operatorname{Re}(\gamma) \rfloor + 1 \end{cases}. \quad (2.9)$$

Deux propriétés remarquables distinguent une dérivation non entière d'une dérivation entière :

- 2 paramètres, γ et t_0 , sont nécessaires à sa définition.
- sa définition étant basée sur celle d'une intégration non entière, une dérivation non entière revêt un caractère global contrairement à une dérivation entière. Il s'avère en effet que la dérivée non entière de $f(t)$ nécessite la connaissance de $f(t)$ sur l'intervalle $[t_0, t]$ alors que dans le cas entier, seule la connaissance 'locale' de f autour de t est nécessaire.

Ces propriétés permettent d'interpréter les systèmes non entiers comme des systèmes à *mémoire longue*, les systèmes entiers étant alors interprétables comme des systèmes à *mémoire courte*.

Remarques :

- Lorsque $\text{Re}(\gamma) < 0$, l'intégrale d'ordre γ est définie par :

$$I_{t_0}^\gamma f(t) \stackrel{\Delta}{=} D_{t_0}^{-\gamma} f(t), \quad (2.10)$$

de même que la dérivée d'ordre γ est définie par :

$$D_{t_0}^\gamma f(t) \stackrel{\Delta}{=} I_{t_0}^{-\gamma} f(t). \quad (2.11)$$

Ces définitions permettent ainsi de parler indifféremment d'intégration ou de dérivation, seul le signe de la partie réelle de l'ordre étant déterminant.

- Si $\gamma=0$, on pose

$$D_{t_0}^0 f(t) = I_{t_0}^0 f(t) = f(t). \quad (2.12)$$

- Comme pour l'intégrale non entière complexe, la dérivée non entière complexe d'une fonction temporelle à valeurs réelles est à valeurs complexes.

2.2.2.2 Propriétés

Pour que la dérivée non entière d'une fonction temporelle $f(t)$ existe, il suffit que $f(t)$ puisse s'écrire :

$$\begin{aligned} f(t) &= (t-t_0)^\lambda \eta(t-t_0) \\ \text{ou} \quad f(t) &= (t-t_0)^\lambda \ln(t-t_0) \eta(t-t_0) \end{aligned} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \lambda \in \mathbb{C} \\ \text{Re}(\lambda) > -1 \\ \eta(t) \text{ fonction analytique de } \mathbb{C} \text{ pour } t \geq 0 \end{cases} \quad (2.13)$$

La dérivée non entière de l'intégrale de même ordre d'une fonction temporelle est telle que :

$$D_{t_0}^\gamma \circ I_{t_0}^\gamma f(t) = f(t) \text{ avec } \text{Re}(\gamma) > 0, \quad (2.14)$$

cette relation n'étant pas toujours vraie pour $\text{Re}(\gamma) < 0$.

Contrairement aux opérateurs d'intégration non entière, les opérateurs de dérivation non entière ne vérifient la propriété de semi-groupe que sous certaines conditions. On montre en effet que si f vérifie les conditions (2.13), alors [51] :

$$D_0^{\gamma_1} (D_0^{\gamma_2} f(t)) = D_0^{\gamma_1 + \gamma_2} f(t) \text{ si } \begin{cases} \text{Re}(\gamma_2) < \text{Re}(\gamma_1) + 1 \\ \text{Re}(\gamma_1) > 0 \end{cases} \quad (2.15)$$

et

$$D_{t_0}^r (D_{t_0}^\gamma f(t)) = D_{t_0}^{r+\gamma} f(t) \text{ si } \begin{cases} r \text{ entier positif} \\ \gamma \text{ arbitraire} \end{cases}. \quad (2.16)$$

2.2.2.3 Transformée de Laplace de la dérivée non entière d'une fonction temporelle

La transformée de Laplace de la dérivée entière d'une fonction temporelle causale est donnée par la relation bien connue :

$$\mathcal{L}\{D^\gamma f(t)\} = p^\gamma F(p) - \sum_{k=0}^{n-1} p^{n-1-k} D^k(I_0^{n-\gamma} f(t)) \Big|_{t=0^+}. \quad (2.17)$$

Dans le cas où l'ordre γ est non entier, si n désigne le plus petit entier supérieur à $\text{Re}(\gamma) > 0$, l'utilisation de la relation (2.16) conduit à [49] :

$$\mathcal{L}\{D_0^\gamma f(t)\} = \mathcal{L}\{D_0^n(I_0^{n-\gamma} f(t))\} \text{ avec } n-1 < \text{Re}(\gamma) \leq n, \quad n \in \mathbf{N}, \quad (2.18)$$

soit conformément à la relation (2.17) :

$$\mathcal{L}\{D_0^\gamma f(t)\} = p^n \mathcal{L}\{I_0^{n-\gamma} f(t)\} - \sum_{k=0}^{n-1} p^{n-1-k} D^k(I_0^{n-\gamma} f(t)) \Big|_{t=0^+}, \quad (2.19)$$

ou encore d'après la relation (2.4) :

$$\mathcal{L}\{D_0^\gamma f(t)\} = p^n p^{\gamma-n} F(p) - \sum_{k=0}^{n-1} p^{n-1-k} D^k(I_0^{n-\gamma} f(t)) \Big|_{t=0^+}. \quad (2.20)$$

Finalement, l'expression de la transformée de Laplace de la dérivée non entière d'une fonction temporelle causale est donnée par une relation de la forme :

$$\mathcal{L}\{D_0^\gamma f(t)\} = p^\gamma F(p) - \sum_{k=0}^{n-1} p^{n-1-k} D^k(I_0^{n-\gamma} f(t)) \Big|_{t=0^+} \text{ avec } \begin{cases} \gamma \in \mathbf{C} \\ n = \lceil \text{Re}(\gamma) \rceil, \\ \text{Re}(\gamma) \geq 0 \end{cases} \quad (2.21)$$

relation traduisant un résultat remarquable en ce sens qu'elle généralise la formule bien connue dans le cas entier.

Ainsi, si les définitions temporelles des opérateurs différentiels non entiers souffrent d'un formalisme mathématique quelque peu compliqué, leur expression dans le domaine opérationnel relève d'une simplicité remarquable, en particulier dans le cas de l'étude de systèmes relaxés à $t = 0$. Ce formalisme opérationnel est d'ailleurs largement utilisé dans la littérature, notamment dans [54] où l'on trouve une introduction aux opérateurs différentiels non entiers s'inscrivant dans une approche systémique à travers la caractérisation d'un dérivateur non entier par sa transmittance opérationnelle $D(p) = (\tau p)^\gamma$.

2.2.2.4 Définition au sens de Caputo

Au sens de Caputo, la dérivée d'ordre γ d'une fonction $f(t)$ est définie par :

$${}_c D_{t_0}^\gamma (f(t)) = \begin{cases} \frac{1}{\Gamma(-\gamma)} \int_{t_0}^t (t-\tau)^{-\gamma-1} f(\tau) d\tau & \text{si } \gamma < 0 \\ f(t) & \text{si } \gamma = 0 \\ D_t^{\lambda-n} [D^n f(t)] & n = \min\{k \in \mathbf{N} / k > \gamma\} \text{ si } \gamma > 0 \end{cases} \quad (2.22)$$

Cette définition fut introduite par Caputo [55] car elle conduit à une transformée de Laplace plus simple et surtout car elle permet de prendre en compte des conditions initiales qui portent sur des dérivées entières de la fonction dérivée et qui donc, ont un sens physique.

On a en effet :

$$\mathcal{L} [{}_c D_0^\gamma (f(t))] = p^\gamma F(p) \text{ pour } \gamma \leq 0 \quad (2.23)$$

et $\mathcal{L} [{}_c D_0^\gamma (f(t))] = p^\gamma F(p) - \sum_{k=0}^{n-1} p^{\gamma-k-1} D^k f(0)$ avec $n-1 < \gamma \leq n$ et $n \in \mathbf{N}$. (2.24)

2.2.2.5 Définition au sens Grunwald-Letnikov

La dérivée d'ordre $n \in \mathbf{N}$ d'une fonction réelle est notamment définie par [48] :

$$D^n f(t) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{\sum_{k=0}^n (-1)^k \binom{n}{k} f(t - kh)}{h^n} \text{ avec } \binom{n}{k} = \frac{\Gamma(n+1)}{\Gamma(k+1)\Gamma(n-k+1)}. \quad (2.25)$$

Cette relation peut être généralisée pour donner la définition de Grunwald-Letnikov :

$$D^\gamma f(t) = \lim_{\substack{h \rightarrow 0 \\ l \rightarrow +\infty}} \frac{\sum_{k=0}^l (-1)^k \binom{\gamma}{k} f(t - kh)}{h^\gamma}. \quad (2.26)$$

2.2.3 Caractérisation fréquentielle d'un dérivateur et d'un intégrateur d'ordre non entier réel

Un *dérivateur non entier réel* est tel que sa grandeur de sortie $y(t)$ s'identifie, à un facteur près, à la dérivée non entière de sa grandeur d'entrée $u(t)$, soit :

$$y(t) = \tau^\gamma D^\gamma u(t), \quad (2.27)$$

où τ désigne la *constante de temps de différentiation* et $\gamma \in \mathbf{R}$ l'ordre de dérivation réel (γ pouvant être supérieur ou inférieur à 0, l'opérateur considéré étant alors soit un dérivateur, soit un intégrateur).

A l'aide des relations (2.4) et (2.21) et *sous l'hypothèse de conditions initiales nulles*, la transformée de Laplace de l'équation (2.27) conduit à :

$$Y(p) = (\tau p)^\gamma U(p), \quad (2.28)$$

soit, en posant $\omega_u = 1/\tau$, appelé *fréquence au gain unité* ou *fréquence de transition* :

$$Y(p) = \left(\frac{p}{\omega_u} \right)^\gamma U(p), \quad (2.29)$$

d'où l'on tire la transmittance :

$$D(p) = \left(\frac{p}{\omega_u} \right)^\gamma. \quad (2.30)$$

La réponse en fréquences d'un dérivateur non entier réel se déduit de sa transmittance en posant $p = j\omega$, soit :

$$D(j\omega) = \left(\frac{j\omega}{\omega_u} \right)^\gamma. \quad (2.31)$$

Définis comme le module et l'argument de $D(j\omega)$, le gain et la phase du dérivateur admettent des expressions de la forme :

$$\begin{cases} |D(j\omega)| = \left(\frac{\omega}{\omega_u} \right)^\gamma \\ \text{Arg}(D(j\omega)) = \gamma \frac{\pi}{2} \end{cases} \quad (2.32)$$

L'analyse d'un tel système d'équations révèle une propriété remarquable de ce type de dérivateur en ce sens que :

- le diagramme de gain est caractérisé par une droite oblique de pente 20γ dB par décade ;
- le diagramme de phase est caractérisé par une droite horizontale d'ordonnée $\varphi = \gamma \frac{\pi}{2}$ rad.

Le caractère non entier réel de l'ordre de dérivation γ , permet ainsi d'assurer, tant au niveau du diagramme de gain que du diagramme de phase, une variation continue :

- de la pente de la droite de gain ;
- de l'ordonnée de la droite de phase.

La figure 2.3 représente les diagrammes de Bode d'un dérivateur non entier réel en fonction de la fréquence réduite ω/ω_u et pour des ordres de dérivation compris entre -1.5 et 1.5.

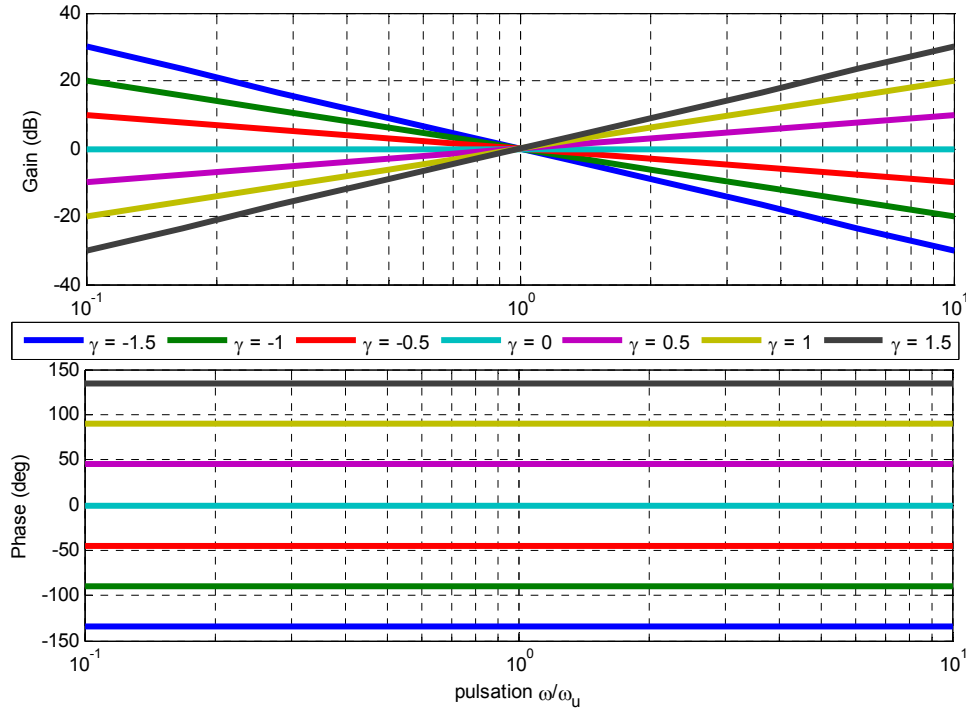


Figure 2.3 Diagrammes de Bode d'un dérivateur non entier réel

2.2.4 Dérivation et intégrateur d'ordre non entier réel bornés en fréquence

Une troncature à la fois du côté des basses et des hautes fréquences consiste à limiter à un intervalle fréquentiel $[\omega_A, \omega_B]$ le transfert de différentiation p/ω_u , ce qui revient à lui substituer le transfert de différentiation borné en fréquence :

$$C'_0 \frac{1 + \frac{p}{\omega_b}}{1 + \frac{p}{\omega_h}}, \quad (2.33)$$

dans lequel : $(\omega_b \omega_h)^{1/2} = \omega_u$ (2.34)

et $C'_0 = \frac{\omega_b}{\omega_u} = \frac{\omega_u}{\omega_h}$. (2.35)

Distribuées géométriquement par rapport à ω_u (relation (2.34)), les fréquences transitionnelles basse et haute, ω_b et ω_h , sont telles que :

$$\omega_b \ll \omega_A \quad \text{et} \quad \omega_h \ll \omega_B ; \quad (2.36)$$

si ces conditions doivent être vérifiées pour assurer une véritable différentiation sur l'intervalle $[\omega_A, \omega_B]$, elles ne sont en aucun cas nécessaires pour la validité des développements qui font l'objet de ce paragraphe.

On obtient ainsi une forme plus générale du transfert $D(p)$, soit :

$$D(p) = \left(C_0' \frac{1 + \frac{p}{\omega_b}}{1 + \frac{p}{\omega_h}} \right)^\gamma, \quad (2.37)$$

ou

$$D(p) = C_0 \left(\frac{1 + \frac{p}{\omega_b}}{1 + \frac{p}{\omega_h}} \right)^\gamma, \quad (2.38)$$

avec

$$C_0 = C_0'^\gamma \quad (C_0 \text{ et } C_0' \in \mathbf{R}). \quad (2.39)$$

Chacun de ces transferts définit un dérivateur non entier (ou entier) réel borné en fréquence.

Un dérivateur non entier réel borné en fréquence, d'ordre non entier γ et de fréquences transitionnelles ω_b et ω_h réparties géométriquement par rapport à la fréquence au gain unité ω_u ($\omega_u = (\omega_b \omega_h)^{1/2}$), est défini par un transfert issu de la combinaison des relations (2.33), (2.38) et (2.39) soit :

$$D(p) = \left(\frac{\omega_u}{\omega_h} \right)^\gamma \left(\frac{1 + \frac{p}{\omega_b}}{1 + \frac{p}{\omega_h}} \right)^\gamma \text{ avec } \gamma \in \mathbf{R}. \quad (2.40)$$

De même, un intégrateur non entier réel borné en fréquence, d'ordre non entier γ et de fréquences transitionnelles ω_b et ω_h réparties géométriquement par rapport à la fréquence au gain unité ω_u ($\omega_u = (\omega_b \omega_h)^{1/2}$), est défini par analogie par :

$$I(p) = \left(\frac{\omega_u}{\omega_h} \right)^\gamma \left(\frac{1 + \frac{p}{\omega_b}}{1 + \frac{p}{\omega_h}} \right)^{-\gamma} \text{ avec } \gamma \in \mathbf{R}. \quad (2.41)$$

2.3 Systèmes non entiers, dérivation non entière, systèmes diffusifs et récursivité

Afin de comprendre ce que représentent les systèmes non entiers, divers exemples issus de domaines différents sont présentés. Ces systèmes pouvant être définis par des équations de diffusion, ce paragraphe présente le lien entre les systèmes diffusifs et les systèmes non entiers mais aussi entre les systèmes non entiers et la récursivité.

2.3.1 Systèmes non entiers

2.3.1.1 Un exemple issu de la thermique

Il existe de nombreux systèmes dont le comportement dynamique ne peut être décrit avec parcimonie au moyen d'équations différentielles dont les ordres de dérivation sont entiers. Parmi ces systèmes, on pourra notamment citer les systèmes basés sur de la diffusion thermique.

A titre d'illustration, un milieu semi-infini plan tel que celui de la figure 2.4 est à présent étudié. Le milieu est considéré homogène, de conductivité λ , de diffusivité α et à température initiale nulle en tout point. Le milieu est soumis à une densité de flux $\varphi(t)$ sur la surface normale sortante $\vec{n}$. On considère en outre qu'il n'y a pas de perte au niveau de la surface d'application du flux.

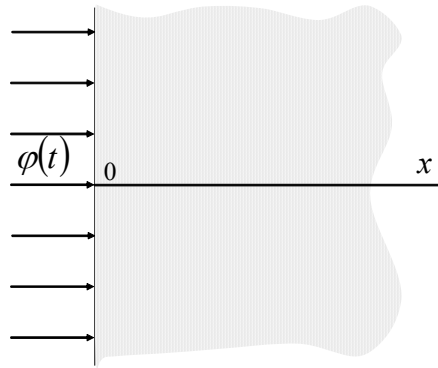


Figure 2.4 Plan semi-infini

Le transfert de chaleur 1D est régi par le système d'équations aux dérivées partielles :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2}, \quad 0 < x < \infty, t > 0 \\ -\lambda \frac{\partial T(x,t)}{\partial n} = \varphi(t), \quad x = 0, t > 0 \\ T(x,t) = 0, \quad 0 \leq x < \infty, t = 0 \end{array} \right. . \quad (2.42)$$

Dans le cas où $x = 0$, le transfert de chaleur est caractérisable par la transmittance:

$$H(0, p) = \frac{\bar{T}(0, p)}{\bar{\varphi}(p)} = \frac{1}{\sqrt{p} \sqrt{\lambda \rho C_p}}, \quad (2.43)$$

soit, dans le domaine temporel, les conditions initiales étant nulles :

$$T(0, t) = \frac{1}{\sqrt{\lambda \rho C_p}} I^{0.5} \varphi(t). \quad (2.44)$$

La relation (2.44) traduit un résultat maintenant bien connu : l'impédance thermique d'un milieu semi-infini plan est définie par un intégrateur d'ordre 0.5. Ce résultat, permettant d'exprimer analytiquement la température $T(0, t)$ uniquement en fonction de l'intégrale d'ordre 0.5 du flux $\varphi(t)$, met ainsi en avant le caractère compact de l'opérateur de dérivation non entière. Il est vrai que la modélisation d'une telle impédance par une approche basée sur une méthode de discrétisation spatio-temporelle (méthode des éléments finis par exemple) conduit à une approximation par un modèle entier avec un nombre important de paramètres.

2.3.1.2 Des exemples issus de l'électrochimie ; introduction à la notion de CPE (Constant Phase Element)

Depuis de nombreuses années, les électro-chimistes utilisent les systèmes non entiers pour leurs modélisations sans avoir recours à une telle désignation. Ces modélisations ne font en fait intervenir qu'un seul type de système non entier : l'intégrateur non entier $1/p^\gamma$.

Pour cette raison, les électrochimistes ont donné le nom de Constant Phase Element (CPE) à ce système du fait de sa phase caractéristique illustrée par la figure 2.7. En électrochimie, l'introduction de ce CPE résulte des phénomènes suivants :

- Rugosité des électrodes ou hétérogénéités - Un des moyens qui permet de modéliser l'aspect de surface des électrodes rugueuses est d'utiliser la théorie des fractales à symétrie de dilatation [56]. Selon cette théorie, l'aspect fractal donne à l'électrode un comportement CPE, l'exposant γ étant dépendant de la dimension de la fractalité en question. Un travail expérimental plus récent de Kerner et al. [57], montre que la dispersion de capacité serait plutôt liée à des hétérogénéités de surface à l'échelle atomique qu'à la rugosité de l'électrode où l'échelle des hétérogénéités est bien plus grande. De plus, l'importance de la contribution de l'hétérogénéité de surface dans la dispersion de capacités comparée à celle de la rugosité semble confirmée par le travail de Kim et al. [58].

- Porosité des électrodes - Les électrodes poreuses sont très utilisées, notamment en électro-catalyse. Leur impédance, en absence de gradient de concentration, a été modélisée par de Levie [34]. Dans ce modèle, les pores sont assimilés à des cylindres infinis et la double couche qui s'établit à la surface de leurs parois est associée à une capacité. Plus récemment,

Lasia a remplacé cette capacité par un CPE [59] pour affiner le modèle. De plus, dans le cas de pores de longueur finie et/ou de transfert de masse, les diagrammes d'impédance peuvent être nettement modifiés. La géométrie des pores a elle aussi une influence importante sur l'aspect des diagrammes. Hitz et al. [60] ont proposé différents circuits électriques équivalents incluant un ou deux CPE. Toutefois, il faut signaler, comme l'ont indiqué les auteurs, que l'utilisation de modèles n'incluant qu'un type de pore est trop simpliste. Song *et al.* [Son00] ont eux présenté un travail sur l'électrode poreuse qui inclut la distribution de pores.

- Variation de l'épaisseur ou de la composition - Dans le cas des revêtements barrière, Schiller et al. [61] ont récemment montré que la relaxation des dipôles variait en fonction de la distance avec la surface du substrat métallique et en fonction de la présence ou non d'hétérogénéités dans le volume du revêtement. Ces différentes propriétés conduisent à un comportement CPE.

- Réaction d'adsorption - En étudiant l'adsorption d'anions, principalement de bromure (Br^-), sur des électrodes d'or monocristallin, Pajkossy et al. [62] ont observé une dispersion de capacités. Cette dispersion, en présence d'adsorption spécifique, peut être reliée soit à un phénomène de diffusion lent ou à un processus d'adsorption lent, soit à des transformations au sein de la couche adsorbée ou de la surface du substrat.

- Distribution non uniforme des potentiels et des courants : Il est bien connu que le courant n'est pas uniforme à la surface d'une électrode, ce qui entraîne une distribution de potentiel, le tout étant fonction de la géométrie de l'électrode. Dans le cas d'un disque, Newman [63] a calculé cette répartition de courant et de potentiel. Les résultats obtenus montrent qu'il existe une distribution de résistances ohmiques qui dépendent de la fréquence si la résistance cinétique est considérée comme uniforme [64] [65]. C'est cette distribution, quand la résistance ohmique est grande comparée à la résistance cinétique, qui entraîne la dispersion en fréquence et conduit à l'apparition du comportement CPE. Nous pouvons mentionner un autre cas où la dispersion en fréquence semble évidente : il s'agit des systèmes où le transfert de masse joue un rôle important. Par contre, ce n'est pas le comportement CPE symétrique habituel qui est observé [66]. Toutefois, cet aspect n'a jamais été abordé sous l'angle d'une distribution locale de résistances et de capacités.

2.3.1.3 Cas général

Pour des systèmes tels que ceux précédemment mentionnés, des systèmes équations différentielles non entières peuvent s'avérer des outils de modélisation très utiles. Ces équations sont définies par :

$$\sum_{k=0}^N a_k D^{\alpha_k} (y(t)) = \sum_{k=0}^M b_k D^{\beta_k} (u(t)) \quad (2.45)$$

avec $a_k \in \mathbb{R}, b_k \in \mathbb{R}, \alpha_k \in \mathbb{R}, \beta_k \in \mathbb{R}, M < N, M \in \mathbb{N}, N \in \mathbb{N}$.

$y(t)$ et $u(t)$ désignent respectivement la sortie et l'entrée du système. Les systèmes pouvant être décrits par de telles équations différentielles seront désignés par systèmes non entiers.

Les systèmes non entiers commensurables constituent une sous classe de systèmes non entiers. Pour de tels systèmes, les ordres non entiers de la relation (2.45) sont tous multiples d'un même ordre commensurable $\nu \in \mathbb{R}$. La relation (2.45) devient alors :

$$\sum_{k=0}^N \tilde{a}_k D^{k\nu}(y(t)) = \sum_{k=0}^M \tilde{b}_k D^{k\nu}(u(t)) \quad (2.46)$$

où $N\nu = \alpha_N$, $M\nu = \beta_M$, et $\begin{cases} \tilde{a}_k = a_k \text{ si } k\nu = \alpha_k; \tilde{a}_k = 0 & \text{sinon} \\ \tilde{b}_k = b_k \text{ si } k\nu = \beta_k; \tilde{b}_k = 0 & \text{sinon} \end{cases}$.

Sous l'hypothèse de conditions initiales nulles et en appliquant la transformée de Laplace à la relation (2.46), une représentation des systèmes non entiers commensurables par fonction de transfert est obtenue, soit :

$$H(p) = \frac{\sum_{k=0}^M \tilde{b}_k p^{k\nu}}{\sum_{k=0}^N \tilde{a}_k p^{k\nu}}. \quad (2.47)$$

2.3.2 Systèmes non entiers et systèmes diffusifs

Le lien entre systèmes non entiers et systèmes diffusifs est illustré par l'exemple du paragraphe 2.3.1.1, mais peut aussi très simplement être mis en évidence analytiquement, ce qui conduit à une interprétation riche de sens.

Par soucis de simplicité, la démonstration est tout d'abord conduite sur un système non entier simple : l'intégrateur non entier.

La réponse impulsionnelle d'un intégrateur non entier est définie par :

$$I^\gamma(t) = L^{-1} \left\{ \frac{1}{p^\gamma} \right\}. \quad (2.48)$$

Le calcul de la transformée inverse de Laplace par la méthode des résidus conduit alors à l'expression suivante :

$$I^\gamma(t) = \frac{\sin(\gamma\pi)}{\pi} \int_0^{+\infty} \frac{e^{-tx}}{x^\gamma} dx. \quad (2.49)$$

La réponse du système de l'équation (2.48) à une entrée $u(t)$ est définie par le produit de convolution de la réponse impulsionnelle $I^\gamma(t)$ de l'entrée $u(t)$:

$$y(t) = \int_0^t I^\gamma(t-\tau) u(\tau) d\tau, \quad (2.50)$$

et donc, en utilisant la relation (2.49) on peut écrire

$$y(t) = \int_0^t \frac{\sin(\gamma\pi)}{\pi} \int_0^\infty \left(\frac{e^{-(t-\tau)x}}{x^\gamma} \right) u(\tau) dx, \quad (2.51)$$

ou, si on permute les intégrales du second terme

$$y(t) = \int_0^\infty \frac{\sin(\gamma\pi)}{\pi} \int_0^t \left(\frac{e^{-(t-\tau)x}}{x^\gamma} \right) u(\tau) dx. \quad (2.52)$$

Si on pose

$$w(t, x) = \int_0^t e^{-(t-\tau)x} u(\tau) d\tau, \quad (2.53)$$

où $w(t, x)$ est la solution de l'équation différentielle

$$\dot{w}(t, x) = -xw(t, x) + u(t). \quad (2.54)$$

Les relations (2.53) et (2.54) permettent d'écrire la représentation d'état suivante pour le système (2.48)

$$\begin{aligned} \dot{w}(t, x) &= -xw(t, x) + u(t) \\ y(t) &= \frac{\sin(\gamma\pi)}{\pi} \int_0^\infty \frac{w(t, x)}{x^\gamma} dx. \end{aligned} \quad (2.55)$$

Cette représentation est liée à la représentation diffusive introduite par Montseny et Matignon [67], [68], [69]. La représentation (2.55), définie pour le système (2.48), peut être généralisée à une classe plus large de systèmes non entiers définie par :

$$G(p) = \frac{B(p)}{A(p)} \quad (2.56)$$

avec $B(p) = \sum_{l=0}^r q_l p^{\beta_l}$ et $A(p) = \sum_{k=0}^m r_k p^{\alpha_k}$ où $\beta_{l+1} \geq \beta_l \geq 0$.

D'après [69], la sortie $y(t)$ du système (2.48) est alors définie par

$$y(t) = \int_0^\infty \mu(x) w(t, x) dx \quad (2.57)$$

avec

$$\begin{aligned} \mu(x) &= \frac{1}{2i\pi} \left[G((-x)^-) - G((-x)^+) \right] \\ &= \frac{1}{\pi} \frac{\sum_{k=0}^m \sum_{l=0}^q a_k q_l \sin((\alpha_k - \beta_l)\pi) x^{\alpha_k + \beta_l}}{\sum_{k=0}^m \alpha_k^2 x^{2\alpha_k} + \sum_{0 \leq k < l < m} 2a_k a_l \cos((\alpha_k - \alpha_l)\pi) x^{\alpha_k + \alpha_l}}. \end{aligned} \quad (2.58)$$

Il existe plusieurs interprétations physiques ou mathématiques de la dérivation non entière ou des systèmes d'ordre non entier [70], [71], [72], [73], [74], [75], [76]. Une démonstration de Montseny [67], pour un intégrateur non entier, est maintenant adaptée pour déduire une interprétation physique d'un système d'ordre non entier. Pour cela, on considère le système non entier décrit par :

$$\begin{cases} \dot{w}(t) = -xw(t, x) + u(t) \\ y(t) = \int_0^{\infty} \mu(x)w(t, x)dx \end{cases} \quad x \in \mathbf{R}^+. \quad (2.59)$$

Les conditions initiales sont définies pour ce système par $w(0, x) = \rho(x)$.

Le système (2.59) peut aussi s'écrire, en scindant l'intégrale en deux:

$$\begin{cases} \dot{w}(t) = -xw(t, x) + u(t) \\ y(t) = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \mu(x)w(t, x)dx + \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \mu(x)w(t, x)dx \end{cases} \quad (2.60)$$

En utilisant les changements de variables $z = \sqrt{x}/2\pi$ et $z = -\sqrt{x}/2\pi$, appliqués respectivement sur la première et sur la deuxième intégrale de l'équation (2.60), le système (2.59) devient

$$\begin{cases} \dot{\psi}(z, t) = -4\pi^2 z^2 \psi(z, t) + u(t) \\ y(t) = \int_{-\infty}^{\infty} 4\pi^2 z \mu(4\pi^2 z^2) \psi(z, t) dz \end{cases} \quad (2.61)$$

avec $\psi(z, t) = w(t, 4\pi^2 z^2)$ et $\psi(z, 0) = \rho(4\pi^2 z^2)$, $z \in \mathbf{R}$.

Si $\psi(z, t)$ représente la transformée spatiale de Fourier de la fonction $\phi(\xi, t)$ telle que :

$$\psi(z, t) = F\{\phi(\xi, t)\} = \int_{-\infty}^{\infty} \phi(\xi, t) e^{-iz\xi} d\xi, \quad (2.62)$$

le système (2.61) peut alors s'écrire :

$$\begin{cases} F\left\{\frac{\partial \phi(\xi, t)}{\partial t}\right\} = -4\pi^2 z^2 F\{\phi(\xi, t)\} + u(t) \\ y(t) = \int_{-\infty}^{\infty} 4\pi^2 z \mu(4\pi^2 z^2) F\{\phi(\xi, t)\} dz \end{cases} \quad (2.63)$$

En utilisant la définition de la transformée de Fourier spatiale, la deuxième équation du système (2.63) peut s'écrire :

$$\begin{aligned} y(t) &= \int_{-\infty}^{\infty} 4\pi^2 z \mu(4\pi^2 z^2) \left(\int_{-\infty}^{\infty} \phi(\xi, t) e^{-iz\xi} d\xi \right) dz \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \left(\int_{-\infty}^{\infty} 4\pi^2 z \mu(4\pi^2 z^2) e^{-iz\xi} dz \right) \phi(\xi, t) d\xi. \end{aligned} \quad (2.64)$$

Si on applique la transformée de Fourier spatiale inverse au système (2.63), ce dernier devient

$$\begin{cases} \frac{\partial \phi(\xi, t)}{\partial t} = \frac{\partial^2 \phi(\xi, t)}{\partial \xi^2} + u(t) \delta(\xi) \\ y(t) = \int_{-\infty}^{\infty} m(\xi) \phi(\xi, t) d\xi \end{cases} \quad (2.65)$$

avec $m(\xi) = F^{-1} \{4\pi^2 \xi \mu(4\pi^2 \xi^2)\}$, $\phi(\xi, 0) = F^{-1} \{\rho(4\pi^2 \xi^2)\}$, $\xi \in \mathbb{R}$.

Un système d'ordre non entier peut alors être vu comme un système de dimension infinie décrit par une équation de diffusion [77].

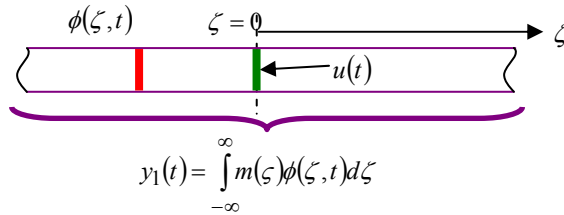


Figure 2.5 Représentation du système dont la sortie est $y(t)$

La figure 2.5 est une représentation de l'interprétation précédemment introduite pour le système dont la sortie est $y(t)$. $\phi(\xi, t)$ est le vecteur d'état (de dimension infinie), et $u(t)$ est l'entrée du système linéaire classique et du système de dimension infinie, appliquée à $\xi = 0$.

2.3.3 Systèmes non entiers et récursivité

Pour démontrer le lien entre systèmes non entiers et récursivité, la relation (2.57) est utilisée. La fonction $w(t, x)$ est donnée par la relation (2.53) et $u(t)$ correspond à une impulsion de Dirac. La réponse impulsionnelle du système non entier (2.56) est dans ces conditions donnée par :

$$g(t) = \int_0^{+\infty} \mu(x) e^{-tx} dx. \quad (2.66)$$

En appliquant la transformée de Laplace, la relation (2.66) devient :

$$G(p) = \int_0^{+\infty} \frac{\mu(x)}{(p+x)} dx. \quad (2.67)$$

En utilisant le changement de variable $x=e^{-z}$ et en posant $\mu(e^{-z})=m(z)$, il est possible d'écrire :

$$G(p) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{m(z)e^{-z}}{(p+e^{-z})} dz = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{m(z)}{\left(\frac{p}{e^{-z}} + 1\right)} dz. \quad (2.68)$$

La discrétisation de l'intégrale (2.68) conduit à une expression de la forme :

$$G(p) = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{k=-N}^N \frac{m(k\Delta z)}{\frac{p}{e^{-(k\Delta z)}} + 1} \Delta z. \quad (2.69)$$

En faisant une analogie électrique, l'expression (2.69) devient :

$$G(p) = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{k=-N}^N \frac{R_k}{R_k C_k p + 1}, \quad (2.70)$$

avec $R_k = m(k\Delta z)\Delta z$, $\omega_k = \frac{1}{R_k C_k} = e^{-k\Delta z}$, d'où $C_k = \frac{1}{R_k \omega_k}$.

La fonction de transfert $G(p)$ correspond à l'impédance d'une infinité de cellules RC parallèle mises en série. En conséquence, le système de fonction de transfert $G(p)$ peut être approximé par le circuit électrique de la figure 2.6 :

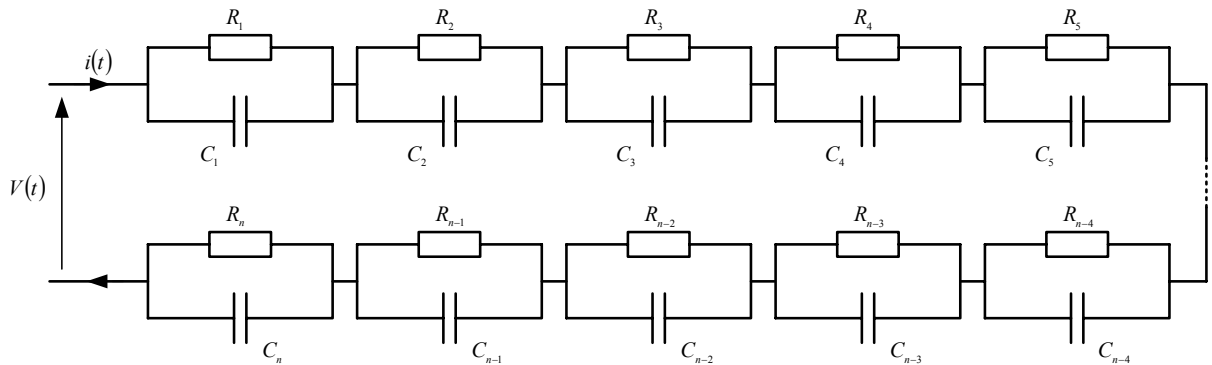


Figure 2.6 Analogie électrique et approximation de $G(p)$

La relation (2.70) met en évidence le lien entre systèmes non entiers et récursivité puisque les constantes de temps de cette relation sont liées par un même rapport récursif $e^{-\Delta z}$, soit :

$$\frac{\omega_{k+1}}{\omega_k} = e^{-\Delta z}. \quad (2.71)$$

2.3.4 Approximation d'un système non entier

2.3.4.1 Cas général

Comme mis en évidence aux paragraphes précédents au travers de la relation (2.68), un système non entier est un système de dimension infinie. L'implantation d'un tel système dans un ordinateur par exemple, nécessite donc de faire des approximations qui se traduisent par une limitation du nombre de fréquence transitionnelle ω_k .

L'équation (2.70) admet alors l'approximation :

$$I^\gamma(p) \approx \sum_{k=-n_i}^{n_f} \frac{R_k}{C_k R_k p + 1} \quad (2.72)$$

et est maintenant définie entre les pulsations $\omega_i = e^{z_i}$ et $\omega_f = e^{z_f}$.

Afin d'obtenir une approximation la plus précise et la moins complexe possible, les pulsations ω_i et ω_f doivent être choisies de façon à être compatibles avec l'utilisation faite de la relation (2.72). Si l'objectif est la simulation sur un intervalle de temps $[0, T_i]$ et un pas de calcul T_e , les pulsations ω_i et ω_f doivent alors être respectivement inférieures à $2\pi/T_i$, et supérieures à $2\pi/T_e$.

2.3.4.2 Cas particulier d'un intégrateur non entier

Dans le cas particulier d'un intégrateur non entier (CPE) ou d'un dérivateur non entier, une méthode graphique d'approximation, basée sur une distribution récursive de pôles mais aussi de zéros a été développée par Oustaloup [53].

D'après cette méthode, l'approximation de la fonction de transfert $1/p^\gamma$ sur la bande de fréquence $[\omega_A, \omega_B]$ est donnée par la relation :

$$\frac{1}{p^\gamma} \rightarrow \left[\frac{1}{p^\gamma} \right]_{[\omega_A, \omega_B]} = C_0 \left(\frac{1 + \frac{p}{\omega_b}}{1 + \frac{p}{\omega_h}} \right)^\gamma \approx C_0 \prod_{k=1}^N \frac{1 + \frac{p}{\omega_k}}{1 + \frac{p}{\omega'_k}} \quad (2.73)$$

où C_0 , les pulsations ω_k et ω'_k sont définies par :

$$\omega'_0 = \alpha^{\frac{1}{2}} \omega_b, \quad \omega_0 = \alpha^{\frac{1}{2}} \eta \omega_b, \quad \frac{\omega_{k+1}}{\omega'_k} = \alpha, \quad \frac{\omega'_{k+1}}{\omega_k} = \eta, \quad C_0 = \left(\frac{\omega_b}{\omega_h} \right)^\gamma \left(\frac{1 + \omega_h^2}{1 + \omega_b^2} \right)^{\frac{\gamma}{2}}. \quad (2.74)$$

Le nombre N de pôles et de zéros utilisés pour l'approximation est quant à lui lié aux pulsations ω_b et ω_h par la relation :

$$\alpha\eta = 10^{\left(\log\left(\frac{\omega_b}{\omega_h}\right)/N\right)}. \quad (2.75)$$

Les pulsations transitionnelles ω_b et ω_h sont introduites pour tenir compte des effets de bords engendrés par l'approximation et sont liées aux pulsations ω_A et ω_B par les relations :

$$\begin{aligned} \omega_b &= \frac{\omega_A}{\sigma} \\ \omega_h &= \omega_B \sigma \end{aligned} \quad (2.76)$$

En choisissant $\sigma \geq 10$, l'effet de bord est considérablement réduit. Cependant, élargir cette bande de fréquence en choisissant une valeur de σ très grande reviendrait à complexifier l'approximation sans forcément avoir un intérêt pour la précision de l'approximation dans le cadre d'une simulation par exemple.

Les facteurs récursifs α et η sont liés à l'ordre integro-différentiel γ par la relation :

$$\gamma = \frac{\log(\alpha)}{\log(\alpha\eta)}. \quad (2.77)$$

La démonstration de cette méthode d'approximation est basée sur un lissage des diagrammes asymptotiques de gain et de phase de $1/p^\gamma$ illustrée par la figure 2.7.

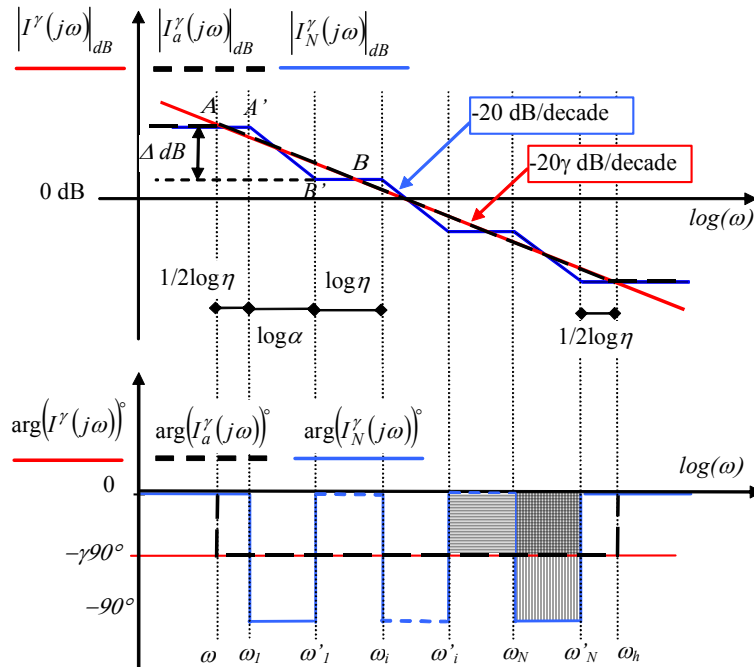


Figure 2.7 Approximation d'un intégrateur non entier par une distribution récursive de pôles et de zéros

2.4 Dérivation non entière et diffusion anormale

Dans ce paragraphe, le lien entre dérivation non entière et diffusion anormale est mis en évidence. Une méthode est développée afin d'approximer la dérivation non entière dans une plage fréquentielle en utilisant des équations aux dérivées partielles. Cette méthode est ensuite appliquée afin de comparer le comportement d'un système diffusif classique avec un système faisant intervenir la diffusion anormale.

2.4.1 La diffusion anormale

Pour un système électrochimique, la diffusion des espèces en situation est très souvent modélisée par les lois de Fick. Cependant, dans la quasi-totalité des systèmes, le mécanisme de transport diffère de la diffusion ordinaire. La diffusion dont il s'agit est la diffusion anormale. Cette diffusion est caractérisée par la moyenne de la racine carrée du déplacement d'une particule. Cette variable ne suit pas la loi linéaire du type $\langle r^2 \rangle \sim t$ mais plus généralement une loi du type $\langle r^2 \rangle \sim t^\gamma$ avec γ compris entre 0 et 2.

Cette loi résulte de différents mécanismes de transport. L'approche théorique de ce type de diffusion est fortement liée au calcul fractionnaire. Il a, en effet, été démontré que les processus stochastiques de marches aléatoires peuvent être représentés par les équations de diffusions fractionnaires.

Dans le cas d'une diffusion ordinaire, deux équations sont nécessaires à la description des phénomènes : la première loi de Fick, définissant le flux de diffusion, et la seconde loi de Fick, relative à la conservation des charges, soit :

$$J_c = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.78)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J_c}{\partial x}. \quad (2.79)$$

Cependant, ces équations ne permettent pas de modéliser le comportement de la diffusion anormale des espèces. Parmi l'ensemble des équations de diffusion anormale [78] [79], trois modes de diffusion appelés respectivement « anomalous diffusion Ia » (AD Ia), « anomalous diffusion Ib » (AD Ib) et « anomalous diffusion II » (AD II) sont caractérisés par une adaptation des équations de Fick aux phénomènes mis en jeu [79]. Ces modes de diffusion et les équations correspondantes sont à présent décrits.

2.4.2 Les principales équations de diffusion anormale

La diffusion de type AD Ia est caractérisée par la relation suivante :

$$\frac{\partial^{1-\gamma} C}{\partial t^{1-\gamma}} = -\frac{\partial J_c}{\partial x}, \quad 0 \leq \gamma < 1. \quad (2.80)$$

Lorsque γ est inférieur à 1, cela signifie que le nombre des particules diffusant dans le système n'est pas conservé. Ce type de diffusion peut être caractéristique des phénomènes d'oxydo-réduction ou d'adsorption à une interface électrode/électrolyte.

La diffusion de type *ADIB* se définit par l'équation suivante :

$$J_c = -D \frac{\partial^{1-\gamma}}{\partial t^{1-\gamma}} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right), \quad 0 \leq \gamma < 1. \quad (2.81)$$

Cette équation est issue du schéma stochastique de la marche aléatoire continue dans le domaine macroscopique. Il est supposé dans ce cas qu'entre chaque marche un temps d'attente est imposé par une loi faisant intervenir une distribution de puissance. Cela a pour effet de ralentir la diffusion des particules dans le système (subdiffusion).

La diffusion de type *ADII* peut être vue comme une modification de l'équation de diffusion de type *ADIB* et est caractérisée par la relation qui suit :

$$J_c = -D \frac{\partial^{\gamma-1}}{\partial t^{\gamma-1}} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right), \quad 0 \leq \gamma < 1. \quad (2.82)$$

Il est à noter que l'opérateur fractionnaire de la relation (2.82) correspond à une intégration non entière étant donné que l'ordre de dérivation est négatif. Cette loi permet de prendre en compte des diffusions d'espèces dépendantes de leurs histoires. Ce type de diffusion modélise, par exemple, la diffusion dans un matériau poreux fractal. Ce modèle peut, toutefois, se ramener au modèle de la diffusion *ADIA*.

2.4.3 Approximation et implantation d'une équation de diffusion anormale

2.4.3.1 Méthode d'implantation sous le logiciel Comsol

Pour traiter le problème de l'implantation d'une équation de diffusion anormale, notamment au moyen d'un logiciel basé sur les éléments finis, l'équation suivante à une dimension est considérée :

$$\frac{\partial C_1(t, x)}{\partial t} = -D \frac{\partial^{1-\gamma}}{\partial t^{1-\gamma}} \left(\frac{\partial^2 C_1(t, x)}{\partial x^2} \right). \quad (2.83)$$

Il s'agit d'une équation de diffusion anormale de type *ADIB*. L'équation (2.83) peut se réécrire de la manière suivante :

$$\frac{\partial C_1(t, x)}{\partial t} = -D \frac{\partial^{1-\gamma} U(t, x)}{\partial t^{1-\gamma}} \quad \text{avec} \quad U(t, x) = \frac{\partial^2 C_1(t, x)}{\partial x^2}. \quad (2.84)$$

Comme indiqué dans [80], la dérivée non entière de $U(t,x)$ peut être approximée par les équations suivantes :

$$\begin{aligned}
 U(t,x) &= w(z,t) \frac{1}{R_k} + C_k \frac{\partial w(z,t)}{\partial t} \\
 \zeta(Z_f,t) - \zeta(-Z_i,t) &= \int_{Z_i}^{Z_f} w(z,t) dz \\
 Y(t) &= \left(\frac{d\zeta(Z_f,t)}{dt} - \frac{d\zeta(Z_i,t)}{dt} \right)
 \end{aligned} \tag{2.85}$$

Afin d'appliquer la méthode définie précédemment, il est nécessaire de créer deux géométries. Dans la première géométrie de type 1D, l'équation (2.84) est implantée. Afin de prendre en compte le système diffusif (2.85), une seconde géométrie de type 2D est créée.

La valeur minimale Z_i et la valeur maximale Z_f de la géométrie 2D suivant l'axe z permettent de définir la gamme de pulsation $[\omega_i, \omega_f]$ pour laquelle l'approximation de la dérivation non entière est valide, soit :

$$\omega_i = e^{Z_i} \text{ et } \omega_f = e^{Z_f} . \tag{2.86}$$

Les figure 2.8 et figure 2.9 présentent les différentes géométries mises en place sous l'environnement logiciel COMSOL. Sur la figure 2.8, il est supposé que C_1 et C_2 ne varient qu'entre $x=-1$ et $x=1$.

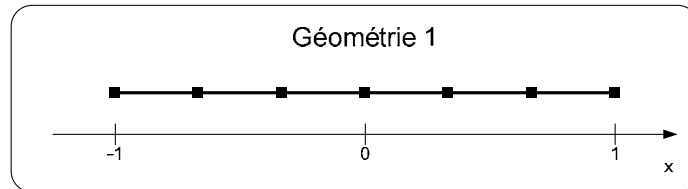


Figure 2.8 Représentation de la géométrie 1D à créer

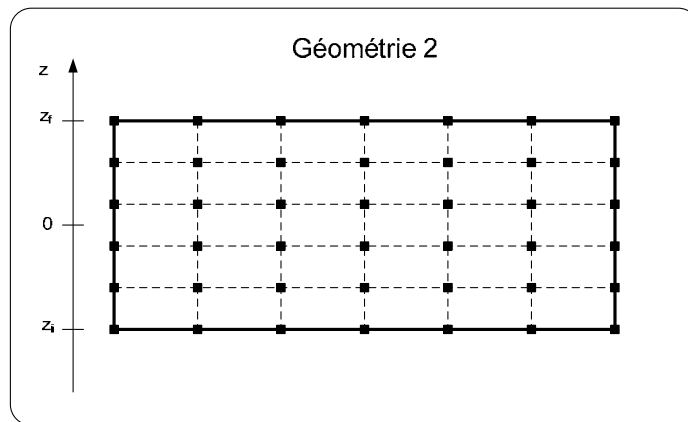
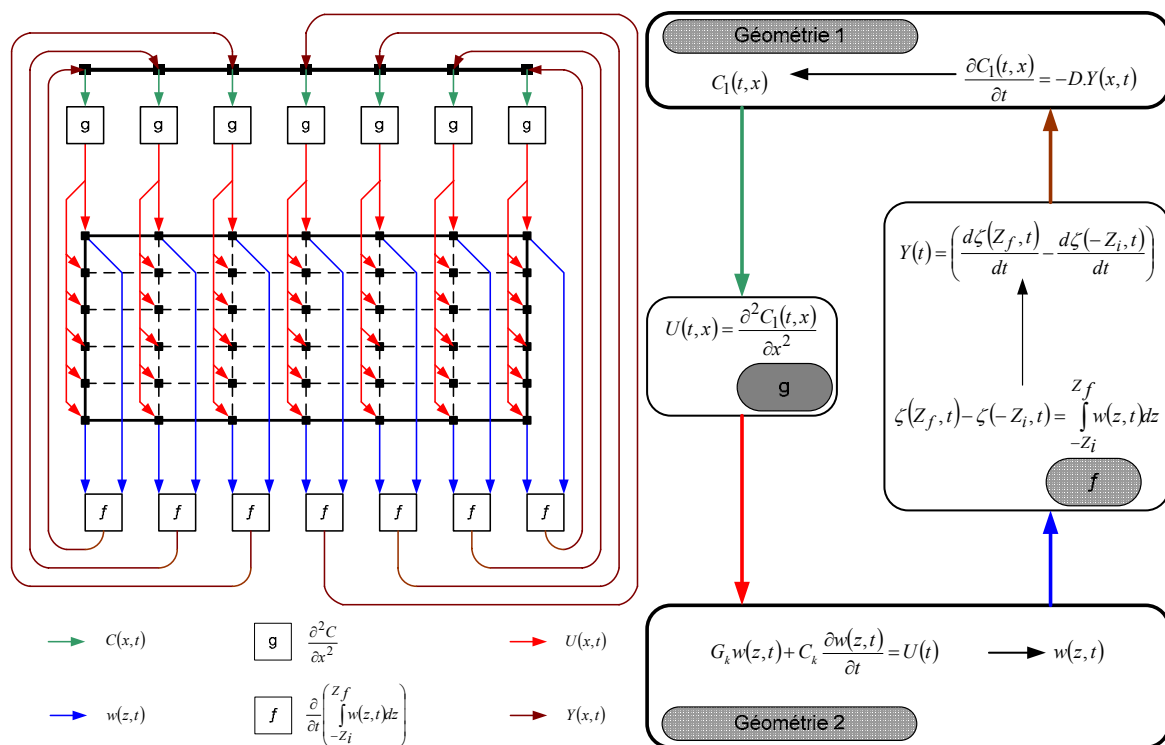


Figure 2.9 Représentation de la géométrie 2D à créer

Le maillage des deux géométries suivant l'axe x doit être identique. Chaque résultat de calcul effectué en un point x_i du maillage de la géométrie 1D est exporté sur chaque point de maillage d'abscisse x_i de la géométrie 2D. L'intégration suivant l'axe z , des résultats obtenus aux abscisses x_i de la géométrie 2D sont exportés vers le point de maillage x_i de la géométrie 1D. Des fonctions, notées g et f , permettent de calculer les variables à exporter d'une géométrie à l'autre.

Afin de mieux appréhender la procédure de calcul sous COMSOL d'un tel système, les liaisons existantes entre les deux géométries ainsi que le protocole de calcul défini précédemment, sont présentés figure 2.10.



2.4.3.2 Réponse temporelle à un échelon de la fonction de transfert $p^{1-\gamma}$ implémenté sous Comsol

Afin de valider l'implantation d'un dérivateur non entier sous Comsol, la réponse à un échelon d'amplitude 10 de la partie modélisant cet intégrateur approximé par la relation (2.85) est préalablement étudiée. Pour cela, seules les équations liées à la géométrie 2 et la fonction f sont considérées sur le schéma de la figure 2.11.

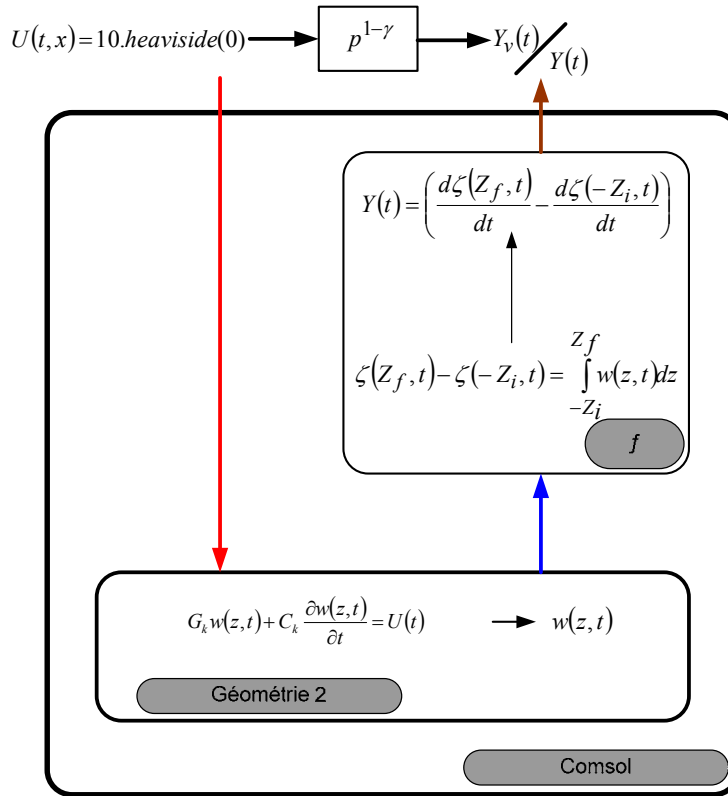


Figure 2.11 Test de validation de l'implantation sous Comsol du système non entier $p^{1-\gamma}$

Dans cette étude, il a été choisi de définir la géométrie 2 en définissant $z_i = -5$ et $z_f = 7$. Cela signifie que l'intégration non entière a été approximée, d'après la relation (2.86), entre la pulsation $\omega_i = 6,73 \cdot 10^{-3}$ rad/s et $\omega_f = 1,09 \cdot 10^3$ rad/s. Le système non entier a été simulé avec une valeur de γ de 0.5.

La réponse $Y(t)$ obtenue est comparée ensuite à la réponse temporelle $Y_v(t)$ d'un système $p^{1-\gamma}$ à un échelon d'amplitude 10, soit dans le domaine de Laplace :

$$Y_v(t) = p^{1-\gamma} \cdot \frac{10}{p} = \frac{10}{p^\gamma} \quad (2.87)$$

En appliquant la transformée inverse de Laplace, la relation (2.87) devient :

$$Y_v(t) = L^{-1} \left[\frac{10}{p^\gamma} \right] = \frac{10}{\Gamma(\gamma)} t^{\gamma-1} \quad (2.88)$$

Les deux réponses temporelles ont été comparées. Les résultats sont présentés figure 2.12.

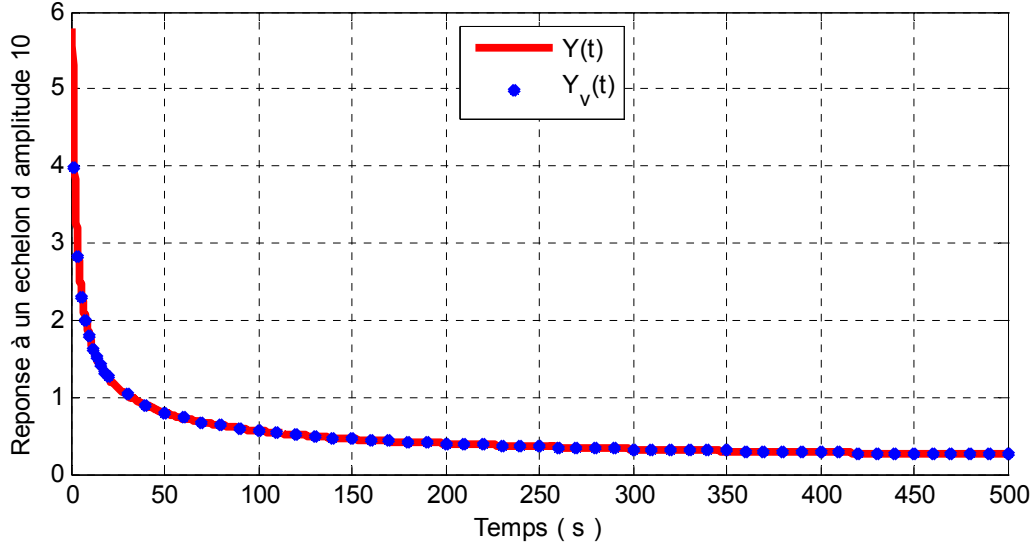


Figure 2.12 Comparaison de la réponse à un échelon du système implanté sous Comsol et de l'expression analytique

La comparaison des réponses temporelles $Y(t)$ et $Y_v(t)$ révèle une erreur très faible ce qui implique donc que la modélisation proposée sous l'environnement logiciel Comsol permet de simuler parfaitement un système non entier. Dans la suite de l'étude, le comportement d'un système diffusif classique est comparé au comportement d'un système diffusif de type anomal.

2.4.3.3 Diffusion classique et diffusion anormale

Le comportement d'un système décrit par une équation de diffusion anormale est comparé au comportement d'un système diffusif classique basé sur les lois de Fick. La concentration liée à la diffusion anormale est notée C_1 et la concentration liée à la diffusion classique est notée C_2 . Les systèmes correspondants sont décrits par les équations :

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_1(t, x)}{\partial t} &= -D \frac{\partial^{1-\gamma}}{\partial t^{1-\gamma}} \left(\frac{\partial^2 C_1(t, x)}{\partial x^2} \right) \\ \frac{\partial C_2(t, x)}{\partial t} &= -D \frac{\partial^2 C_2(t, x)}{\partial x^2} \end{aligned} \quad (2.89)$$

Les conditions initiales pour les deux systèmes sont les suivantes :

$$C_1(0, x) = 0, \quad C_2(0, x) = 0. \quad (2.90)$$

Les conditions aux limites sont définies de la manière suivante :

$$\begin{aligned} D \frac{\partial^{1-\gamma}}{\partial t^{1-\gamma}} \left[\frac{\partial C_1(t, 1)}{\partial x} \right] &= J, \quad D \frac{\partial C_2(t, 1)}{\partial x} = J, \\ D \frac{\partial^{1-\gamma}}{\partial t^{1-\gamma}} \left[\frac{\partial C_1(t, 1)}{\partial x} \right] &= 0, \quad D \frac{\partial C_2(t, 1)}{\partial x} = 0. \end{aligned} \quad (2.91)$$

Les deux systèmes sont soumis à un flux d'espèces, J_{li} , en $x=1$. En $x=-1$, les systèmes sont fermés. Le flux J_{li} est un flux unitaire apparaissant à $t=50$ secondes et s'arrêtant à $t=100$ secondes. Dans les deux cas, le coefficient de diffusion D est de 1 m/s.

Les réponses des deux systèmes à l'excitation J_{li} sont présentées figure 2.13 et figure 2.14.

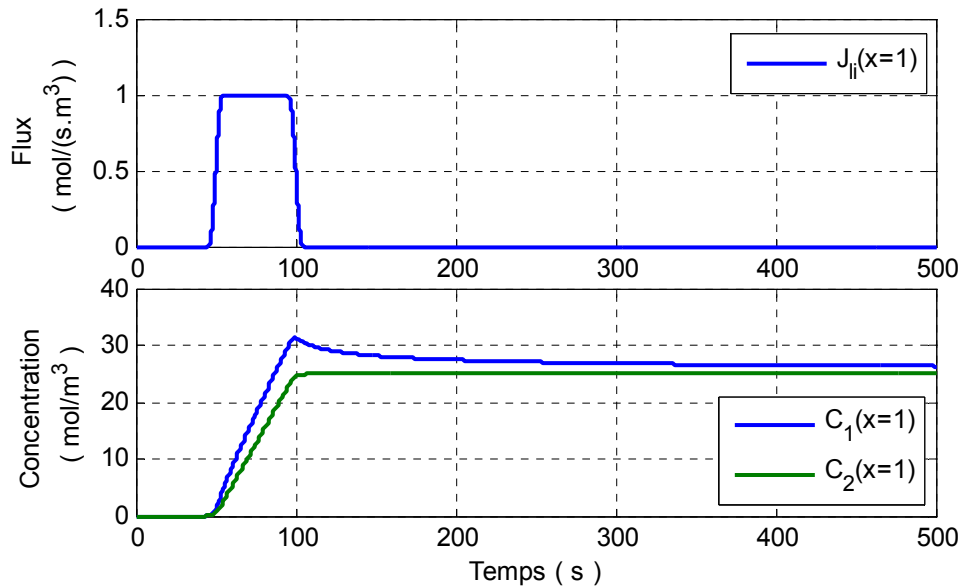


Figure 2.13 Evolution du flux J_{li} et des concentrations C_1 et C_2 au cours du temps en $x=1$

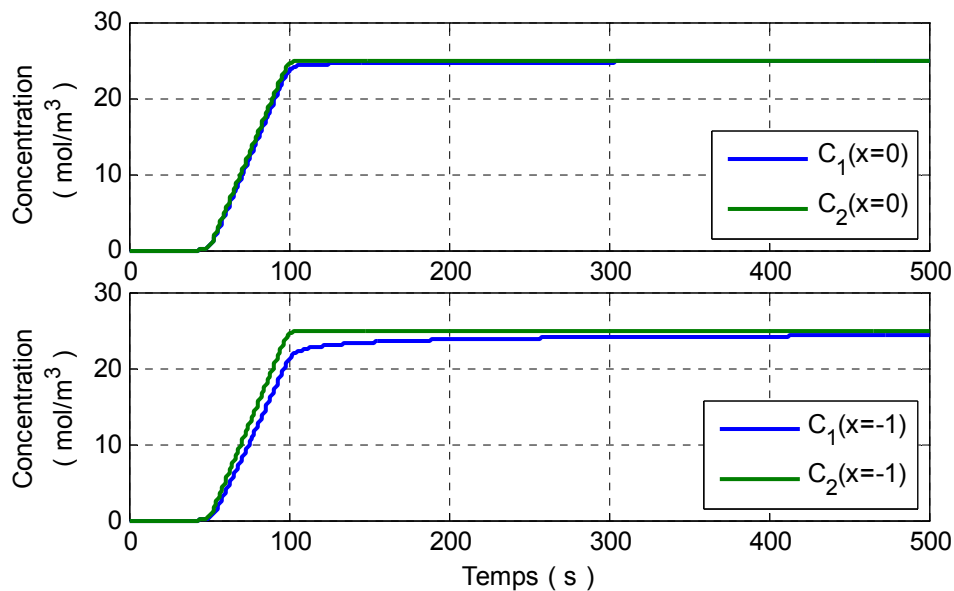


Figure 2.14 Evolution des concentrations C_1 et C_2 au cours du temps en $x=0$ et $x=-1$

Etant donné que le coefficient de diffusion est élevé, dans le cas du système de diffusion classique, les espèces diffusent rapidement dans le milieu. L'évolution de la concentration est identique en chaque point du milieu. La seule différence est un retard entre le moment où le flux est appliqué et l'instant où les espèces diffusent au point considéré. Ce

retard est d'autant plus important que le point considéré est proche de $x = -1$. Lorsque le flux est stoppé, le système s'équilibre instantanément.

Dans le cas de la diffusion anormale, le comportement diffère. Étant donné que la diffusion des espèces dans le milieu est plus difficile, lorsque le flux est appliqué, une partie des ions est concentrée en $x = 1$. Les ions diffusent dans le milieu avec une dynamique propre au système non entier. Une fois le flux stoppé, les espèces présentes en $x = 1$ diffusent dans le milieu. L'impact de la diffusion anormale est notable en $x = -1$. La concentration en espèce augmente progressivement, cependant 400 secondes après l'arrêt du flux le système n'est pas encore à l'équilibre. Le système tend vers l'équilibre, mais il ne sera jamais réellement atteint.

2.5 Conclusion

Dans ce chapitre, les outils liés à l'intégration et à la dérivation non entière ont été introduits. Dans un premier temps, les diverses définitions et propriétés ont été présentées. Le comportement fréquentiel de cet opérateur a été observé et une méthode permettant d'obtenir un intégrateur ou un dérivateur non entier borné fréquence a été proposée.

La seconde partie de ce chapitre a eu pour objectif de se familiariser avec les systèmes non entiers à travers des exemples issus de domaines différents tels que la thermique avec l'étude de la diffusion de la chaleur ou encore la chimie avec l'introduction de l'élément mathématique « constant phase element » permettant de modéliser les phénomènes d'adsorption et de désorption. Les systèmes non entiers pouvant être définis par des équations de diffusion, ce chapitre met aussi en évidence le lien existant entre les systèmes diffusifs et les systèmes non entiers. Afin de simuler ces comportements, une seconde méthode de modélisation permet de définir les systèmes non entiers à travers la récursivité. À partir des résultats de cette modélisation, une troisième méthode permettant d'établir une fonction de transfert basée sur une distribution récursive de pôles mais aussi de zéros est définie.

Afin de confirmer le lien existant entre les systèmes non entiers et la récursivité, le comportement d'un système diffusif classique est comparé à celui d'un système faisant intervenir la diffusion anormale. Ce cas particulier de diffusion définie dans ce chapitre met en évidence l'intérêt du développement des outils liés à l'intégration non entière afin de simuler ces systèmes non entiers.

Les différentes méthodes de modélisation de l'intégration non entière vont être utilisées par la suite dans le chapitre 4 dédié à la modélisation du supercondensateur.

3 Mise en évidence des processus électrochimiques

3.1 Introduction

De nombreuses hypothèses ont été élaborées afin de comprendre la dépendance en tension du comportement du supercondensateur conférant à ce dernier un comportement non linéaire. La première porte sur la capacité de double couche. Comme défini au premier chapitre, la capacité de double est directement dépendante de la différence de potentiel à l'interface électrode/électrolyte. Cependant cette dépendance est-elle assez importante pour contribuer à cette non linéarité ? Une seconde hypothèse avancée est celle de la présence de phénomènes d'oxydo-réduction réversibles à l'interface [81] ou encore de phénomènes de surface tels que l'adsorption [82], [83]. Dans ces études, aucun des auteurs ne met en évidence clairement que l'un de ces deux phénomènes est responsable des non-linéarités. Cette hésitation est compréhensible, tant il semble difficile de faire la part entre capacité de double couche, oxydo-réduction et adsorption-désorption dans le comportement du supercondensateur. Pour lever l'incertitude existante dans la littérature sur les phénomènes régissant le comportement du supercondensateur, il est nécessaire d'observer de plus près son comportement électrique et thermique. Jusqu'à présent, les études électriques et les études thermiques n'ont jamais été réellement couplées. Or, une première analyse de l'impact du comportement électrique sur le comportement thermique permet de confirmer ou d'infirmer certaines hypothèses sur les phénomènes régissant le comportement du supercondensateur.

L'objectif de ce chapitre est d'identifier les différentes réactions mises en jeu dans les supercondensateurs, puis d'établir les dynamiques de ces réactions. Dans la première partie de ce chapitre, la plateforme CACYSSÉE, regroupant tout le matériel nécessaire afin d'étudier les éléments de stockage tels que les supercondensateurs est présentée. Les différents essais permettant de caractériser les éléments ou d'effectuer du vieillissement accéléré sont aussi abordés. Dans la seconde partie de ce chapitre, le comportement électrique/thermique est étudié. Tout d'abord, un simple essai électrique de voltampérométrie cyclique permet d'observer l'impact des non-linéarités sur le comportement du supercondensateur. Afin de déterminer les différents phénomènes présents à l'interface électrode/électrolyte, une étude électrothermique est ensuite effectuée. Les résultats obtenus mettent en évidence un comportement thermique lié à des phénomènes autres que des pertes joules. A partir du comportement fréquentiel et des résultats de vieillissement en calendrier, il est alors possible d'identifier les différents phénomènes régissant le comportement du supercondensateur. Dans la troisième partie, les dynamiques de réactions sont établies à partir d'essais de voltampérométrie cyclique. Etant donné que les dynamiques de réactions

observées ne suivent pas les dynamiques définies dans la littérature, le comportement dynamique du supercondensateur est finalement défini à partir de différents essais effectués dans le domaine temporel. La dernière partie de ce chapitre met en évidence l'impact de la dynamique de réaction sur le comportement fréquentiel des supercondensateurs ainsi que sur le vieillissement en cyclage actif.

3.2 Présentation des moyens d'essais

Dans ce premier paragraphe sont présentés les différents matériels, mis à disposition au Laboratoire IMS, permettant de caractériser des systèmes électrochimiques et d'effectuer différents tests de vieillissement. Les différentes méthodes de caractérisation (temporelle et fréquentielle) sont ensuite abordées succinctement. La dernière partie de ce paragraphe explique brièvement les deux procédés utilisés afin de permettre un vieillissement accéléré des supercondensateurs

3.2.1 Plateforme expérimentale

La plate-forme CACYSSÉE, pour Caractérisation et CYclage des Systèmes de Stockage d'Énergie Embarqués, a été récemment mise en place au sein du Laboratoire IMS par l'équipe « Puissance ». Elle rassemble, sur 100m², un ensemble d'équipements lourds permettant la conduite de campagnes d'essais de vieillissement accéléré en cyclage actif et en endurance destinées aux éléments du type batteries et supercondensateurs. Cette plateforme est constituée de :

- Bancs de charge-décharge à forts niveaux de courant (*Digatron BNT*) - Ces bancs sont des sources de courant programmables dont les performances atteignent $\pm 400A_{\text{permanent}}$, $\pm 1000A_{\text{crête}}$ pour des tensions allant jusqu'à 70V. Les possibilités offertes par le logiciel de contrôle-acquisition autorisent des essais très complets de longue durée suivant des profils en courant, tension ou puissance. Pour autant, les performances en temps de montée du courant (1.5ms de 0 à 400A), en vitesse de commutation charge-décharge et en précision de mesure sont remarquables (16 voies analogiques et 8 voies températures).

- Stations électrochimiques (*Zahner IM6*, *Bio-Logic VMP3*) - Ces stations de travail dédiées aux cellules électrochimiques sont centrées autour d'un analyseur d'impédance spécialisé associé à un potentiostat-galvanostat, voire à des amplificateurs (de $\pm 3V$ à $\pm 20V$, de $\pm 10A$ à $\pm 100A$) pour mesurer avec précision les très faibles impédances jusqu'à $10\mu\Omega$ dans la gamme 10 μ Hz-100kHz. En plus de la caractérisation dans le domaine fréquentiel, ces appareils permettent la réalisation de tests spécifiques à l'électrochimie, comme la voltampérométrie cyclique. En plus du logiciel de contrôle-acquisition, un utilitaire propose la détermination de schémas équivalents.

- Environnement sécurité (enceintes climatiques, étuves, centrale d'alarme) -

Les éléments de stockages peuvent être cantonnés dans un environnement contrôlé grâce à des enceintes climatiques (-60+180°C) et des étuves (+35, +200°C). L'ensemble des installations est surveillé en permanence par une centrale d'alarme incendie et gaz qui complète un dispositif redondé de monitoring des grandeurs électriques et thermiques au plus près des éléments ou modules sous test [84].

La figure 3.1 donne un petit aperçu des différents matériels disponibles dans la plateforme CACYSSÉE.



Figure 3.1 La plateforme CACYSSÉE

3.2.2 Essais de caractérisation

Afin de caractériser des éléments de stockage tels que les supercondensateurs, il existe différentes techniques. Les plus couramment utilisées sont les essais de chronopotentiométrie ou bien de voltampérométrie cyclique, dans le domaine temporel, et les essais de spectroscopie d'impédance dans le domaine fréquentiel. Dans cette section, ces trois techniques sont présentées.

3.2.2.1 La chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie est un test à courant constant couramment utilisé pour la caractérisation des supercondensateurs et des batteries [85]. Cette technique consiste à suivre l'évolution du potentiel de la cellule au cours du temps lorsqu'on lui applique un créneau de courant, en charge ou en décharge. Dans le cas des supercondensateurs, l'évolution de ce potentiel est généralement limitée à la plage $[0V, U_n]$. La mesure de tension se poursuit après l'interruption du courant, ce qui permet de recueillir des informations sur le comportement de la cellule en régime libre. Ces mesures (temps, courant, tension) sont utilisées pour déterminer

les caractéristiques de base de la cellule (capacité et résistance série équivalente) ou d'autres paramètres dans le cas d'un modèle plus détaillé.

Dans le cas des supercondensateurs, les essais à courant constant permettent de dévoiler l'évolution non-linéaire de la tension [43], [39]. La détermination de la capacité et de la résistance dépend, par conséquent, de la plage de tension choisie, d'où la nécessité d'une procédure normalisée pour caractériser les cellules.

Les travaux de Lajnef et al [46] synthétisent les méthodes de caractérisation des supercondensateurs. Pour la mesure de la capacité, les auteurs préconisent l'application d'un créneau de courant entre la tension nominale U_n et $U_n/2$. La valeur de la capacité est calculée en tenant compte de l'évolution de la tension en circuit ouvert définie à 5 secondes après l'annulation du courant, se rapprochant ainsi de la méthode dite « constructeur » [45].

La figure 3.2 illustre la procédure de mesure de la capacité et de la résistance d'un supercondensateur définie par Lajnef et al.

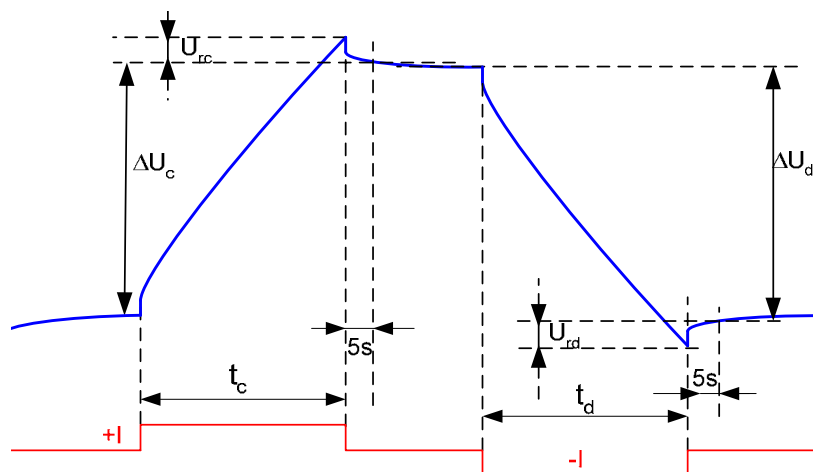


Figure 3.2 Définition de la méthode de détermination des paramètres R et C

La capacité mesurée pendant la charge est définie par :

$$C = \frac{I \cdot t_d}{\Delta U_d} \quad (3.1)$$

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

$$R_d = \frac{U_{rd}}{I} \quad (3.2)$$

avec U_{rd} la chute de tension mesurée 5s après le passage à zéro du courant.

La norme IEC 62576 sortie en 2009 définit une autre méthode de mesure de la capacité. Son principe consiste à maintenir la cellule à sa tension nominale pendant 5 minutes puis à réaliser une décharge profonde [86]. Le calcul de la capacité se fait alors entre les points $U_1=0.9U_n$ et $U_2=0.7U_n$. L'intensité du courant de décharge préconisée par cette norme dépend du type de supercondensateur.

3.2.2.2 La voltampérométrie cyclique

L'essai de voltampérométrie permet d'étudier et de caractériser un élément dans le domaine temporel. Cet essai consiste à faire varier la tension de l'élément de manière constante (dV/dt constant) entre deux valeurs et à mesurer la réponse en courant de l'élément. L'élément est chargé de sa tension initiale à une tension donnée, puis déchargé jusqu'à la tension initiale de l'essai.

Pour des systèmes dont le comportement évolue au cours des charges et des décharges (tel que les batteries lithium ion de par la formation de la couche de SEI (Solid Electrolyte Interface) notamment), le cycle peut être répété plusieurs fois afin de mettre en évidence des phénomènes électrochimiques. Ce type d'essai est ainsi couramment utilisé afin de caractériser les phénomènes d'oxydo-réduction et de déterminer les potentiels standards d'oxydation et de réduction [87].

Le voltampérogramme (I fonction de V) revêt différentes formes suivant les caractéristiques de l'élément étudié. Il a été démontré qu'un condensateur idéal a un voltampérogramme de forme rectangulaire, et que la présence d'une résistance série déforme le rectangle au début du balayage et ce, dans les deux sens. Néanmoins, compte tenu de l'ordre de grandeur de cette résistance dans le cas des supercondensateurs, la déformation reste peu visible.

3.2.2.3 La spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance est une technique puissante de caractérisation des éléments électrochimiques. Un unique essai sur une large gamme de fréquences, allant de quelques mHz voir μ Hz jusqu'à plusieurs kHz, permet d'observer l'influence des différents phénomènes physiques et chimiques régissant le comportement de l'élément. Ce principe est couramment utilisé pour la caractérisation des batteries, des piles à combustible ainsi que des supercondensateurs.

La spectroscopie d'impédance est, à l'origine, une méthode de caractérisation de systèmes linéaires invariants dans le temps. Or les éléments de stockage tels que les supercondensateurs, sont des systèmes non linéaires. Afin de les caractériser par cette méthode, il est nécessaire d'utiliser des signaux de faible amplitude de façon à effectuer l'essai autour d'un point de fonctionnement (V, I) supposé quasi-stationnaire durant le test. De

par ces conditions de test, le comportement fréquentiel de l'élément est considéré linéaire et invariant dans le temps.

Dans le cas d'un supercondensateur, le point de fonctionnement est directement lié à la tension V_{DC} à ses bornes. De ce fait, ce type d'élément est généralement caractérisé en mode potentiostatique. Autour de la tension V_{DC} , une tension sinusoïdale d'amplitude V_{AC} est appliquée. La mesure de la réponse sinusoïdale en courant d'amplitude I_{AC} permet alors de définir le comportement fréquentiel du supercondensateur. L'impédance du système, notée $Z(\omega)$, est déterminée en calculant le rapport V_{AC}/I_{AC} et en mesurant le déphasage Φ . La représentation de cette impédance la plus courante pour les électrochimistes, est celle de l'opposée de la partie imaginaire en fonction de sa partie réelle.

Malgré la simplicité de l'essai, la mesure directe du courant et de la tension peut engendrer des erreurs importantes du fait de la présence de bruits de mesure et de la distorsion des signaux induite par les non linéarités des éléments testés. De plus, le module de l'impédance d'un supercondensateur étant inférieur au m Ω , il doit être possible de détecter de faibles variations, de l'ordre du μV , autour d'une tension de polarisation, de l'ordre du V.

Afin de palier à ces différents problèmes, il est donc nécessaire d'utiliser des appareils de mesures performants permettant de filtrer numériquement à la fois les faibles variations de tension et courant, principalement lors de caractérisation en basse fréquence, ainsi que les bruits de mesures, et permettant aussi de réduire au maximum le phénomène de distorsion des signaux. De plus, il est nécessaire de disposer d'une source réversible en courant très stable permettant d'imposer les variations en courant ou en tension désirées, ce qui se révèle d'autant plus difficile que les éléments testés présentent une tension de polarisation à leurs bornes. De par ces différentes considérations, des appareils performants et fiables sont donc dédiés à ce type d'essais.

3.2.3 Essais de vieillissement

Afin de comprendre les différents phénomènes électrochimiques responsables de la dégradation des supercondensateurs, des essais de vieillissement sont effectués. Les essais de cyclage actif et le vieillissement calendaire, présentés dans cette section, sont les deux principales méthodes permettant d'accélérer le vieillissement des supercondensateurs.

3.2.3.1 Cyclage actif

L'intégration des supercondensateurs dans les applications de type VEH a pour objectif d'assurer les demandes en puissance lors des phases de transition. 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. Malgré cette synthèse, il est très difficile

d'établir un profil en courant généralisé, étant donné que ce profil dépend du taux d'hybridation, de l'architecture du véhicule et de son utilisation. Différents types de test de vieillissements existent tels que le cyclage à courant constant [88], à puissance constante [89] ou encore selon un profil spécifique à l'application considérée [38].

Afin de reproduire un auto-échauffement significatif au niveau de l'élément, les supercondensateurs sont soumis à des cycles de charge/décharge à courant constant séparés par des temps de pauses. Le choix des niveaux et de la valeur efficace du courant sur un cycle permet d'obtenir l'auto-échauffement désiré. Le vieillissement par cyclage actif est réalisé via des bancs de charge et de décharge Digatron présentés précédemment.

Tout au long de l'essai, une caractérisation en ligne, définie selon la norme IEC 62576 pour la capacité (présenté au paragraphe 3.2.2.1) et selon les travaux de Lajnef pour la résistance, est effectuée afin d'observer l'évolution de la capacité et de la résistance série au cours du vieillissement. Les conditions d'arrêt définitif du cyclage dépendent de la valeur de la résistance et de la capacité du supercondensateur. Il a été défini un arrêt de l'essai lorsque la capacité a perdu 20% de sa valeur initiale [90] et lorsque la résistance série a doublé par rapport à sa valeur initiale. Périodiquement, le cyclage actif est stoppé 24 heures afin de permettre une caractérisation fréquentielle et temporelle de l'élément.

3.2.3.2 Vieillissement calendaire

Les essais de vieillissement calendaire reposent sur la dégradation des caractéristiques et des performances des supercondensateurs lorsqu'ils sont maintenus dans un état stationnaire d'un point de vue thermodynamique. En complément d'essais de cyclage, ces essais calendaires doivent permettre de mieux quantifier la durée de vie des éléments dans le cadre d'applications VEH où les phases de parking représentent une part importante de la vie du véhicule. Cependant, à cause du phénomène d'autodécharge [91], la tension en circuit ouvert des cellules ne cesse de diminuer au cours du temps et de ce fait, une compensation de cette autodécharge est indispensable pour réaliser des essais avec des états de charge maîtrisés et reproductibles.

Le courant de compensation, de l'ordre de quelques milliampères, est l'image directe du courant de fuite, il est mesuré durant la totalité de l'essai. Les cellules sont stockées à température constante dans une étuve. Afin d'accélérer le processus de vieillissement, il est généralement choisi d'effectuer les essais à des tensions égales ou supérieures à la tension nominale de l'élément et pour des températures proches de sa température maximale de fonctionnement.

Afin d'observer l'évolution du comportement du supercondensateur tout au long du vieillissement, des essais de caractérisation sont effectués périodiquement. Une première caractérisation est effectuée dans le domaine fréquentiel via des essais de spectroscopie

d'impédance. La seconde caractérisation s'effectue dans le domaine temporel et elle consiste en des séries de charges et décharges ainsi que des tests de voltampérométrie cyclique.

3.3 Analyse du comportement électrochimique et thermique

Dans ce paragraphe, différents essais électriques et thermiques sont réalisés. Selon l'excitation imposée (électrique ou bien thermique) le comportement du supercondensateur est analysé. L'objectif de ce paragraphe est de mettre en évidence les différents processus mis en jeu dans le comportement du supercondensateur à partir des différents résultats obtenus.

3.3.1 Analyse du comportement électro-thermique

Dans cette première analyse, le comportement non-linéaire du supercondensateur est mis en évidence à travers un essai de voltampérométrie cyclique. Par la suite, une étude du comportement électrique va être associée à l'étude du comportement thermique afin d'élaborer les premières hypothèses sur les phénomènes responsables du caractère non linéaire du supercondensateur.

3.3.1.1 Mise en évidence de la non-linéarité de la capacité

Le comportement non-linéaire du supercondensateur est mis en évidence grâce à des essais de voltampérométrie cyclique. Des essais ont été réalisés sur un supercondensateur 2000F/2.7V dans une étuve à une température régulée de 35°C. L'élément a été chargé de sa tension initiale, 0.5V, à 2.75V puis déchargé à 0.5V avec un dV/dt de 10mV/s. Les résultats de cet essai sont présentés figure 3.3.

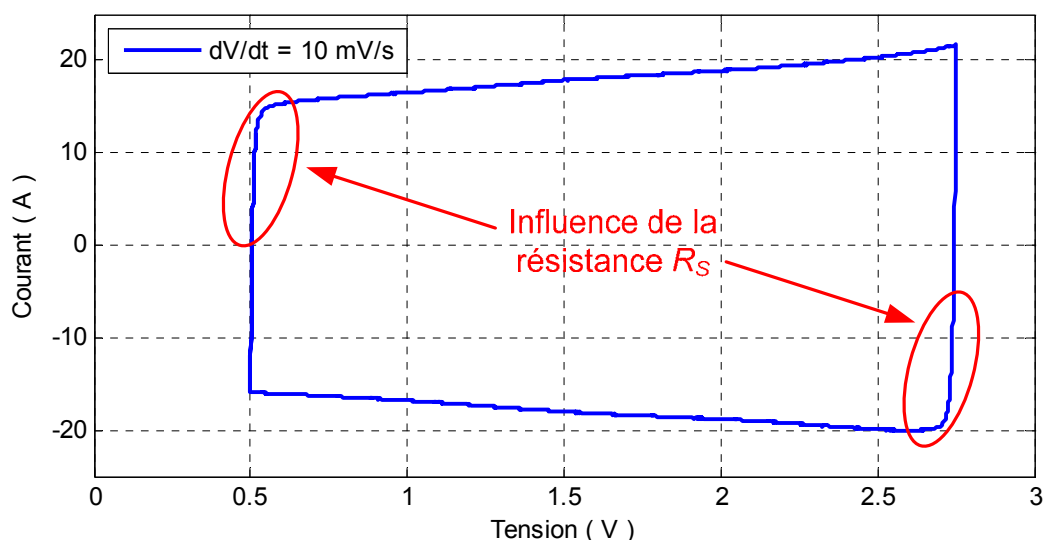


Figure 3.3 Evolution du courant en fonction du niveau de tension

La figure 3.3 fait légèrement apparaître l'effet de la résistance série R_S sur le voltampérogramme en début de phase de charge et en début de phase de décharge. Contrairement au résultat d'un condensateur idéal, lors de la charge du SC, le courant fourni à l'élément augmente avec le niveau de tension et inversement lors de la décharge. Le comportement du supercondensateur étant supposé uniquement régi par les phénomènes électrostatiques à l'interface électrode/électrolyte [92], la non-linéarité peut être alors imputée à une dépendance de la capacité de double couche à la tension. En modélisant le supercondensateur par un condensateur classique C , la représentation $I=f(V)$ peut être aussi vue comme la représentation $C=f(V)$ étant donné que :

$$\left. \begin{array}{l} I = C \frac{dV}{dt} \\ \frac{dV}{dt} = \pm 10 \text{ mV/s} \end{array} \right\} \Rightarrow C = \frac{I}{dV/dt} . \quad (3.3)$$

L'augmentation du courant durant la charge implique alors une augmentation de la capacité, tandis que la diminution du courant lors de la décharge induit une diminution de cette capacité. Afin de mieux observer cette non-linéarité, la figure 3.4 ne représente que l'évolution de la capacité durant la charge.

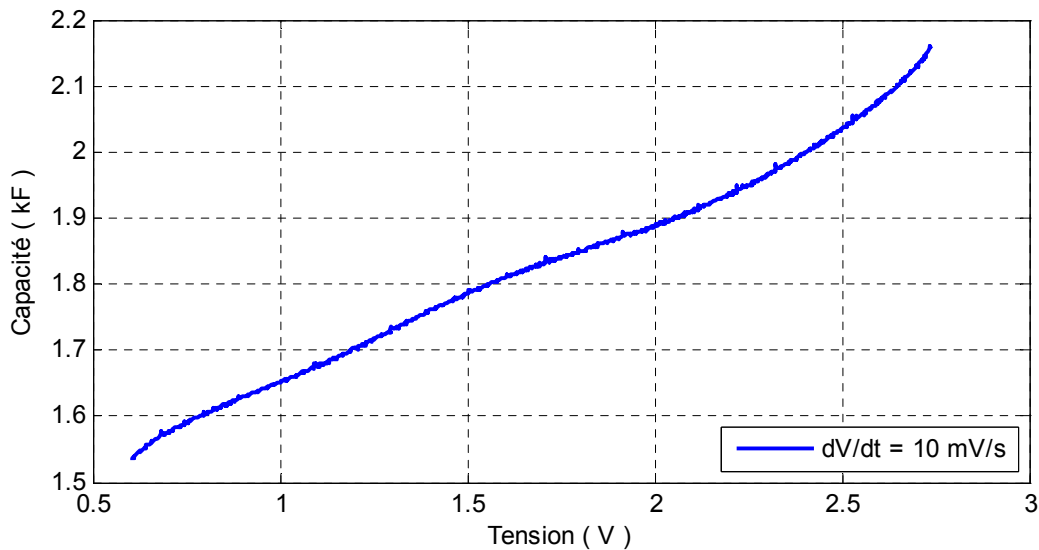


Figure 3.4 Evolution de la capacité en fonction de la tension

L'augmentation de la capacité selon le niveau de tension semble linéaire dans la gamme [0.5V, 2.5V]. Passé 2.5V, l'allure de la capacité est modifiée. Il est possible que la dépendance en tension de la capacité soit alors amplifiée. D'après cet essai, le supercondensateur peut donc être défini par une résistance série R_S et une capacité de double couche $C_{DL}(V)$ non linéaire dépendant de la tension à ses bornes. Afin de confirmer ou d'infirmer ces hypothèses, il est nécessaire d'effectuer des essais électriques et thermiques.

3.3.1.2 Observation du comportement thermique en régime de charge–décharge

Le comportement thermique du supercondensateur doit être logiquement régi par les pertes Joule induites par la résistance R_S du supercondensateur. La quantité de chaleur fournie lors de l'essai doit donc être logiquement indépendante du signe du courant. Cela implique donc que la température de l'élément doive (/doit : si réel ; doive : si hypothèse) augmenter dès lors qu'un courant traverse le supercondensateur. En effet, une capacité même non linéaire, n'intervient d'aucune façon dans le comportement thermique du supercondensateur.

Afin de confirmer ou bien d'infirmer cette hypothèse, un essai de charge et décharge à 10 ampères d'un supercondensateur 2000F/2.7V a été réalisé dans une enceinte climatique à une température régulée de 23 °C. Le profil en courant est imposé par une station électrochimique Biologic HCP1005. La mesure en température est effectuée par la station via une sonde PT100 placée à la surface de l'élément afin d'obtenir des mesures les plus fiables possibles. Les résultats de cet essai, présentés figure 3.5 mettent en avant un comportement thermique différent de celui supposé.

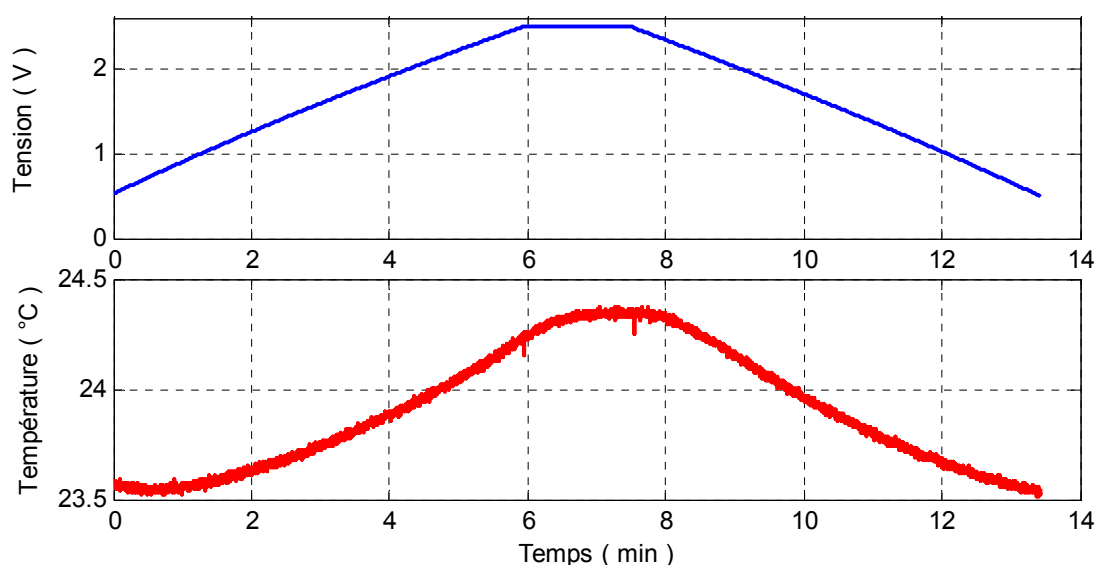


Figure 3.5 Evolution de la température du SC lors d'un essai de charge/décharge

Lors de la charge, une augmentation de la température est observée, tandis que lors de la décharge, la température de l'élément diminue. L'hypothèse d'un comportement thermique dépendant uniquement des pertes Joule ne peut justifier cette décroissance de la température. Celle-ci ne peut être attribuée qu'à un phénomène endothermique. Dans le cas général de cellules électrochimiques, la présence de phénomènes endothermiques a été observée [93], [94] durant les phases de décharge lors d'essais similaires à celui présenté figure 3.5. Le comportement endothermique peut être alors imputable à des réactions chimiques (oxydo-réduction) ou physiques (adsorption/désorption) à l'interface

électrode/électrolyte. Au cours de la décharge, de tels phénomènes doivent donc exister aux interfaces du supercondensateur.

Dans le cas de la charge, à priori, les résultats ne permettent pas de conclure à la présence de phénomènes exothermiques autres que les pertes Joule. Cependant, un calcul maximisant les pertes par effet Joule permet d'évaluer si l'augmentation de température lors de la charge est effectivement relative uniquement aux (/seules) pertes Joule. Pour ce calcul, il est, tout d'abord, supposé un échange de chaleur nul entre le supercondensateur et le milieu extérieur. Dans cette configuration, il est sûr que la variation de température ΔT du supercondensateur lors d'une charge à courant constant pendant un temps Δt est la variation maximale de température pouvant être définie. Cette variation de température est dépendante à la fois de la puissance dissipée P_{Diss} par l'élément et de la capacité thermique C_H de l'élément, soit :

$$\Delta T = \frac{Q}{C_H} = \frac{P_{Diss} \Delta t}{C_H} \quad \text{où} \quad P_{Diss} = R_S . I_C^2 \quad (3.4)$$

avec I_C désignant le courant de charge de 10A et Δt le temps de charge de 360s.

La capacité thermique C_H de l'élément est une donnée pouvant être déterminée à partir d'essais thermiques. Elle varie d'environ 44J/K pour un supercondensateur de 310F [95] à 1kJ/K pour des éléments de 5000F [93]. Pour le supercondensateur de 2000F/2.7V testé, comme aucune donnée n'a été trouvée concernant la valeur de sa capacité thermique, il a été choisi de faire le calcul à partir de la valeur définie pour un supercondensateur de 2600F [46]. Il est donc nécessaire d'évaluer la capacité thermique massique du supercondensateur 2600F. La structure et la composition étant très similaires entre les deux éléments, il est possible de supposer que les capacités thermiques massiques (exprimé en $J.K^{-1}.kg^{-1}$) des deux éléments sont quasiment identiques. La capacité thermique C_{H_2600F} du SC de 2600F/2.5V étant de 510J/K et sa masse M_{2600F} de 0.565kg, on aboutit alors à une capacité thermique C_{H_2000F} de 419J/K pour un SC de 2000F/2.7V ayant une masse de 0.414kg.

Le terme R_S désigne la résistance série qui induit les pertes Joule dans le supercondensateur. Dans la bibliographie, cette résistance pouvant être définie de différentes manières, la valeur de R_S diffère quelque peu selon la méthode de caractérisation choisie. L'objectif est donc de choisir la valeur de ce paramètre permettant de maximiser les pertes Joules parmi les méthodes de caractérisation suivantes :

- Norme IEC 62576 - Cette résistance peut être déterminée à partir d'un essai en décharge à courant constant en suivant la procédure IEC 62576 [86] illustrée au chapitre 5 (Figure 5.14 et relation (5.13)). Cette résistance est appelée R_{S_DC} . Dans le cas de ce supercondensateur, le constructeur donne une valeur de 0.33m Ω .

- Spectroscopie d'impédance - Cette méthode consiste à effectuer un essai de spectroscopie d'impédance (présenté au paragraphe 3.3.2.1) et à mesurer la partie réelle de l'impédance à une fréquence de 100Hz. Cette résistance, appelée R_{S_AC} , donne des valeurs de l'ordre de 0.26mΩ, valeur relativement plus faible que celle de la résistance R_{S_DC} . Certains auteurs [96] [97] ont préféré faire la mesure de la partie réelle de l'impédance à 100mHz car elle permet d'obtenir une valeur de R_{S_AC} quasiment identique à R_{S_DC} .

- Calcul de la puissance dissipée - Cette troisième méthode consiste à définir cette résistance par le rapport entre la puissance dissipée $V.I$ et le courant efficace [98]. La puissance dissipée, correspondant uniquement aux pertes Joules, est obtenue par intégration de son évolution sur une succession de cycles de charge-décharge. Le courant efficace utilisé pour ces cycles est de l'ordre de 150A. Il a été évalué que cette résistance, notée R_{SJ} , est de l'ordre de 0.35mΩ.

Afin de définir la méthode de caractérisation de la résistance R_S la plus proche de la réalité, de nombreuses campagnes d'essais ont été effectuées. Il en résulte que la mesure du R_{SJ} est la meilleure méthode afin de définir la résistance à l'origine des pertes Joules. De ce fait, le calcul de l'élévation de température sera effectué pour une valeur de R_S correspondant à la valeur de R_{SJ} , soit 0.35mΩ.

D'après la relation (3.4), on obtient alors une variation de température ΔT de l'ordre 0.03°C. Cependant la mesure révèle une augmentation de la température de 0.8°C ce qui est nettement supérieur à la variation de température pouvant être induite par les pertes Joules. Cela signifie donc que la part des pertes Joules dans le comportement thermique du supercondensateur est limitée. Un second phénomène fournissant de la chaleur est donc mis en jeu. Etant donné que lors de la décharge un processus endothermique apparaît, il est possible que le processus inverse apparaisse lors de la charge.

Afin de s'assurer de la présence de phénomènes électrochimiques endo/exothermiques, il est nécessaire d'observer l'impact des variations de température ambiante sur le comportement électrique du supercondensateur.

3.3.1.3 Influence de la température sur le comportement électrique

Un essai thermique a été effectué sur la même cellule. Le supercondensateur a été chargé à 2.7V, puis laissé au repos dans une enceinte climatique dont la température a été réglée préalablement à 25°C. Un premier échelon de température de 20°C a été appliqué à la cellule. Après avoir atteint un régime thermique permanent, un second échelon de -30°C a été appliqué. La centrale AGILENT 34970A et un multiplexeur 34902A a permis l'acquisition des mesures en tension (la précision de mesure est de l'ordre de 0.002%) et en température. Pour la mesure en température, un thermocouple de type K a été placé à la surface du supercondensateur. La précision de mesure de la température importe peu, l'objectif étant

principalement d'observer l'évolution de la tension de l'élément. Les résultats obtenus sont présentés figure 3.6.

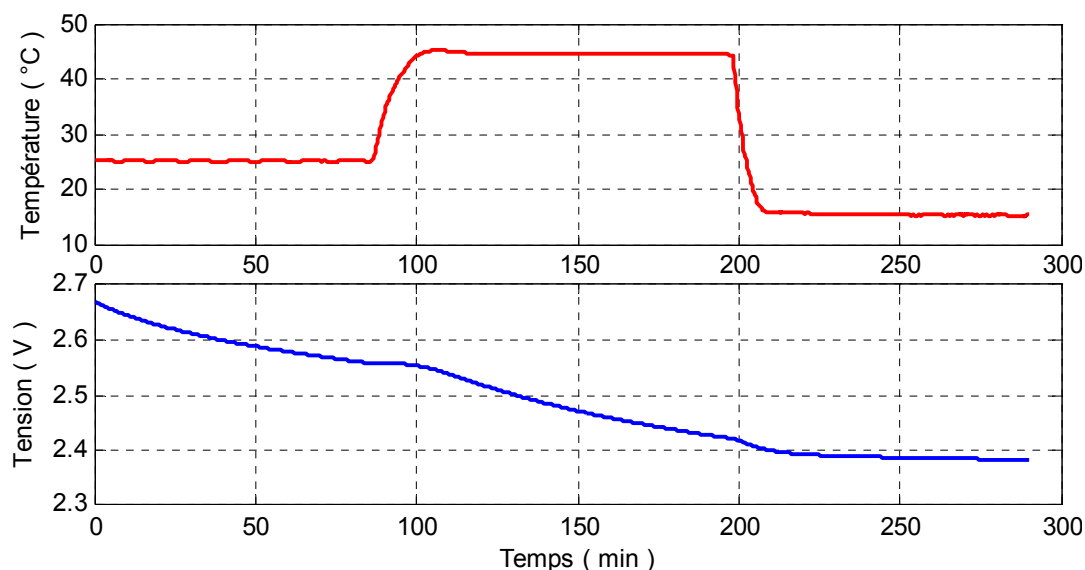


Figure 3.6 Evolution de la tension du SC en fonction des variations de température.

Les résultats de l'essai mettent en avant une légère augmentation de la tension lors d'une élévation de la température ambiante tandis qu'une diminution de la température entraîne une nette diminution de la tension.

La théorie de la thermodynamique des systèmes, en particulier le principe décrit par la loi de « Le Chatelier » [99], précise que les phénomènes endothermiques sont favorisés lors d'une augmentation de la température alors qu'une diminution engendre des phénomènes exothermiques. Cet essai fait donc apparaître des phénomènes exothermiques et endothermiques à la surface électrode/électrolyte. Au paragraphe précédent, il a été observé qu'une augmentation de la température apparaissait lors de la charge. A la vue de ce nouvel essai, il est possible d'affirmer que non seulement les pertes Joules, mais aussi que des phénomènes exothermiques sont responsables de l'augmentation de la température. La non-linéarité de la capacité de double couche ne peut engendrer ce type de comportement thermique. Ces résultats sont donc en contradiction avec l'hypothèse initiale de variation de la capacité de double couche. Cette dépendance est donc liée à des phénomènes électrochimiques endo/exothermiques à l'interface électrode/électrolyte. Burke a avancé l'hypothèse que la non linéarité du supercondensateur pouvait être liée, dans le cas d'élément composé d'électrode en carbone, soit à de l'adsorption soit à de l'oxydo-réduction [100].

Afin de s'assurer que les phénomènes observés lors de l'essai pour une cellule chargée à 2.7V sont réellement responsables des non linéarités lors des phases de charge et de décharge sur la plage de tension d'utilisation des SC, le même essai a été réalisé pour une tension au repos de 0.5 V. Les résultats sont présentés figure 3.7.

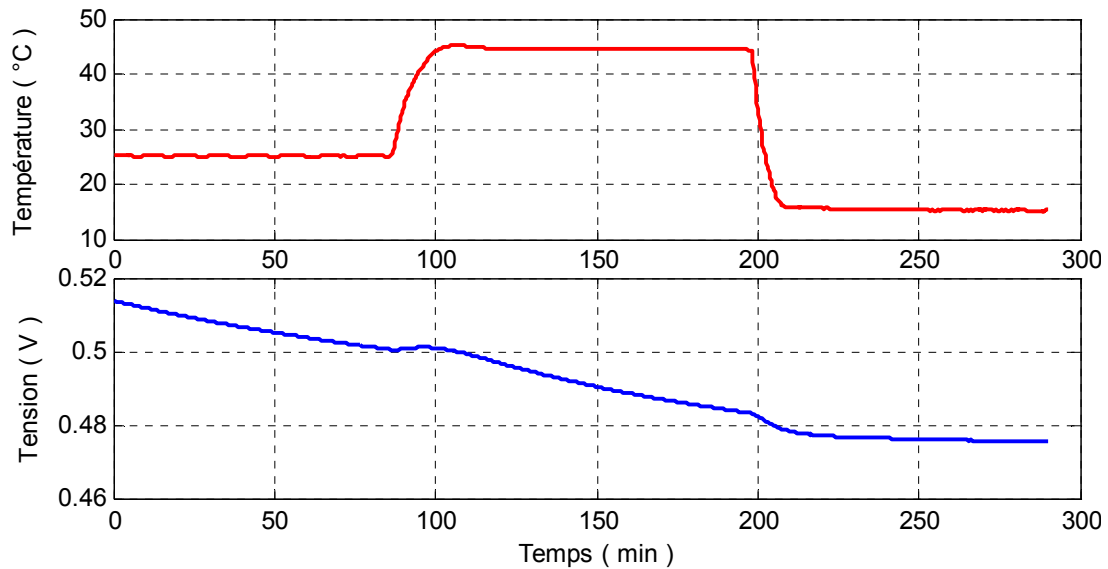


Figure 3.7 Evolution de la tension du SC en fonction des variations de température

Les variations de température ont la même influence sur le comportement électrique du supercondensateur à une tension de repos de 2.7V ou de 0.5V. Une augmentation de la température ambiante provoque une légère augmentation de la tension et inversement dans le cas d'une diminution de la température.

Lors de l'étude des différents dispositifs de stockage électrochimiques, présentée au paragraphe 1.4, les phénomènes d'oxydo-réduction ainsi que les phénomènes d'adsorption-désorption ont été présentés. Tous deux peuvent faire intervenir un comportement soit exothermique soit endothermique selon le sens de la réaction mise en jeu. Le comportement non-linéaire du supercondensateur peut donc être attribué à un de ces deux phénomènes ou bien aux deux. Les paragraphes qui suivent ont pour but de lever cette indétermination.

3.3.2 Analyse du comportement électrochimique

Afin de discriminer les phénomènes régissant le comportement du supercondensateur, des essais de spectroscopie d'impédance vont être maintenant étudiés. Pour étayer nos hypothèses, la défaillance de différents éléments survenue lors d'essais de vieillissement calendaire sera par la suite analysée. Il sera alors possible de définir les processus régissant le comportement non linéaire des supercondensateurs.

3.3.2.1 Contribution électrochimique en regard du comportement électrique

Des essais de spectroscopie d'impédance en mode potentiostatique ont été réalisés pour plusieurs tensions continues V_{DC} sur un supercondensateur 2000F/2.7V dans une étuve à une température régulée de 35°C. Une composante alternative d'amplitude 20mV est appliquée à l'élément. Avec ce type d'excitation, la tension de l'élément est sur la première demi-période croissante, sur la seconde demi-période décroissante. Lors des études

électriques et thermiques, les résultats ont mis en évidence qu'un phénomène exothermique apparaît lors de la charge tandis qu'un phénomène endothermique prend place lors de la décharge. Grâce à l'analyse de cet essai, il est possible de cerner les différents phénomènes régissant le comportement du supercondensateur.

Comme présenté à la figure 1.13 au paragraphe 1.5.2.1, dans le cas d'un condensateur classique, on observe une droite verticale en basse fréquence dans le plan de Nyquist. Les résultats de cet essai présentés dans le plan de Nyquist à la figure 3.8, mettent en évidence en basse fréquence, au contraire, un comportement qui n'est pas purement capacitif.

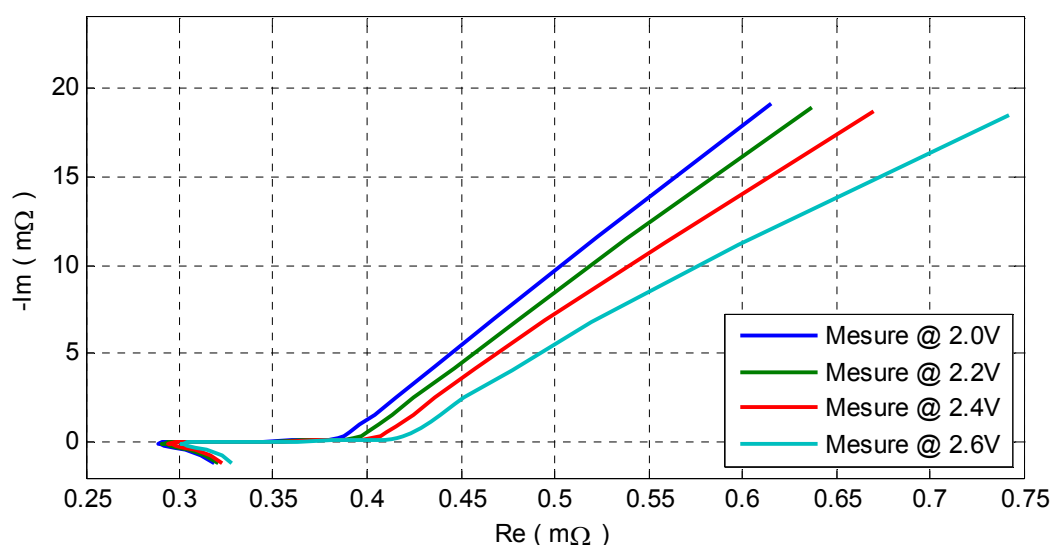


Figure 3.8 Résultats de spectroscopie d'impédance en mode potentiostatique

Comme présenté au chapitre 1, le comportement du SC en basse fréquence peut être modélisé par un CPE (« Constant Phase Element »). La valeur de l'exposant du CPE est comprise entre 0 et -1, les résultats montrent qu'elle est très proche de -1. Il est possible d'expliquer la valeur de l'exposant du CPE par des pertes de charge au niveau la capacité de double couche. Cette perte de charge à l'interface électrode/électrolyte est typique des phénomènes d'oxydo-réduction [101] mais aussi de l'adsorption-désorption [62].

3.3.2.2 Influence minime de l'oxydo-réduction

Afin de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse, le comportement de l'élément est présenté. Il est supposé que le comportement exothermique est lié à l'oxydation et le comportement endothermique est lié à la réduction. Le raisonnement adopté est présenté figure 3.9.

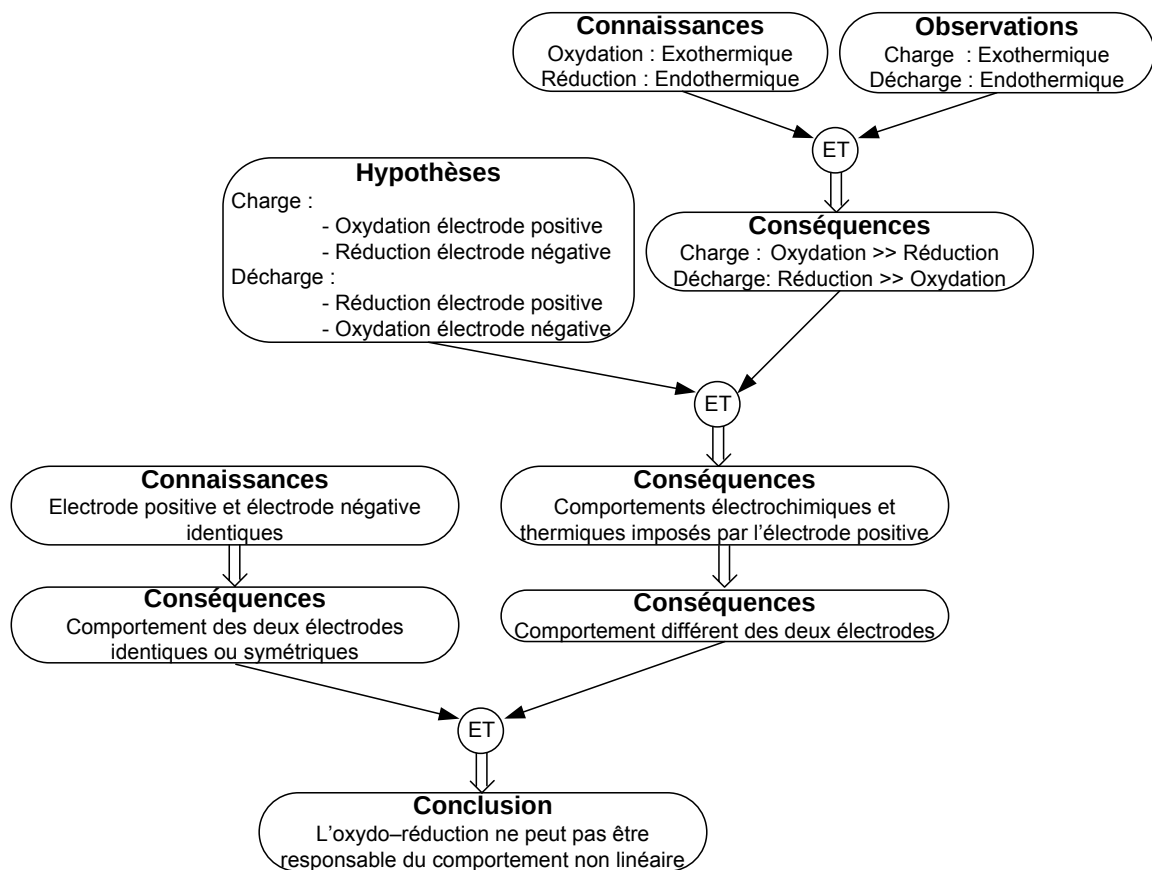


Figure 3.9 Comportement de la cellule dans le cas de phénomènes d'oxydo-réduction

Si une oxydation se produit à une électrode, alors une réduction doit se produire sur la seconde électrode. En considérant cette donnée et le comportement thermique de la cellule, lors d'une phase de charge le processus d'oxydation à l'électrode positive est prépondérant au processus de réduction à l'électrode négative. Dans le cas de la décharge, le comportement endothermique de la cellule implique que le processus de réduction à l'électrode positive est prépondérant au processus d'oxydation à l'électrode négative. Ce raisonnement amène alors à supposer que l'électrode positive est la principale responsable du comportement non-linéaire du supercondensateur. Or, comme le confirme les brevets des différents fabricants de supercondensateurs à base d'électrodes en carbone activé [16][102], l'électrode positive et l'électrode négative sont totalement identiques, impliquant normalement un comportement similaire ou symétrique des deux électrodes, ce qui ne serait pas le cas pour des phénomènes d'oxydo-réduction. A la vue de ces contradictions, l'oxydo-réduction ne semble donc pas être responsable du comportement non linéaire du supercondensateur.

Remarque : Le phénomène présenté ci-dessus correspond toutefois au fonctionnement des condensateurs hybrides. L'électrode positive est en carbone activé. Les réactions à cette électrode sont de nature électrostatique et font aussi intervenir l'électrosorption avec un transfert partiel de charge. L'électrode négative peut être quant à elle à base de $\text{LiTi}_5\text{O}_{12}$ [103]. A cette électrode se produit des réactions d'oxydo-réduction.

Le comportement fréquentiel de ces éléments pseudo capacitif est alors très proche du comportement fréquentiel des supercondensateurs composés uniquement d'électrodes en carbone activé.

3.3.2.3 Prépondérance du phénomène d'adsorption–desorption

Au chapitre 1, il a été mis en évidence que le charbon actif est un matériau propice aux phénomènes de surface (adsorption–desorption ou électrosorption) [104]. Le comportement non linéaire des supercondensateurs peut donc y trouver son origine. Les études sur l'adsorption–desorption ont mis en évidence les caractères exo/endothermiques de ces phénomènes de surface [21]. L'adsorption et la désorption provoquent respectivement une augmentation et une diminution de la température du système. De plus, il a été mis en lumière que ces phénomènes induisent, en basse fréquence, une pente telle observée à la figure 3.8.

Contrairement aux phénomènes d'oxydo–réduction où lorsqu'une oxydation apparaît à une électrode, une réduction se produit à la seconde électrode, l'adsorption ou la désorption se produit simultanément aux deux électrodes. En adoptant le même raisonnement que pour l'oxydo–réduction, il est possible de mettre en évidence que l'adsorption–desorption peut être à l'origine du comportement non linéaire du supercondensateur. Ce raisonnement est présenté figure 3.10.

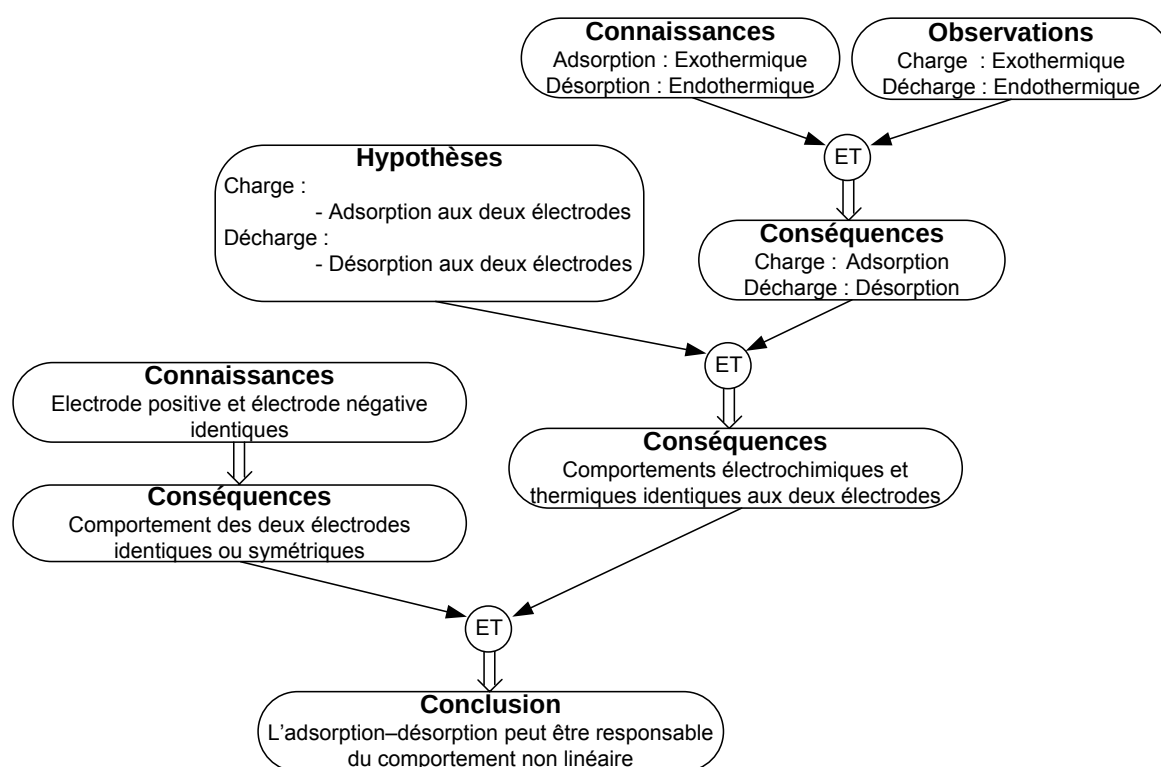
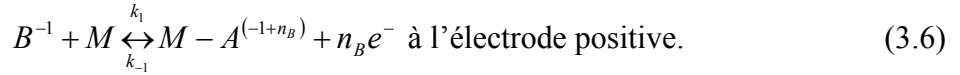
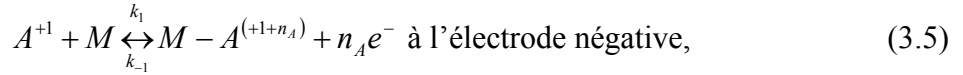


Figure 3.10 Comportement de la cellule dans le cas de phénomènes d'adsorption–désorption

Comme présenté au chapitre 1, le phénomène d'adsorption engendre un transfert de charges entre l'ion et l'électrode décrit par les équations suivantes :



Dans les relations (3.5) et (3.6), $+I$ et $-I$ représentent respectivement les charges du cation A et de l'anion B en solution. Dans le cas des anions, n_B est positif et dans le cas des cations, n_A est négatif. Ces variables correspondent à la fraction de charge transférée à l'électrode.

Sur une demi-période, seul le processus d'adsorption est activé et sur la seconde demi-période, seul le processus de désorption est activé. En considérant que le nombre de charges adsorbées durant la phase de charge de l'excitation sinusoïdale est égal au nombre de charges désorbées durant la phase de décharge, le comportement en basse fréquence doit être uniquement capacitif. Or la pente en basse fréquence est caractéristique d'une perte de charge à l'interface. Cela signifie donc que la quantité de charges adsorbées est supérieure à la quantité de charges désorbées. Il semble donc que la dynamique d'adsorption soit légèrement plus importante que la dynamique de désorption et que la pente en basse fréquence dans le plan de Nyquist corresponde alors à la différence entre le taux d'adsorption et le taux de désorption.

D'après ces différentes analyses, l'hypothèse privilégiée, de par la nature des constituants de l'électrode et de leur symétrie, est le phénomène d'adsorption–désorption. Cependant rien ne permet d'affirmer l'absence totale d'oxydo–réduction. Pour aller plus loin dans la compréhension des phénomènes mis en jeu, des essais de vieillissement calendaire [105] [106] ont permis de solliciter les éléments jusqu'à leurs défaillances. L'étude de cette défaillance va s'avérer essentielle dans la détermination des processus régissant le comportement du supercondensateur.

3.3.2.4 Cohabitation de l'oxydo–réduction et de l'adsorption–désorption

Il a été observé que l'autodécharge des supercondensateurs était accentuée pour des tensions supérieures à 2.5V. Afin de mieux comprendre les phénomènes responsables de cette autodécharge, des essais de vieillissement calendaire ont été effectués sur différentes cellules [106]. Le vieillissement calendaire a été effectué à une température ambiante de 65°C. Les essais de vieillissement calendaire ont fait apparaître une défaillance de certains des composants. La figure 3.11 présente un aspect des différentes défaillances observées.



Figure 3.11 Défaillance liée aux essais de vieillissement calendaire

Cette défaillance s'est traduite, dans certains cas, par une modification de la structure du supercondensateur et dans d'autre cas, par une fuite d'électrolyte due à une création de gaz. L'apparition de ces gaz est directement liée à des phénomènes parasites tels que l'oxydo-réduction.

Les travaux menés par Hahn et al. [107] ont montré l'évolution de la pression à l'intérieur d'une cellule à base de carbonate de propylène en fonction de la tension au borne de la cellule. Cette évolution se traduit par une augmentation de la pression quand la tension est maintenue à un niveau élevé. Durant les cycles de charges/décharges la pression évolue inversement à la tension.

Avec le même objectif, Kötzt et al. [108] ont étudié l'évolution de la pression de supercondensateurs basés sur trois solvants différents. Les tests réalisés ont donné lieu à une forte génération de gaz à l'intérieur des cellules sous l'effet de l'application de paliers successifs de tension (2.5, 2.75, 3.00, 3.25V) à 25°C. Les résultats mettent en évidence la dépendance par rapport au solvant et à la tension. Pour le γ -butyrolactone (GBL), la génération de gaz commence dès les premières heures de l'essai et même à une tension de 2.5V. Pour le carbonate de propylène (PC), en revanche, la génération est nulle quand la tension reste en dessous de 3V puis une augmentation brusque apparaît quand la tension passe à 3.25V. Enfin pour l'acétonitrile, la génération est faible et quasi invariante avec la tension et le temps. Les résultats de ces essais sont présentés figure 3.12.

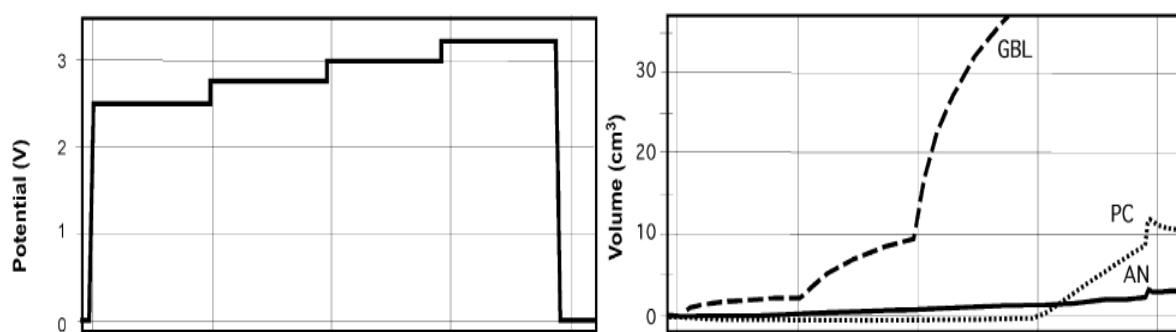


Figure 3.12 Evolution de la quantité de gaz créée en fonction de la tension et du solvant utilisé [108]

Ces résultats concordent avec ceux de spectroscopie d'impédance présentés au paragraphe 3.3.2.1 qui ont mis en évidence que l'oxydo-réduction ne pouvait être à l'origine du comportement en basse fréquence du supercondensateur. Toutefois, d'après ces résultats, on peut donc supposer que les phénomènes d'oxydo-réduction sont présents à partir de tensions de l'ordre de 2.5V dans le cas de cellule à base d'acétonitrile ou de carbonate de propylène mais semblent être limités. Les résultats de voltampérométrie cyclique présentés au paragraphe 3.3.1.1 ont mis en évidence un changement de comportement de la capacité à partir de 2.5V. Effectivement, l'évolution de la capacité en fonction du niveau de tension présentée à la figure 3.4 montre une nette augmentation de cette capacité à partir de 2.5V, tension à partir de laquelle il a été identifié la possible présence de phénomènes d'oxydo-réduction.

Même si l'oxydo-réduction ne peut être le phénomène responsable du comportement non linéaire du supercondensateur vis-à-vis de la tension, ce n'est pas pour autant qu'un tel phénomène n'est pas présent. Les probables causes des non linéarités du comportement du supercondensateur selon les niveaux de tension, et selon les phases de charge ou de décharge sont répertoriées au tableau 3.1.

	$0 < V < 2.5$	$V > 2.5$
$dV/dt > 0$	Adsorption	Adsorption + Oxydo-réduction
$dV/dt < 0$	Désorption	Désorption + Oxydo-réduction

Tableau 3.1 Phénomènes régissant probablement le comportement du supercondensateur

Dans la suite de l'étude, ces hypothèses sont supposées être les causes du comportement non linéaire du supercondensateur.

3.4 Détermination des dynamiques d'électrosorption

Lors de la mise en évidence des phénomènes électrochimiques, l'influence de l'électrosorption sur le comportement du supercondensateur a été analysée. Il a été supposé, d'après les essais électriques, thermiques et fréquentiels, que le processus d'adsorption prend sûrement place lors des phases de charge et le processus de désorption durant les phases de décharge. D'après ces hypothèses, il est nécessaire à présent de s'intéresser à la dynamique d'adsorption et de désorption afin d'obtenir un modèle dynamique du supercondensateur.

3.4.1 Equations des courants d'électrosorption issues de la littérature

Le courant total dans le supercondensateur peut être vu comme la somme du courant capacitif i_{cdl} lié à la capacité de double couche, du courant d'adsorption i_{ads} et du courant de désorption i_{des} comme indiqué par l'équation (3.7).

$$i_t = i_{cdl} + i_{ads} - i_{des} \quad (3.7)$$

Gileadi et al. [109] ont étudié la cinétique d'électrosorption en considérant l'isotherme d'adsorption de Frumkin. En prenant en compte un transfert partiel de charge, l'équation d'électrosorption à l'équilibre thermodynamique s'écrit de la manière suivante :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K_1 e^{-g\theta} e^{\frac{nVF}{RT}} \quad (3.8)$$

où θ représente le nombre d'espèces adsorbées par rapport au nombre de sites d'adsorption, g est un paramètre d'interaction, V est la différence de potentiel à l'interface électrode/électrolyte. Le terme K_1 est le rapport k_1/k_{-1} où k_1 et k_{-1} représentent les vitesses de réaction d'adsorption et de désorption. Le « coefficient de partage de charge », n , a été introduit par Lorenz et Salié [23]. Cette valeur est la différence algébrique entre la charge de l'ion à l'état adsorbé et sa charge lorsqu'il est en solution.

Dans le cas où le processus est réversible, le courant lié à l'adsorption et à la désorption s'écrit alors de la manière suivante :

$$i_{ads/des} = i_{ads} - i_{des} \quad (3.9)$$

$$\text{avec } i_{ads} = k_1 (1-\theta) e^{\frac{nVF}{2RT}} e^{-\frac{g\theta}{2}} \text{ et } i_{des} = k_{-1} \theta e^{-\frac{(1-n)VF}{2RT}} e^{\frac{g\theta}{2}}. \quad (3.10)$$

Les courants d'adsorption et de désorption (3.10) montrent une dépendance vis-à-vis de la différence de potentiel à l'interface électrode/électrolyte ainsi que du nombre de sites d'adsorption occupés. Lorsque le nombre de sites d'adsorption occupés est faible, l'adsorption est favorisée par rapport à la désorption.

Cependant la cinétique d'adsorption-désorption, décrite par les équations (3.10), ne concorde pas avec les résultats des essais effectués sur les supercondensateurs. Il a été mis en évidence au paragraphe 3.3.1.2 que durant les phases de charges le processus d'adsorption était prépondérant et lors des phases de décharge, le phénomène de désorption régissait le comportement du supercondensateur. Or l'équation (3.10) met en avant un courant identique lors de la charge et lors de la décharge.

Les différents modèles présents dans la littérature [110], [111], décrivent de manière similaire aux équations (3.10), la cinétique d'électrosorption. Ces modèles ne permettant pas de caractériser le comportement du supercondensateur, la cinétique d'adsorption et de désorption sera déterminée à partir de résultats expérimentaux.

3.4.2 Proportion électrosorption / double couche en fonction du signe tension / courant

Avant même de vouloir évaluer le courant d'adsorption et de désorption, il est nécessaire d'estimer le courant de la capacité de double couche. Pour cela, un essai de voltampérométrie cyclique est effectué dans la gamme de tension $[-0.5V, +2.7V]$.

Afin de comprendre l'intérêt de cet essai, il est nécessaire de rappeler que l'électrode positive et l'électrode négative sont identiques. Le supercondensateur peut donc être utilisé en théorie sur la plage de tension $[-2.7V, +2.7V]$. Cela signifie que les anions sont adsorbés (/désorbés) à l'électrode positive et les cations sont adsorbés (/désorbés) à l'électrode négative lors d'une phase de charge (/décharge) sur la plage de tension $[0V, +2.7V]$. Dans la plage de tension $[-2.7V, 0V]$, les cations sont adsorbés (/désorbés) à l'électrode positive et les anions à l'électrode négative lorsqu'un courant négatif (/positif) est appliqué. Le tableau 3.2 récapitule les différentes configurations possibles.

	$V < V_c \sim 0$	$V > V_c \sim 0$
$dV/dt > 0$	Désorption	Adsorption
$dV/dt < 0$	Adsorption	Désorption

Tableau 3.2 Phénomènes électrochimiques mis en jeu sur la plage de tension $[-2.7V, +2.7V]$

Cependant pour éviter des problèmes de polarité et surtout un vieillissement prématuré de l'élément, les constructeurs imposent le sens d'utilisation des supercondensateurs [112]. Malgré tout, dans le cadre de l'essai de voltampérométrie cyclique, il a été choisi de travailler avec des tensions positives et négatives dans le but d'observer l'inversion des processus d'adsorption et de désorption à une tension notée V_c proche de 0V. A cette tension, le courant total dans le supercondensateur se limite au seul courant de la capacité de double couche.

Afin de comprendre l'origine de la tension V_c , il est nécessaire de considérer une cellule ayant déjà subi des séries de charges et de décharges. Le taux d'adsorption et de désorption à l'électrode négative diffère de celui à l'électrode positive puisque la taille des cations et la taille des anions ne sont pas exactement identiques. De ce fait, il se crée un déséquilibre en tension entre les deux électrodes, et donc un décalage de tension. Le 0V de chacune des électrodes n'est pas atteint pour la même tension d'élément. La tension V_c correspond donc à la tension pour laquelle les courants d'adsorption ou de désorption sont les plus faibles.

Les résultats, pour une variation de tension de 30mV/s, sont présentés figure 3.13.

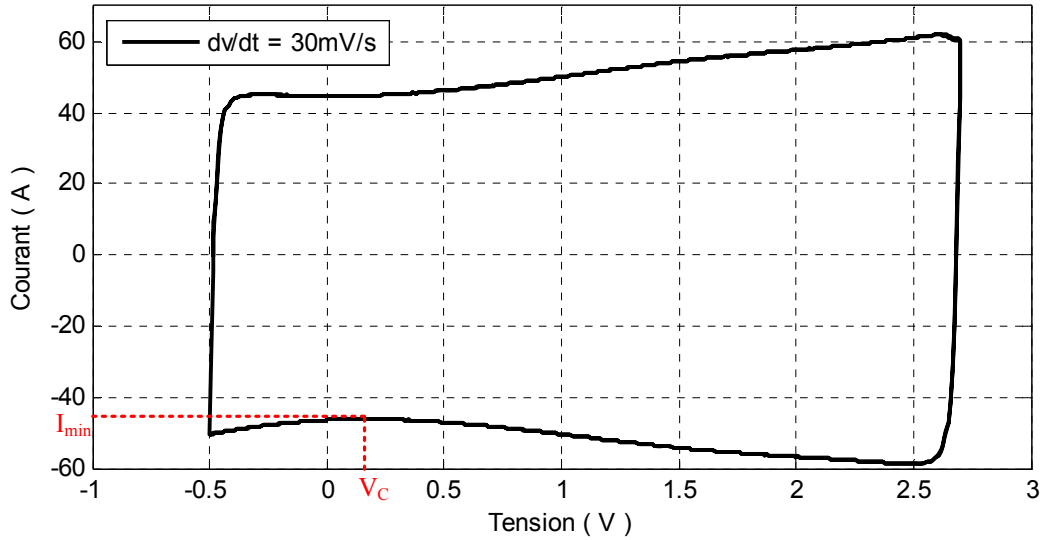


Figure 3.13 Evolution du courant de décharge lors d'un essai de voltampérométrie cyclique dans la plage de tension $[-0.5V, 2.5V]$

Lors de la décharge entre 2.5V et 0.2V, le supercondensateur désorbe les ions qui ont été préalablement adsorbés lors de la phase de charge. Lorsque la tension passe sous le seuil de V_c , le supercondensateur se charge en inverse. Lors de cette phase, le processus d'adsorption est activé, d'où la diminution du courant. Le courant atteint donc un maximum pour une tension de 0.2V. Comme présenté auparavant, cette tension correspond à la tension notée V_c .

Afin de déterminer la valeur de la capacité de double couche, il est nécessaire de faire quelques approximations. D'une part, il est supposé que le courant d'électrosorption est identique aux deux électrodes et d'autre part que pour des tensions proches de zéro, ce courant est proportionnel à la tension aux bornes du supercondensateur. L'évolution du courant d'électrosorption à chacune des électrodes selon les tensions considérées est répertoriée au tableau 3.3 pour une configuration $dv/dt < 0$.

	$V_{SC} > V_0^-$	$V_{SC} = V_0^-$	$V_0^+ < V_{SC} < V_0^-$	$V_{SC} = V_0^+$	$V_{SC} < V_0^+$
$ i_{ads/des}^+ $	$k \cdot (V_{SC} - V_0^+) $ Diminue	$k \cdot (V_{SC} - V_0^+) $ Diminue	$k \cdot (V_{SC} - V_0^+) $ Diminue	=0	$k \cdot (V_{SC} - V_0^+) $ Augmente
$ i_{ads/des}^- $	$k \cdot (V_{SC} - V_0^-) $ Diminue	=0	$k \cdot (V_{SC} - V_0^-) $ Augmente	$k \cdot (V_{SC} - V_0^-) $ Augmente	$k \cdot (V_{SC} - V_0^-) $ Augmente

Tableau 3.3 Evolution du courant d'électrosorption pour chaque électrode

V_0^+ et V_0^- correspondent respectivement à la tension du supercondensateur pour laquelle la tension de l'électrode positive est nulle, et pour laquelle la tension de l'électrode négative est nulle.

Comme indiqué à l'équation (3.7), le courant total dans le supercondensateur est la somme du courant de la capacité de double couche et du courant d'électrosorption. Ce courant est par ailleurs identique aux deux électrodes, soit :

$$i_{SC} = i_{cdl}^+ + i_{ads/des}^+ = i_{cdl}^- + i_{ads/des}^- \quad (3.11)$$

Les courants d'électrosorption sont figés par la dépendance en tension. Pour obtenir les mêmes courants dans chaque électrode, le courant de la capacité de double couche doit donc s'adapter étant donné que les courants d'électrosorption ne sont pas identiques. Le tableau 3.4 présente les valeurs des courants capacitifs permettant d'obtenir le même courant à l'électrode positive qu'à l'électrode négative.

	$V_{SC} > V_0$	$V_{SC} = V_0$	$V_0^+ < V_{SC} < V_0^-$	$V_{SC} = V_0^+$	$V_{SC} < V_0^+$
$ i_{cdl}^+ $	$= i_{SC}^- - i_{ads/des}^+(V_0^-)$	$= i_{SC}^- - i_{ads/des}^+(V_0^-)$	Augmente	$= i_{SC} = i_{SC}^+$	$= i_{SC}^+$
$ i_{cdl}^- $	$= i_{SC}^-$	$= i_{SC} = i_{SC}^-$	Diminue	$= i_{SC}^+ - i_{ads/des}^-(V_0^+)$	$= i_{SC}^+ - i_{ads/des}^-(V_0^+)$

Tableau 3.4 Evolution du courant capacitif pour chaque électrode

i_{SC}^+ correspond au courant i_{SC} pour $V_{SC} = V_0^+$ ($i_{ads/des}^+ = 0$ à cette tension), i_{SC}^- correspond au courant i_{SC} pour $V_{SC} = V_0^-$ ($i_{ads/des}^- = 0$ à cette tension). La figure 3.14 illustre le raisonnement adopté.

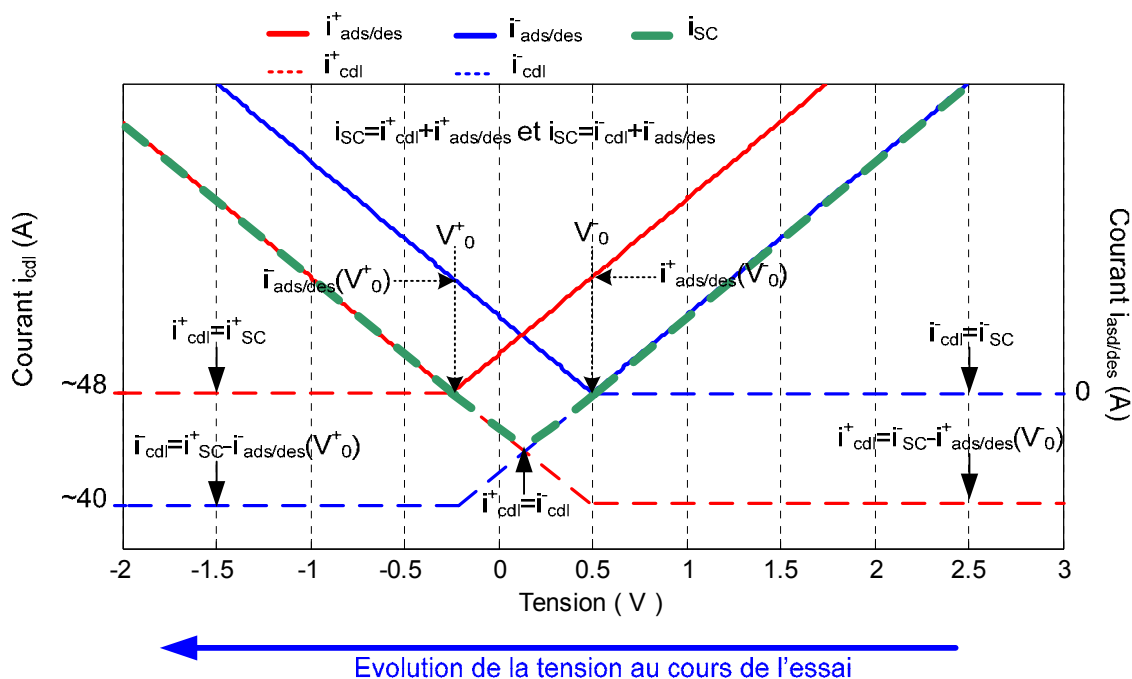


Figure 3.14 Evolution du courant du supercondensateur en fonction des courants d'électrosorption et capacitif de chaque électrode

D'après cette hypothèse, pour déterminer la valeur du courant capacitif, il est donc nécessaire d'identifier la valeur minimale du courant. La figure 3.15 représente donc l'évolution du courant entre $[2.5V, -0.5V]$ pour une variation de tension imposée à $30mV/s$.

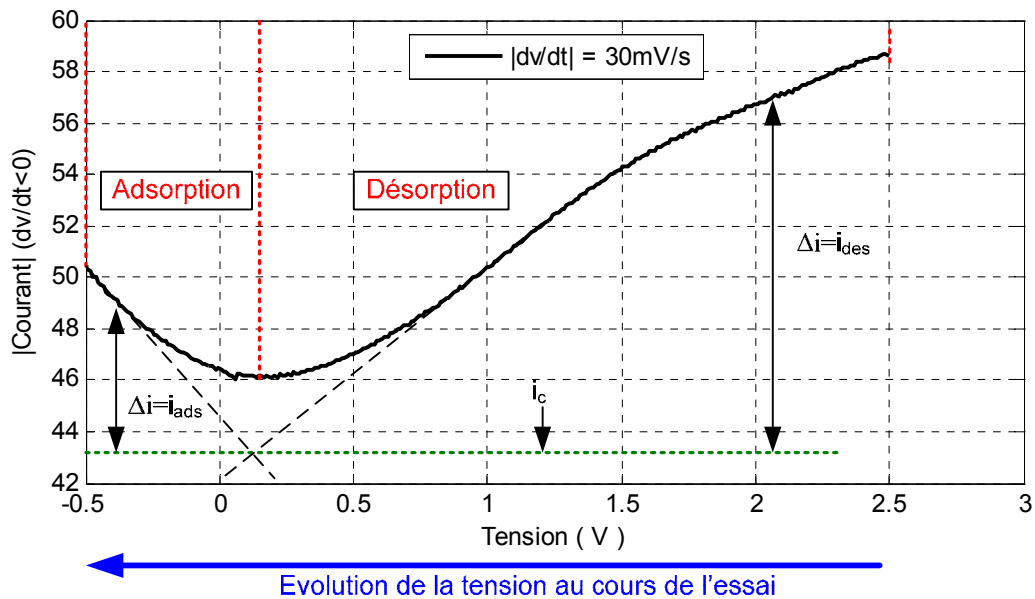


Figure 3.15 Evolution du courant entre $[2.5V, 0.5V]$ pour un dv/dt de $30mV/s$

Sur cette figure, l'évolution du courant entre les tensions V_0 et V_0^+ n'est pas linéaire. Cela peut être dû au fait que le courant d'électrosorption n'est pas réellement linéaire dans cette zone. Dans ce cas et pour obtenir le courant capacitif, il est nécessaire de tracer les tangentes aux points où l'évolution du courant semble linéaire. La valeur de la capacité qui est obtenue par cette méthode n'est pas précise mais permet de définir une valeur approchée de la capacité de double couche réelle. De ce fait, à partir de la valeur du courant relevé, il est alors possible de déterminer une valeur de la capacité de double couche C_{dl} . Pour ce supercondensateur $2000F/2.7V$ la capacité C_{dl} est de l'ordre de $1433 F$. Comme précisé auparavant, cette valeur de capacité ne correspond pas à la valeur réelle de la capacité de double couche mais s'en approche.

3.4.3 Mise en évidence des dépendances des courants d'électrosorption

Il est possible à présent de s'intéresser à la dynamique d'adsorption et de désorption. La figure 3.16 présente l'évolution du courant lié à l'adsorption durant la phase de charge et du courant lié à la désorption lors de la phase de décharge. Ces résultats montrent une nette dépendance des courants à la tension du supercondensateur. Ils présentent aussi une différence entre les niveaux de courant entre la phase de charge et la phase de décharge. Le courant de désorption est légèrement plus faible que celui d'adsorption. Cela semble alors signifier que le système possède une plus grande capacité à adsorber qu'à désorber.

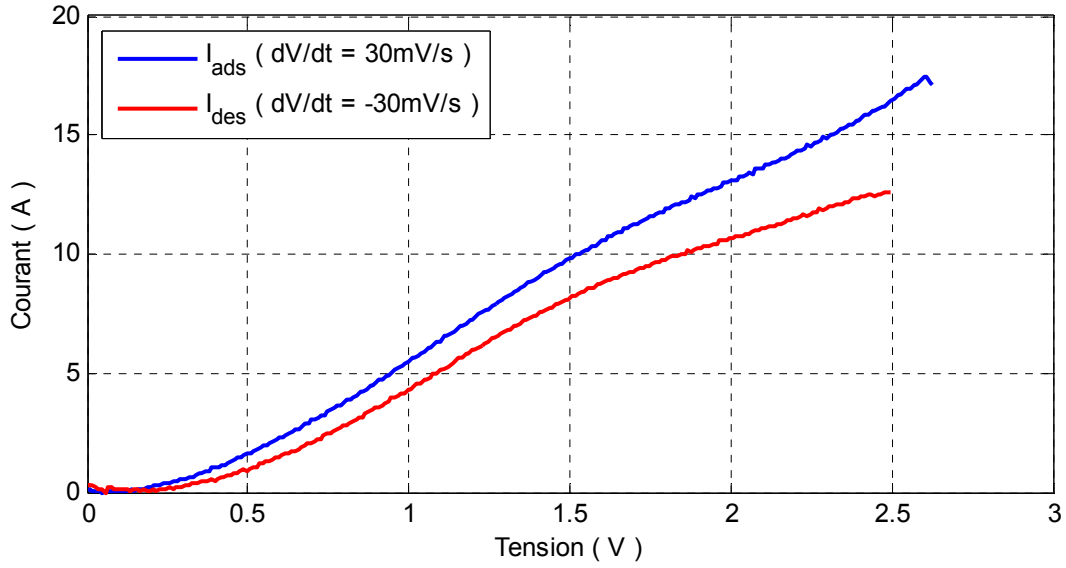


Figure 3.16 Evolution du courant en charge et en décharge

L'évolution du courant peut être approximée par un polynôme fonction de la tension selon que l'on considère l'adsorption ou la désorption :

$$i_{ads} = P_{ads}(V) , \quad i_{des} = P_{des}(V), \quad (3.12)$$

avec $P_{ads}(V)$ et $P_{des}(V)$ les polynômes fonction de la tension du supercondensateur permettant de prendre en compte la dépendance en tension.

Jusqu'à présent, seule la dépendance en tension du courant d'électrosorption a été mise en évidence. Afin d'observer le comportement du supercondensateur pour différentes variations de tension, plusieurs essais de voltampérométrie cyclique ont été effectués. Les résultats de ces essais sont présentés figure 3.17.

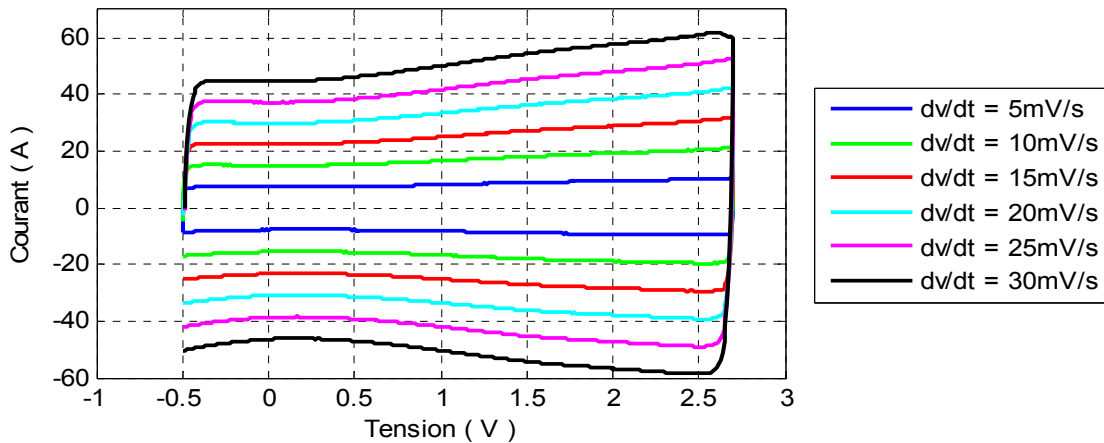


Figure 3.17 Voltampérogramme pour différentes variations de tension

Les courants d'adsorption durant la phase de charge et les courants de désorption durant la phase de décharge, déduits des résultats précédents, sont représentés respectivement figure 3.18_a et figure 3.18_b.

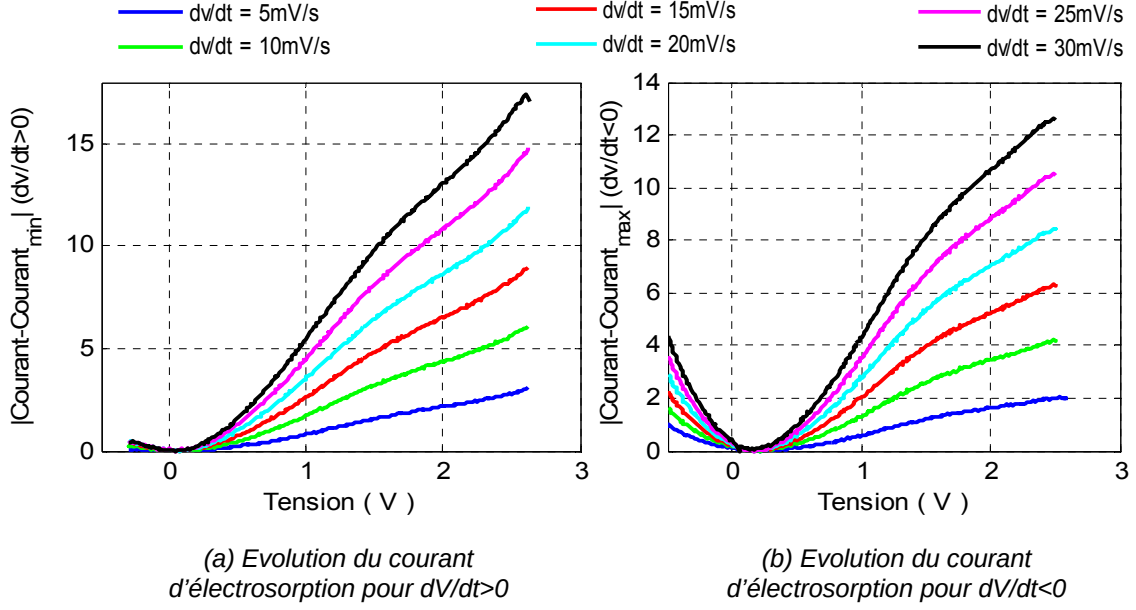


Figure 3.18 Evolution des courants d'adsorption-désorption

Contrairement à la cinétique définie par les équations (3.10), les courants d'adsorption et de désorption sont directement dépendants de la variation de tension. La cinétique d'adsorption et de désorption peut être approchée par les relations :

$$i_{ads} = \frac{dV}{dt} \cdot P_{ads}(V) \text{ pour } \frac{dV}{dt} > 0 \text{ et } i_{des} = \frac{dV}{dt} \cdot P_{des}(V) \text{ pour } \frac{dV}{dt} < 0. \quad (3.13)$$

Les dynamiques d'adsorption et de désorption sont à présent établies lorsqu'une excitation est appliquée au supercondensateur. Il est maintenant nécessaire de s'intéresser au comportement des éléments durant les phases de repos.

3.4.4 Relaxation, autodécharge et adsorption-désorption

Les phénomènes de relaxation et d'autodécharge sont considérés comme distincts dans la littérature. Dans le cas de la relaxation, l'hypothèse la plus fréquemment rencontrée [113] est celle d'une redistribution des charges à l'interface électrode/électrolyte. A la suite d'une sollicitation électrique, lors de la phase de relaxation, on suppose généralement que les charges migrent de manière à obtenir une distribution uniforme des espèces dans la structure poreuse de chacune des électrodes. L'autodécharge, quant à elle, semble être le résultat d'oxydo-réduction d'espèces à l'interface [91], [114] et [115].

Les figure 3.19_a et figure 3.19_b présentent respectivement l'évolution de la tension aux bornes du supercondensateur lors de l'autodécharge et lors de la relaxation. Dans l'essai d'autodécharge, le supercondensateur a été chargé jusqu'à 2.4V avec un courant de 1A. L'élément a été ensuite placé dans une étuve à 50°C. Un système d'acquisition a permis de mesurer la tension de l'élément toutes les minutes durant 41 jours. Pour étudier la relaxation, une phase de charge de 1V à 2.5V à courant constant (50A) a été effectuée.

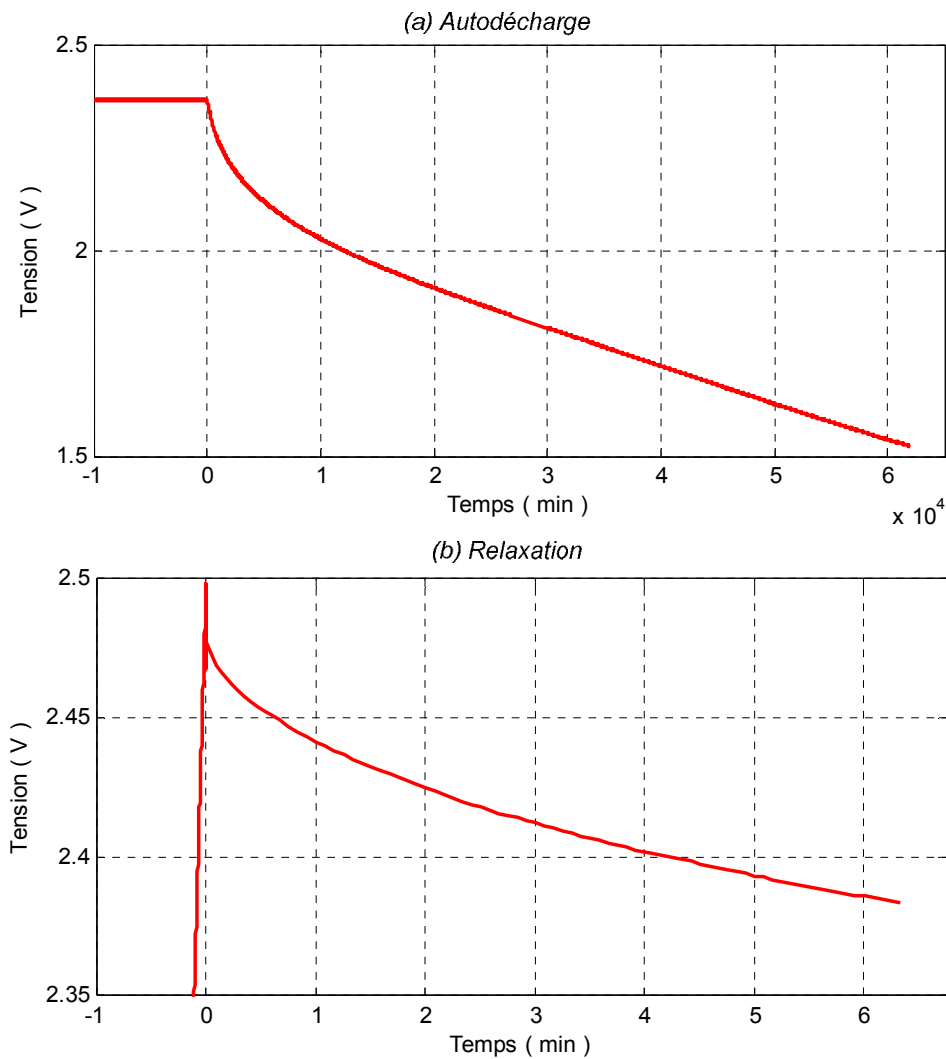


Figure 3.19 Allure de la tension lors de l'autodécharge (a) et lors de la relaxation (b)

En supposant que le phénomène de relaxation est provoqué par une redistribution des charges à l'interface électrode/électrolyte, le comportement thermique du supercondensateur ne devrait pas être influencé par ce phénomène. Or, comme le montre la figure 3.20, une présentation du laboratoire NREL [116] met en évidence une absorption de chaleur lors de la phase de relaxation après les phases de décharge.

L'essai consiste en une série de charges et de décharges d'un supercondensateur 3000F/2.7V placé dans un calorimètre adiabatique. Lors des phases de relaxation après décharges, l'élément absorbe de la chaleur. Au contraire, durant les phases de floating à la tension nominale après charge, le système produit de la chaleur. Compte tenu du caractère endothermique / exothermique de la désorption / adsorption, la relaxation après décharge peut être imputée à la désorption tandis que la relaxation après charge peut être provoquée par l'adsorption.

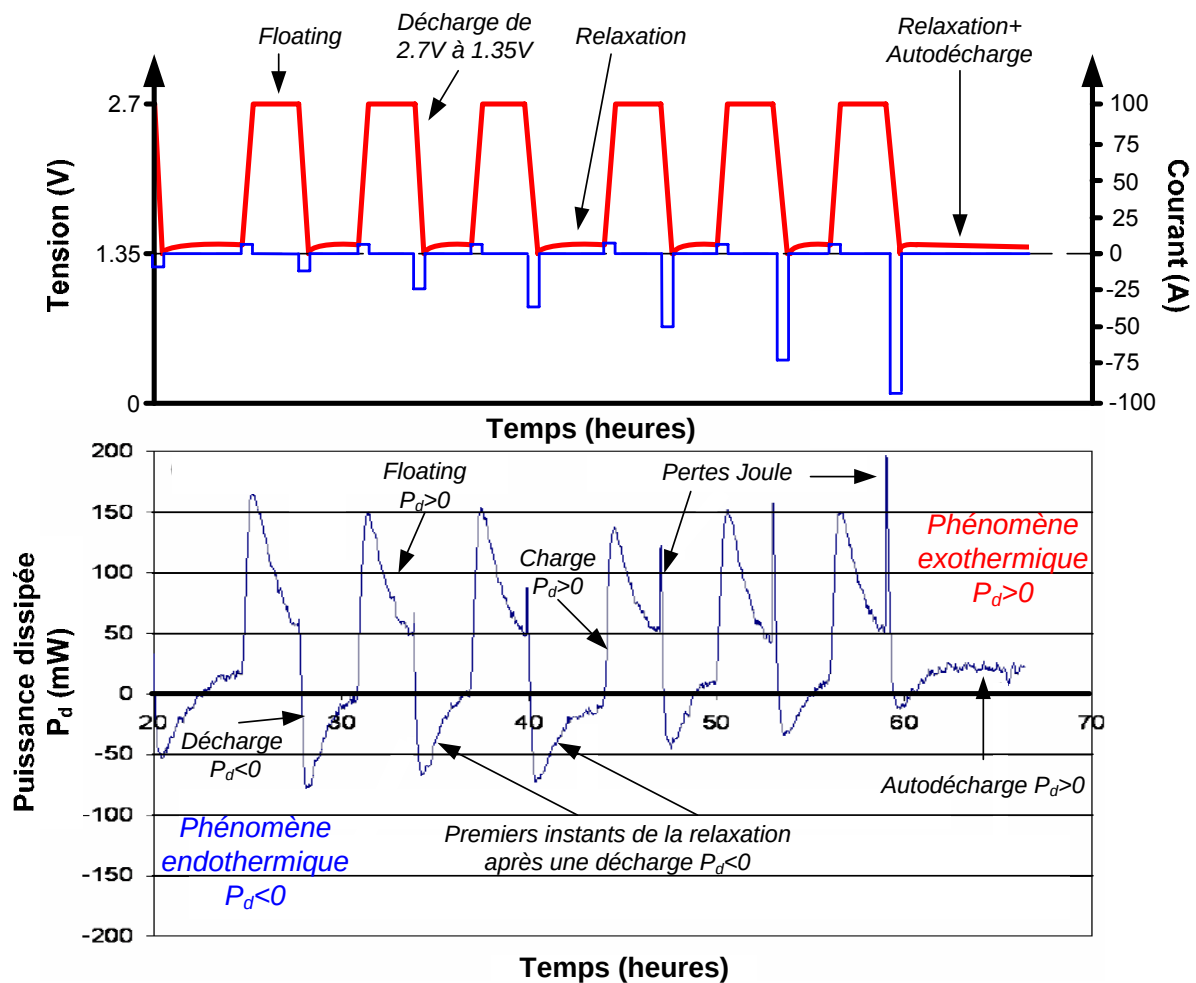


Figure 3.20 Comportement thermique pour des essais de charge/floating/décharge/relaxation [116]

A la fin de l'essai, le système laissé au repos fait cependant apparaître un comportement exothermique. Les auteurs ont suggéré que ce phénomène pouvait être lié à l'autodécharge. Bien que présent sur toute la plage de tension, l'effet de l'autodécharge est nettement plus visible pour des tensions proches de la tension nominale. En dessous de ce seuil, on peut penser que seule l'électrosorption régit le comportement du supercondensateur. Il est en effet peu probable que l'autodécharge soit due à l'oxydo-réduction, phénomène qui apparaît pour des tensions supérieures à 2.5V, comme cela a été montré au paragraphe 3.3.2.4. Ce raisonnement est conforté par la dépendance similaire de l'adsorption et de l'autodécharge vis-à-vis de la tension.

La relaxation après une charge et l'autodécharge semblent donc être un seul et même phénomène lié à l'adsorption. Dans ces conditions, le comportement lors des phases de repos peut s'expliquer par l'existence d'une diffusion anormale des espèces adsorbées dans la structure microporeuse du carbone activé.

Comme indiqué au paragraphe 2.4.2, ce type de diffusion est décrit par l'équation suivante :

$$\frac{\partial C(t,x)}{\partial t} = -D \frac{\partial^{\gamma-1}}{\partial t^{\gamma-1}} \left(\frac{\partial^2 C(t,x)}{\partial x^2} \right), \quad (3.14)$$

où C désigne la concentration en espèces diffusant dans l'espace microporeux, D le coefficient de diffusion et γ représentant la complexité de diffusion.

Il a été mis en évidence que l'adsorption des espèces est favorisée dans les micropores [117]. Avant d'être adsorbés, les ions diffusent à travers les macropores puis les mésopores avant d'atteindre les micropores. La diffusion des espèces s'effectue librement dans les macropores et mésopores. Lors de l'accès des ions dans les micropores, la situation est différente. La structure irrégulière des micropores ainsi que leurs dimensions empêchent les ions de diffuser normalement. La figure 3.21 permet d'illustrer ces propos.

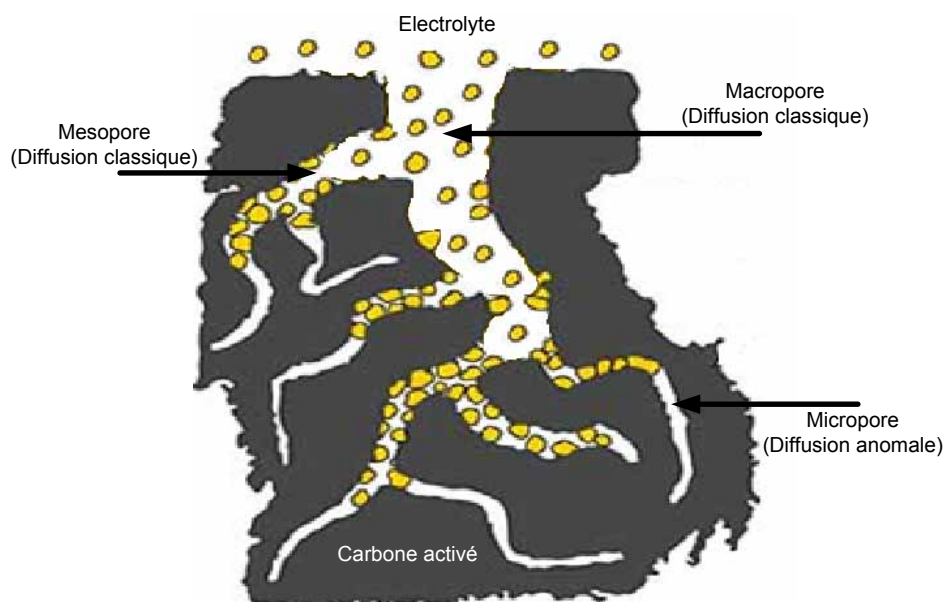


Figure 3.21 Diffusion des espèces dans les macro-, méso- et micropores

Comme indiqué au paragraphe 2.4.1, la diffusion anormale est une adaptation de la diffusion classique pour modéliser la diffusion des espèces dans des structures complexes. La taille des micropores et des ions étant de quelques nanomètres, la diffusion des espèces chimiques est ralentie par la structure microporeuse du carbone activé. Après une phase de charge, le système n'est pas à l'équilibre thermodynamique et les ions continuent à être adsorbés. On peut penser que cette dynamique crée le phénomène de relaxation lors d'une phase de repos courte et le phénomène d'autodécharge lors d'une phase de repos très longue. Le système tend vers un équilibre thermodynamique mais sans jamais réellement l'atteindre.

Il reste maintenant à déterminer les étapes du processus d'adsorption. On peut se demander si l'adsorption intervient après la diffusion dans les micropores ou si, au contraire, elle intervient à l'entrée du micropore, les ions adsorbés diffusant ensuite à l'intérieur du

micropore pour laisser place aux autres ions devant être adsorbés. Pour répondre à cette question, il est nécessaire d'étudier le comportement du supercondensateur lors de la phase de relaxation après décharge.

On retient tout d'abord l'hypothèse selon laquelle les ions diffusent dans les micropores avant d'être adsorbés. Alors, dans le cas de la désorption, cela implique qu'une fois désorbés, les ions diffusent dans les micropores pour atteindre les méso- et macropores. D'après cette hypothèse, lors de la décharge, les ions sont donc tous désorbés. Cela suppose que la phase de relaxation est induite uniquement par la diffusion à travers les micropores. Or, la relaxation étant caractérisée par une augmentation de la tension, la modification de la tension observée n'est pas le fait de la diffusion des ions dans les micropores mais résulte de la désorption qui met fin au partage de charges avec l'électrode. Finalement, le processus de désorption peut être vu comme la succession des étapes suivantes : diffusion vers l'extérieur du micropore / désorption à la sortie du micropore / diffusion à travers les méso puis les macropores. L'adsorption est alors décomposée de la manière suivante : diffusion à travers les macro puis les mésopores / adsorption à l'entrée des micropores / diffusion de l'ion adsorbé à l'intérieur du micropore. Le processus d'adsorption défini tel qu'il vient d'être présenté est décrit figure 3.22.

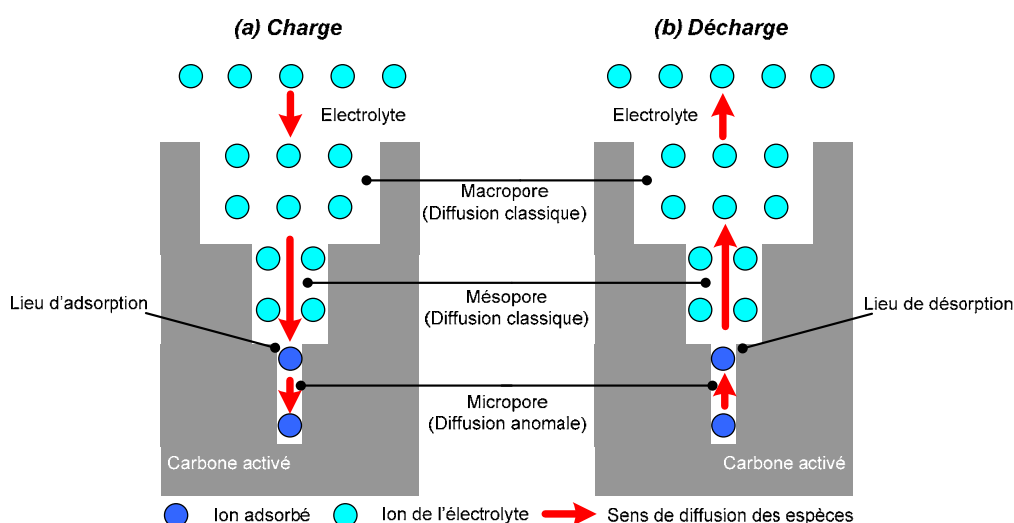


Figure 3.22 Représentation des différentes étapes du processus d'électrosorption

3.5 Influence de la dynamique d'adsorption

Afin d'observer l'impact de la dynamique d'adsorption sur le comportement du supercondensateur, des caractérisations fréquentielles sont réalisées après avoir effectué une série de charges et de décharges avec un élément. L'évolution du comportement fréquentiel au cours du temps est analysée en sachant que les différences apparaissant entre chaque caractérisation sont supposées être directement liées aux phénomènes d'adsorption/désorption

et de diffusion anormale. Ces résultats permettent ainsi de mieux comprendre les causes du vieillissement des éléments en cyclage actif.

3.5.1 Caractérisation fréquentielle lors d'une phase de relaxation

Les essais de spectroscopie d'impédance sont généralement précédés d'un temps de maintien de la tension afin de compenser l'autodécharge et considérer l'élément à un pseudo-équilibre thermodynamique. Cependant l'équilibre obtenu est en fait à l'opposé d'un équilibre thermodynamique. Le simple fait de maintenir la tension de la cellule constante est une sollicitation qui éloigne le système de son état d'équilibre. Les courants de compensation du courant d'autodécharge étant de l'ordre de la dizaine de milliampères, la perturbation n'engendre pas des disparités visibles entre les résultats obtenus avec ou sans compensation du courant d'autodécharge avant la caractérisation.

Il est toutefois intéressant d'observer l'impact d'une sollicitation précédant une caractérisation fréquentielle. Pour cela une série de charges et de décharges à 50A a été effectuée sur une durée de 30 minutes avant de réaliser les essais de spectroscopie d'impédance. Quatre caractérisations fréquentielles, présentées figure 3.23, ont été effectuées une minute, 1 heure, 5 heures et 10 heures après la fin de la série de charges/décharges.

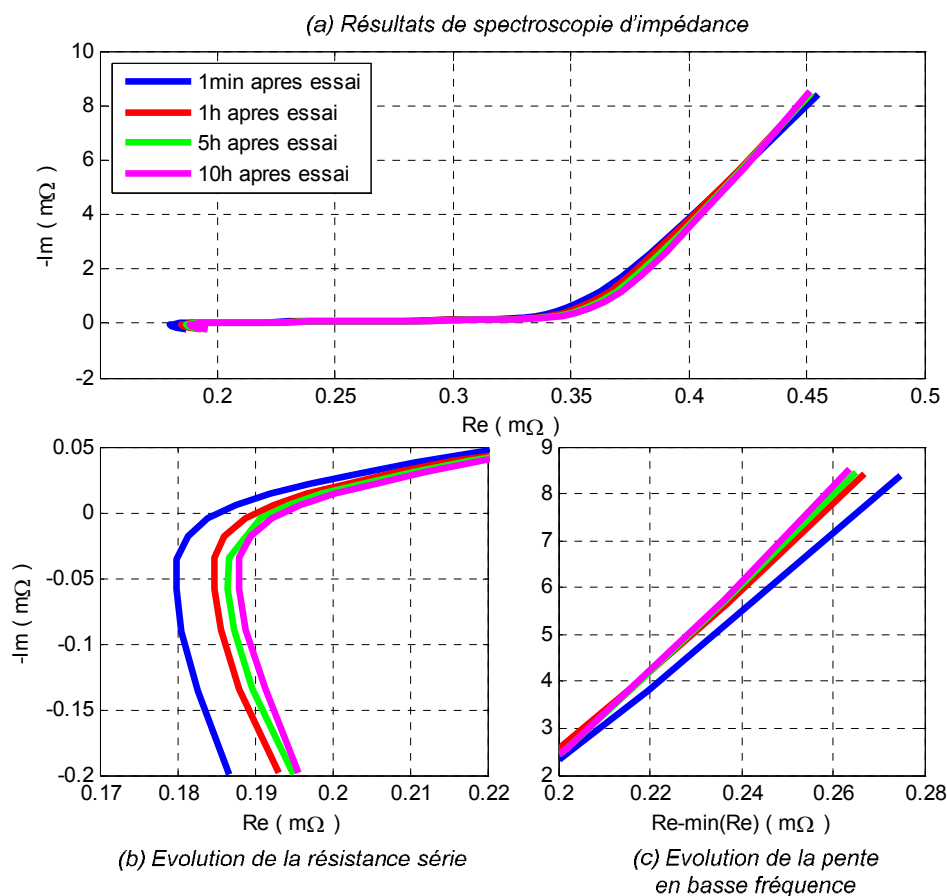


Figure 3.23 Evolution du comportement fréquentiel lors d'une phase de relaxation

Au cours de la phase de relaxation, le comportement du supercondensateur évolue notamment en basse fréquence avec une différence de pente et au point correspondant au minimum de la partie réelle qui augmente au cours du temps. Un agrandissement du comportement autour du point correspondant au minimum de la partie réelle, ainsi que du comportement en basse fréquence privé du minimum de la partie réelle, sont présentés respectivement figure 3.23_b et figure 3.23_c.

Le minimum de la partie réelle correspond à la résistance série du supercondensateur. Cette résistance dépend de la résistance de la connectique, des collecteurs de courant ainsi que de la résistance liée à la concentration des espèces dans l'électrolyte. La relation entre conductivité et concentration est définie de la manière suivante :

$$\kappa = \frac{F^2}{RT} \sum_i z_i^2 D_i C_i \quad (3.15)$$

μ_i désigne la mobilité des ions i , z_i la valence des ions i , C_i la concentration en ion i et F la constante de Faraday.

La figure 3.23_b met en évidence une augmentation de la résistance au cours du temps. Cette variation ne peut être imputée qu'à une modification de la concentration des espèces dans l'électrolyte. Cette résistance étant inversement dépendante de la concentration des espèces, l'augmentation de la résistance implique une diminution de la concentration. Des espèces sont adsorbées tout le long de la phase de repos. Ces résultats concordent avec l'hypothèse, présentée au paragraphe 3.4.4, selon laquelle la relaxation et l'autodécharge sont engendrées par l'adsorption. Les résultats montrent aussi que la dynamique d'adsorption s'estompe étant donné que l'augmentation de la résistance est de moins en moins importante au cours du temps.

Afin de comparer les dynamiques en basse fréquence, le comportement fréquentiel a été représenté figure 3.23_c en supprimant l'effet de la résistance série. Le minimum de la partie réelle pour cette représentation est donc nul. Cette représentation permet d'observer une augmentation de la pente en basse fréquence tout au long des différents essais de spectroscopie d'impédance. Cela implique donc que la dynamique d'adsorption se réduit au court du temps étant donné que, comme cela a été démontré au paragraphe 3.3.2.1, cette pente est liée au rapport entre le taux d'adsorption et le taux de désorption. Cela confirme donc le résultat établi lors de l'étude de l'évolution de la résistance série qui a mis en évidence une diminution du taux d'adsorption au cours du temps.

Remarque : Les normes IEC définissent les méthodes de caractérisation en ligne des supercondensateurs. Afin d'identifier la résistance série et la capacité sur une décharge à courant constant, la norme préconise une période de maintien à la tension nominale avant d'effectuer la caractérisation. La norme IEC 62391 sortie en 2004 imposait un temps de maintien de 30 min alors que la norme IEC 62576 sortie en 2009 impose à présent 5 min. Les

raisons de cette modification ne sont pas invoquées mais on peut supposer qu'un temps de maintien de la tension trop long éloigne l'élément de son équilibre thermodynamique.

3.5.2 Vieillissement en cyclage actif

Des essais sur un supercondensateur 2000F/2.7V, à une température ambiante de 52°C, ont permis d'étudier le comportement du SC tout au long des 68 000 cycles qui lui ont été imposés. Cet élément a été cyclé avec un courant efficace de 80A et des courants maximums de 400 A pour une tension efficace de 2.7V. Le profil en courant a imposé un auto échauffement de la cellule de 8°C. Tous les 16000 cycles, le cyclage est stoppé 24 heures afin de permettre une caractérisation fréquentielle et temporelle de l'élément. Les conditions d'arrêt définitif du cyclage dépendent de la valeur de la résistance et de la capacité du supercondensateur. Il a été défini un arrêt de l'essai lorsque la capacité a perdu 20% de sa valeur initiale [90] et lorsque la résistance série a doublé par rapport à sa valeur initiale. Dans cette partie, l'étude de l'évolution de la résistance série et de la capacité au cours du cyclage est mise en relation avec les dynamiques d'adsorption et de désorption. Puis dans une seconde partie, le phénomène de la régénération des performances lors d'un arrêt du cyclage durant 24 heures est analysé.

3.5.2.1 Contribution de l'adsorption

Le vieillissement en cyclage actif se traduit essentiellement par une augmentation de la résistance ainsi qu'une diminution de la capacité. Les mesures de capacité et de résistance s'effectuent en ligne en appliquant le protocole de caractérisation IEC pour la capacité [86] et le protocole défini par Lajnef et al pour la résistance [88]. Avant l'arrêt définitif de l'essai, le supercondensateur a subi plus de 50000 cycles. La résistance série de l'élément à la fin du vieillissement a augmenté de 65% de sa valeur initiale et la capacité a diminué de pratiquement 20% de sa valeur initiale. Les résultats sont présentés figure 3.24. Sur cette figure, il est possible d'observer une variation rapide de la valeur de la capacité et de la résistance environ tous les 16000 cycles. Ces variations sont liées à l'arrêt du cyclage durant 24 heures afin d'effectuer les caractérisations périodiques. Dans ce paragraphe, il est abordé uniquement l'évolution de la résistance et de la capacité en négligeant les variations lors des différents arrêts.

L'augmentation de la résistance s'explique par une diminution de la concentration en espèces dans l'électrolyte. Il a été mis en évidence que, sur un cycle de charge/décharge, le système adsorbe plus qu'il ne désorbe. Donc, tout au long du cyclage, la quantité de charges adsorbées (non totalement désorbées) augmente, ce qui réduit alors la concentration de l'électrolyte d'après l'équation (3.15). Il est donc tout à fait logique d'observer au cours du cyclage une augmentation de la résistance série.

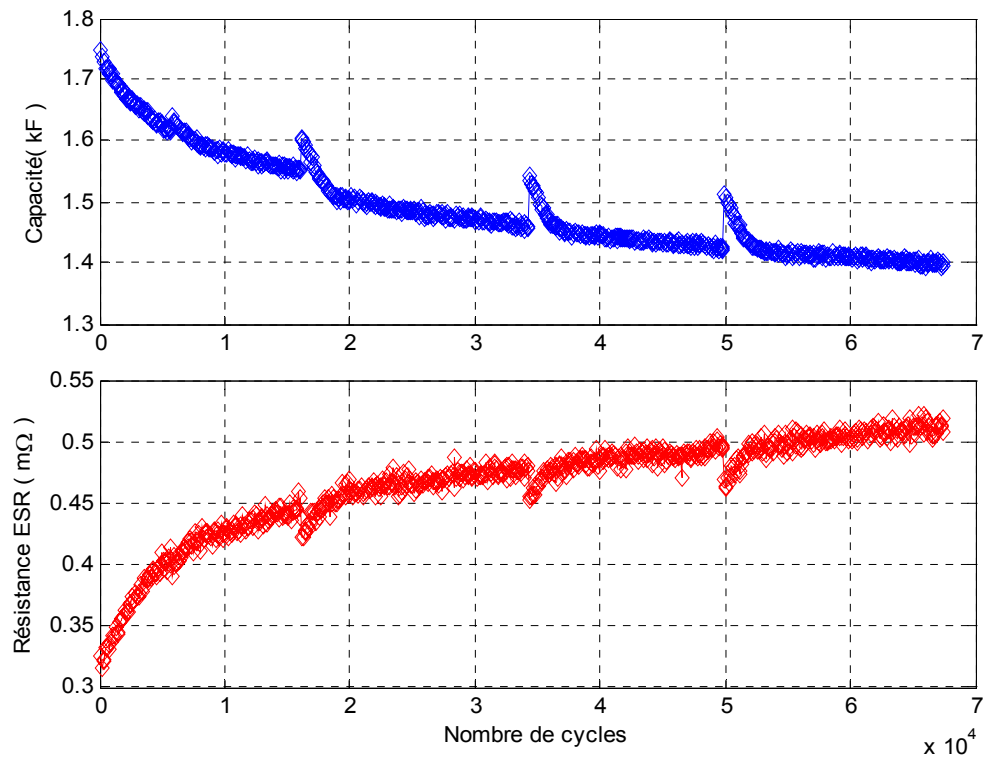


Figure 3.24 Evolution de la capacité et de la résistance série au cours du cyclage actif

Pour comprendre les phénomènes mis en jeu au cours du vieillissement et expliquer l'évolution de la mesure de la capacité, il est nécessaire de s'intéresser au comportement en charge ou en décharge mais aussi lors des phases de relaxation. Afin d'observer le comportement des supercondensateurs au cours du vieillissement, des essais de charges/relaxations/décharges/relaxations à courant constant ont été réalisés à l'état neuf, après 10 000 cycles et 20 000 cycles [118]. Les résultats sont présentés figure 3.25.

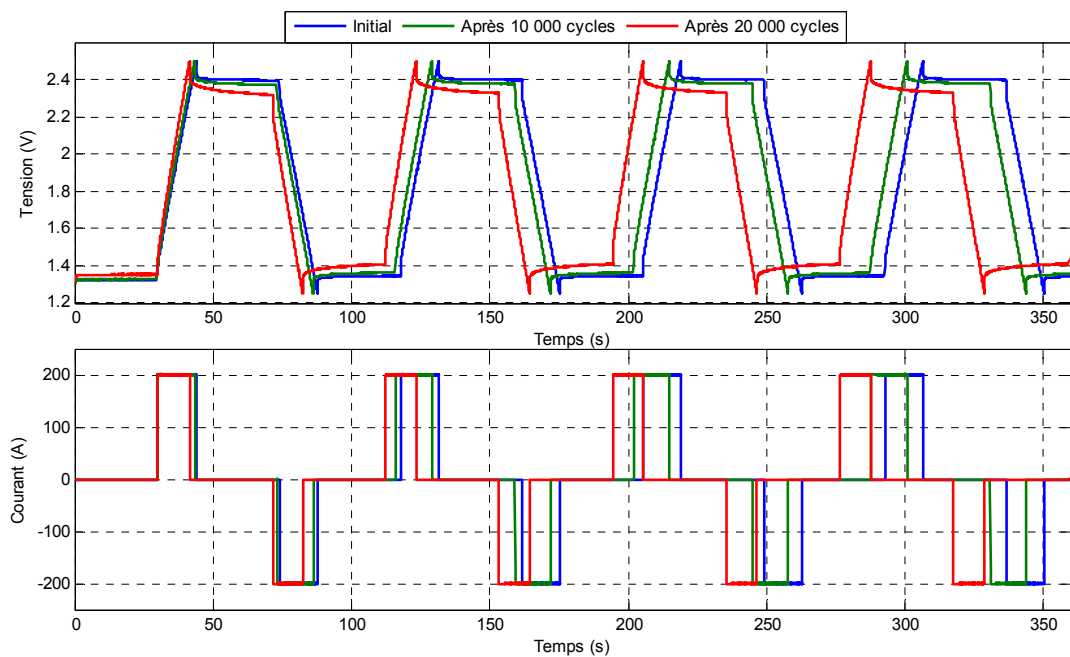


Figure 3.25 Evolution de la réponse en tension au cours du vieillissement

Lors des phases de charge ou de décharge, la pente de la tension met bien en évidence une diminution de la capacité au cours du vieillissement puisque cette pente croît au cours du vieillissement. Lors des phases de pause, le phénomène de relaxation est d'autant plus amplifié que l'élément est vieilli. Il est nécessaire de se focaliser uniquement sur une phase de charge suivie de la relaxation sur la cellule à l'état neuf et sur la cellule après 20 000 cycles.

Lors de la phase de charge de l'élément neuf, la diffusion des ions dans les réseaux poreux du carbone activé est rapide. Malgré la diffusion anormale imposée par la structure microporeuse, lors de la charge une quantité significative d'ions est adsorbée à la surface de l'électrode. De ce fait, le phénomène de relaxation après la charge est très faible étant donné que l'équilibre thermodynamique est pratiquement atteint à la fin de la charge.

Dans le cas de la cellule vieillie, le comportement du supercondensateur est modifié. La cinétique de diffusion diffère de celle d'une cellule neuve car le nombre de charges adsorbées dans la structure microporeuse d'une électrode vieillie est élevé et rend donc la diffusion des nouvelles espèces adsorbées plus difficile. Cela engendre donc une diffusion plus lente des espèces adsorbées dans le réseau microporeux. De ce fait, lors de la charge de l'élément, la quantité de charges adsorbées est donc réduite par rapport à celle d'une cellule neuve. Cela entraîne alors une diminution de la capacité mesurée. Cependant lors de la phase de pause, la relaxation est nettement plus importante sur une cellule vieillie que sur une cellule neuve. Pour tendre vers un équilibre thermodynamique, la quantité de charges devant être adsorbée est quasiment identique dans une cellule vieillie et dans une cellule neuve. De ce fait, à la fin de la charge, la cellule vieillie étant plus éloignée de l'équilibre thermodynamique que la cellule neuve, le processus d'adsorption est toujours très actif, ce qui revient alors à observer un phénomène de relaxation plus important.

3.5.2.2 Le phénomène de régénération des performances

Au cours du vieillissement, comme il l'a été présenté au paragraphe 3.5.2.1, le cyclage de l'élément est stoppé durant 24 heures afin de procéder aux différents essais de caractérisation. Lors de la reprise du cyclage, il a été observé pour chaque cellule testée et pour tous les stades de vieillissement, une augmentation de la valeur de la capacité et une diminution de la résistance série. Ce phénomène couramment appelé « régénération des performances » est présenté figure 3.26 lors de l'arrêt pour la caractérisation après 34200 cycles.

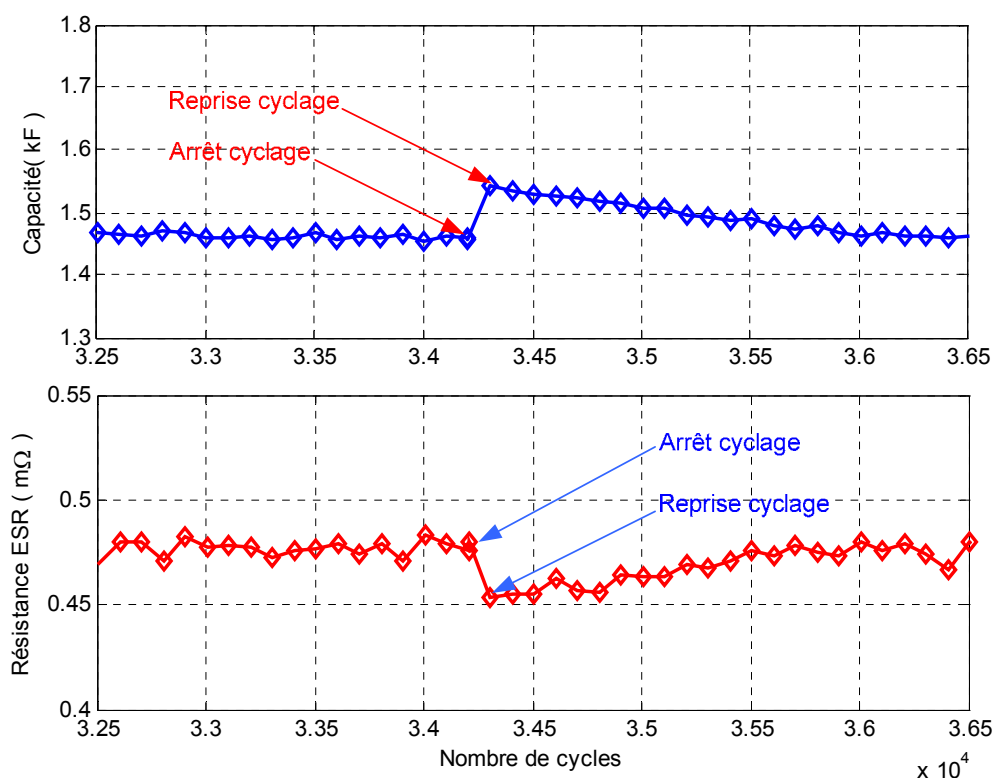


Figure 3.26 Evolution de la capacité et de la résistance ESR avant et après l'arrêt du cyclage.

Ce phénomène semble directement lié à l'adsorption et au déséquilibre des charges dans l'électrolyte. Afin d'expliquer l'augmentation de la valeur de la capacité, il est nécessaire de considérer la dynamique d'adsorption notamment pour une cellule vieillie. Il a été mis en évidence au paragraphe 3.5.2.1 que, quel que soit l'état de la cellule, la quantité de charges à adsorber lors d'une phase de charge est quasiment identique. La seule différence est qu'une cellule neuve peut adsorber rapidement ces charges tandis qu'une cellule vieillie met plus de temps. Le fait de laisser l'élément au repos pendant quelques heures lui permet de se rapprocher de son équilibre. Le processus d'adsorption s'atténue au cours de ce laps de temps et les charges adsorbées se redistribuent dans l'ensemble du réseau microporeux ce qui le rend alors plus accessible. De ce fait, lors de la reprise du cyclage actif, la quantité de charges pouvant être adsorbée est alors supérieure à celle pouvant être adsorbée lors des derniers instants avant l'arrêt du cyclage. La valeur de la capacité mesurée étant directement dépendante de la quantité de charges adsorbées, il semble logique d'observer une augmentation de la capacité entre l'arrêt et la reprise du cyclage.

La résistance série de l'élément dépend de la résistance des collecteurs de courant, du contact entre les collecteurs de courant et les électrodes mais aussi de la résistance d'électrolyte au niveau du séparateur. L'explication de l'évolution de la résistance série peut se trouver dans le déséquilibre des charges dans l'électrolyte au niveau du séparateur. Au cours du cyclage, une grande partie des charges présentes dans l'électrolyte a tendance à se disposer au plus près de l'entrée des micropores. De ce fait, la quantité de charges au niveau

du séparateur diminue tout au long de l'essai. Lorsque le cyclage est stoppé, le déséquilibre en charge incite les charges en excès aux abords des électrodes à se redistribuer dans l'ensemble de l'électrolyte. Cette redistribution de charges provoque une augmentation du nombre de charges dans l'électrolyte au niveau du séparateur. La résistance étant directement liée au nombre de charges par l'équation (3.14), il est tout à fait cohérent d'observer une diminution de la résistance série.

Le phénomène de régénération qu'il est possible d'observer lors des essais de vieillissement en cyclage actif, correspond finalement au retour à un état d'équilibre de l'élément.

3.6 Conclusion

L'étude du comportement électrique associée à l'étude du comportement thermique a permis d'émettre de fortes hypothèses sur les différents phénomènes responsables des non linéarités. Dans un premier temps, les non linéarités ont été mises en évidence sur un essai de voltampérométrie cyclique. Le comportement thermique a été ensuite analysé en fonction de l'excitation électrique appliquée au supercondensateur. Il est alors apparu que lors des phases de décharge, l'élément avait un comportement endothermique. Il a été supposé que l'élément avait un comportement exothermique lors des phases de charge. Les processus exo et endothermique mis en jeu lors des phases de charge et de décharge ont ensuite été confirmés par des essais thermique. L'hypothèse selon laquelle le comportement non linéaire du supercondensateur est lié à une évolution de la capacité de double couche n'est donc plus fondée car une modification de la valeur de la capacité de double couche n'engendre pas un comportement endothermique.

Les électrodes positives et négatives du supercondensateur étant identiques, les processus apparaissant lors des phases de charge ou de décharge étant également identiques voire symétriques, on peut écarter les phénomènes d'oxydo-réduction comme à l'origine du comportement électro-thermique. Les non linéarités du supercondensateur semblent donc liées aux phénomènes d'adsorption et de désorption. Toutefois, les essais de vieillissement calendaire ont mis en évidence, pour des tensions supérieures à 2.5V, l'apparition de phénomènes d'oxydoréduction en plus de l'adsorption à l'interface électrode/électrolyte.

Grâce à différents essais de voltampérométrie cyclique, il a été possible d'établir les dynamiques d'adsorption-désorption. Les différentes modélisations définies dans la littérature ne permettent pas de représenter le flux d'espèces adsorbées ou désorbées. Il a donc été choisi de définir cette dynamique en fonction des différentes observations. Il est à noter que les dynamiques dépendent directement de la tension V aux bornes du supercondensateur mais aussi de la variation de cette tension au cours du temps soit dV/dt . Il a été aussi démontré que les phénomènes de relaxation ou d'autodécharge observés lorsque l'élément est au repos

semblent liés à l'adsorption et plus particulièrement à la diffusion anormale des espèces adsorbées dans le réseau microporeux de l'électrode.

A partir de ces différentes hypothèses, il a été possible de comprendre les processus entrant en jeu lors du vieillissement d'élément en cyclage actif. L'augmentation de la résistance lors de ces essais est directement liée à la quantité de charge adsorbée tandis que la diminution de la capacité est directement liée à la diffusion anormale et à la difficulté à adsorber les espèces rapidement.

Les phénomènes régissant le comportement du supercondensateur étant maintenant définis, il est alors possible d'aborder la partie modélisation.

4 Modélisation électrochimique et électrique

4.1 Introduction

L'analyse des différentes méthodes de modélisation (cf 1.5) a mis en évidence la difficulté d'obtenir des modèles fiables et de faible complexité. L'objectif de ce chapitre est de prouver qu'il est possible de définir ce type de modèle grâce à une connaissance précise des différents phénomènes régissant le comportement du supercondensateur. Les différents essais réalisés sur les éléments, présentés au chapitre précédent, ont permis d'observer, d'identifier et comprendre les différents processus responsables du comportement non linéaire du supercondensateur. Ce chapitre a donc eu pour objectif de poser des bases solides pour aborder la partie modélisation du comportement du supercondensateur.

Le travail de modélisation présenté dans ce chapitre fait appel à des notions issues de domaines divers et variés tels que l'électrochimie, les lignes de transmission, l'automatique linéaire puis non linéaire et ce, sous des environnements logiciels différents tels que Comsol Multiphysics afin d'effectuer des simulations aux éléments finis : Matlab pour travailler dans le domaine fréquentiel et Matlab/Simulink afin d'effectuer des simulations dans le domaine temporel.

Dans la première partie de ce chapitre, un modèle électrochimique prenant en compte le phénomène de la capacité de double couche ainsi que les phénomènes d'adsorption et de désorption est développé. Ce modèle a pour objectif de mettre en évidence que l'adsorption, la désorption et la diffusion anormale sont bien responsables du comportement non linéaire du supercondensateur.

Les équations du modèle électrochimique sont simplifiées dans la section suivante. Ces nouvelles équations sont discrétisées, puis en appliquant la théorie des lignes de transmission, un modèle analytique est alors défini. Son comportement fréquentiel est comparé avec les résultats d'essais de spectroscopie d'impédance. Ce modèle étant trop complexe pour être simulé dans le domaine temporel, différentes approximations de son impédance sont effectuées. Deux modèles linéaires sont obtenus. Le premier traduit le comportement de l'élément sur l'ensemble de la plage fréquentielle tandis que le second est valable uniquement en basse fréquence. Les différences entre les réponses en tension permettent de définir le modèle linéaire qui est utilisé pour la modélisation non linéaire.

Dans la dernière partie de ce chapitre, une méthode permettant d'obtenir un modèle non linéaire à partir d'un jeu de modèles locaux non entiers est présentée. Cette méthode est appliquée au cas du supercondensateur et permet d'aboutir à un modèle non linéaire non entier prenant en compte les différences entre les phases de charge, de décharge et de relaxation.

4.2 Modélisation électrochimique

Jusqu'à présent la modélisation électrochimique des supercondensateurs prenait uniquement en compte le principe de la capacité de double couche. Comme présenté au chapitre 1, deux types de modélisation électrochimique ont été développés. Dans les deux cas, afin de modéliser le comportement non linéaire du supercondensateur, la capacité était supposée non linéaire. De plus, afin de se rapprocher de la réalité et notamment pour rendre compte du phénomène de relaxation, la seconde modélisation (cf paragraphe 1.5.1.2) fait intervenir la diffusion des espèces dans les pores. Cependant cette approche, comme indiqué au paragraphe 1.5.1.2, ne retranscrit pas le comportement réel du supercondensateur.

La modélisation électrochimique qui va être abordée dans ce chapitre est une adaptation du modèle 1D présenté au paragraphe 1.4.1.1. Dans ce modèle, le phénomène d'adsorption/désorption et la diffusion anormale sont dorénavant pris en compte. L'objectif de cette modélisation n'est pas d'obtenir un modèle précis du supercondensateur mais, plutôt, de valider le comportement du modèle en le comparant à celui de l'élément.

4.2.1 Mise en équation

Afin de définir le modèle électrochimique du supercondensateur, les équations 1D de la capacité de double couche définies au paragraphe 1.4.1.1 sont adaptées à notre système. Il est supposé que le système est représenté par un électrolyte composé de deux types d'ions (anions et cations) entre deux électrodes planes réduites à de simples interfaces d'épaisseur nulle, comme présenté figure 4.1.

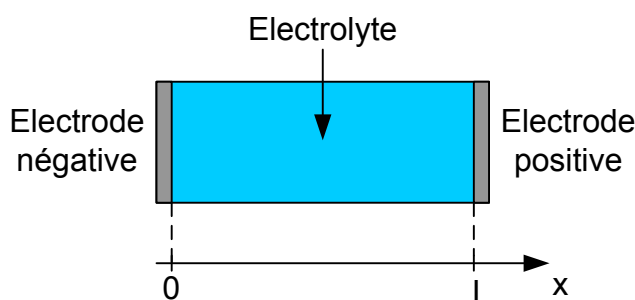


Figure 4.1 Modélisation 1D du supercondensateur

Contrairement au modèle présenté au chapitre 1.4.1.1, l'excitation imposée au modèle n'est pas une modification de la différence de potentiel entre les deux électrodes, mais un courant. Dans ce modèle, la diffusion des électrons ou des ions adsorbés à travers les deux électrodes n'a pas été prise en compte.

Le modèle est délimité en $x=0$ par l'interface électrolyte / électrode négative et en $x=L$ par l'interface électrolyte / électrode positive. Le potentiel Φ dans l'électrolyte est régi par l'équation de Poisson-Boltzmann définie de la manière suivante :

$$\varepsilon \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \phi(x,t)}{\partial x^2} = F \cdot z_A \cdot C_{bulk} \cdot \left(e^{\frac{z_A F \phi(x,t)}{RT}} - e^{\frac{z_C F \phi(x,t)}{RT}} \right), \text{ pour } x \in [0, L] \quad (4.1)$$

où C_{bulk} correspond à la concentration au point $x=L/2$ en mol/m^3 . Il est supposé que cette concentration est invariante au cours du temps. Les paramètres z_A et z_C représentent la valence respectivement des anions et des cations présents dans l'électrolyte. F est la constante de Faraday, R la constante des gaz parfaits et T la température.

L'équation de conservation de charge combinée à l'équation de Nernst-Planck conduit pour les concentrations (en mol/m^3) en anions $C_A(x,t)$ et en cations $C_C(x,t)$ aux équations suivantes :

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_A(x,t)}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 C_A(x,t)}{\partial x^2} + D \frac{z_A F}{RT} \frac{\partial}{\partial x} \left[C_A(x,t) \frac{\partial \phi(x,t)}{\partial x} \right] \\ \frac{\partial C_C(x,t)}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 C_C(x,t)}{\partial x^2} + D \frac{z_C F}{RT} \frac{\partial}{\partial x} \left[C_C(x,t) \frac{\partial \phi(x,t)}{\partial x} \right] \end{aligned}, \text{ pour } x \in [0, L] \quad (4.2)$$

où D représente le coefficient de diffusion des espèces en m^2/s . L'équation est composée de deux termes distincts. Le premier terme dépend de la concentration et décrit le phénomène de diffusion. Le second dépend à la fois du potentiel et de la concentration, et correspond au phénomène d'électro-migration.

Comme indiqué précédemment, l'excitation imposée au modèle est un courant ou plus exactement la densité surfacique de charges (exprimée en C/m^2) présentes à chaque électrode. Afin de simuler ce modèle, la densité de charges σ_e à chaque électrode est déduite de la relation suivante :

$$\frac{d\sigma_e(x=0,t)}{dt} = -j(t) \quad , \quad \frac{d\sigma_e(x=L,t)}{dt} = j(t) \quad (4.3)$$

$$\text{avec} \quad j(t) = \frac{i(t)}{S} \quad (4.4)$$

où $j(t)$ représente la densité de courant surfacique en A/m^2 , $i(t)$ le courant appliqué au supercondensateur et S la surface des électrodes.

L'apport ou la suppression d'électrons à chaque électrode engendre un champ électrostatique à l'interface électrode/électrolyte soit, dans notre cas en $x=0$ et en $x=L$. Ce champ électrostatique est compensé naturellement par une redistribution des charges au niveau de l'électrolyte. A l'interface électrode/électrolyte, la condition d'électro-neutralité doit donc être respectée. Les conditions aux limites en $x=0$ et $x=L$ pour l'équation de Poisson Boltzmann dépendent directement de la densité de charges présentes de part et d'autre de

l'interface électrode/électrolyte. Pour obtenir l'électro-neutralité, la densité de charges présentes dans l'électrolyte doit être égale à celle de l'électrode. Cela revient alors à écrire les relations suivantes (en $x=0$ et $x=L$) :

$$\begin{aligned} 0 &= -\sigma_e(x=0, t) + \int_0^{L/2} F \cdot z_A \cdot C_{bulk} \cdot \left(e^{\frac{z_A F \phi(x, t)}{RT}} - e^{\frac{z_C F \phi(x, t)}{RT}} \right) dx \\ 0 &= -\sigma_e(x=L, t) + \int_{L/2}^L F \cdot z_A \cdot C_{bulk} \cdot \left(e^{\frac{z_A F \phi(x, t)}{RT}} - e^{\frac{z_C F \phi(x, t)}{RT}} \right) dx \end{aligned} \quad (4.5)$$

En combinant les équations (4.5) et (4.1), il est possible d'écrire les relations suivantes :

$$\begin{aligned} 0 &= -\sigma_e(x=0, t) + \int_0^{L/2} \varepsilon \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \phi(x, t)}{\partial x^2} dx \\ 0 &= -\sigma_e(x=L, t) + \int_{L/2}^L \varepsilon \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \phi(x, t)}{\partial x^2} dx \end{aligned} \quad (4.6)$$

Dans (4.6), les seconds termes dépendant du potentiel peuvent se réécrire ainsi :

$$\begin{aligned} \int_0^{L/2} \varepsilon \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \phi(x, t)}{\partial x^2} dx &= \left[\varepsilon \varepsilon_0 \frac{\partial \phi(x, t)}{\partial x} \right]_{x=L/2} - \left[\varepsilon \varepsilon_0 \frac{\partial \phi(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} \\ \int_{L/2}^L \varepsilon \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \phi(x, t)}{\partial x^2} dx &= \left[\varepsilon \varepsilon_0 \frac{\partial \phi(x, t)}{\partial x} \right]_{x=L} - \left[\varepsilon \varepsilon_0 \frac{\partial \phi(x, t)}{\partial x} \right]_{x=L/2} \end{aligned} \quad (4.7)$$

Or à $x=L/2$, il est supposé que le champ électrostatique est nul, soit :

$$\varepsilon \varepsilon_0 \frac{\partial \phi(x, t)}{\partial x} \bigg|_{x=L/2} = 0 \quad (4.8)$$

En combinant les équations (4.8) et (4.7), les équations (4.6) se réécrivent sous la forme :

$$\begin{aligned} 0 &= -\sigma_e(x=0, t) - \varepsilon \varepsilon_0 \frac{\partial \phi(x, t)}{\partial x} \bigg|_{x=0} \\ 0 &= -\sigma_e(x=L, t) + \varepsilon \varepsilon_0 \frac{\partial \phi(x, t)}{\partial x} \bigg|_{x=L} \end{aligned} \quad (4.9)$$

Dans l'état actuel, le modèle précédemment défini représente uniquement le phénomène de capacité de double couche. Il est nécessaire à présent de tenir compte du phénomène d'adsorption-désorption.

Au chapitre 3, il a été mis en évidence que le courant d'adsorption dépendait de la valeur de la différence de potentiel ΔV à l'interface électrode/électrolyte et de sa variation $d\Delta V/dt$. Pour simplifier l'étude, nous considérons une dépendance au courant plutôt qu'une dépendance à la variation de la différence de potentiel $d\Delta V/dt$. Cette hypothèse peut être

justifiée en négligeant la densité de courant d'adsorption ce qui revient à supposer que la densité de courant liée à la capacité de double couche C_{dl} est pratiquement égale à la densité de courant $j(t)$, comme cela est proposé dans l'expression (4.10) :

$$j(t) \approx C_{dl} \frac{d\Delta V}{dt} \Leftrightarrow \frac{d\Delta V}{dt} \approx \frac{j(t)}{C_{dl}}. \quad (4.10)$$

Ce courant d'adsorption s'exprime alors de la manière suivante :

$$j_{ads}(t) = j(t)P_{ads}(\Delta V) \text{ et } j_{des}(t) = j(t)P_{des}(\Delta V). \quad (4.11)$$

Les courants d'adsorption et de désorption sont supposés, pour cette modélisation, décrits par des lois identiques. Il est alors possible d'écrire :

$$j_{ads/des_el}(t) = j(t)P(\Delta V). \quad (4.12)$$

ΔV est déduit des relations :

$$\Delta V(x=0, t) = d \cdot \left. \frac{\partial \phi(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0}, \quad \Delta V(x=L, t) = d \cdot \left. \frac{\partial \phi(x, t)}{\partial x} \right|_{x=L}. \quad (4.13)$$

La tension aux bornes du supercondensateur V_{SC} est définie par la relation suivante :

$$V_{SC}(t) = \Delta V(x=L, t) - \Delta V(x=0, t). \quad (4.14)$$

Le courant d'adsorption et de désorption correspond au flux d'espèces présentes dans l'électrolyte qui sont adsorbées et désorbées à chaque électrode. A l'électrode négative ($x=0$), les espèces adsorbées sont les cations tandis qu'à l'électrode positive ($x=L$) ce sont les anions, ce qui permet d'écrire :

$$\begin{aligned} j_{ads/des_el}(x=0, t) &= F \cdot z_C \cdot \left[D \left. \frac{\partial C_C(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0} + D \frac{z_A F}{RT} \left[C_C(x, t) \frac{\partial \phi(x, t)}{\partial x} \right] \right]_{x=0} \\ j_{ads/des_el}(x=L, t) &= F \cdot z_A \cdot \left[D \left. \frac{\partial C_A(x, t)}{\partial x} \right|_{x=L} + D \frac{z_C F}{RT} \left[C_A(x, t) \frac{\partial \phi(x, t)}{\partial x} \right] \right]_{x=L} \end{aligned} \quad (4.15)$$

A l'électrode négative ($x=0$), le flux en anions est nul et de la même manière le flux en cations est nul à l'électrode positive ($x=L$). Les conditions aux limites de la relation (4.2) deviennent alors :

$$\begin{aligned} D \left. \frac{\partial C_A(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0} + D \frac{z_A F}{RT} \left[C_A(x, t) \frac{\partial \phi(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} &= 0 \\ D \left. \frac{\partial C_C(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0} + D \frac{z_C F}{RT} \left[C_C(x, t) \frac{\partial \phi(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} &= -j_{ads/des_el}(x=0, t)/(z_C \cdot F) \\ D \left. \frac{\partial C_A(x, t)}{\partial x} \right|_{x=L} + D \frac{z_C F}{RT} \left[C_A(x, t) \frac{\partial \phi(x, t)}{\partial x} \right]_{x=L} &= -j_{ads/des_el}(x=L, t)/(z_A \cdot F) \\ D \left. \frac{\partial C_C(x, t)}{\partial x} \right|_{x=L} + D \frac{z_C F}{RT} \left[C_C(x, t) \frac{\partial \phi(x, t)}{\partial x} \right]_{x=L} &= 0 \end{aligned} \quad (4.16)$$

Afin d'obtenir un modèle permettant de reproduire l'allure du comportement du supercondensateur, il est nécessaire de prendre en compte le phénomène de diffusion anormale lors du processus d'adsorption. Or, dans le cadre d'un modèle unidimensionnel où l'électrode est considérée sans épaisseur (voir Figure 4.1), l'implantation des équations de diffusion anormale n'a pas de sens car l'électrode se réduit à un point de la géométrie. Cependant, et pour prendre en compte cette diffusion anormale, il est possible de considérer que le transfert des espèces entre l'électrolyte et l'électrode présente une dynamique fractionnaire, c'est-à-dire :

$$\begin{aligned} j_{ads/des}(x=0,t) &= \frac{\partial^{\gamma-1}}{\partial t^{\gamma-1}} (j_{ads/des_el}(x=0,t)) \\ j_{ads/des}(x=L,t) &= \frac{\partial^{\gamma-1}}{\partial t^{\gamma-1}} (j_{ads/des_el}(x=L,t)) \end{aligned}, \quad 0 \leq \gamma < 1. \quad (4.17)$$

Dans le cas d'une structure poreuse telle que l'électrode d'un supercondensateur, la diffusion anormale est de type ADIb comme indiqué au paragraphe 2.4.2. Etant donné que γ est compris entre 0 et 1, il est à noter que l'opérateur fractionnaire de la relation (4.17) correspond à une intégration non entière.

Afin d'obtenir l'intégration non entière de j_{ads/des_el} , la méthode présentée au paragraphe 2.4.3.1 est utilisée et appliquée en un point. Cela signifie qu'une seconde géométrie à une dimension, suivant l'axe y , doit être implémentée. On notera $W_A(y,t)$ et $W_C(y,t)$ les variables associées à cette géométrie et régies par les équations suivantes :

$$\begin{aligned} G_K W_C(y,t) + C_K \frac{\partial W_C(y,t)}{\partial t} &= j_{ads/des_el}(x=0,t) \\ G_K W_A(y,t) + C_K \frac{\partial W_A(y,t)}{\partial t} &= j_{ads/des_el}(x=L,t) \end{aligned} \quad (4.18)$$

avec

$$G_K(y) = \frac{1}{\frac{\sin((1-\gamma)\pi)}{\pi}} e^{(1-\gamma)y} \quad \text{et} \quad C_K(y) = G_K(y) e^y. \quad (4.19)$$

L'intégration suivant l'axe y de W_A et W_C sur l'ensemble du domaine permet d'obtenir $J_{ads/des}$, soit :

$$j_{ads/des}(x=0,t) = \int_{Y0}^{Y1} W_C(y,t) dy, \quad j_{ads/des}(x=L,t) = \int_{Y0}^{Y1} W_A(y,t) dy, \quad (4.20)$$

$Y0$ et $Y1$ correspondant respectivement à la borne inférieure et à la borne supérieure de la géométrie. Le choix de ces valeurs permet de définir la gamme de fréquence sur laquelle l'ordre non entier est approximé comme présenté au paragraphe 2.4.3.1. La densité de charges adsorbées σ_{Ads} à chaque électrode est déduite des relations suivantes :

$$\frac{d\sigma_{ads}(x=0,t)}{dt} = j_{ads/des}(x=0,t), \quad \frac{d\sigma_{ads}(x=L,t)}{dt} = j_{ads/des}(x=L,t). \quad (4.21)$$

Les charges adsorbées à chaque électrode agissent sur le champ électrostatique induit par les charges présentes dans l'électrode. Les charges adsorbées réduisent la valeur du champ électrostatique total puisqu'elles sont de signe opposé à celles amenées par le courant $i(t)$. Cela signifie que les conditions aux limites de l'équation de Poisson-Boltzmann, définies par la relation (4.9), sont modifiées de la manière suivante :

$$\begin{aligned} 0 &= -\sigma_e(x=0, t) - \sigma_{ads}(x=0, t) - \varepsilon\varepsilon_0 \left. \frac{\partial\phi(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0} \\ 0 &= -\sigma_e(x=L, t) - \sigma_{ads}(x=L, t) + \varepsilon\varepsilon_0 \left. \frac{\partial\phi(x, t)}{\partial x} \right|_{x=L} \end{aligned} \quad (4.22)$$

L'ensemble des équations a été implémenté sous l'environnement Comsol Multiphysics. Il est donc intéressant d'observer la réponse du modèle à une excitation en courant afin de valider les différentes hypothèses émises.

4.2.2 Validation des hypothèses par simulation dans l'environnement Comsol Multiphysics

Cette étude a pour objectif d'observer l'impact de l'adsorption et de la prise en compte de la diffusion anormale sur le comportement du modèle. L'allure de la réponse en tension du modèle doit être similaire à celle d'un supercondensateur dans le cas où les hypothèses émises sont correctes. Les paramètres du modèle n'ont pas été identifiés à partir de résultats d'essais effectués sur un supercondensateur, mais ils sont issus de données obtenues dans la bibliographie [29], [119].

Malgré toutes les données disponibles dans la littérature, aucune ne fait référence à la valeur de la surface induisant la capacité de double couche. Or, cette donnée est essentielle pour que le modèle puisse fournir l'évolution des grandeurs électriques externes (courant et tension). Afin d'estimer cette valeur, une radiographie X a été effectuée sur un supercondensateur Maxwell MC2600 de 2600F. Une image issue de cette radiographie et le schéma interne du bobinot issu d'un brevet [16] sont représentés figure 4.2

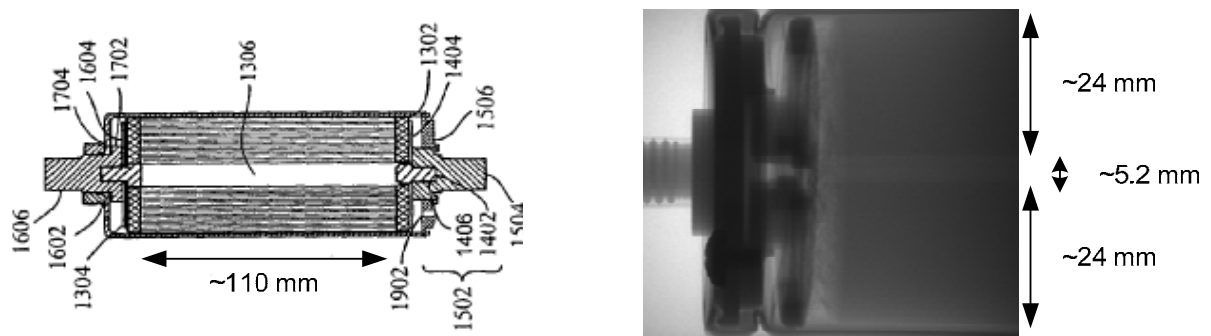


Figure 4.2 Dimension interne d'un MC2600 à partir d'image aux rayons X

La vue de l'empilement séparateur / électrode négative / séparateur / électrode positive issu des images aux rayons X permet de calculer le volume total des parties actives (243cm^3). En négligeant l'épaisseur du séparateur et du collecteur de courant par rapport à l'épaisseur de la couche de carbone, le volume précédent correspond à celui du carbone activé. Grâce à la valeur de la surface effective par unité de volume du carbone activé issu de la littérature ($750\text{m}^2/\text{cm}^3$ [16]), une surface effective de 182250m^2 est alors obtenue. Or il a été démontré au chapitre 3 que dans les micropores, seul le phénomène d'adsorption était présent. De ce fait, la surface effective liée à la capacité de double couche peut être déterminée en considérant un pourcentage de macropores et mesopores par rapport à la totalité des pores, soit environ 5% [9]. La surface effective liée à la capacité de double couche calculée est alors de 9112m^2 , soit, en supposant les surfaces identiques entre l'électrode positive et l'électrode négative, une surface S pour une électrode de 4556m^2 .

Les courants d'adsorption–désorption n'ont pas été précisément identifiés, mais ils ont été définis de façon à obtenir une non-linéarité du modèle proche de celle d'un supercondensateur. En supposant que les dépendances du courant d'électrosorption sont proches d'un supercondensateur $2000\text{F}/2.7\text{V}$, il a été choisi, d'après la figure 3.15, de définir le polynôme $P(\Delta V)$ de l'équation (4.12) par $k.\Delta V$ avec k de l'ordre $0.16\text{A.m}^{-2}\text{V}^{-1}$. La valeur de l'ordre non-entier γ lié à la diffusion anormale est plus complexe à obtenir. Afin de définir une valeur proche de la réalité, plusieurs simulations avec différentes valeurs de ce paramètre ont été effectuées. Il a été observé que pour une valeur de γ de l'ordre 0.99, la réponse en tension du modèle est similaire à celle du supercondensateur.

Les paramètres nécessaires à la modélisation du supercondensateur sont regroupés dans le tableau 4.1.

Paramètre (unité)	Valeur	Description
ϵ ($\text{kg}^{-1}\text{m}^{-3}\text{A}^2\text{s}^4$)	$8,85.10^{-12}$	Permittivité du vide
ϵ_0 (Sans unité)	60	Permittivité relative de l'électrolyte
z_A (Sans unité)	-1	Valence d'un anion
z_C (Sans unité)	1	Valence d'un cation
F (C.mol^{-1})	96485	Constante de Faraday
R ($\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)	8,31	Constante des gaz parfaits
T (K)	273	Température
D [29] ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)	$1,8.10^{-9}$	Coefficient de diffusion des ions
C_{bulk} [119] (mol.m^{-3})	100	Concentration au centre de l'électrolyte
S (m^2)	4556	Surface relative à la capacité de double couche d'une électrode

Paramètre (unité)	Valeur	Description
D [120] (m)	$6,45.10^{-10}$	Diamètre d'un ion de l'électrolyte, (distance entre les charges de l'électrode et celles de l'électrolyte)
L [119] (m)	25.10^{-5}	Epaisseur du séparateur (distance entre les deux électrodes)
γ (Sans unité)	0.99	Ordre non entier lié à la diffusion anormale
k ($A.m^{-2}.V^{-1}$)	0.16	Paramètre du polynôme $P(\Delta V)$ lié à la dépendance du courant d'électrosorption vis-à-vis de la tension aux électrodes
Y0 (m)	-5	Valeur permettant de déterminer la fréquence haute de l'approximation de l'ordre non entier (1kHz)
Y1 (m)	9	Valeur permettant de déterminer la fréquence basse de l'approximation de l'ordre non entier (10mHz)

Tableau 4.1 Description des différents paramètres du modèle

En prenant en compte ces dimensions, le modèle doit avoir une réponse en tension similaire à celle d'un supercondensateur de 2600F afin de valider les hypothèses de modélisation. Le profil en courant appliqué pour cette comparaison est une charge à 80A durant 47 secondes puis une décharge à 80A durant 46 secondes. La densité de courant correspondante à un courant de 80A en considérant une surface spécifique S de $4556m^2$ est donc de l'ordre de $0.017A/m^2$. La figure 4.3 présente le profil en courant appliqué au modèle et la réponse en tension obtenue.

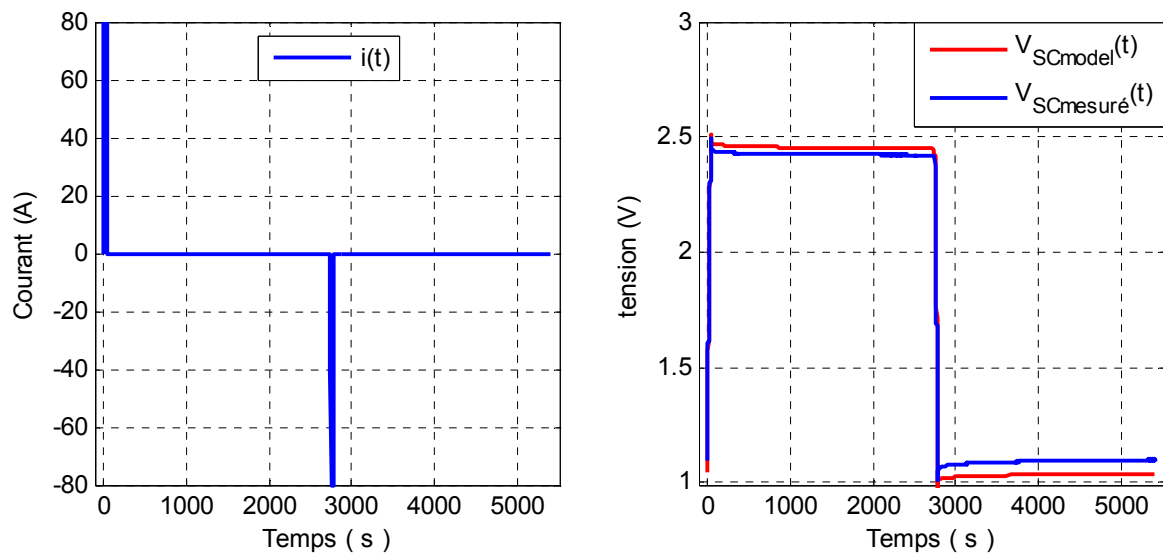


Figure 4.3 Réponse en tension du modèle et de la cellule au profil en courant imposé

D'après l'évolution de la tension résultant du profil en courant appliqué, la valeur de la capacité de double couche C_{dl} obtenue est de 1875F. Or, d'après les résultats obtenus au paragraphe 3.4.2 avec un supercondensateur de 2000F pour lequel la capacité de double couche C_{dl} a été évaluée à 1433F, on peut supposer que pour un élément de 2600F, la capacité

C_{dl} est de l'ordre de 1862F par application d'une règle de 3. Ce résultat est satisfaisant bien qu'il soit obtenu à partir d'approximations notamment sur le volume total de carbone activé.

Lors des phases de relaxation, il est possible d'observer une diminution de la tension après la phase de charge et une augmentation de la tension après la phase de décharge. La prise en compte de l'adsorption, de la désorption ainsi que de la diffusion anormale permet de reproduire assez fidèlement le comportement du supercondensateur. Afin d'observer l'impact de l'adsorption et de la désorption durant la charge et la décharge, l'allure de la tension durant ces deux phases est présentée figure 4.4.

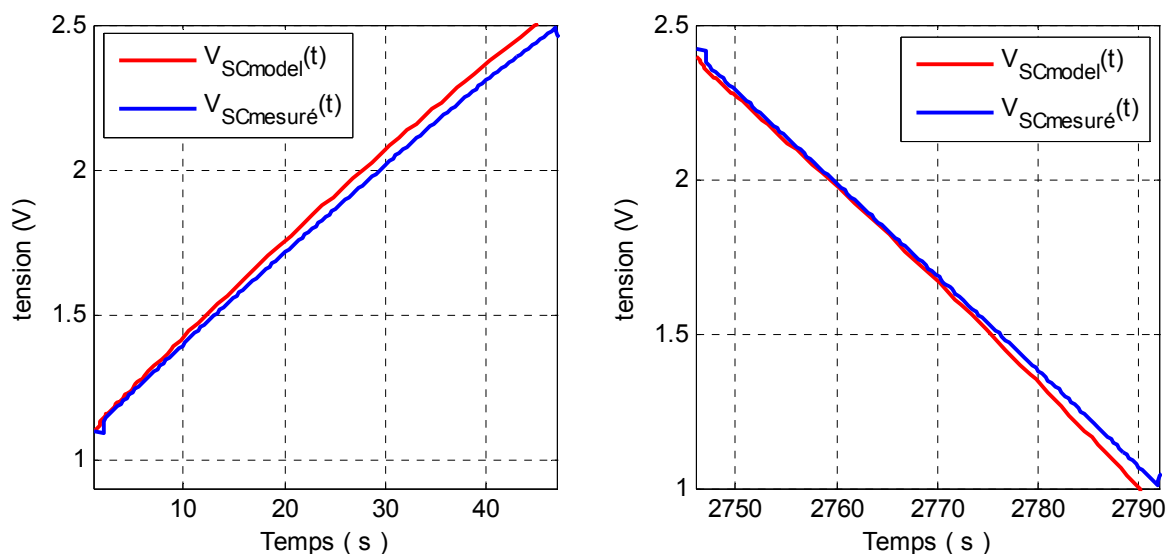
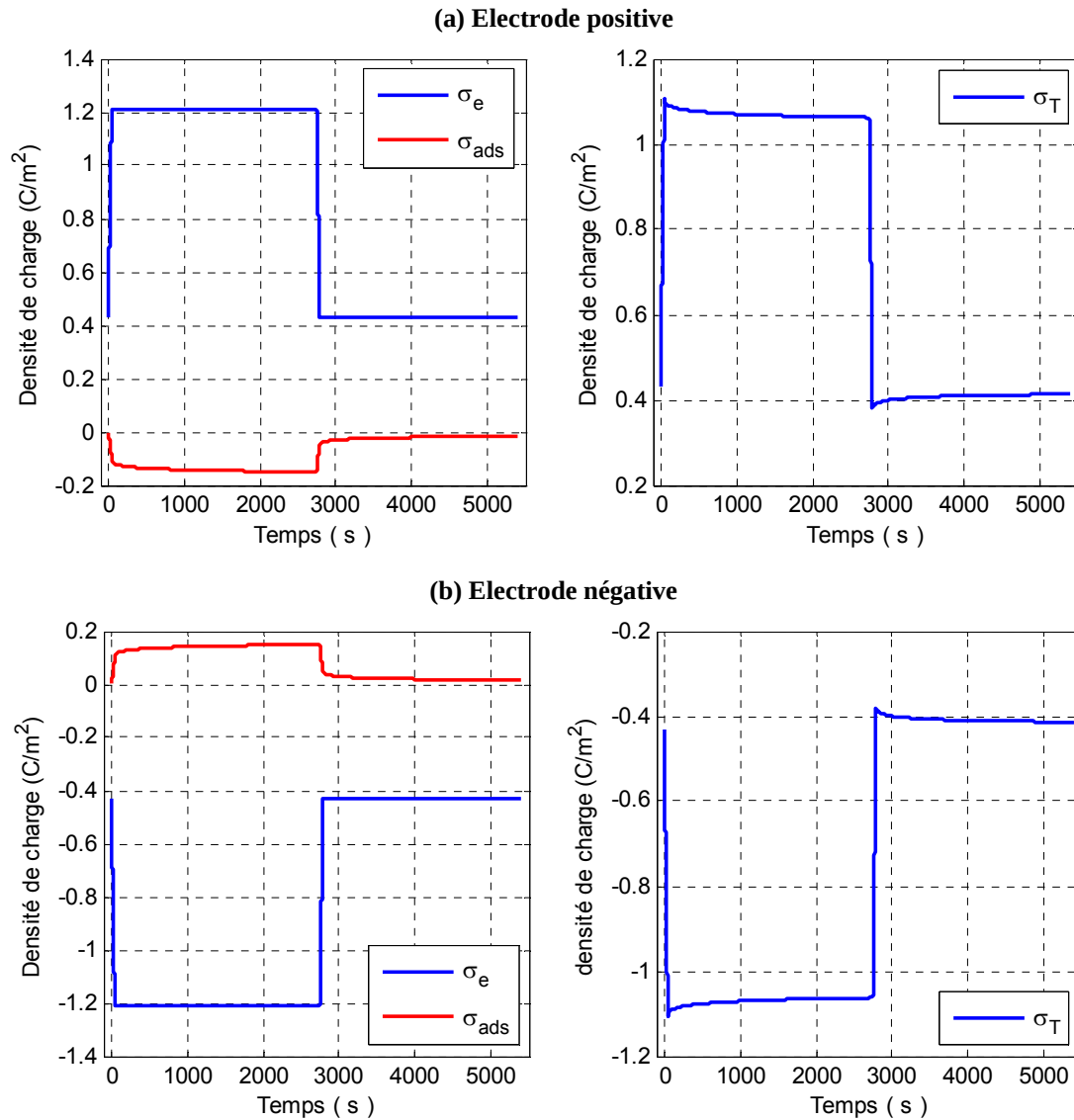


Figure 4.4 Mise en évidence des phénomènes d'adsorption et de désorption lors des phases de charge et de décharge

Sur la figure 4.4, il est possible d'observer le comportement non linéaire du modèle. Lors de la charge, la pente de la courbe de tension diminue lorsque son niveau augmente. Dans le cas de la décharge, la pente de la tension augmente à mesure que son niveau diminue. Malgré une légère différence entre l'évolution de la tension mesurée et celle du modèle du fait d'une identification grossière du courant d'électrosorption, les résultats obtenus par simulation semblent concorder avec la réponse en tension de l'élément.

Toutefois, ce modèle ne représente pas correctement l'évolution de la tension lors des premiers instants de l'application du courant. L'allure de la tension doit normalement faire apparaître, en plus du saut lié à la résistance série, un arrondi qui est à priori lié à la diffusion des espèces dans le réseau macro et méso poreux. Or, dans cette modélisation, l'électrode est réduite à une surface plane sans épaisseur, ce qui ne permet pas de prendre en compte ce comportement.

Pour comprendre les origines de la non linéarité et du phénomène de relaxation, il a été choisi de représenter l'évolution des charges présentes dans chaque électrode, comme l'indique la figure 4.5.



*Figure 4.5 Evolution de la densité de charges à l'électrode positive (a)
et à l'électrode négative (b)*

La densité de charges apportées à l'électrode entraîne le phénomène d'adsorption. L'adsorption conduit alors à une modification de la densité de charges présentes dans l'électrode. Lors de la phase de relaxation après une charge, la quantité d'ions adsorbés continue à augmenter du fait de la diffusion anormale. Le phénomène est identique lors de la relaxation après décharge, la quantité d'ions désorbés continue à augmenter. Les phénomènes d'électrosorption semblent donc être à l'origine de la non linéarité et du phénomène de relaxation observés sur l'évolution de la tension. Il est à noter que le comportement est identique sur l'électrode négative et sur l'électrode positive, seul le signe des charges présentes dans les électrodes diffère. Les valeurs absolues de la différence de potentiel ΔV aux deux électrodes sont donc identiques. Il est donc possible de modéliser le comportement du supercondensateur en prenant en compte uniquement une seule électrode. Cette hypothèse est

confirmée en observant la configuration des charges présentes dans l'électrolyte représentée figure 4.6.

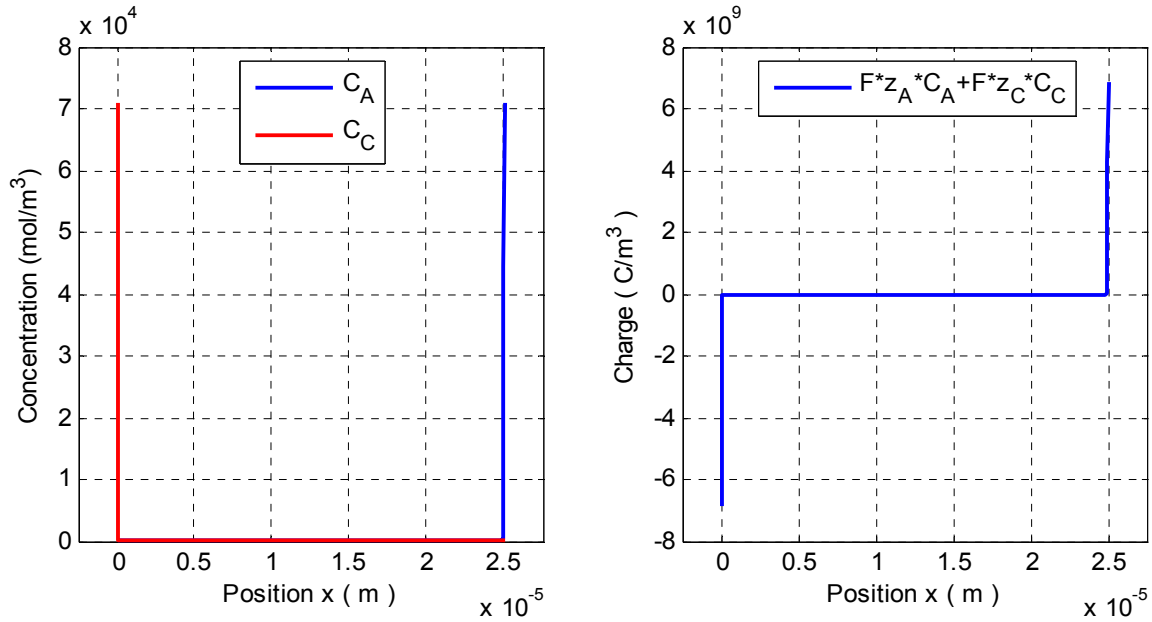


Figure 4.6 Configuration des concentrations dans l'électrolyte pour $t=5000s$

Les cations et les anions sont repartis de manière symétrique dans l'électrolyte. La formation de la capacité de double couche à chaque électrode implique un excès d'anions et un déficit de cations à proximité de l'électrode positive et inversement à l'électrode négative.

Finalement ce paragraphe a permis d'avancer deux hypothèses afin d'établir un modèle électrique non linéaire fidèle du supercondensateur. D'une part, il est nécessaire de prendre en compte la diffusion des espèces dans le réseau macro et méso poreux. D'autre part, la modélisation du comportement d'une seule des deux électrodes est suffisante pour modéliser le comportement général du supercondensateur. Ces hypothèses sont donc utilisées dans le paragraphe suivant.

4.3 Modèle simplifié

Le modèle électrochimique développé dans le paragraphe précédent a permis de mettre en évidence que le comportement non linéaire du supercondensateur semble directement lié aux phénomènes d'électrosorption. La relaxation observée après chaque phase de charge ou de décharge est due à la diffusion anormale des espèces adsorbées. Dans ce qui suit, les équations du modèle électrochimique sont approximées afin de simplifier la modélisation. Ces nouvelles équations discrétisées permettent d'obtenir, en appliquant la théorie des lignes de transmission, un modèle complexe du supercondensateur qui permet de reproduire le comportement fréquentiel de l'élément autour d'une tension d'équilibre. Pour le simplifier, deux modèles qui conservent un lien assez fort avec la physique de l'élément et pouvant être simulés dans le domaine temporel ont été développés. Du fait des faibles

différences de réponse en tension, un seul de ces deux modèles sera retenu par la suite pour la modélisation non linéaire.

4.3.1 Modélisation mono-pore du supercondensateur

4.3.1.1 Modèle électrique équivalent

Comme démontré au paragraphe précédent, la modélisation du comportement du supercondensateur peut se résumer à la modélisation d'une seule des deux électrodes. De plus, considérer l'électrode plane ne permet pas de prendre en compte l'évolution de la tension lors des premiers instants de la sollicitation en courant. Pour pallier ce problème, il a été choisi de modéliser l'électrode par un pore unique permettant ainsi de représenter la diffusion des espèces dans le réseau macro et méso poreux. Pour faciliter l'étude, la modélisation a été réduite à l'étude d'une moitié de pore. Cette hypothèse est classiquement admise dans la modélisation d'une électrode poreuse [34] [36] [121]. Sur la figure 4.7 et selon ces hypothèses, une représentation de ce pore est proposée faisant apparaître les différents flux (électronique et ionique) intervenant dans l'électrode et dans l'électrolyte lors de l'application d'un courant.

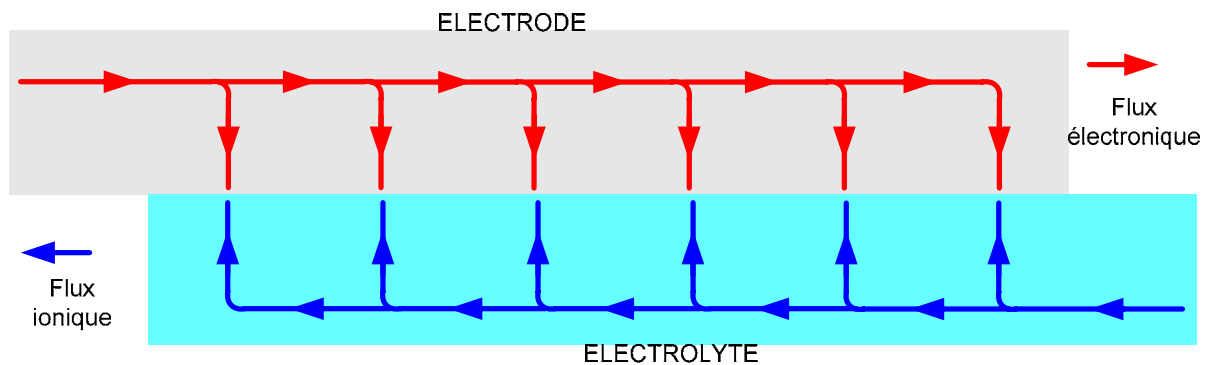


Figure 4.7 Schématisation des flux dans une représentation mono-pore

Lorsqu'un courant est appliqué sur un tel système, un flux d'électrons apparaît dans l'électrode. Ces électrons viennent se répartir de manière uniforme le long de l'interface électrode/électrolyte. Ces charges créent un champ électrostatique qui provoque un mouvement des espèces présentes dans l'électrolyte, ce qui forme la capacité de double couche. Cette description phénoménologique est utilisée afin de modéliser le supercondensateur.

Afin d'obtenir un modèle électrique du pore représenté figure 4.7, il est nécessaire de faire certaines hypothèses. Tout d'abord, le mouvement des électrons dans les électrodes suivant l'axe parallèle à l'interface électrode/électrolyte est régi par une simple loi d'ohm :

$$i_m(x, t) = -\sigma \frac{\partial \phi_m(x, t)}{\partial x} \quad (4.23)$$

où $i_m(x,t)$ et $\Phi_m(x,t)$ représentent respectivement le courant traversant l'électrode et le potentiel de l'électrode au point de coordonnée x à l'instant t . σ représente la conductivité électronique de l'électrode.

Dans l'électrolyte, il est supposé que le mouvement des espèces est induit uniquement par une différence de potentiel (seule l'électro-migration est prise en compte). Comme pour l'électrode, le flux des espèces ioniques suivant l'axe parallèle à l'interface électrode/électrolyte se traduit alors par une simple loi d'ohm :

$$i_l(x,t) = \kappa \frac{\partial \phi_l(x,t)}{\partial x} \quad (4.24)$$

où $i_l(x,t)$ et $\Phi_l(x,t)$ représentent respectivement le courant traversant l'électrolyte et le potentiel de l'électrolyte au point de coordonnée x à l'instant t . κ représente la conductivité ionique de l'électrolyte.

Tout le long de l'interface électrode/électrolyte, les charges s'accumulent afin de créer le phénomène de capacité de double couche. Cela se traduit, dans le cas de l'électrode et de l'électrolyte, par les relations suivantes :

$$i_{m/l}(x,t) = -\sigma \frac{\partial^2 \phi_m(x,t)}{\partial x^2}, \quad i_{m/l}(x,t) = \kappa \frac{\partial^2 \phi_l(x,t)}{\partial x^2} \quad (4.25)$$

avec $i_{m/l}(x,t)$ le courant lié aux électrons s'accumulant à l'interface électrode/électrolyte au point de coordonnée x à l'instant t . Ce courant correspond au flux suivant l'axe perpendiculaire à l'interface électrode/électrolyte.

Nous avons choisi de modéliser le comportement fréquentiel du supercondensateur autour d'une tension d'équilibre. Conformément aux conclusions du chapitre 3, le supercondensateur adsorbe plus qu'il ne désorbe. Un essai de spectroscopie d'impédance autour d'une tension d'équilibre met donc en évidence une perte de charges à l'interface, (cf. figure 3.8 du chapitre 3). Seul le phénomène d'adsorption est alors considéré. Cela signifie donc que le courant $i_{m/l}(x,t)$ ne dépend pas uniquement de la capacité de double couche mais aussi du courant d'adsorption $i_{ads}(x,t)$ comme indiqué ci-dessous :

$$i_{m/l}(x,t) = i_{cdl}(x,t) + i_{ads}(x,t) \quad (4.26)$$

avec $i_{ads}(x,t)$ le courant d'adsorption et $i_{cdl}(x,t)$ le courant de la capacité de double couche, défini par la relation :

$$i_{cdl}(x,t) = c_{dl}(x) \frac{\partial (\phi_m(x,t) - \phi_l(x,t))}{\partial t} \quad (4.27)$$

avec $c_{dl}(x)$ la capacité de double couche au point de coordonnée x .

Lors de la modélisation du supercondensateur dans l'environnement Comsol présentée au paragraphe 4.2.1, le courant d'adsorption a été supposé dépendant du courant

injecté ainsi que de la tension de l'élément. L'hypothèse de l'électrode infiniment mince ne permet pas de le modéliser autrement. Dans le cas d'une modélisation faisant apparaître une distribution non uniforme du courant, il faut que le courant d'adsorption dépende plutôt du courant d'interface $i_{m/l}(x,t)$ ainsi que de la différence de potentiel à l'interface électrode/électrolyte $\Phi_m(x,t) - \Phi_l(x,t)$ au point de coordonnée x à l'instant t .

Du fait de la diffusion anormale des espèces adsorbées, le courant d'adsorption s'exprime de la manière suivante :

$$i_{ads}(x,t) = \frac{\partial^{\gamma-1} (P_{ads}(\phi_m(x,t) - \phi_l(x,t)) i_{m/l}(x,t))}{\partial t^{\gamma-1}} \quad (4.28)$$

où $P_{ads}(\Phi_m(x,t) - \Phi_l(x,t))$ est un polynôme permettant de prendre en compte la dépendance en tension du courant d'adsorption. Le paramètre γ est un ordre non entier compris entre 0 et 1 traduisant la diffusion anormale des espèces adsorbées dans la structure microporeuse. Ce terme est supposé constant et indépendant de la position considérée.

L'objectif étant d'obtenir un modèle local linéaire autour d'une tension d'équilibre, le polynôme $P_{ads}(\Phi_m(x,t) - \Phi_l(x,t))$ est équivalent à la constante k_{ads} supposée identique en tout point de l'électrode dans ce qui suit. Le courant d'adsorption s'exprime alors :

$$i_{ads}(x,t) = \frac{\partial^{\gamma-1}}{\partial t^{\gamma-1}} [k_{ads} i_{m/l}(x,t)]. \quad (4.29)$$

Le courant d'interface $i_{m/l}(x,t)$ s'écrit alors de la manière suivante :

$$i_{m/l}(x,t) = c_{dl}(x) \frac{\partial(\phi_m(x,t) - \phi_l(x,t))}{\partial t} - \frac{\partial^{\gamma-1}}{\partial t^{\gamma-1}} [k_{ads} i_{m/l}(x,t)]. \quad (4.30)$$

En appliquant la transformée de Laplace à la relation (4.30), il vient :

$$L\{i_{m/l}(x,t)\} = I_{m/l}(x,p) = c_{dl}(x)p(\phi_m(x,p) - \phi_l(x,p)) + p^{\gamma-1} k_{ads} I_{m/l}(x,p) \quad (4.31)$$

Il est alors possible de déterminer l'impédance équivalente à l'interface électrode/électrolyte notée $Z_{m/l}(x,p)$ telle que :

$$Z_{m/l}(x,p) = \frac{(\phi_m(x,p) - \phi_l(x,p))}{I_{m/l}(x,p)} = \frac{1 - k_{ads} p^{\gamma-1}}{c_{dl}(x)p}. \quad (4.32)$$

Afin d'obtenir les impédances liées à l'électrode et à l'électrolyte, il est nécessaire d'appliquer la transformée de Laplace aux relations (4.23) et (4.24), soit :

$$L\{i_m(x,t)\} = i_m(x,p) = -\sigma \frac{\partial \phi_m(x,p)}{\partial x}, \quad L\{i_l(x,t)\} = i_l(x,p) = \kappa \frac{\partial \phi_l(x,p)}{\partial x}. \quad (4.33)$$

L'impédance de l'électrode et l'impédance de l'électrolyte sont alors définies par des résistances comme indiqué ci-dessous :

$$Z_m(x, p) = R_m = \frac{1}{\sigma} \quad , \quad Z_l(x, p) = R_l = \frac{1}{\kappa} . \quad (4.34)$$

Le modèle du supercondensateur, à la suite d'une discrétisation des équations (4.32) et (4.34), est représenté par le circuit électrique équivalent de la figure 4.8.

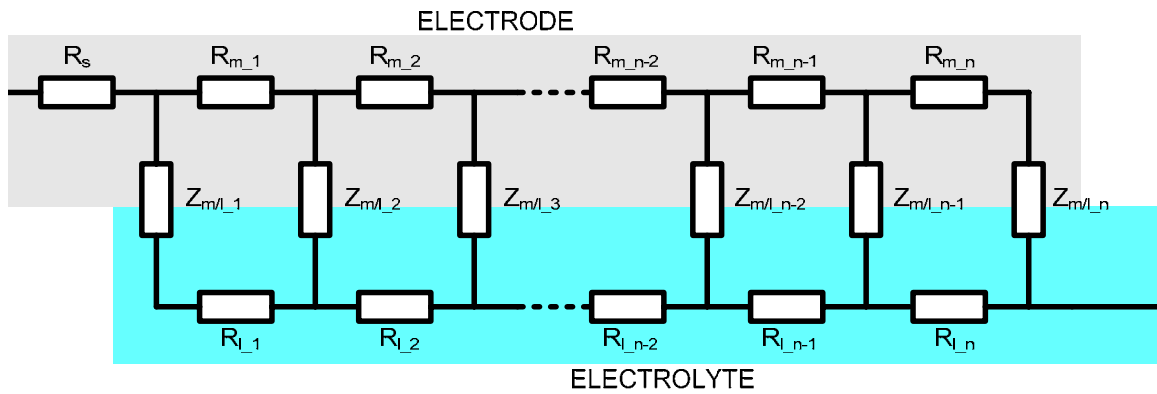


Figure 4.8 Modèle électrique discrétisé du pore

Dans ce schéma électrique, une résistance R_s a été ajoutée en série afin de prendre en compte les pertes liées aux collecteurs de courant, à la connectique ainsi qu'à la diffusion des espèces dans le séparateur.

4.3.1.2 Théorie des lignes de transmission appliquée au modèle de SC

Le modèle précédent permet de rendre compte fidèlement des différents phénomènes régissant le comportement du supercondensateur. La structure de son schéma électrique, figure 4.8, se prête à l'utilisation de la théorie des lignes de transmission. Cependant, pour conduire à une impédance de moindre complexité, la résistance de l'électrode est négligée devant celle de l'électrolyte comme le laisse entendre un brevet de Maxwell technologies [16]. Le schéma électrique qui en résulte et qui sera utilisé dans la suite de la modélisation peut donc se résumer à celui présenté par la figure 4.9.

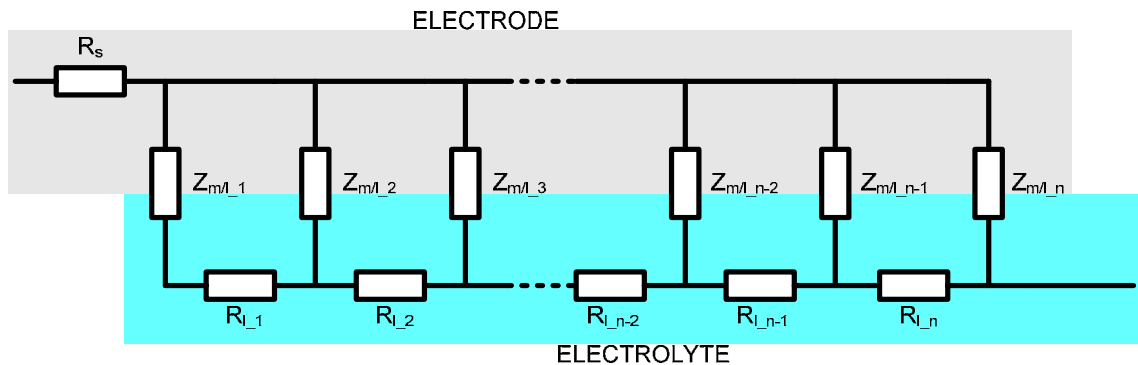


Figure 4.9 Modèle électrique avec résistance d'électrode négligée

Pour appliquer la théorie des lignes à ce réseau électrique, deux impédances équivalentes sont définies. La première concerne la résistance équivalente de l'électrolyte dans le pore R_{l_eq} . Elle est définie par la relation suivante :

$$R_{l_eq} = \sum_{i=1}^n R_{l_i} . \quad (4.35)$$

La seconde est l'impédance équivalente à l'interface électrode/électrolyte, elle est définie par :

$$\frac{1}{Z_{m/l_eq}} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{Z_{m/l_i}} . \quad (4.36)$$

En utilisant l'expression de l'impédance à l'interface électrode/électrolyte (4.32) définie précédemment, l'équation (4.36) s'exprime alors par :

$$\frac{1}{Z_{m/l_eq}} = \sum_{i=1}^n \frac{c_{dl}(x)p}{1 - k_{ads} p^{\gamma-1}} . \quad (4.37)$$

Les paramètres k_{ads} et γ étant supposés constants et indépendants de la position considérée, la seconde impédance équivalente est définie par :

$$Z_{m/l_eq} = \frac{1 - k_{ads} p^{\gamma-1}}{C_{dl} p} . \quad (4.38)$$

C_{dl} désignant la capacité de double couche totale de l'électrode.

L'impédance du supercondensateur correspondant au schéma électrique de la figure 4.9 est alors exprimée par:

$$Z_{SC}(p) = R_S + \sqrt{R_{l_eq} Z_{m/l_eq}} \cdot \coth \left(\sqrt{\frac{R_{l_eq}}{Z_{m/l_eq}}} \right) , \quad (4.39)$$

ce qui aboutit, en utilisant la relation (4.38), à :

$$Z_{SC}(p) = R_S + \sqrt{R_{l_eq} \frac{1 - k_{ads} p^{\gamma-1}}{C_{dl} p}} \cdot \coth \left(\sqrt{\frac{R_{l_eq} C_{dl} p}{1 - k_{ads} p^{\gamma-1}}} \right) . \quad (4.40)$$

Le modèle du supercondensateur défini par la relation (4.40) doit être maintenant validé en comparant son comportement fréquentiel avec le comportement réel d'un élément.

4.3.1.3 Identification des paramètres du modèle et validation

Les paramètres du modèle sont identifiés grâce à des essais de spectroscopie d'impédance effectués en mode potentiostatique autour d'une tension continue sur un supercondensateur 2000F/2.7V, comme cela a été présenté au paragraphe 3.2.3. Une routine Matlab basée sur la minimisation d'un critère, noté J_{global} par la méthode des moindres carrés, permet une identification des différents paramètres. Ce critère combine, l'erreur sur la partie

réelle de l'impédance notée J_{Re} et l'erreur sur la partie imaginaire de l'impédance notée J_{Im} [122]. Ces deux sous-critères sont exprimés par les relations (4.41).

$$\begin{aligned} J_{Re}(P) &= \frac{1}{2} \sum_{k=1}^K [\text{Re}(Z_{SC}(j.f_k, P)) - \text{Re}_{mesure}(f_k)]^2 \\ J_{Im}(P) &= \frac{1}{2} \sum_{k=1}^K [\text{Im}(Z_{SC}(j.f_k, P)) - \text{Im}_{mesure}(f_k)]^2 \end{aligned} \quad (4.41)$$

Re et Im correspondant respectivement à la partie réelle et à la partie imaginaire de l'impédance, P désignant le vecteur de paramètres à identifier et f_k les différentes fréquences considérées.

Le critère de minimisation global, J_{global} , correspond à la somme pondérée des deux sous-critères. La partie réelle étant environ 100 fois plus petite que la partie imaginaire, une pondération du même ordre est retenue afin d'obtenir la même influence des deux sous-critères, soit :

$$J_{global}(P) = 100.J_{Re}(P) + J_{Im}(P). \quad (4.42)$$

Toutefois, une première lecture des résultats fréquentiels permet d'observer l'évolution des paramètres R_s et R_{l_eq} en fonction de la tension d'équilibre considérée. Il a en effet été démontré [118] que la résistance série pouvait être déduite du minimum de la partie réelle et que la résistance d'électrolyte pouvait être établie en considérant la différence entre le minimum de la partie réelle et la valeur de la partie réelle en moyenne fréquence. Cela revient à écrire alors les relations suivantes :

$$\begin{aligned} R_s &= \min(\text{Re}(f)) \\ R_{l_eq} &= 3.[\text{Re}(100\text{mHz}) - \min(\text{Re}(f))] \end{aligned} \quad (4.43)$$

La figure 4.10 illustre les différentes méthodes pour obtenir ces valeurs grâce à la représentation de la partie réelle en fonction de la fréquence (a) ou encore dans le plan de Nyquist (b).

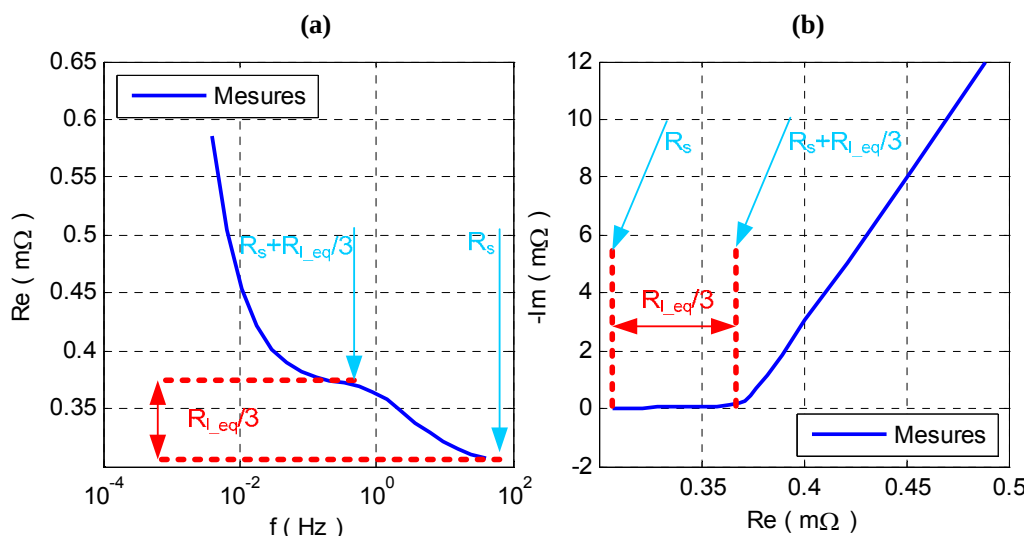


Figure 4.10 Méthodes de détermination des paramètres résistifs

Des essais de spectroscopie d'impédance ont été réalisés sur un supercondensateur 2000F/2.7V dans une enceinte climatique réglée à 30°C. La figure 4.11 représente le comportement fréquentiel du supercondensateur ainsi que du modèle identifié aux différentes tensions d'équilibre considérées. Le comportement fréquentiel du supercondensateur est étudié dans la plage de tension [1.4V, 2.6V]. Les résultats pour des tensions inférieures à 1.4V ne sont pas présentés puisque la modélisation n'est pas effectuée sur cette plage de tension pour des raisons qui seront évoquées plus tard.

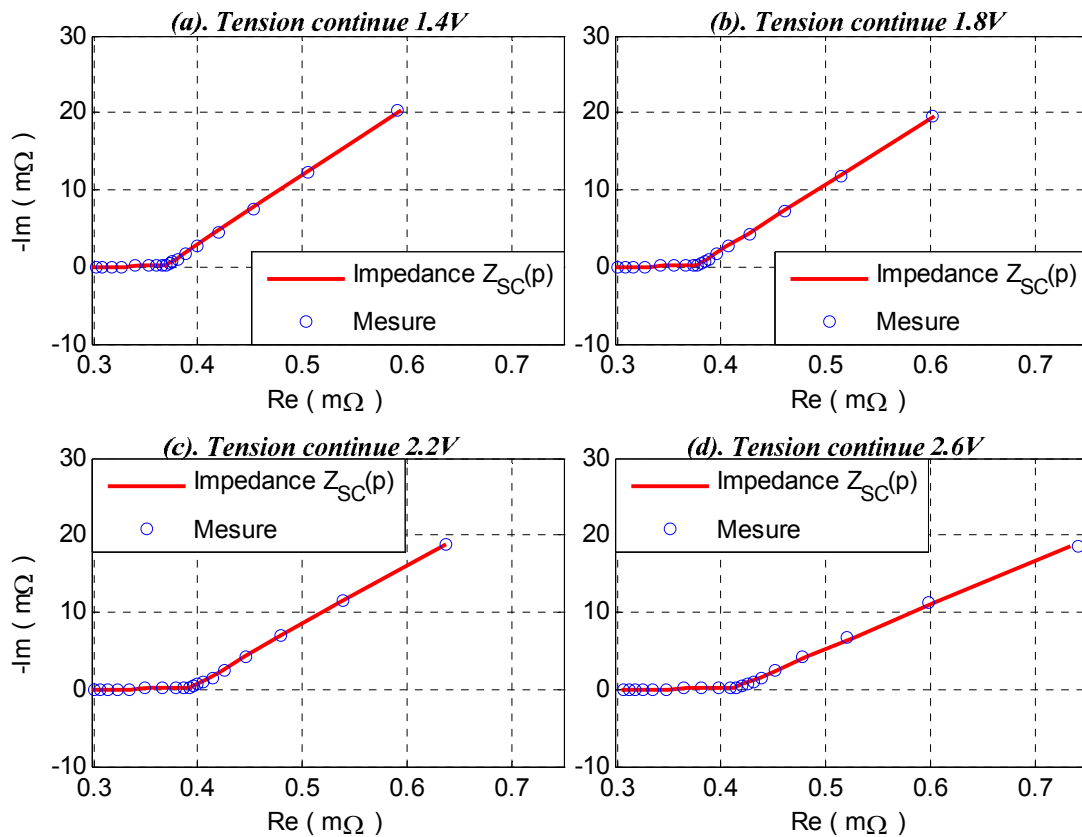


Figure 4.11 Evolution du comportement fréquentiel du supercondensateur et du modèle

Les essais pour des tensions comprises entre 1.4V et 2.6V mettent en évidence dans le plan de Nyquist une augmentation de la résistance d'électrolyte (figure 4.11). Cette augmentation de résistance semble liée au phénomène d'adsorption. En effet, plus la tension continue est élevée, plus la quantité de charges adsorbées est importante. Ceci entraîne alors une diminution de la concentration en espèces dans l'électrolyte et donc une augmentation de la résistance. Il est difficile de juger de l'évolution des autres paramètres du modèle qui ne sont pas directement lisibles sur la figure 4.11 sans utiliser la méthode d'identification (4.42).

L'identification précédemment décrite appliquée pour chaque essai de spectroscopie d'impédance a abouti aux résultats présentés dans le tableau 4.2. Comme démontré au chapitre 3, la valeur de la capacité de double couche est indépendante de la tension et elle est uniquement liée à la surface de l'électrode. Cette valeur est obtenue à partir des résultats de voltampérométrie cyclique. Pour ce supercondensateur de 2000F/2.7V, la capacité de double

couche a été évaluée à 1433F. Dans le tableau 4.2, cette capacité C_{dl} apparaît donc constante et n'est donc pas considérée comme un paramètre à identifier.

<i>Tension continue (V)</i>	<i>R_s (mΩ)</i>	<i>$R_{l_{eq}}$ (mΩ)</i>	<i>C_{dl} (F)</i>	<i>k_{ads} (sans unité)</i>	<i>$\gamma-1$ (sans unité)</i>
1.4	0.272	0.288	1433	0.216	-0.022
1.6	0.270	0.302	1433	0.233	-0.021
1.8	0.269	0.319	1433	0.247	-0.020
2.0	0.271	0.337	1433	0.258	-0.020
2.2	0.273	0.354	1433	0.266	-0.020
2.4	0.277	0.369	1433	0.274	-0.021
2.6	0.284	0.381	1433	0.277	-0.025

Tableau 4.2 Valeurs des paramètres identifiés pour différentes tensions continues

L'adsorption étant favorisée pour des tensions élevées, le coefficient d'adsorption k_{ads} augmente avec la tension. Les résultats d'identification mettent aussi en évidence une légère augmentation de la résistance série qui, comme la résistance d'électrolyte, est liée au phénomène d'adsorption. L'ordre non entier permettant de prendre en compte la diffusion anormale lors de l'adsorption varie très peu avec la tension. Ce résultat semble cohérent puisque la structure microporeuse à l'origine de la diffusion anormale est très peu modifiée par l'adsorption sur des essais de ce type.

Le modèle obtenu en appliquant la théorie des lignes de transmission permet de reproduire au mieux le comportement fréquentiel du supercondensateur. Cependant la complexité du modèle liée à la présence du $\coth$ dans son expression (4.40), ne permet pas d'exploiter facilement ce modèle dans le domaine temporel. Or, l'objectif final de ce travail est d'obtenir un modèle pouvant traduire le comportement temporel du supercondensateur. La suite de l'étude porte donc sur une méthode permettant d'obtenir un modèle électrique issu du modèle initial (expression 4.40) destiné à simuler la réponse en tension du supercondensateur à un profil en courant.

4.3.2 Modèle électrique autour d'une tension continue

Afin d'obtenir un modèle électrique permettant des simulations dans le domaine temporel, nous avons choisi d'approximer le modèle obtenu au paragraphe précédent (4.40). Pour cela, les méthodes utilisées sont l'approximation de Padé et l'approximation de Taylor.

4.3.2.1 Comportement fréquentiel des différents modèles électriques

Pour modéliser le comportement du supercondensateur sur une large plage de fréquence, l'approximation de Padé permet d'écrire :

$$Z_{SC}(p) \approx Z_{SC_HBF}(p) = R_S + \frac{R_{l_eq}}{10} + \frac{(1 - k_{ads} p^{\gamma-1})}{C_{dl} p} + \frac{0,233 R_{l_eq} \cdot 2,45 \frac{(1 - k_{ads} p^{\gamma-1})}{C_{dl} p}}{0,233 \cdot R_{l_eq} + 2,45 \frac{(1 - k_{ads} p^{\gamma-1})}{C_{dl} p}} \quad (4.44)$$

Les paramètres présents dans l'équation (4.44) sont issus du tableau 4.2. Afin d'effectuer une première validation, la réponse fréquentielle du modèle (4.44) est comparée aux mesures de spectroscopie d'impédance. L'évolution de la partie réelle et de la partie imaginaire de l'impédance pour une tension continue de 2.4V est représentée figure 4.12.

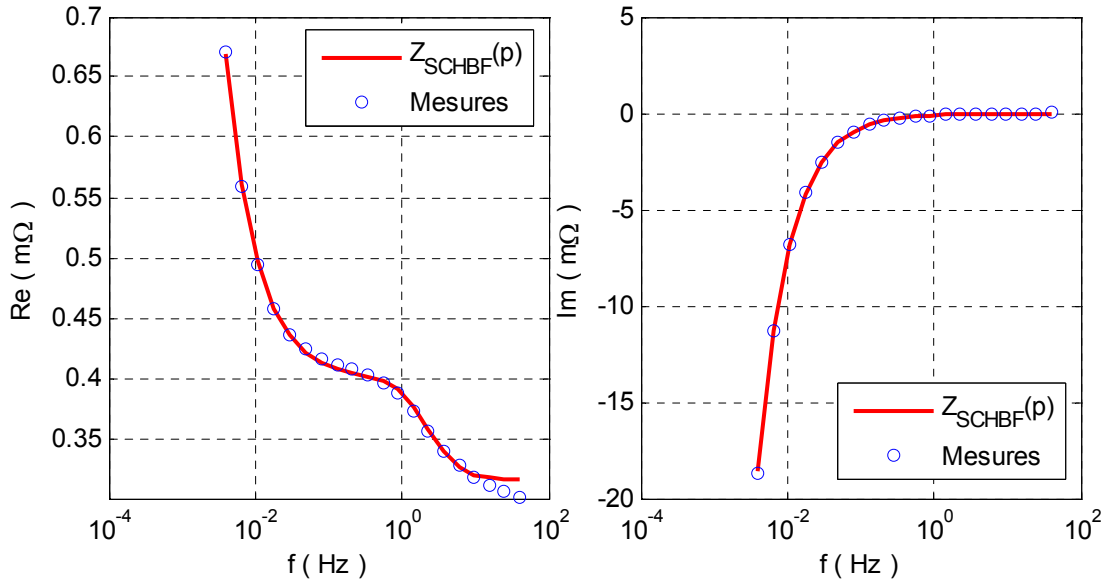


Figure 4.12 Comparaison du comportement fréquentiel du modèle Z_{SC_HBF} avec les mesures de spectroscopie d'impédance

La réponse fréquentielle de ce modèle est similaire à celle du supercondensateur malgré l'approximation effectuée. Ce modèle peut être implémenté dans l'environnement Matlab/Simulink afin de simuler le comportement temporel.

L'objectif étant d'obtenir un modèle de faible complexité mais traduisant au mieux le comportement temporel du supercondensateur, la réponse en tension de l'impédance Z_{SC_HBF} est comparée à celle d'un second modèle approximé Z_{SC_BF} qui ne prend en compte que les basses fréquences. En appliquant l'approximation de Taylor au premier ordre au modèle initial (équation 4.40), l'impédance obtenue Z_{SC_BF} est définie par l'expression suivante, dont les paramètres sont identiques à ceux du modèle initial :

$$Z_{SC}(p) \approx Z_{SC_BF}(p) = R_S + \frac{R_{l_eq}}{3} + \frac{(1 - k_{ads} p^{\gamma-1})}{C_{dl} p} \quad (4.45)$$

Afin de comparer la réponse fréquentielle du nouveau modèle avec le comportement du supercondensateur issu des données de spectroscopie d'impédance, la partie réelle et la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence sont représentées sur la figure 4.13.

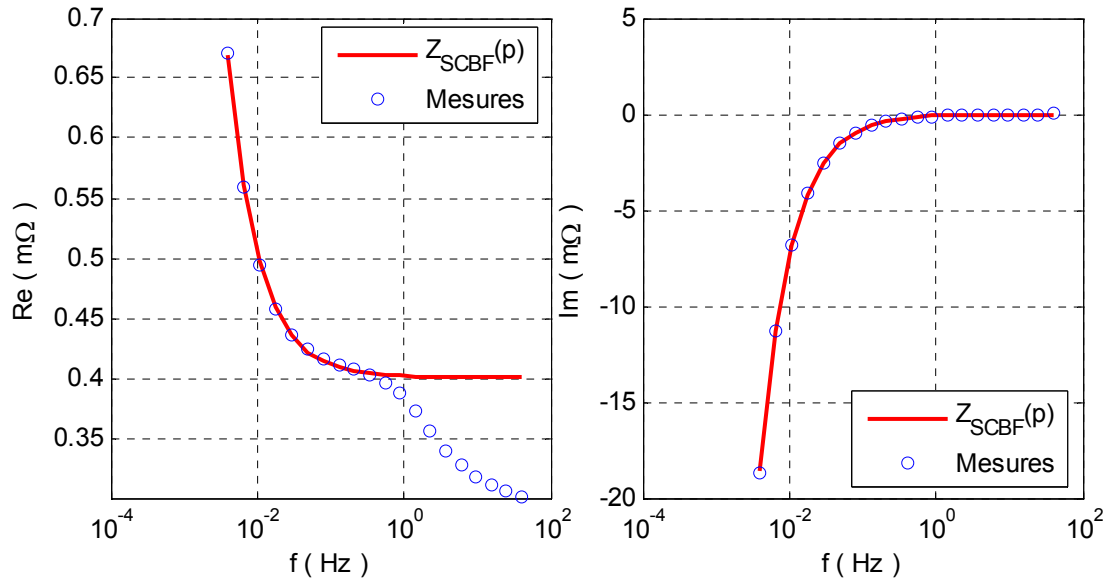


Figure 4.13 Réponse fréquentielle d'un élément 2000F et de son modèle Z_{SC_BF}

Le modèle Z_{SC_BF} reproduit de manière similaire l'évolution de la partie imaginaire obtenue grâce aux mesures sur l'ensemble de la plage de fréquence. En revanche, les différences entre le modèle et les mesures sont nettes sur la représentation de la partie réelle. Pour les fréquences supérieures à 600 mHz, le modèle ne permet plus de représenter le comportement du supercondensateur.

4.3.2.2 Comportement temporel des différents modèles électriques

Afin de choisir le modèle qui sera utilisé pour la modélisation non-linéaire, une simple analyse de la réponse en tension des impédances $Z_{SC_HBF}(p)$ et $Z_{SC_BF}(p)$ est effectuée. Si les différences entre les deux réponses en tension s'avèrent infimes, le choix s'orientera sur l'impédance Z_{SC_BF} , plus simple. Pour cela un profil en courant a été appliqué aux deux modèles. Il a été choisi afin de maintenir la tension du supercondensateur autour d'une tension continue proche de 2.4V, tension pour laquelle le modèle (4.44) a été identifié. Afin d'effectuer une comparaison rigoureuse entre les deux modèles, le profil en courant a été choisi de façon à ce que son spectre couvre l'ensemble de la gamme de fréquence pour laquelle l'impédance $Z_{SC_HBF}(p)$ est censée reproduire le comportement du supercondensateur. La densité spectrale du profil en courant est présentée figure 4.14.

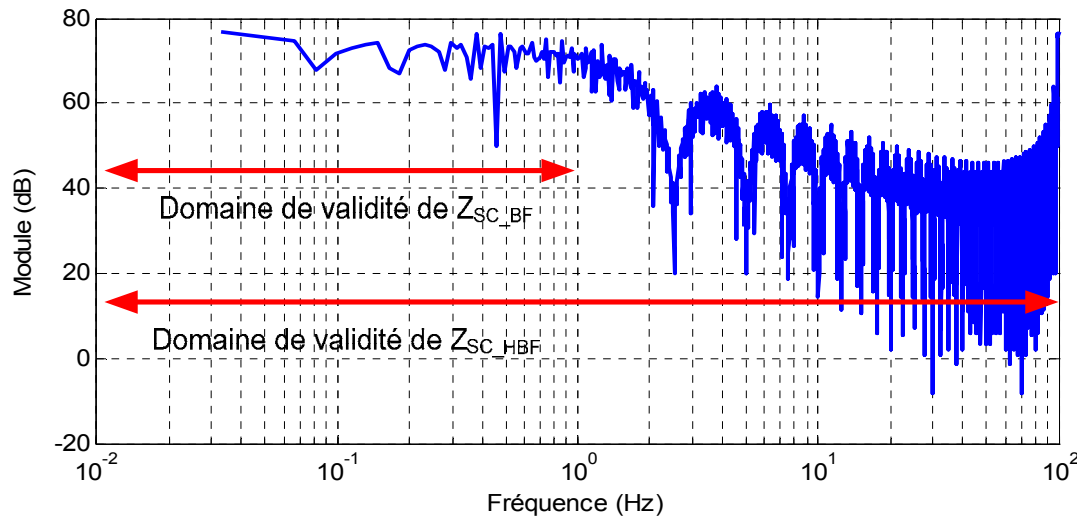


Figure 4.14 Gain de la densité spectrale du profil en courant

Comme l'indique la figure 4.14, les deux modèles sont sollicités sur la plage fréquentielle [30 mHz, 100 Hz] pour laquelle l'impédance $Z_{SC_HBF}(p)$ a été identifiée. La dépendance au signe du courant de l'impédance n'est pas prise en compte. Cette simulation a permis d'observer le comportement temporel du modèle $Z_{SC_BF}(p)$ à une excitation en courant dont la densité spectrale balaye l'ensemble de la plage fréquentielle pour laquelle le modèle $Z_{SC_HBF}(p)$ est valide. Les réponses en tension des deux modèles sont présentées sur la figure 4.15.

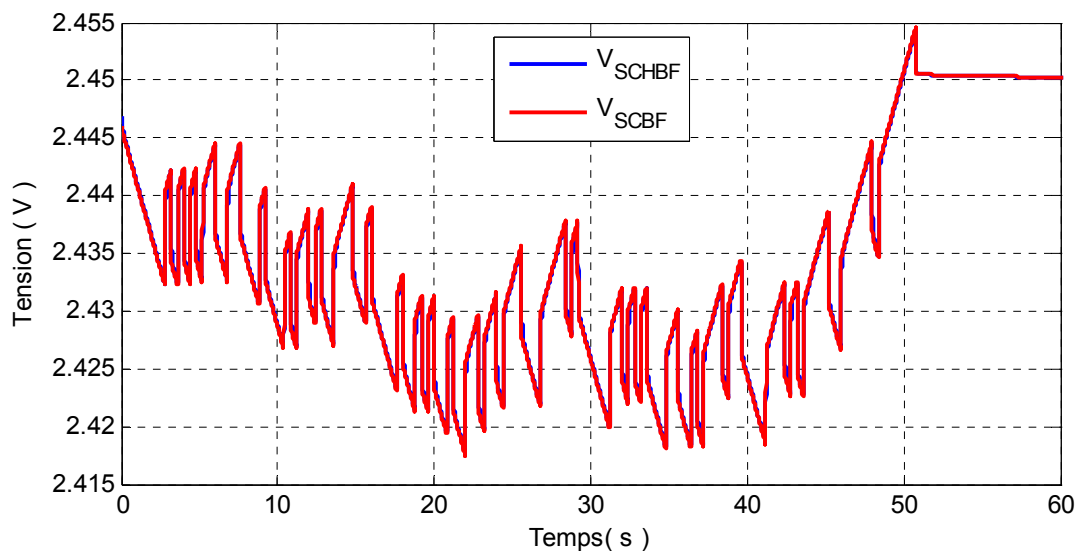


Figure 4.15 Comparaison des réponses en tension des modèles Z_{SC_HBF} et Z_{SC_BF}

Les réponses en tension des deux modèles semblent identiques. Afin de mieux observer les différences, un agrandissement a été réalisé aux premiers instants d'une phase de charge, figure 4.16_a et lors de l'arrêt de la charge en début de la phase de relaxation, figure 4.16_b.

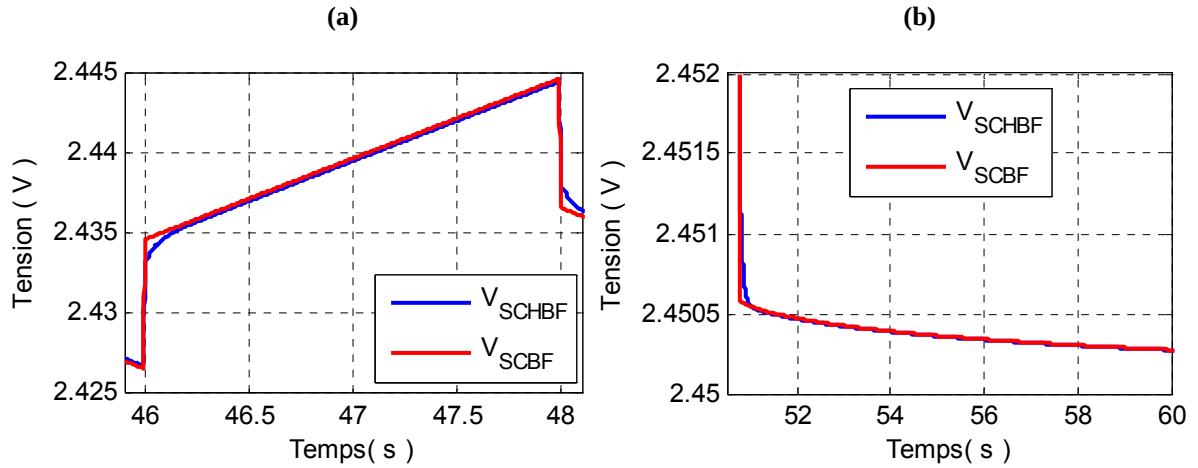


Figure 4.16 Réponse en tension des modèles Z_{SC_HBF} et Z_{SC_BF} lors d'une phase de charge (a) et de relaxation (b)

Les différences entre l'impédance $Z_{SC_HBF}(p)$ et $Z_{SC_BF}(p)$ sont minimales comme le montre la figure 4.16. Elles interviennent uniquement lors des premiers instants après l'application du courant et après l'arrêt du courant. Ces résultats ne justifient donc pas l'utilisation de l'impédance $Z_{SC_HBF}(p)$ pour obtenir le modèle non linéaire du supercondensateur. Dans la suite de l'étude, l'impédance considérée est donc $Z_{SC_BF}(p)$ définie par la relation (4.45). Cependant les développements qui sont présentés pourront être adaptés pour utiliser le modèle $Z_{SC_HBF}(p)$.

4.4 Modélisation non linéaire

La suite de l'étude consiste à développer un modèle non linéaire prenant en compte les différences de comportement lors de la charge et de la décharge. Pour ce faire, la méthode de pseudo-intégration développée par Mouyon [123] est appliquée au modèle $Z_{SC_BF}(p)$. Afin d'appréhender cette méthode, il est nécessaire de comprendre la démarche permettant d'obtenir un modèle local d'un système non linéaire autour d'un point d'équilibre. La méthode de pseudo-intégration consiste à effectuer la démarche inverse. C'est-à-dire qu'à partir d'un jeu de modèles locaux, elle permet de déterminer le modèle non linéaire du système. Cette méthode est étendue, dans le cadre de cette thèse, aux systèmes non entiers. A partir de ces résultats, un modèle non linéaire en charge et un modèle non linéaire en décharge sont alors établis. Les pseudo-représentations d'état obtenues selon les conditions d'essais (charge/décharge) sont ensuite combinées afin d'obtenir un seul et unique modèle non linéaire.

4.4.1 Pseudo intégration

Le développement en série de Taylor d'une fonction multivariable non linéaire est défini de la manière suivante:

$$f(a) = f(b) + D(f)(b)(a - b) + O\|a - b\|, \quad (4.46)$$

où $D(f)(b)$ représente la jacobienne de la fonction f au point b .

Considérons maintenant le système non linéaire suivant:

$$\frac{d^\gamma q(t)}{dt^\gamma} = f(q(t), u(t)) \quad y(t) = h(q(t), u(t)). \quad (4.47)$$

supposé à l'équilibre avant l'instant $t = 0$.

Pour une trajectoire $q_0(t)$ résultant d'une entrée $u_0(t)$, (4.47) devient :

$$\frac{d^\gamma q_0(t)}{dt^\gamma} = f(q_0(t), u_0(t)) \quad y_0(t) = h(q_0(t), u_0(t)). \quad (4.48)$$

L'approximation linéaire du système (4.47) autour d'une trajectoire $[q_0(t), u_0(t)]$ peut être obtenue en utilisant la relation (4.46) appliquée aux fonctions $f(\cdot)$ and $h(\cdot)$. La matrice jacobienne correspondant à la fonction $f(\cdot)$ s'écrit de la manière suivante:

$$D(f) = (D_q : D_u) = \left[\frac{\partial f}{\partial q} : \frac{\partial f}{\partial u} \right]. \quad (4.49)$$

Le même procédé peut être utilisé afin d'obtenir la matrice jacobienne correspondant à la fonction $h(\cdot)$. Cela amène, pour le système (4.47), à l'approximation linéaire suivante:

$$\begin{cases} \frac{d^\gamma q(t)}{dt^\gamma} = f(q_0, u_0) + D(f)(q_0, u_0) \begin{bmatrix} \delta q \\ \dots \\ \delta u \end{bmatrix} \\ y = h(q_0, u_0) + D(h)(q_0, u_0) \begin{bmatrix} \delta q \\ \dots \\ \delta u \end{bmatrix} \end{cases} \quad (4.50)$$

En utilisant les changements de variables:

$$\delta q = q(t) - q_0(t) \quad , \quad \delta u = u(t) - u_0(t) \quad , \quad \delta y = y(t) - y_0(t). \quad (4.51)$$

et en prenant en compte la relation (4.49), un modèle non entier linéaire dépendant de la trajectoire d'équilibre (q_0, u_0) peut être obtenu, soit :

$$\begin{cases} \frac{d^\gamma \delta q}{dt^\gamma} = D_q(f)(q_0(t), u_0(t)) \delta q(t) + D_u(f)(q_0(t), u_0(t)) \delta u(t) \\ \delta y(t) = D_q(h)(q_0(t), u_0(t)) \delta q(t) + D_u(h)(q_0(t), u_0(t)) \delta u(t) \end{cases} \quad (4.52)$$

Cette méthode peut être appliquée pour différentes trajectoires d'équilibre. Nous obtenons un jeu de modèles locaux où chacun représente le système non linéaire autour des trajectoires d'équilibre considérées.

p représente la variable de Laplace. En supposant les coefficients du système (4.52) invariants au cours du temps et le comportement en basse fréquence similaire à celui d'un intégrateur d'ordre non entier, la fonction de transfert du système (4.52) peut s'écrire de la manière suivante:

$$\frac{\delta y}{\delta u} = k_1 + k_2 \frac{1 + \beta_1 p^\gamma + \dots + \beta_{n-1} p^{(n-1)\gamma}}{\alpha_1 p^\gamma + \dots + \alpha_{n-1} p^{(n-1)\gamma} + p^{n\gamma}}. \quad (4.53)$$

Dans l'équation (4.53), les coefficients β_k et α_k dépendent de la trajectoire d'équilibre $[q_0(t), u_0(t), y_0(t)]$. Cependant une relation existe entre $q_0(t)$ et $u_0(t)$, une pseudo-représentation d'état correspondant à (4.53) est donc définie par :

$$\begin{cases} \frac{d^\gamma \delta z_1}{dt^\gamma} = \delta z_2 \\ \vdots \\ \frac{d^\gamma \delta z_{n-1}}{dt^\gamma} = \delta z_n \\ \frac{d^\gamma \delta z_n}{dt^\gamma} = -\alpha_1(u_0, y_0) \delta z_2 - \dots - \alpha_{n-1}(u_0, y_0) \delta z_n + k_2(u_0, y_0) \delta u \\ \delta y = \delta z_1 + \beta_1(u_0, y_0) \delta z_2 + \dots + \beta_{n-1}(u_0, y_0) \delta z_n + k_1(u_0, y_0) \delta u \end{cases} \quad (4.54)$$

La méthode de pseudo-intégration [123] appliquée à la relation (4.54) permet d'obtenir le modèle non entier non linéaire suivant:

$$\begin{cases} \frac{d^\gamma z_1}{dt^\gamma} = z_2 \\ \vdots \\ \frac{d^\gamma z_{n-1}}{dt^\gamma} = z_n \\ \frac{d^\gamma z_n}{dt^\gamma} = -\alpha_1(u, y) z_2 - \dots - \alpha_{n-1}(u, y) z_n + k_2(u, y) u \\ y = z_1 + \beta_1(u, y) z_2 + \dots + \beta_{n-1}(u, y) z_n + k_1(u, y) u \end{cases} \quad (4.55)$$

système dont la linéarisation au point d'équilibre $[q_0(t), u_0(t), y_0(t)]$ conduit au système (4.54) et donc au système (4.53). La méthode de pseudo-intégration précédemment présentée est maintenant appliquée au cas de la modélisation non linéaire des supercondensateurs

4.4.2 Modélisation non linéaire du supercondensateur

Dans ce paragraphe, un modèle non linéaire du supercondensateur est établi. Un premier modèle non linéaire est préalablement obtenu en appliquant la méthode de pseudo-

intégration aux modèles locaux déduits des essais de spectroscopie d'impédance autour de différentes tensions d'équilibre. Du fait des différences de comportement en charge et en décharge précédemment évoquées, deux modèles distincts dépendant de la tension ainsi que du signe du courant I_{SC} sont définis à partir du premier modèle non linéaire obtenu. Ces deux modèles non linéaires sont ensuite réunis en un seul modèle non linéaire qui tient compte du comportement du supercondensateur au sens du courant.

Le modèle linéaire considéré est décrit par l'expression (4.45). Suite aux identifications menées sur les essais de spectroscopie d'impédance présentés au paragraphe 4.3.1.3, il s'avère que l'évolution des paramètres R_s , R_{l_eq} et γ en fonction de la tension d'équilibre est très faible (tableau 4.2). Cela permet de considérer ces paramètres constants. Seule la valeur de k_{ads} évolue en fonction de la tension. La tension dont il est question n'est pas la tension aux bornes du supercondensateur mais la tension induite par la capacité de double couche et l'adsorption (tension aux bornes du supercondensateur privée de la chute de tension créée par $R_s + R_{l_eq}/3$). La pseudo-représentation d'état de l'impédance $Z_{SC_BF}(p)$ s'exprime de la manière suivante :

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} \delta z_1 = \frac{1}{C_{dl}} \cdot \delta I_{SC} \\ \frac{d^{2-\gamma}}{dt^{2-\gamma}} \delta z_2 = - \frac{k_{ads}(V_0)}{C_{dl}} \cdot \delta I_{SC} \end{cases}, \quad (4.56)$$

$$\delta V_{SC} = \delta z_1 + \delta z_2 + \left(R_s + \frac{R_{l_eq}}{3} \right) \delta I_{SC}$$

où les états δz_1 , δz_2 et δV_{SC} correspondent respectivement à la tension induite par la capacité de double couche, à la tension induite par l'adsorption et à la tension aux bornes du supercondensateur. $V_0 = \delta z_{1C} + \delta z_{2C}$ est la tension induite par la capacité de double couche et l'adsorption et I_{SC} désignant le courant appliqué au supercondensateur. En supposant que la dépendance en tension du paramètre k_{ads} est de la forme polynomiale, il est alors possible par pseudo-intégration, de définir la représentation d'état non linéaire du supercondensateur de la manière suivante :

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} z_1 = \frac{1}{C_{dl}} \cdot I_{SC} \\ \frac{d^{2-\gamma}}{dt^{2-\gamma}} z_2 = - \frac{k_{ads}(V)}{C_{dl}} \cdot I_{SC} \end{cases} \quad \text{avec} \quad \begin{aligned} V &= z_1 + z_2 \\ k_{ads}(V) &= k_{ads_1} V + \dots + k_{ads_n} V^n \end{aligned} \quad (4.57)$$

$$V_{SC} = z_1 + z_2 + \left(R_s + \frac{R_{l_eq}}{3} \right) I_{SC}$$

L'approximation linéaire du système (4.57) autour d'une tension d'équilibre permet de retrouver le modèle défini par l'expression (4.56). Comme cela a été mis en évidence au chapitre 3, les dynamiques d'adsorption et de désorption sont différentes. Cela revient alors à

définir deux modèles non linéaires à partir du modèle non linéaire (4.57) définissant le comportement en charge et le comportement en décharge.

La structure des modèles en charge et en décharge est identique à celle du modèle non linéaire (4.57), seule la dépendance de k_{ads} à la tension V diffère. Pour chacun des modèles, il est donc nécessaire de définir un polynôme définissant la dépendance de k_{ads} à la tension V . De ce fait, les différents modèles dépendent à la fois de la tension V mais aussi du signe du courant I_{SC} . Dans le cas où $I_{SC} > 0$, le modèle non linéaire du supercondensateur s'exprime de la manière suivante :

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} z_{1C} = \frac{1}{C_{dl}} I_{SC} \\ \frac{d^{2-\gamma}}{dt^{2-\gamma}} z_{2C} = -\frac{K_{ads}(V)}{C_{dl}} I_{SC} \end{cases} \quad \text{avec} \quad \begin{aligned} V &= z_{1C} + z_{2C} \\ K_{ads}(V) &= K_{ads_1} V + \dots + K_{ads_n} V^n \end{aligned} \quad (4.58)$$

$$V_{SC_C} = z_{1C} + z_{2C} + \left(R_s + \frac{R_{l_eq}}{3} \right) I_{SC}$$

Dans le cas où $I_{SC} < 0$, le modèle non linéaire du supercondensateur s'exprime ainsi :

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} z_{1DC} = \frac{1}{C_{dl}} I_{SC} \\ \frac{d^{2-\gamma}}{dt^{2-\gamma}} z_{2DC} = -\frac{K_{des}(V)}{C_{dl}} I_{SC} \end{cases} \quad \text{avec} \quad \begin{aligned} V &= z_{1DC} + z_{2DC} \\ K_{des}(V) &= K_{des_1} V + \dots + K_{des_n} V^n \end{aligned} \quad (4.59)$$

$$V_{SC_DC} = z_{1DC} + z_{2DC} + \left(R_s + \frac{R_{l_eq}}{3} \right) I_{SC}$$

En prenant en compte le signe du courant et les modèles non linéaires définis par (4.58) et (4.59), il est possible d'aboutir à un seul et unique modèle non linéaire du supercondensateur :

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} z_{1C} = \frac{1}{C_{dl}} I_{SC} \\ \frac{d^{2-\gamma}}{dt^{2-\gamma}} z_{2C} = -\frac{K_{ads}(V)}{C_{dl}} I_{SC} \\ \frac{d}{dt} z_{1DC} = \frac{1}{C_{dl}} I_{SC} \\ \frac{d^{2-\gamma}}{dt^{2-\gamma}} z_{2DC} = -\frac{K_{des}(V)}{C_{dl}} I_{SC} \end{cases}$$

$$V_{SC} = \left(\frac{1 + \text{sign}(I_{SC})}{2} \right) \left[z_{1C} + z_{2C} + \left(R_s + \frac{R_{l_eq}}{3} \right) I_{SC} \right] + \left(\frac{1 - \text{sign}(I_{SC})}{2} \right) \left[z_{1DC} + z_{2DC} + \left(R_s + \frac{R_{l_eq}}{3} \right) I_{SC} \right] \quad (4.60)$$

Les états z_{IC} et z_{IDC} sont exactement identiques en charge et en décharge. De ce fait, en réorganisant la pseudo-représentation d'état (4.60) et en sachant que $z_I = z_{IC} = z_{IDC}$, le modèle non linéaire suivant est obtenu :

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} z_1 = \frac{1}{C_{dl}} I_{SC} \\ \frac{d^{2-\gamma}}{dt^{2-\gamma}} z_{2C} = -\frac{K_{ads}(V)}{C_{dl}} I_{SC} \\ \frac{d^{2-\gamma}}{dt^{2-\gamma}} z_{2DC} = -\frac{K_{des}(V)}{C_{dl}} I_{SC} \end{cases} \quad (4.61)$$

$$V_{SC} = z_1 + \left(\frac{1 + \text{sign}(I_{SC})}{2} \right) z_{2C} + \left(\frac{1 - \text{sign}(I_{SC})}{2} \right) z_{2DC} + \left(R_S + \frac{R_{l-eq}}{3} \right) I_{SC}$$

En effectuant le changement de variable suivant :

$$z_2 = \left(\frac{1 + \text{sign}(I_{SC})}{2} \right) z_{2C} + \left(\frac{1 - \text{sign}(I_{SC})}{2} \right) z_{2DC}, \quad (4.62)$$

la pseudo-représentation d'état (4.61) peut se réécrire de la façon suivante :

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} z_1 = \frac{1}{C_{dl}} I_{SC} \\ \frac{d^{2-\gamma}}{dt^{2-\gamma}} z_2 = \left[-\left(\frac{1}{2} \right) (K_{ads}(V) + K_{des}(V)) - \left(\frac{\text{sign}(I_{SC})}{2} \right) (K_{ads}(V) - K_{des}(V)) \right] \cdot \frac{1}{C_{dl}} I_{SC} \end{cases} \quad (4.63)$$

$$V_{SC} = z_1 + z_2 + \left(R_S + \frac{R_{l-eq}}{3} \right) I_{SC}$$

En posant :

$$k_{ads}(V) = \frac{K_{ads}(V) + K_{des}(V)}{2}, \quad \Delta k_{ads}(V) = \frac{K_{ads}(V) - K_{des}(V)}{2}, \quad (4.64)$$

on aboutit alors au modèle non linéaire du supercondensateur nommé *MI* :

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} z_1 = \frac{1}{C_{dl}} I_{SC} \\ \frac{d^{2-\gamma}}{dt^{2-\gamma}} z_2 = -\frac{k_{ads}(V) + \text{sign}(I_{SC}) \Delta k_{ads}(V)}{C_{dl}} I_{SC} \end{cases} \quad (4.65)$$

$$V_{SC_MI} = z_1 + z_2 + \left(R_S + \frac{R_{l-eq}}{3} \right) I_{SC}$$

Ce modèle non linéaire permet de prendre en compte les différents comportements du supercondensateur selon les phases de test (charge/décharge/relaxation).

4.5 Conclusion

Dans ce chapitre, un modèle électrochimique a été implémenté sous l'environnement logiciel Comsol. Cette étude avait pour objectif de valider les différentes hypothèses émises au chapitre 3. Les résultats obtenus mettent en avant le fait que les non linéarités du supercondensateur sont directement liées à la diffusion anormale et aux processus d'adsorption et de désorption. Le comportement de ce modèle a révélé que la prise en compte de la diffusion des espèces dans les réseaux macro- et meso- poreux permettait d'approcher au mieux le comportement du supercondensateur. D'après la réponse en tension de ce modèle, il a été établi que la modélisation d'une seule des deux électrodes permettait de traduire le comportement du supercondensateur.

Différentes approximations des équations du modèle électrochimique ont été effectuées afin de simplifier le travail de modélisation. La discrétisation de ce nouveau jeu d'équations a permis d'aboutir à un modèle complexe en appliquant la théorie des lignes de transmission. Ce modèle a été ensuite approximé pour pouvoir simuler le comportement du supercondensateur dans le domaine temporel. Il est apparu que les réponses en tension du modèle traduisant le comportement du supercondensateur en basse fréquence étaient suffisamment précises pour développer le modèle non linéaire du supercondensateur. La précision de la réponse en tension du modèle traduisant le comportement du supercondensateur sur toute la plage fréquentielle ne justifiait pas d'utiliser un modèle aussi complexe afin d'établir le modèle non linéaire.

La méthode d'intégration continue étendue aux systèmes non entiers a été appliquée pour obtenir un modèle non linéaire à partir d'un jeu de modèles locaux. A partir des modèles non linéaires en charge et en décharge, un modèle non linéaire général, nommé *MI*, a été développé.

La démarche adoptée semble fastidieuse cependant elle permet d'obtenir un modèle fiable et de faible complexité et conservant un lien fort avec la physico-chimie du supercondensateur. L'objectif est maintenant d'observer et de comparer le comportement de ce modèle non linéaire avec celui d'un élément réel. Afin de mettre en avant l'intérêt de notre démarche de modélisation, il serait intéressant de comparer le comportement du modèle non linéaire *MI* avec celui du modèle développé par Brouji et al., un des modèles le plus performant existant dans la littérature à ce jour.

5 Evaluation du comportement temporel du modèle non linéaire et méthode d'identification

5.1 Introduction

La finalité de ces travaux de recherche est de développer un modèle fiable et de faible complexité des supercondensateurs. Grâce aux analyses présentées aux chapitres précédents, il est à présent avéré que le comportement du supercondensateur est directement dépendant des phénomènes d'adsorption, de désorption ainsi que de la diffusion anormale. Ces phénomènes ont été déduits d'une analyse des résultats d'essais électriques et thermiques présentés au chapitre 3. Les phénomènes de diffusion anormale ont pu être identifiés et modélisés grâce aux outils mathématiques liés à la dérivation non entière. A partir de ces différents résultats un modèle non linéaire, nommé M1, a été établi dans le chapitre précédent.

Ce modèle non linéaire doit être maintenant validé dans le domaine temporel. Pour cela, dans la première partie de ce chapitre, les paramètres du modèle sont évalués par rapport à la réponse en tension d'un supercondensateur 2000F/2.7V en utilisant un algorithme non linéaire de minimisation d'erreur. Le modèle non linéaire obtenu à partir des travaux de Brouji et al. [118], nommé M2, est aussi identifié en utilisant cette méthode. Afin de valider le comportement des deux modèles, leur réponse en tension est comparée à celle du supercondensateur. Les résultats mettent alors en évidence l'intérêt d'avoir identifié précisément les différents processus mis en jeu dans le comportement du supercondensateur.

L'algorithme non linéaire utilisé pour l'identification est assez complexe et il est difficile d'envisager de l'utiliser sur un ordinateur embarqué. Afin de palier ce problème, une méthode d'identification basée sur de simples essais de charge, décharge et relaxation ainsi que sur la méthode des moindres carrés est utilisée afin d'évaluer les valeurs des différents paramètres du modèle non linéaire M1. A partir des résultats d'identification, le comportement du modèle non linéaire est comparé à celui du supercondensateur.

5.2 Modèle non-linéaire développé et modèle de Brouji

Dans cette section, l'objectif est de valider le comportement du modèle non linéaire M1 avec les résultats de mesure, mais aussi d'observer les différences entre le modèle M1 et le modèle non linéaire M2 inspiré des travaux de Brouji et al qui est basé sur une approche différente de celle décrite dans ce document.

5.2.1 Implantation sous l'environnement Matlab/Simulink

Pour comparer le comportement du modèle non linéaire développé avec celui proposé par Brouji et al., il est nécessaire d'implémenter sous Matlab/Simulink leurs représentations d'état non linéaires. Comme démontré au paragraphe 4.4.2, la représentation d'état non linéaire du modèle M1 s'exprime de la manière suivante :

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} z_1 = \frac{1}{C_{dl}} I_{SC} \\ \frac{d^{2-\gamma}}{dt^{2-\gamma}} z_2 = - \frac{k_{ads}(V) + \text{sign}(I_{SC}) \Delta k_{ads}(V)}{C_{dl}} I_{SC} \end{cases} \quad (5.1)$$

$$V_{SC_M1} = z_1 + z_2 + \left(R_S + \frac{R_{l_eq}}{3} \right) I_{SC}$$

Sous Matlab/Simulink cette représentation d'état peut être implantée sous la forme du schéma bloc représenté figure 5.1.

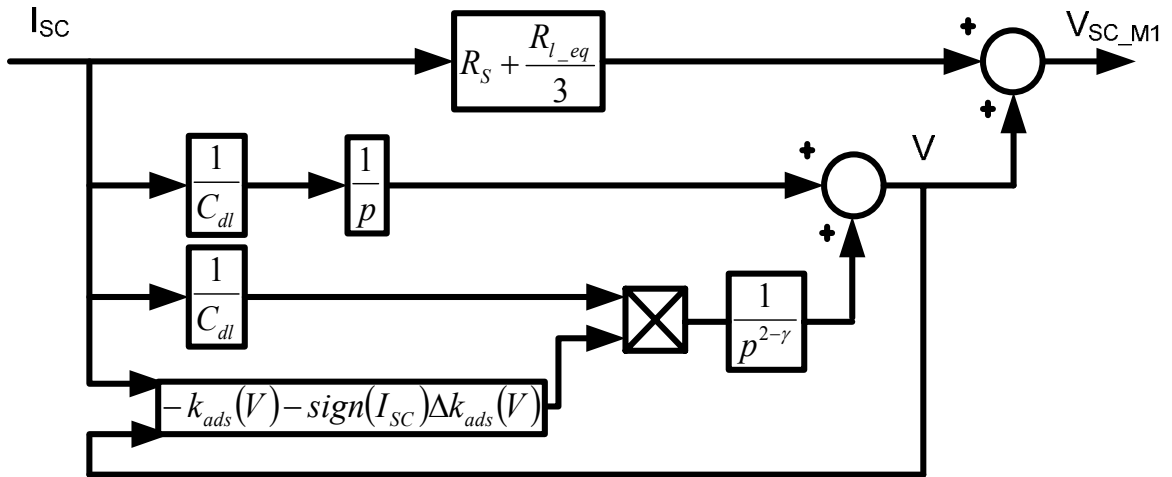


Figure 5.1 Implantation sous l'environnement Matlab/Simulink du modèle développé

Dans ce schéma bloc, l'implantation du terme $p^{2-\gamma}$ est réalisée par une approximation basée sur une distribution récursive de pôles et de zéros [54], soit :

$$\frac{1}{p^{2-\gamma}} = \frac{p^\gamma}{p^2}, \text{ avec } p^\gamma \approx C_0 \prod_{k=1}^N \frac{1 + \frac{p}{\omega_k}}{1 + \frac{p}{\omega'_k}}. \quad (5.2)$$

Le modèle non linéaire M1, à la base d'ordre non-entier, devient donc simulable dans le domaine temporel, et sa réponse peut être comparée à celle mesurée sur un élément.

Le modèle M2 quant à lui est décrit par la fonction de transfert suivante pour une tension d'équilibre V_0 :

$$Z(p) = ESR + \frac{1}{C_{DL}(V_0).p^{1-\gamma}} \text{ avec } ESR = R_s + \frac{R_{l_eq}}{3}. \quad (5.3)$$

Afin de prendre en compte le comportement non linéaire du supercondensateur, les auteurs ont utilisé la fonction de transfert (5.3) en définissant une capacité de double couche non linéaire et dépendante de la tension à ses bornes, soit :

$$Z_{NL}(p) = ESR + \frac{1}{C_{DL}(V).p^{1-\gamma}}, \quad (5.4)$$

où $C_{DL}(V)$ désigne le polynôme fonction de la tension liée à la capacité de double couche et modélise la non linéarité du supercondensateur. Cependant cette méthode n'est pas rigoureuse car il n'est pas correct d'allier transformée de Laplace et non linéarités. Il est nécessaire d'utiliser une représentation d'état pour plus de rigueur. De ce fait, le modèle non linéaire M2 qui est défini par la suite est bien issu du modèle local développé par Brouji, mais il sera basé sur une représentation d'état.

Dans l'expression (5.3), le phénomène lié aux premiers instants de la relaxation et qui avait été modélisé par la mise en série de cellules RC parallèles n'est pas pris en compte. La représentation d'état de la fonction de transfert (5.3) s'exprime donc de la manière suivante :

$$\begin{cases} \frac{d^{1-\gamma}}{dt^{1-\gamma}} \delta \tilde{z}_1 = P_{cdl}(V_0) \delta I_{SC} \\ \delta V_{SC_M2} = \delta \tilde{z}_1 + \left(R_s + \frac{R_{l_eq}}{3} \right) \delta I_{SC} \end{cases} \quad (5.5)$$

avec $P_{cdl}(V_0) = 1/C_{dl_V0}$, C_{dl_V0} désignant la valeur de la capacité de double couche à la tension d'équilibre V_0 .

Dans ce modèle il est supposé uniquement une dépendance en tension pour la capacité de double couche. Les résistances R_s et R_{l_eq} sont supposées indépendantes de la tension. En appliquant la méthode de pseudo intégration [123] à la représentation d'état (5.5), le modèle non linéaire M2 obtenu est donné par la représentation d'état non linéaire suivante :

$$\begin{cases} \frac{d^{1-\gamma}}{dt^{1-\gamma}} z_1 = P_{cdl}(V) I_{SC} \\ V_{SC_M2} = z_1 + \left(R_s + \frac{R_{l_eq}}{3} \right) I_{SC} \end{cases} \quad (5.6)$$

où $P_{cdl}(V)$ est le polynôme fonction uniquement de la tension liée à la capacité de double couche C_{dl} qui prend en compte l'évolution de l'inverse de la capacité de double couche en fonction de la tension.

Cette représentation d'état non linéaire peut être implémentée dans Matlab/Simulink. L'approximation du terme en $p^{1-\gamma}$ repose encore une fois sur la méthode d'approximation par distribution récursive de pôles et de zéros :

$$\frac{1}{p^{1-\gamma}} = \frac{p^\gamma}{p} \text{ avec } p^\gamma \approx C_0 \prod_{k=1}^N \frac{1 + \frac{p}{\omega_k}}{1 + \frac{p}{\omega_k}} \quad (5.7)$$

Le modèle non linéaire dans Matlab/Simulink est représenté sur la figure 5.2.

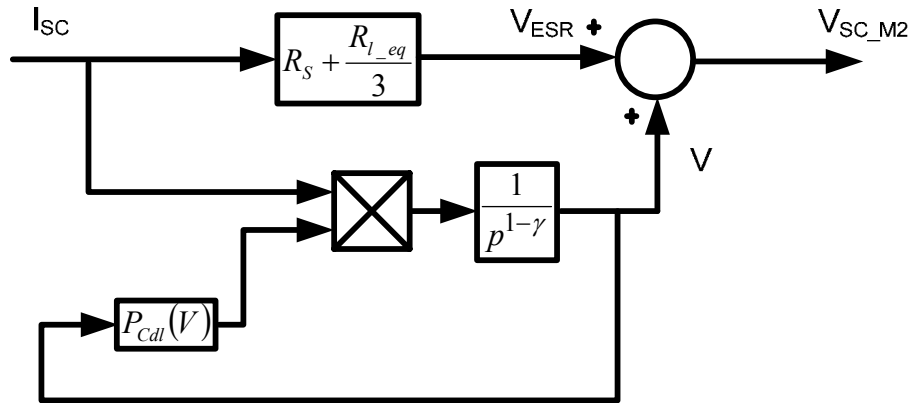


Figure 5.2 Implantation du modèle non linéaire M2 sous Matlab/Simulink

Les deux modèles peuvent donc être simulés dans le domaine temporel. L'identification des paramètres des deux modèles est réalisée à partir d'essais temporels.

5.2.2 Identification des paramètres

Comme indiqué précédemment, l'identification des paramètres est effectuée sur des essais dans le domaine temporel réalisés sur un élément Maxwell 2000F-2.5V placé dans une enceinte climatique à une température de 50°C.

Le profil en courant utilisé pour l'identification a volontairement une composition spectrale large et est caractérisé par des niveaux de courant élevés pour couvrir la plupart des besoins en puissance crête que l'on peut rencontrer dans des applications de type véhicule électrique et hybride (VEH). Ce profil en courant, illustré sur la figure 5.3, a été appliqué à l'élément et répété pendant 10 minutes. En effet, l'expérience montre qu'une seule période est insuffisante pour obtenir une identification précise des paramètres, notamment à cause de l'incertitude sur les conditions initiales réelles.

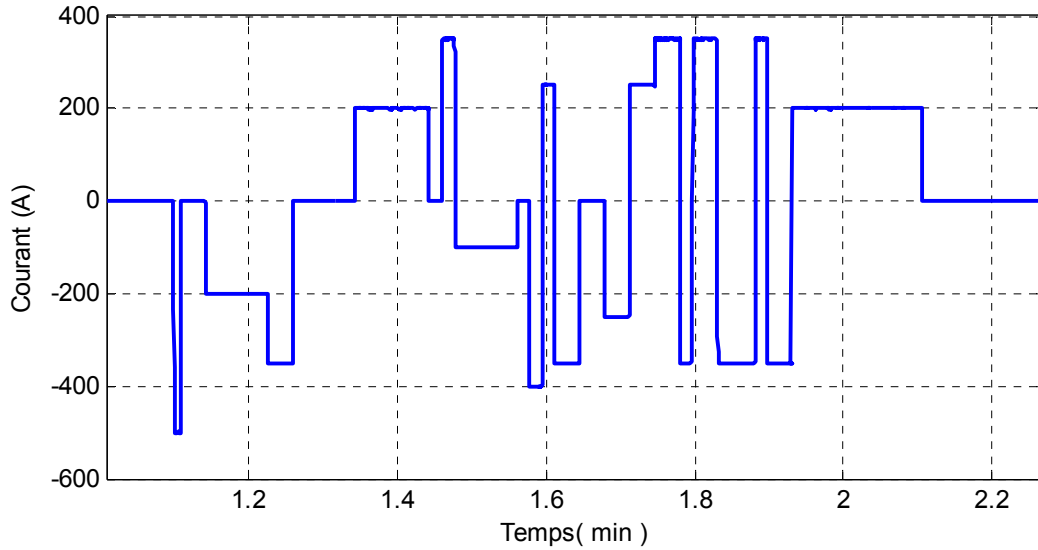


Figure 5.3 Profil en courant utilisé pour identifier des paramètres des modèles M1 et M2

Afin d'identifier les différents paramètres des deux modèles, deux critères de minimisation de l'erreur entre la tension mesurée et la réponse en tension calculée sont définis :

$$J_{M1}(P_{M1}) = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^K [V_{SC_M1}(P_{M1}) - V_{SC_mesurée}]^2$$

$$J_{M2}(P_{M2}) = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^K [V_{SC_M2}(P_{M2}) - V_{SC_mesurée}]^2, \quad (5.8)$$

avec P_{M1} et P_{M2} les vecteurs de paramètres du modèle M1 et du modèle M2 respectivement. Le nombre total de points du fichier de mesure est ici noté K . Pour le modèle M1, la prise en compte de la dépendance en tension des paramètres est faite de la manière suivante :

$$k_{ads}(V) + \text{sign}(I_{SC}) \Delta k_{ads}(V) = k_{ads_1} V + k_{ads_2} V^2 + \text{sign}(I_{SC}) \Delta k_{ads_1} V. \quad (5.9)$$

Pour le modèle M2, la dépendance en tension est prise en compte de la manière suivante :

$$P_{cdl}(V) = k_0 + k_1 V + k_2 V^2 \quad (5.10)$$

La définition des vecteurs de paramètres P_{M1} et P_{M2} est alors :

$$P_{M1} = [ESR \quad \gamma \quad k_{ads_1} \quad k_{ads_2} \quad \Delta k_{ads_1}] \text{ et } P_{M2} = [ESR \quad \gamma \quad k_0 \quad k_1 \quad k_2] \quad (5.11)$$

avec $ESR = R_S + R_{l_eq}/3$. La valeur du paramètre C_{DL} du modèle M1 a été obtenue par un précédent essai de voltampérométrie cyclique. La capacité de double couche mesurée est de 1485F. Un programme Matlab permettant de minimiser les deux critères J_{M1} et J_{M2} a permis d'obtenir les paramètres des différents modèles. Les résultats sont regroupés dans le tableau 5.1.

Modèle M1

$ESR (m\Omega)$	γ	k_{ads_1}	k_{ads_2}	Δk_{ads_1}
0.324	0.97	0,0277	0,021	$-1,2.10^{-4}$

Modèle M2

$ESR (m\Omega)$	γ	k_θ	k_1	k_2
0.324	8.10^{-3}	$7,95.10^{-4}$	$-1,982.10^{-4}$	$4,10.10^{-5}$

Tableau 5.1 Résultats de l'identification des paramètres des modèles M1 et M2

Pour l'étape de validation des modèles, un second profil en courant a été appliqué au supercondensateur à la suite du profil en courant utilisé pour l'identification.

5.2.3 Validation

Un second profil a été utilisé pour la validation des différents modèles. Ce profil en courant, illustré sur la figure 5.4, a été également choisi avec des niveaux de courant élevés et avec une composition spectrale large.

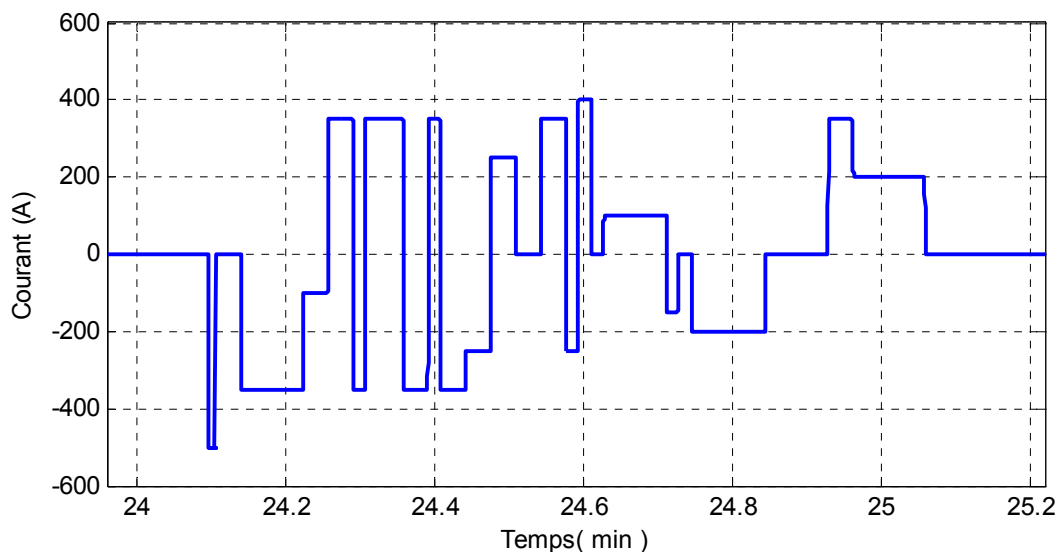


Figure 5.4 Profil en courant utilisé pour la validation des modèles M1 et M2

Pour éviter les problèmes de conditions initiales lors de l'essai de validation, l'intégralité du test a été simulée. C'est-à-dire que sur la validation du modèle, les douze premières minutes correspondent aux données utilisées pour l'identification et les vingt minutes suivantes correspondent au profil en courant utilisé pour la validation. Les deux modèles ont été simulés et leurs réponses en tension ont été comparées avec la tension mesurée sur l'élément. La figure 5.5 représente l'évolution de la tension mesurée et celle obtenue avec le modèle M1.

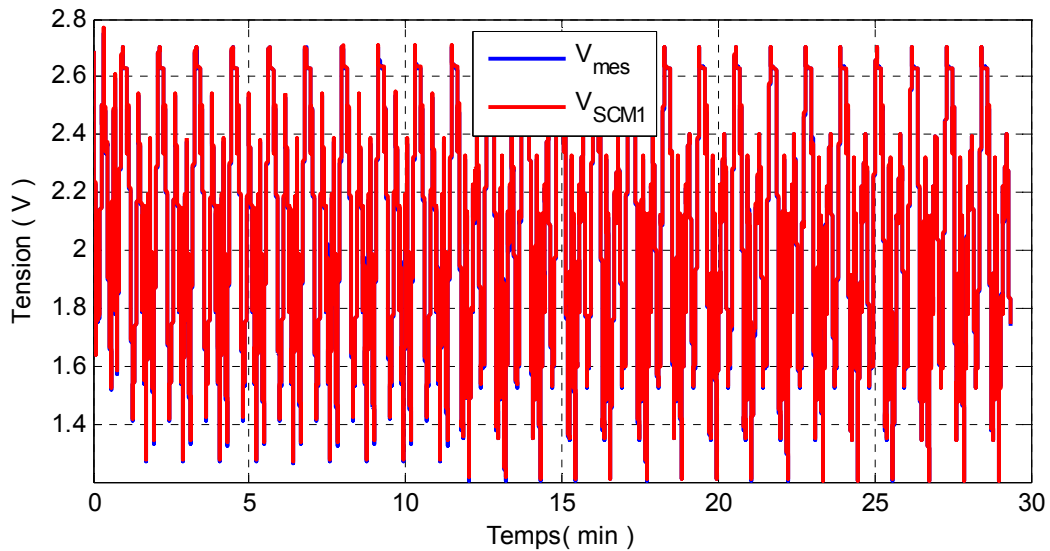


Figure 5.5 Réponse en tension mesurée et calculée avec le modèle M1

Les éventuelles différences entre les deux réponses ne sont pas visibles sur cette figure. Ainsi, la figure 5.6 représente l'erreur relative entre la réponse en tension du modèle et la réponse en tension de l'élément.

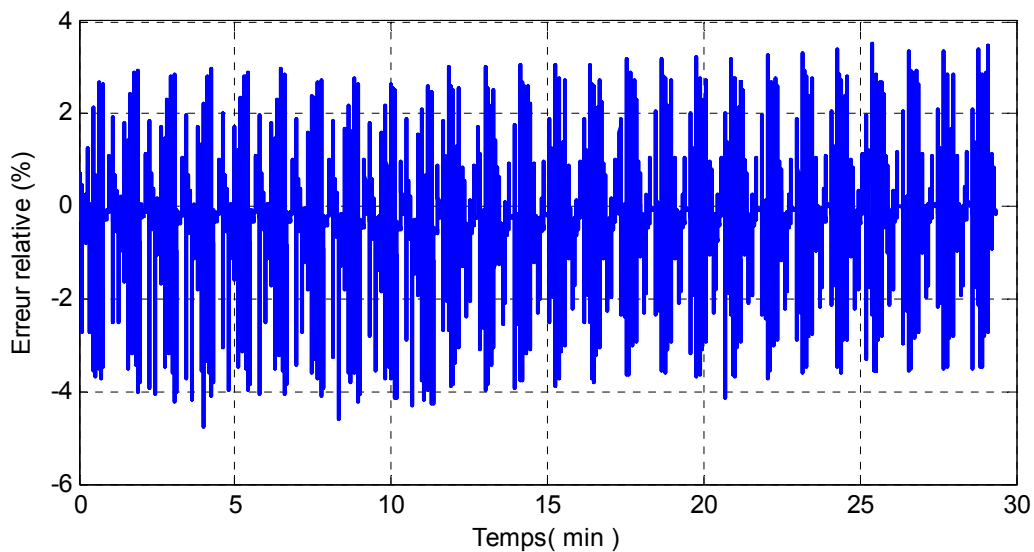


Figure 5.6 Erreur relative entre la réponse en tension mesurée et calculée avec le modèle M1

L'erreur relative est d'environ $\pm 4\%$, cependant sa valeur moyenne semble proche de zéro. Afin d'observer de plus près les différents pics sur cette erreur relative, un agrandissement des deux réponses sur une période est représenté sur la figure 5.7.

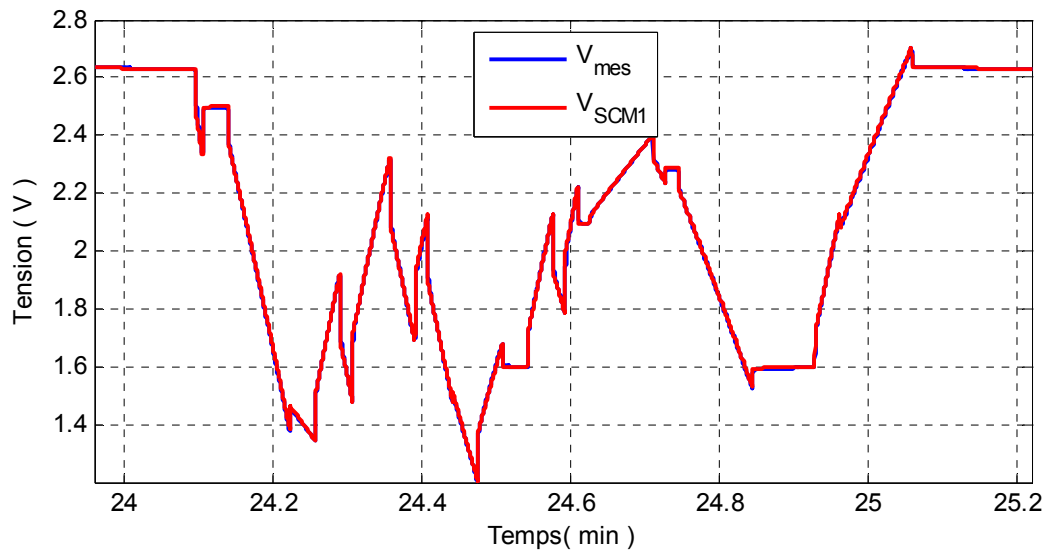


Figure 5.7 Réponse en tension de l'élément et du modèle M1

Cette figure 5.7 montre que la différence entre les deux réponses reste très faible. L'erreur relative sur intervalle de temps est représentée sur la figure 5.8

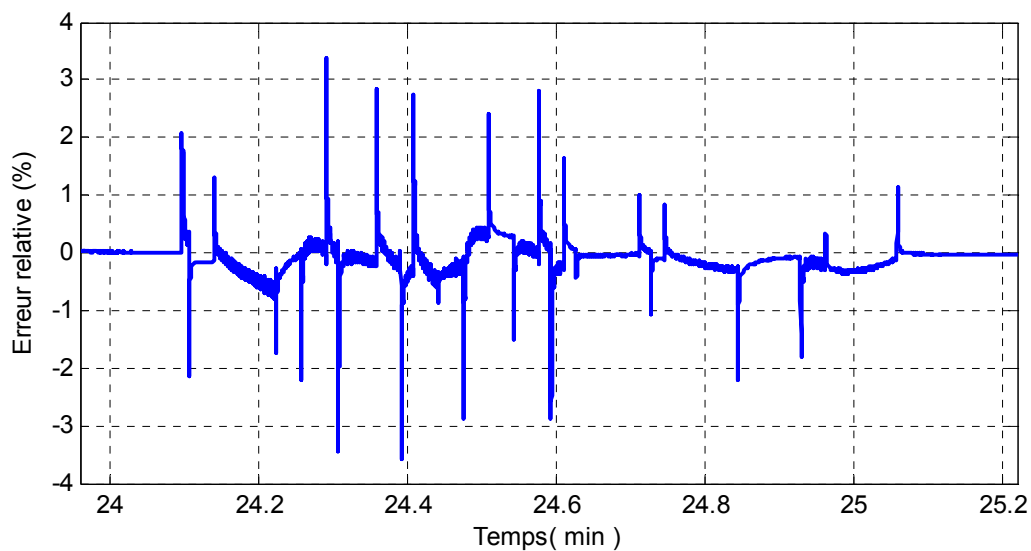


Figure 5.8 Erreur relative sur un cycle entre la tension mesurée et calculée

Les pics observés sur l'erreur relative correspondent aux premiers instants de charge, de décharge et de relaxation. La raison principale est que le modèle est caractérisé par une bande passante volontairement limitée aux basses fréquences. En conséquence, les variations rapides du courant d'excitation ne peuvent être prises en compte par le modèle. Malgré cette limitation, le modèle permet de reproduire assez fidèlement le comportement dynamique du supercondensateur. L'erreur relative moyenne sur un cycle est quasi nulle même après 25 minutes de test.

En ce qui concerne le modèle M2, la figure 5.9 présente les résultats de simulation et de mesure sur une durée de presque 30 minutes.

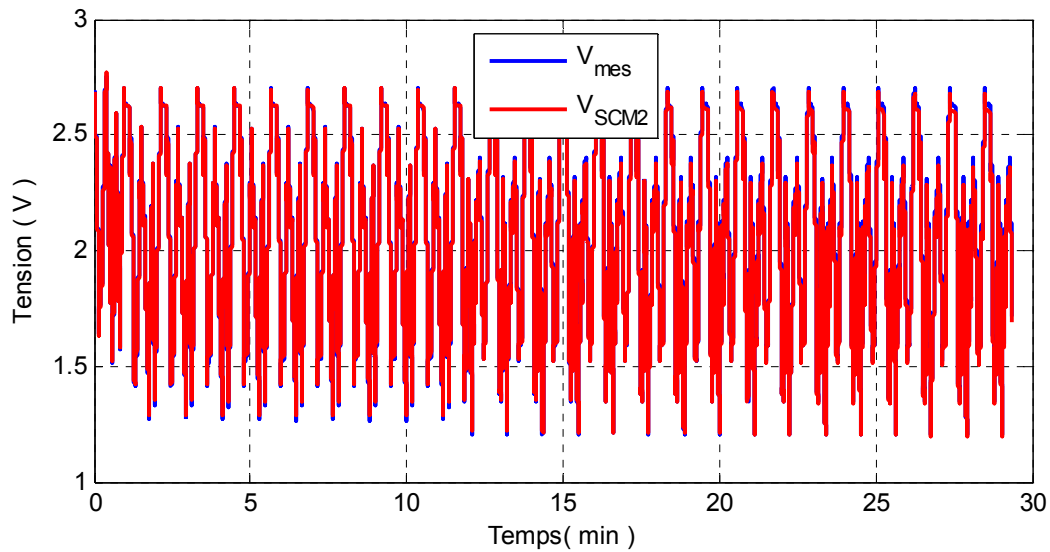


Figure 5.9 Réponse en tension mesurée et calculée avec le modèle M2

Contrairement au modèle M1, la valeur moyenne de la tension du modèle M2 semble diminuer au cours du temps alors qu'elle est constante en pratique comme le montre l'erreur relative entre les deux réponses en tension représentée sur la figure 5.10.

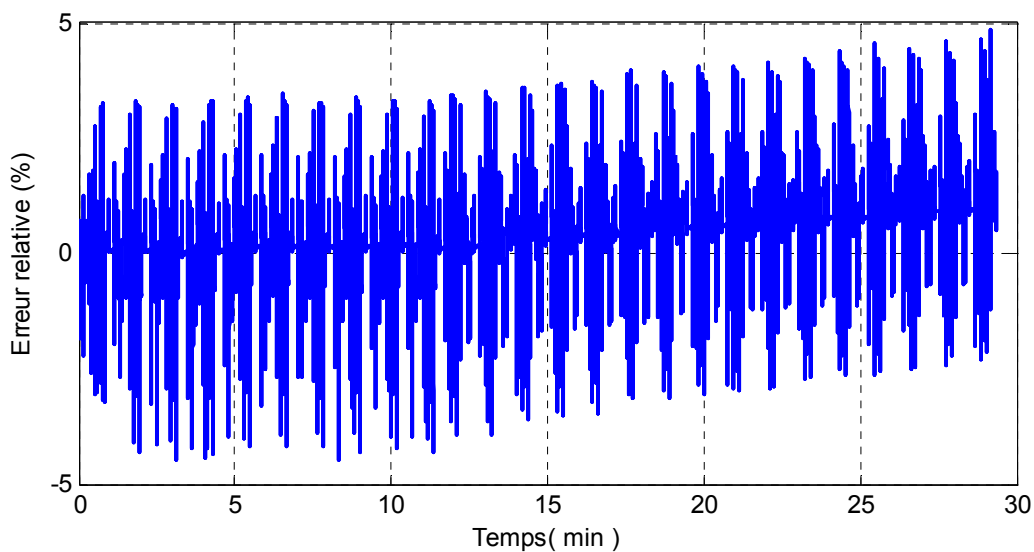


Figure 5.10 Erreur relative entre la tension mesurée et calculée avec le modèle M2

Comme le mettait en évidence la figure 5.9, l'erreur relative diverge tout le long de l'essai. Cela signifie que le modèle M2 ne permet pas de rendre compte correctement du comportement dynamique du supercondensateur. De toute évidence, tous les phénomènes régissant le comportement réel n'ont pas été bien modélisés. Un agrandissement de la réponse en tension sur une période est présenté figure 5.11.

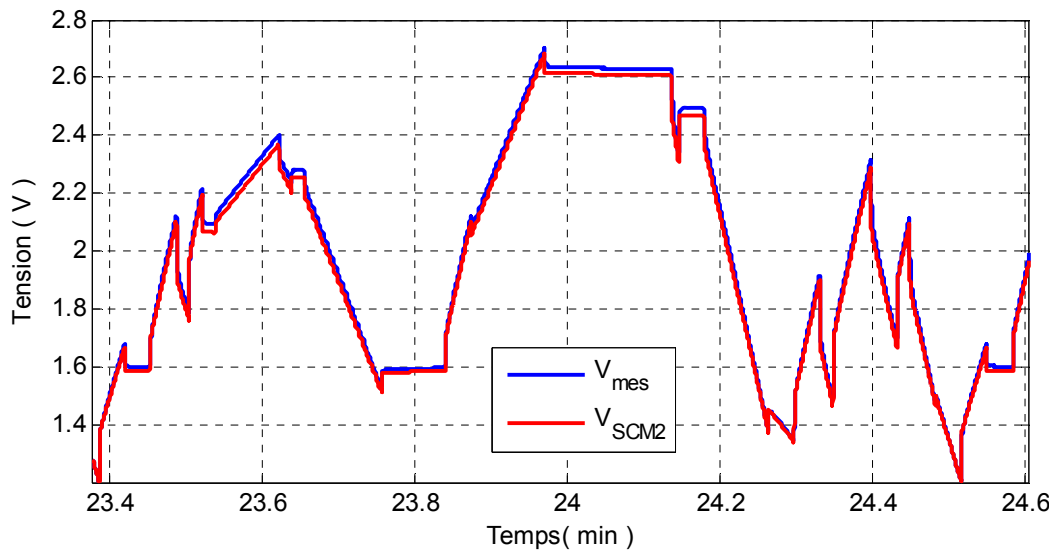


Figure 5.11 Réponse en tension du supercondensateur et du modèle M2

Après 24 minutes d'essai, des différences apparaissent entre la réponse en tension du modèle et la réponse en tension de l'élément. Cela s'explique par le fait que le modèle M2 ne fait pas la distinction entre charge et décharge. De ce fait, le modèle M2 ne permet pas de modéliser le comportement du supercondensateur sur des temps longs. La figure 5.12 représente l'erreur relative entre la réponse en tension du modèle et celle du supercondensateur sur une période.

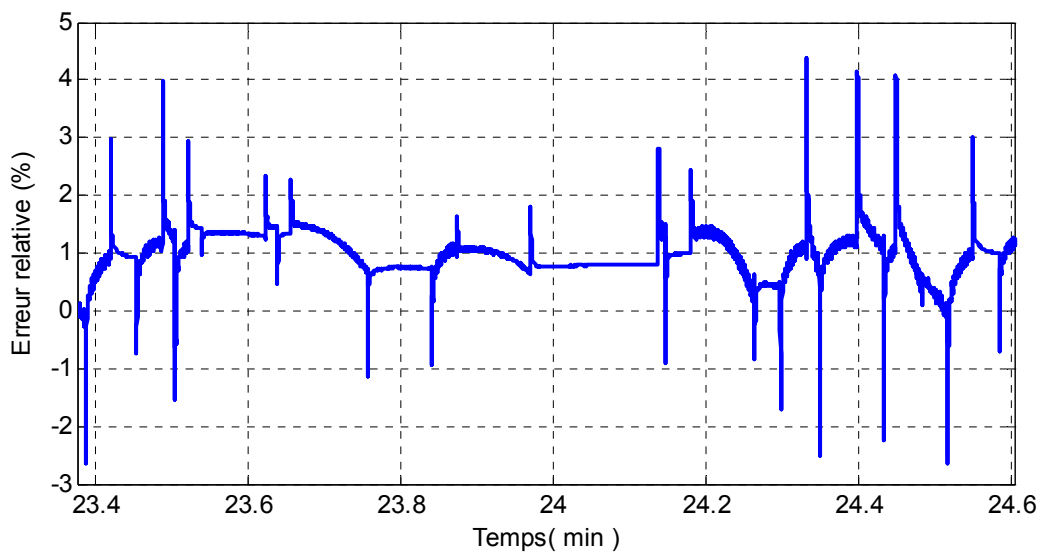


Figure 5.12 Erreur relative entre la tension mesurée et calculée avec le modèle M2

Pour les mêmes raisons que pour le modèle M1, lors des changements de niveau de courant, des pics apparaissent sur l'erreur relative. De plus, le fait de ne pas prendre en compte les différences entre charge et décharge conduit à une augmentation de l'erreur relative à chaque cycle.

Cette étude a mis en évidence l'intérêt de comprendre les phénomènes régissant le comportement du supercondensateur afin d'obtenir un modèle reproduisant le plus fidèlement possible son comportement. Les modèles développés jusqu'à présent n'avaient pas ou peu de lien avec la physique du composant et certains phénomènes n'étaient pas pris en compte. De ce fait, il était plus compliqué de développer des modèles de faible complexité reproduisant le comportement du supercondensateur. En revanche et grâce aux résultats présentés au chapitre 3 et 4, le modèle M1 est un modèle de faible complexité qui admet un comportement dynamique très similaire à celui du supercondensateur.

5.3 Méthode d'identification des paramètres et validation

Au paragraphe précédent, les paramètres du modèle M1 ont été déterminés sur des essais combinant plusieurs charges et décharges et par une procédure de minimisation d'erreur basée sur la méthode des moindres carrés non linéaire appliquée à l'ensemble des paramètres. Cependant, dans le cas d'applications embarquées, il est plus judicieux d'identifier les paramètres du modèle en s'appuyant sur une méthodologie simple qui ne soit pas basée sur des algorithmes récursifs et qui soit facilement implémentable. Le paragraphe suivant propose donc une méthode d'identification originale et présente les différentes étapes qui conduisent à sa validation.

5.3.1 Méthode d'identification des paramètres

Avant même de déterminer la résistance série du supercondensateur, il est nécessaire d'effectuer un essai de voltampérométrie cyclique dans la plage de tension $[-0.5V, 2.7V]$ afin de déterminer la valeur de la capacité de double couche C_{DL} . Cet essai a été réalisé avec un dV/dt de $30mV/s$. Les résultats sont présentés figure 5.13.

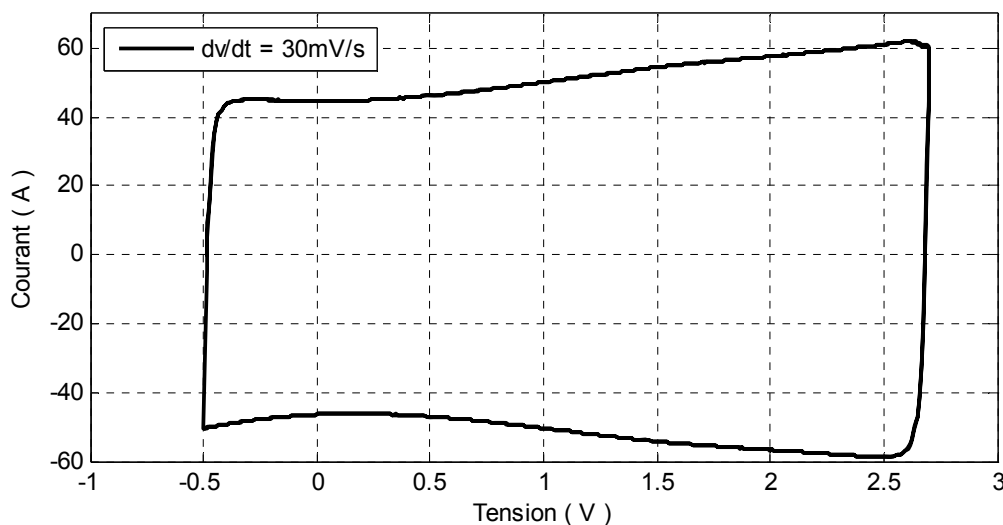


Figure 5.13 Résultats de voltampérométrie cyclique à $dV/dt=30mV/s$

Comme indiqué au chapitre 3, la capacité de double couche est déterminée à partir des essais de voltampérométrie cyclique. Le courant capacitif estimé étant de 43A (voir figure 3.15), la capacité de double couche C_{DL} est donc de 1433F.

La détermination de la résistance série ESR est la seconde étape de la procédure d'identification des paramètres du modèle non linéaire M1. Pour cela, un simple essai de charge à courant constant suffit. Ainsi, un courant de charge de 80 A a été appliqué au supercondensateur sur la gamme de tension [1.72V,1.99V] comme illustré sur la figure 5.14.

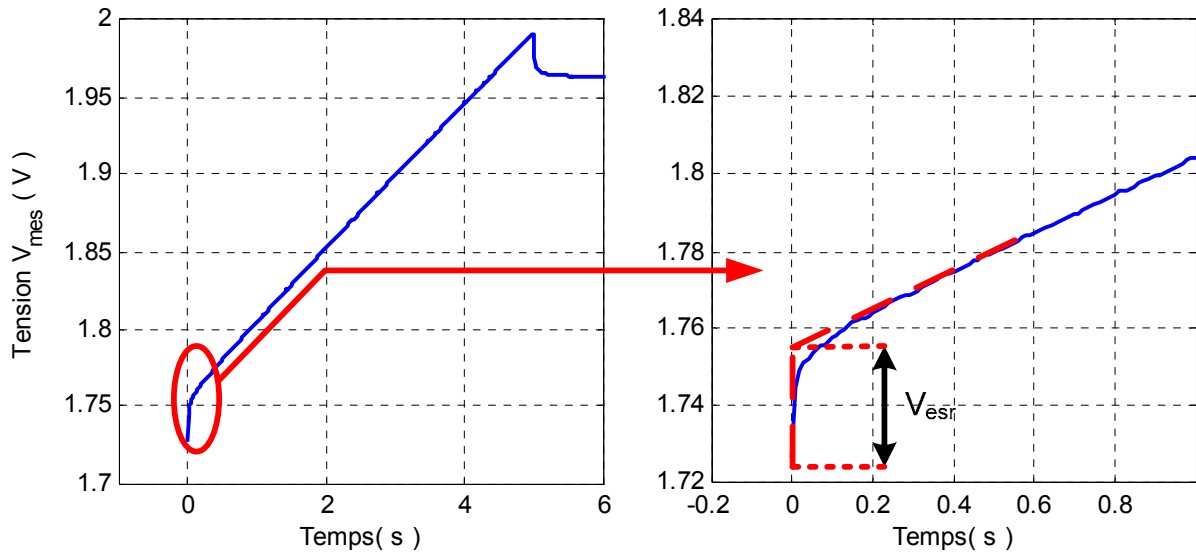


Figure 5.14 Réponse en tension sur un pulse de charge à 80A

Le modèle non linéaire développé prend en compte uniquement le comportement en basse fréquence. Afin de déterminer la valeur de la résistance série, la différence de potentiel engendrée par l' ESR est notée V_{ESR} . Elle correspond à la différence entre la tension à vide et la tension au point d'intersection de la tangente à la variation de tension sur l'intervalle $[0.2s, I_s]$ avec la verticale comme illustré sur la figure 5.14. L' ESR est donc déterminé de la manière suivante :

$$ESR = \frac{V_{ESR}}{I_{SC}(t_0 + 0.05s) - I_{SC}(t_0)} = \frac{V_{mes}(t_0 + 0.05s) - V_{mes}(t_0)}{I_{SC}(t_0 + 0.05s) - I_{SC}(t_0)}. \quad (5.12)$$

Pour l'essai représenté sur la figure 5.14, la valeur de l' ESR est 0.321mΩ.

L'étape suivante consiste à déterminer la valeur de γ . Pour cela, on réalise une charge suivie d'une phase de relaxation autour d'une tension d'équilibre en considérant que le modèle M1 est quasi linéaire sur cette plage de tension. Ainsi, l'essai réalisé pour déterminer l' ESR peut être exploité pour l'identification de γ .

Dans un premier temps, les tensions liées à l'*ESR* et à la capacité de double couche sont soustraites à la tension totale mesurée aux bornes de l'élément, soit :

$$V_{ads}(t) = V_{SC}(t) - V_{esr_cdl}(t). \quad (5.13)$$

La différence entre ces deux tensions est notée V_{ads} . Cette tension résulte de l'adsorption des charges au niveau de l'électrode. Plus la quantité de charges adsorbées est importante, plus la tension V_{ads} est élevée. La tension V_{esr_cdl} ne correspond pas exactement à la tension liée à la double couche et à l'*ESR* car elle prend aussi en compte la tension initiale à $t=0$ de V_{ads} , soit :

$$V_{esr_cdl}(t) = V_{SC}(t=0) + V_{esr}(t) + V_{cdl}(t) \quad (5.14)$$

avec

$$V_{SC}(t=0) = V_{cdl}(t=0) + V_{ads}(t=0). \quad (5.15)$$

La tension V_{esr_cdl} a été obtenue par simulation sous Matlab/Simulink en utilisant les valeurs des paramètres identifiés précédemment. La figure 5.15 représente l'évolution au cours du temps de la tension mesurée du supercondensateur et de la tension V_{esr_cdl} simulée.

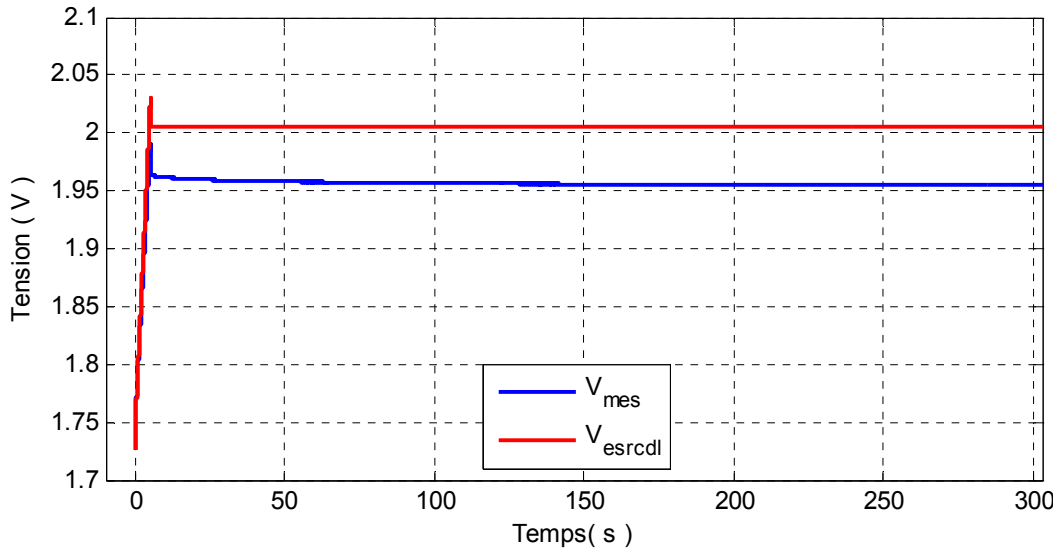


Figure 5.15 Evolution de la tension mesurée et de la tension V_{esr_cdl} simulée

La différence entre ces deux courbes correspond à la tension V_{ads} . Cette tension étant négative, sa valeur absolue est utilisée par la suite. L'évolution de la valeur absolue de la tension V_{ads} au cours du temps est représentée figure 5.16.

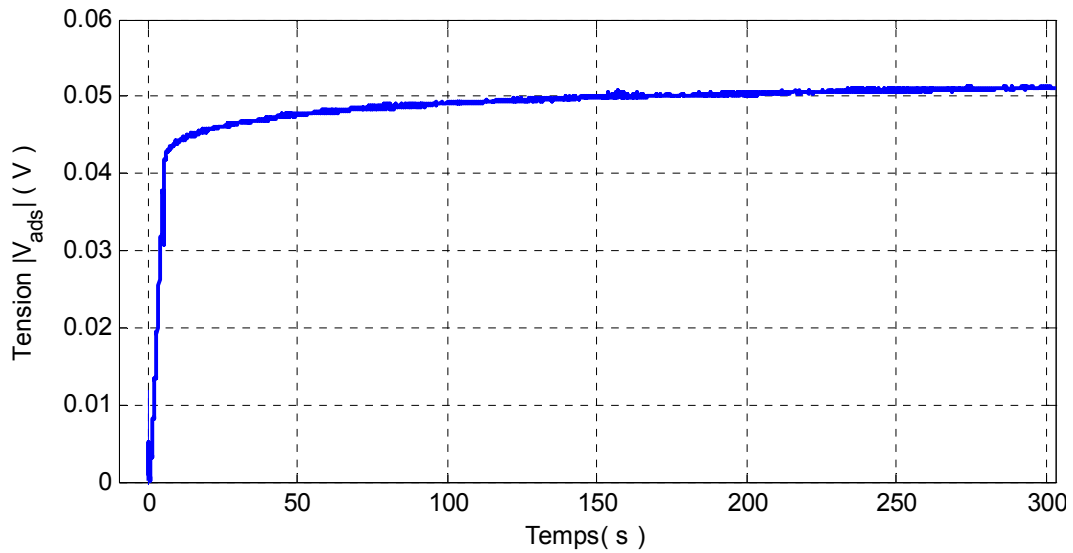


Figure 5.16 Evolution de la tension $|V_{ads}|$

La tension V_{ads} correspond à la réponse à un pulse de courant de l'impédance décrite par l'équation :

$$V_{ads}(p) = \frac{K_{ads}(V_0)}{C_{dl} p^{2-\gamma}} I_{SC}(p) \quad (5.16)$$

avec $I_{SC}(p) = (I_0/p)(1 - e^{-t_f \cdot p})$, et où $K_{ads}(V_0)$ désigne le facteur d'adsorption autour de la tension d'équilibre V_0 .

Il faut préciser que cette impédance n'est définie sous cette forme qu'au voisinage de la tension d'équilibre.

La transformée de Laplace inverse appliquée à l'expression (5.16) conduit à l'expression de l'évolution de la tension V_{ads} au cours du temps :

$$V_{ads}(t) = -\frac{I_0 \cdot k_{ads}}{C_{dl} \cdot \Gamma(3-\gamma)} (t^{2-\gamma} - (t-t_p)^{2-\gamma}) \quad (5.17)$$

où t_p désigne la fin du pulse de courant. Cette expression est valable uniquement pour des temps supérieurs ou égaux à t_p .

Etant donné que dans l'expression de V_{esr_cdl} la tension initiale à $t=0$ de V_{ads} a été prise en compte comme indiqué aux équations (5.14) et (5.15), $V_{ads}(t=0)$ n'intervient pas dans l'expression (5.17). L'expression (5.17) peut donc être réécrite de la manière suivante :

$$V_{ads}(t) = -\frac{I_0 \cdot k_{ads} \cdot t^{2-\gamma}}{C_{dl} \cdot \Gamma(3-\gamma)} \left(1 - \left(1 - \frac{t_p}{t} \right)^{2-\gamma} \right). \quad (5.18)$$

En considérant la limite quand t_p/t tend vers 0, le développement limité de l'expression (5.18) permet d'obtenir l'expression analytique de la tension V_{ads} à deux instants différents :

$$V_{ads}(t_1) = -\frac{I_0 \cdot k_{ads} \cdot t_p \cdot (2-\gamma)}{C_{dl} \cdot \Gamma(3-\gamma)} t_1^{1-\gamma} \quad (5.19)$$

$$V_{ads}(t_2) = -\frac{I_0 \cdot k_{ads} \cdot t_p \cdot (2-\gamma)}{C_{dl} \cdot \Gamma(3-\gamma)} t_2^{1-\gamma} . \quad (5.20)$$

En calculant le logarithmique du rapport entre (5.20) et (5.19), l'expression suivante dans laquelle γ est l'inconnue est obtenue :

$$\log(V_{ads}(t_2)) - \log(V_{ads}(t_1)) = (1-\gamma) \log\left(\frac{t_2}{t_1}\right) \quad (5.21)$$

En considérant n instants différents, il est alors possible de généraliser l'équation (5.21). Ces n instants doivent respecter la condition $t_p/t_i \rightarrow 0$. Pour cette généralisation, la forme vectorielle semble la plus appropriée et conduit au système suivant:

$$\begin{bmatrix} \log(V_{ads}(t_2)) - \log(V_{ads}(t_1)) \\ \log(V_{ads}(t_i)) - \log(V_{ads}(t_1)) \\ \log(V_{ads}(t_n)) - \log(V_{ads}(t_1)) \end{bmatrix} = (1-\gamma) \begin{bmatrix} \log\left(\frac{t_2}{t_1}\right) \\ \log\left(\frac{t_i}{t_1}\right) \\ \log\left(\frac{t_n}{t_1}\right) \end{bmatrix} . \quad (5.22)$$

Le système (5.22) peut se réécrire de la manière suivante :

$$Y = (1-\gamma)X . \quad (5.23)$$

La relation (5.23) met en évidence que le paramètre γ s'obtient en résolvant un système linéaire où $1-\gamma$ est l'inconnue. Ce paramètre peut donc être déterminé en utilisant la méthode des moindres carrés :

$$(1-\gamma) = ({}^T X X)^{-1} {}^T X Y . \quad (5.24)$$

Cette méthode, appliquée à l'essai de la figure 5.16, a conduit à $\gamma=0.963$.

A présent, il reste à identifier les paramètres k_{ads_1} , k_{ads_2} et Δk_{ads_1} . Pour cela un essai a été réalisé avec le profil en courant présenté figure 5.3. La réponse en tension de l'élément est représentée sur la figure 5.17.

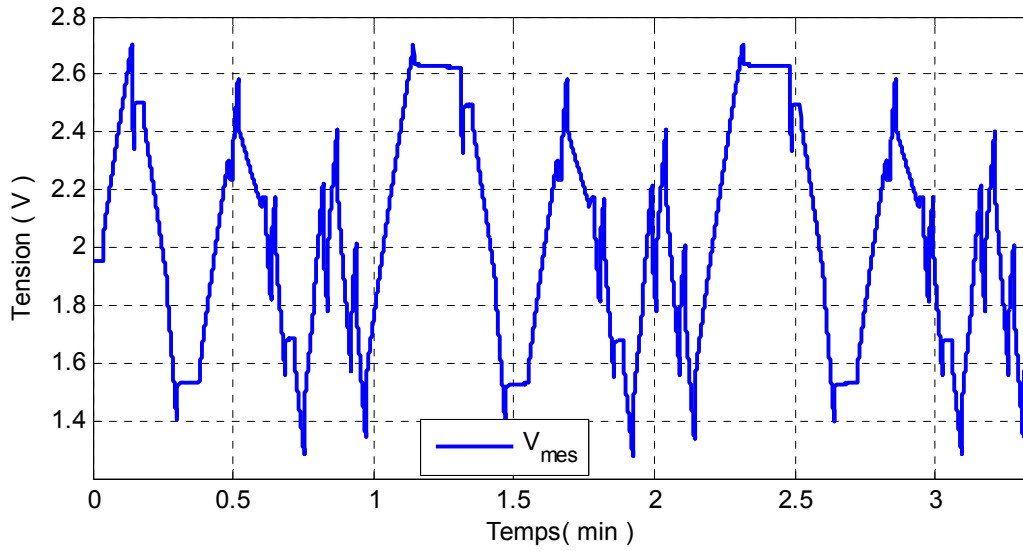


Figure 5.17 Réponse en tension du supercondensateur au profil en courant d'identification

Comme pour γ , ces 3 paramètres sont identifiés à partir de l'évolution de V_{ads} au cours du temps. Pour cela, la tension liée à l'ESR et à la capacité de double couche notée V_{esr_cdl} a été simulée sous Matlab/Simulink. L'évolution de cette tension $V_{ads}(t)$ est obtenue en faisant la différence entre la tension mesurée et V_{esr_cdl} . La figure 5.18 représente l'évolution de $V_{ads}(t)$.

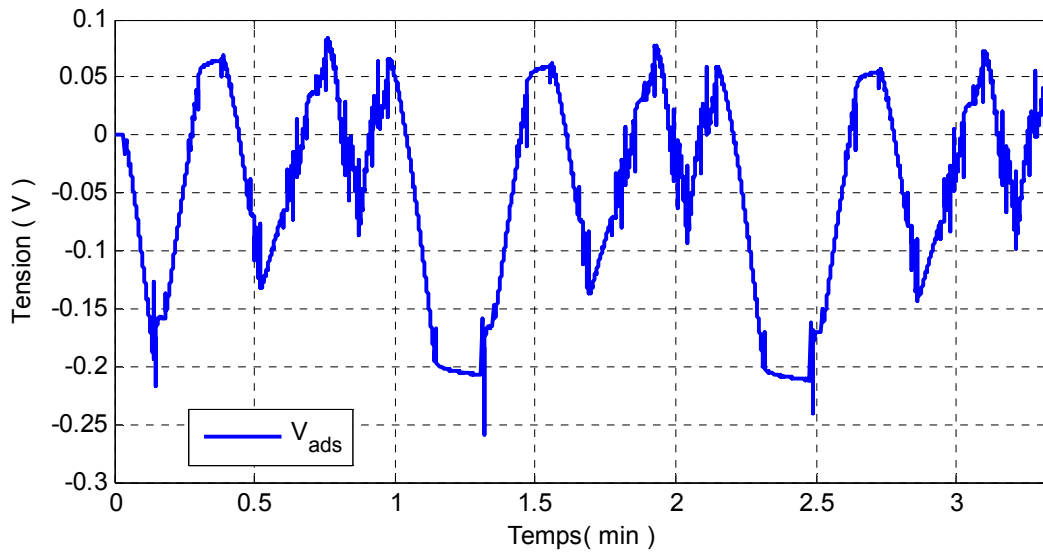


Figure 5.18 Evolution de la tension V_{ads} au cours de l'essai d'identification

L'objectif est de déterminer les valeurs des paramètres k_{ads_1} , k_{ads_2} et Δk_{ads_1} de telle sorte que la tension V_{ads} simulée corresponde à la tension V_{ads} mesurée. La représentation d'état liée à V_{ads} s'écrit de la manière suivante :

$$\begin{cases} \frac{d^{2-\gamma}}{dt^{2-\gamma}} z_2 = -\frac{k_{ads_1}V + k_{ads_2}V^2 + \text{sign}(I_{SC})\Delta k_{ads_1}V}{C_{dl}} I_{SC} , \\ V_{ads} = z_2 \end{cases} \quad (5.25)$$

ou encore :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d^{2-\gamma}}{dt^{2-\gamma}} z_2 = - \left(k_{ads_1} \cdot \frac{V \cdot I_{SC}}{C_{dl}} + k_{ads_2} \cdot \frac{V^2 \cdot I_{SC}}{C_{dl}} + \Delta k_{ads_1} \cdot \frac{\text{sign}(I_{SC}) V \cdot I_{SC}}{C_{dl}} \right) \\ V_{ads} = z_2 \end{array} \right. \quad (5.26)$$

où V correspond à la tension du supercondensateur privée de la tension lié à l'ESR.

Etant donnée que les paramètres k_{ads_1} , k_{ads_2} et Δk_{ads_1} sont constants, il est possible, à partir de la représentation d'état (5.26) d'établir la relation suivante dans le domaine de Laplace :

$$V_{ads}(p) = -(k_{ads_1} \cdot Y_1(p) + k_{ads_2} \cdot Y_2(p) + \Delta k_{ads_1} Y_3(p)) \quad (5.27)$$

avec

$$Y_1(p) = \frac{V \cdot I_{SC}}{C_{dl} p^{2-\gamma}}, \quad Y_2(p) = \frac{V^2 \cdot I_{SC}}{C_{dl} p^{2-\gamma}} \quad \text{et} \quad Y_3(p) = \frac{\text{sign}(I_{SC}) V \cdot I_{SC}}{C_{dl} p^{2-\gamma}}. \quad (5.28)$$

En appliquant la transformée de Laplace inverse à l'expression (5.27), on obtient :

$$V_{ads}(t_i) = -(k_{ads_1} \cdot Y_1(t_i) + k_{ads_2} \cdot Y_2(t_i) + \Delta k_{ads_1} Y_3(t_i)). \quad (5.29)$$

Les évolutions de Y_1 , Y_2 et Y_3 au cours du temps sont obtenues à partir du schéma de simulation de la figure 5.19.

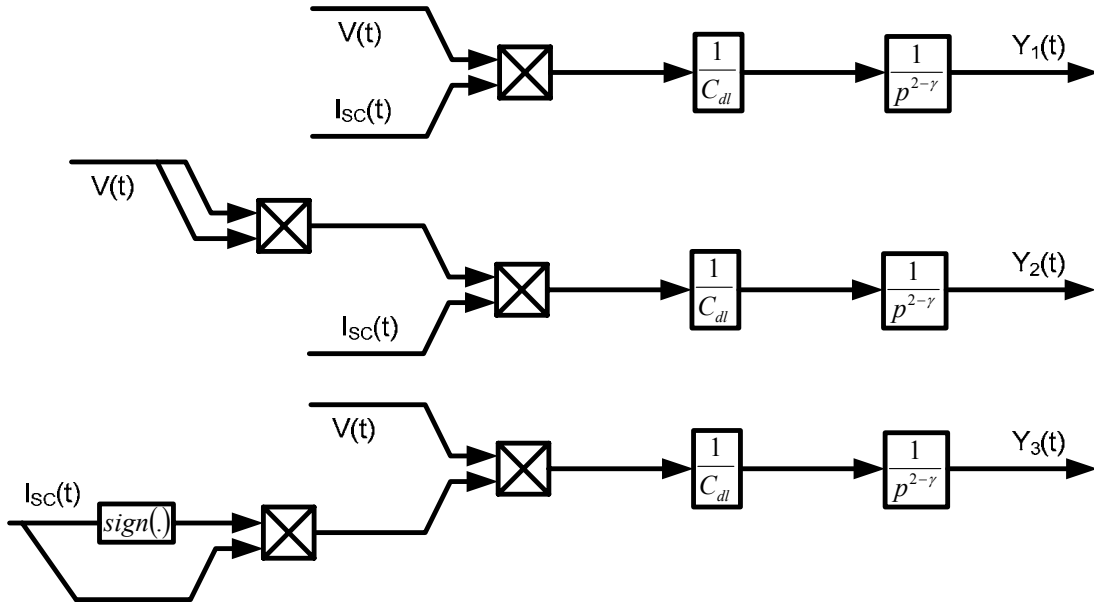


Figure 5.19 Schéma de simulation de $Y_1(t)$, $Y_2(t)$ et $Y_3(t)$

Les résultats obtenus grâce à cette simulation sont ensuite intégrés dans l'équation (5.29). Dans cette équation, seuls les paramètres k_{ads_1} , k_{ads_2} et Δk_{ads_1} sont inconnus.

En généralisant l'équation (5.29) à l'ensemble des points, on obtient le système linéaire suivant :

$$\begin{bmatrix} V_{ads}(0) & \dots & V_{ads}(t_f) \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} k_{ads_1} & k_{ads_2} & \Delta k_{ads_1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Y_1(0) & \dots & Y_1(t_f) \\ Y_2(0) & \dots & Y_2(t_f) \\ Y_3(0) & \dots & Y_3(t_f) \end{bmatrix} \quad (5.30)$$

de la forme :

$$V_{ads} = -k.Y_i \quad (5.31)$$

avec $k = \begin{bmatrix} k_{ads_1} & k_{ads_2} & \Delta k_{ads_1} \end{bmatrix}$.

Les paramètres k_{ads_1} , k_{ads_2} et Δk_{ads_1} peuvent être déterminés en appliquant la méthode des moindres carrés, soit :

$$-k = \left({}^T Y_i Y_i \right)^{-1} {}^T Y_i V_{ads} . \quad (5.32)$$

En appliquant cette méthode, on obtient les résultats suivants :

$$k_{ads_1} = 4,85.10^{-2} \quad k_{ads_2} = 1,69.10^{-2} \quad \Delta k_{ads_1} = -2,62.10^{-4} . \quad (5.33)$$

Le tableau 5.2 regroupe l'ensemble des valeurs des paramètres du modèle M1.

Modèle M1

<i>ESR (mΩ)</i>	γ	k_{ads_1}	k_{ads_2}	Δk_{ads_1}
0.321	0.963	$4.85.10^{-2}$	$1.69.10^{-2}$	$-2,62.10^{-4}$

Tableau 5.2 Paramètres du modèle M1

Les valeurs obtenues sont relativement proches de celles obtenues par la méthode d'identification globale présentée section 5.2.2. Ces valeurs sont utilisées dans la partie suivante pour la validation du modèle dans le domaine temporel.

5.3.2 Validation

Comme présenté au paragraphe 5.2.3, il est nécessaire de valider le modèle avec des données différentes de celles utilisées pour l'identification. Cependant, pour s'affranchir du problème de conditions initiales, le profil de validation a été appliqué dès la fin du profil en courant utilisé pour l'identification. Les résultats de validation prennent donc en compte le profil d'identification qui correspond aux 17 premières minutes. La figure 5.20 représente l'évolution de la tension mesurée aux bornes de l'élément et celle calculée à partir du modèle non linéaire.

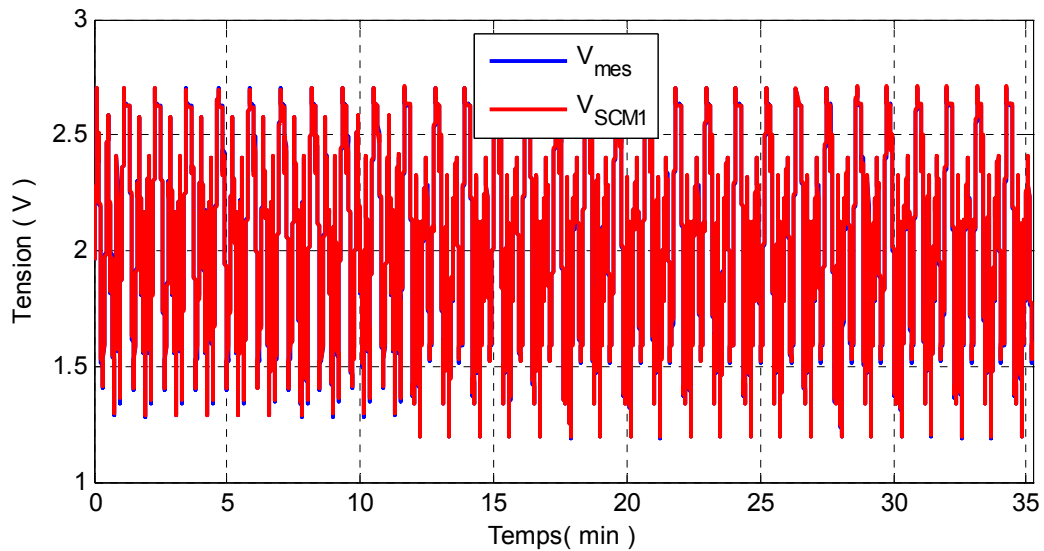


Figure 5.20 Réponse en tension mesurée et calculée avec le modèle M1

Sur la figure 5.20, à cette échelle de temps, aucune différence n'est visible entre la réponse en tension du modèle et du supercondensateur. Cela semble cohérent étant donné que les paramètres identifiés via la méthode précédente ont des valeurs proches de celles obtenues par la méthode d'identification globale.

Pour observer les différences au cours du temps, l'erreur relative entre la réponse en tension du modèle et la réponse en tension du supercondensateur est représentée figure 5.21.

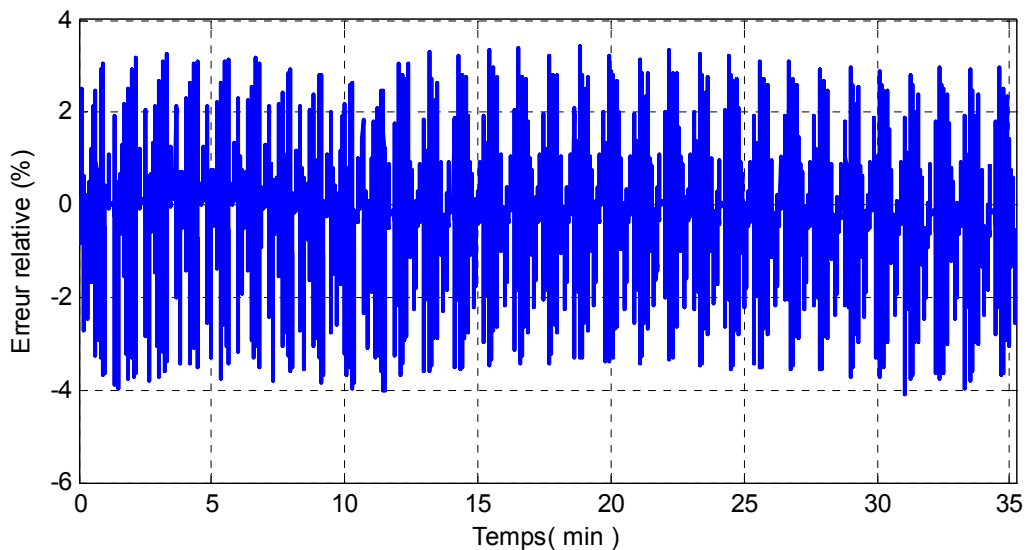


Figure 5.21 Erreur relative entre la tension mesurée et calculée avec le modèle M1

L'erreur relative est comprise entre 4% et -4% environ, cependant sa valeur moyenne semble proche de zéro. Pour juger de la précision du modèle, un agrandissement de l'erreur relative sur un cycle est illustré sur la figure 5.22.

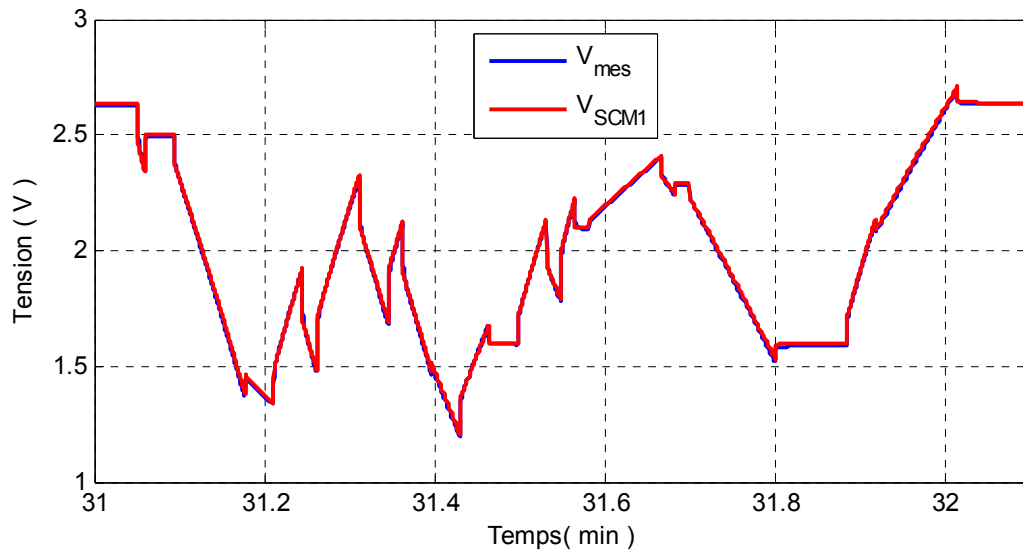


Figure 5.22 Réponse en tension mesurée et calculée avec le modèle M1 sur un cycle

Sur cette figure, les différences entre les deux réponses en tension sont très faibles. L'erreur relative sur cet intervalle de temps est représentée sur la figure 5.23.

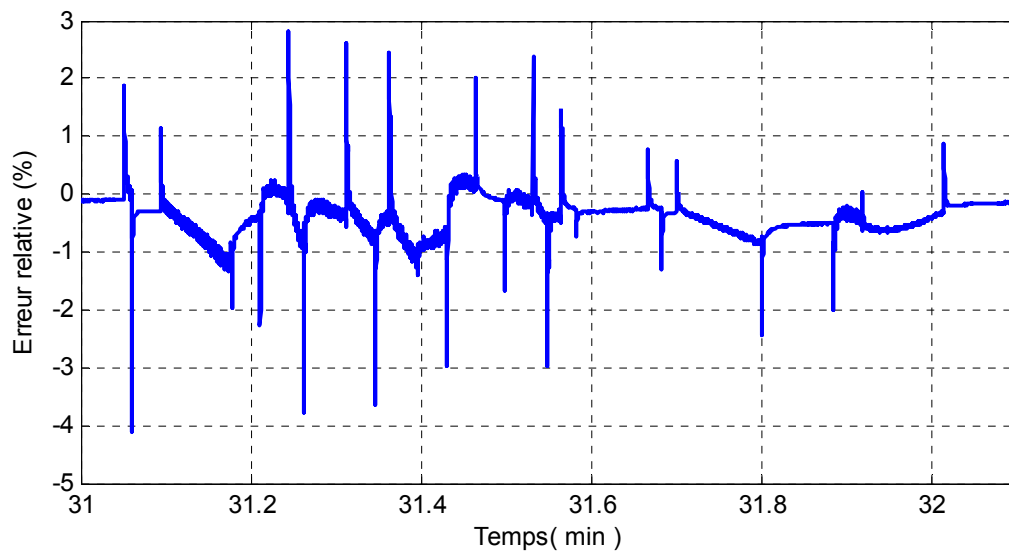


Figure 5.23 Erreur relative entre tension mesurée et calculée avec le modèle M1

Ce modèle non linéaire permet de reproduire le comportement temporel du supercondensateur sur des temps longs. Après 30 minutes de test, l'erreur relative moyenne est quasi nulle. La méthode d'identification mise en œuvre permet donc d'obtenir des résultats très satisfaisants.

5.4 Conclusion

L'objectif de ce chapitre a été de valider le comportement du modèle non linéaire et de présenter une méthode d'identification fiable et de faible complexité.

Des essais ont été réalisés sur une cellule 2000F/2.7V. Un profil en courant très discontinu et donc riche d'un point de vue fréquentiel a été utilisé pour observer les différences de comportement dynamique entre le modèle non linéaire *M1* et la cellule. Une première étape a consisté à identifier les paramètres du modèle à partir de la réponse en tension de l'élément pour un premier profil en courant appliqué pendant 12 minutes. Cette méthode d'identification fait appel à un programme complexe développé sous Matlab. Sur le profil en validation dont les 12 premières minutes d'essais correspondent aux données d'identification, la différence entre les deux réponses en tension est inférieure à 1% en moyenne après plus de 20 minutes d'essais. Les écarts les plus significatifs apparaissent sur des variations rapides de courant et proviennent de la bande passante limitée du modèle. Afin de valider la démarche choisie pour modéliser le comportement du supercondensateur, le modèle non linéaire *M2* issu des travaux de Brouji et al a été identifié et sa réponse en tension a été comparée à celle de l'élément. Les résultats ont mis en évidence que l'erreur relative diverge au cours du temps étant donné que les différences entre les comportements en charge et en décharge ne sont pas prises en compte.

Dans la seconde partie de ce chapitre, une méthode d'identification simple basée sur les moindres carrés est présentée et appliquée pour calculer les paramètres du modèle *M1*. Avec cette méthode, seulement 8 minutes d'essai sur un élément suffisent pour identifier les valeurs des paramètres du modèle. Cet essai est composé d'une première phase de charge suivie de 5 minutes de repos puis d'une seconde phase de 3 minutes pendant laquelle l'élément est excité avec un profil en courant très discontinu. Le comportement du modèle non linéaire *M1* identifié est alors comparé aux résultats expérimentaux obtenus sur la cellule. Les données de validation, dont les 8 premières minutes correspondent aux données d'identification, sont issues de la réponse en tension de l'élément à un premier profil en courant d'une durée de 12 minutes puis d'un second profil, différent du premier, sur le reste de l'essai. L'erreur relative moyenne entre la réponse en tension mesurée et celle calculée avec ce modèle non linéaire est inférieure à 1% après 30 minutes.

Au vu de ces résultats, la compréhension, l'identification et la mise en équation des différents phénomènes régissant le comportement du supercondensateur permettent d'aboutir à un modèle de faible complexité et fiable sur des temps longs. Cette démarche semble, à première vue fastidieuse, mais les résultats de ces travaux sont la preuve de son efficacité.

Conclusion générale

Le succès de l'intégration des supercondensateurs dans des systèmes soumis à de fortes variations de puissance nécessite à la fois une bonne connaissance de leur comportement électrique et thermique, mais aussi de disposer d'un modèle fiable et de faible complexité. Pour cela, les recherches faisant l'objet de ce mémoire ont été orientées vers la modélisation physico-chimique des supercondensateurs en adoptant la démarche suivante : observer, comprendre puis identifier. Les travaux présentés dans ce manuscrit concernent uniquement des supercondensateurs composés d'électrodes en carbone activé.

Dans la première partie de ce mémoire, l'effort est porté sur la présentation du processus de stockage des charges dans le supercondensateur. Ce processus s'avère majoritairement électrostatique, mais pas seulement. En effet, malgré une tendance de la littérature à proposer une dépendance en tension de la capacité de double couche, d'autres phénomènes pouvant être responsables du comportement non linéaire du supercondensateur sont présentés. Parmi eux, les phénomènes de surface tels que l'électrosorption ou encore les réactions chimiques comme l'oxydo-réduction peuvent jouer un rôle important. Dans un deuxième temps, l'analyse des travaux existants sur la modélisation des supercondensateurs a mis en évidence que l'étude physico-chimique des différents processus apparaissant à l'interface électrode/électrolyte de l'élément aboutissait à des modèles plus fiables et moins complexes qu'une approche de type boîte noire. Cependant, les modèles obtenus, bien qu'apparemment plus proches de la réalité, ne prenaient en compte que la capacité de double couche. Aussi, pour prendre en compte les phénomènes non électrostatiques dans la modélisation, la mise en place d'outils adaptés tant sur le plan de la caractérisation que sur le plan de la modélisation a été nécessaire.

Au second chapitre, les outils mathématiques liés à la dérivation et à l'intégration non entière ont été présentés. Afin de se familiariser avec les systèmes non entiers, deux systèmes ont été étudiés. Le premier correspond à la diffusion de la chaleur dans un milieu semi-infini et le second correspond aux phénomènes électrochimiques apparaissant à une interface électrode/électrolyte. Dans le premier cas, l'expression analytique de l'impédance a permis de faire apparaître un ordre de dérivation non entier. Dans le second cas, il a été mis en évidence que l'outil mathématique appelé « Constant Phase Element » permettait de traduire le comportement de divers phénomènes électrochimiques tels que l'adsorption et la désorption. Les liens existants entre systèmes non entiers, systèmes diffusifs et récursivité ont permis d'établir plusieurs méthodes pour approximer le comportement d'un intégrateur ou d'un dérivateur non entier. Une de ces méthodes a été utilisée pour simuler le comportement d'un système décrit par une équation de diffusion anormale. Ce type de diffusion fait intervenir un opérateur de dérivation non entière dans sa description. Elle permet par exemple

de traduire le transport d'espèces dans une structure fractale. Afin de comprendre ce phénomène et d'appliquer les méthodes d'approximation de l'opérateur non entier, un système diffusif classique a été comparé à un système dont la diffusion est de type anormale.

Ensuite, le troisième chapitre aborde l'aspect essentiel de la détermination des différents processus régissant le comportement du supercondensateur. La première partie est consacrée à l'observation du comportement électrique et thermique d'un élément. Ces observations ont révélé que des phénomènes exothermiques intervenaient lors des phases de charge et des phénomènes endothermiques lors des phases de décharge. L'étude du comportement fréquentiel et des résultats en vieillissement calendaire, associés aux propriétés des matériaux constitutifs des supercondensateurs, ont permis de mettre en évidence les phénomènes non électrostatiques à l'origine de la supposée dépendance en tension de la capacité de double couche souvent citée dans la littérature. Ces non linéarités semblent donc induites par l'électrosorption des charges à l'interface électrode/électrolyte, plus précisément par l'électrosorption associée au phénomène de diffusion anormale des espèces adsorbées dans le réseau microporeux de l'électrode. Les différentes dynamiques ont été ensuite identifiées à partir d'essais de voltampérométrie cyclique. L'écart important entre la dynamique d'électrosorption présentée dans la littérature et celle observée lors d'essais sur une cellule a incité à définir directement à partir des résultats expérimentaux les équations permettant de décrire ce phénomène. Afin de mieux comprendre l'impact de l'adsorption et de la désorption, les résultats de vieillissement en cyclage actif ont également été étudiés. Il a en particulier été démontré que l'augmentation de la résistance et la diminution de la capacité au cours du cyclage étaient respectivement liées à la quantité d'espèces adsorbées et à une modification de la dynamique d'électrosorption à l'interface électrode/électrolyte.

Dans le quatrième chapitre, les différentes hypothèses précédemment émises sont utilisées pour la modélisation physico-chimique des supercondensateurs. Un premier modèle à base d'équations aux dérivées partielles a été établi afin de valider le fait que la diffusion anormale et les phénomènes d'adsorption/désorption sont bien responsables du stockage non électrostatique. Les paramètres technologiques des constructeurs associés à une analyse aux rayons X d'un supercondensateur connu, ont permis d'estimer les valeurs des paramètres du modèle. Son exploitation en simulation, comparée à la réponse en tension d'un élément réel a montré une très bonne concordance, validant ainsi les hypothèses émises. Afin de réduire la complexité de modélisation et de simulation, les équations utilisées pour cette modélisation aux éléments finis ont été approximées puis discrétisées afin d'obtenir un circuit électrique. En appliquant la théorie des lignes de transmission à ce circuit, il a été alors possible de proposer une impédance équivalente dont les paramètres ont un lien direct avec la physico-chimie du supercondensateur. Cette impédance traduit bien le comportement fréquentiel de l'élément, cependant du fait de sa forme analytique, elle ne permet pas d'effectuer des simulations dans le domaine temporel. Il a alors été décidé de définir comme modèle linéaire

du supercondensateur, l'approximation de cette impédance en basse fréquence (inférieure à 1Hz). En appliquant la méthode de pseudo-intégration à ce modèle linéaire, un modèle non linéaire prenant en compte le comportement du supercondensateur en charge, en décharge et lors des phases de relaxation a pu être défini.

Dans le dernier chapitre, un modèle non linéaire du supercondensateur a été identifié à partir de mesures issues de cycles de charges/décharges appliqués à un élément. L'identification est effectuée à partir d'une procédure de minimisation d'erreur basée sur la méthode des moindres carrés non linéaires appliquée à l'ensemble des paramètres. Après 10 minutes d'essai, l'erreur relative entre la réponse en tension de l'élément et celle du modèle obtenu est inférieure en moyenne au pourcent. Ces résultats mettent donc bien en évidence que la prise en compte des phénomènes physico-chimiques permet d'obtenir un modèle non linéaire de faible complexité traduisant au mieux le comportement du supercondensateur pour tout type de sollicitation. La première méthode d'identification étant relativement lourde en terme de nombre de calcul à effectuer, une seconde procédure d'identification basée principalement sur la méthode des moindres carrés linéaires a été développée. Cette nouvelle procédure, moins complexe, est tout aussi performante que la première à la vue du très faible écart obtenu entre les réponses en tension du modèle et de l'élément. Le modèle non linéaire associé à sa méthode d'identification est, à ce jour, un des outils le plus performants permettant de simuler la réponse en tension du supercondensateur.

Compte tenu des résultats obtenus, il serait intéressant de déterminer le temps de simulation à partir duquel le modèle proposé ne permet plus de traduire fidèlement le comportement du supercondensateur. De plus, la température ayant une influence directe sur la diffusion des espèces dans l'électrolyte ainsi que sur le processus d'électrosorption, il serait utile de développer un modèle thermique pouvant être associé à ce modèle électrique du supercondensateur.

Références bibliographiques

- [1] R. A. Rightmire, *Electrical energy storage apparatus*. 1966.
- [2] J. R. Miller, "A brief history of supercapacitors," *Battery+ Energy Storage Technology*, p. 61, 2007.
- [3] O. Langlois, "Conception d'un réseau de secours électrique pour l'aéronautique," Thèse, Laboratoire d'Electrotechnique et d'Electronique Industrielle (LEEI), 2006.
- [4] J. D. Trantham, D. E. Johnston, et D. C. Wilson, "Systems, methods and devices for regulation or isolation of backup in memory devices," U.S. Patent 20100332858Déc-2010.
- [5] H. Yoo, S. K. Sul, Y. Park, et J. Jeong, "System integration and power-flow management for a series hybrid electric vehicle using supercapacitors and batteries," *Industry Applications, IEEE Transactions on*, vol. 44, n°. 1, p. 108–114, 2008.
- [6] A. Burke, "Ultracapacitor technologies and application in hybrid and electric vehicles," *Int. J. Energy Res*, vol. 34, p. 133–151, 2010.
- [7] A. Jaafar, C. R. Akli, B. Sareni, X. Roboam, et A. Jeunesse, "Sizing and Energy Management of a Hybrid Locomotive Based on Flywheel and Accumulators," *Vehicular Technology, IEEE Transactions on*, vol. 58, n°. 8, p. 3947–3958, 2009.
- [8] C. Abbey et G. Joos, "Supercapacitor energy storage for wind energy applications," *IEEE Transactions on Industry Applications*, vol. 43, n°. 3, p. 769–776, 2007.
- [9] H. Marsh et F. Rodríguez-Reinoso, *Activated carbon*. Elsevier, 2006.
- [10] A. Ahmadpour et D. Do, "The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation," *Carbon*, vol. 34, n°. 4, p. 471-479, 1996.
- [11] F. Rodríguez-Reinoso, A. Pastor, H. Marsh, et M. Martínez, "Preparation of activated carbon cloths from viscous rayon. Part II: physical activation processes," *Carbon*, vol. 38, n°. 3, p. 379-395, 2000.
- [12] M. Lillo-Ródenas, J. Juan-Juan, D. Cazorla-Amorós, et A. Linares-Solano, "About reactions occurring during chemical activation with hydroxides," *Carbon*, vol. 42, n°. 7, p. 1365-1369, 2004.
- [13] H. Stoeckli, "Microporous carbons and their characterization: The present state of the art," *Carbon*, vol. 28, n°. 1, p. 1-6, 1990.
- [14] M. M. Dubinin, "The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces.," *Chemical Reviews*, vol. 60, n°. 2, p. 235-241, Avr. 1960.
- [15] A. Balducci et al., "High temperature carbon-carbon supercapacitor using ionic liquid as electrolyte," *Journal of Power Sources*, vol. 165, n°. 2, p. 922-927, Mar. 2007.
- [16] P. Bendale, M. R. Malay, J. Dispennette, C. Nanjundiah, et E. Chaney, "Electrochemical double layer capacitor having carbon powder electrodes," U.S. Patent US2003110607 (A1).
- [17] H. Helmholtz, "Studien iiber elektrische Crenzschichten," *Ann. Phys. Chem*, vol. 7, p. 337, 1897.
- [18] G. Gouy, "Constitution of the electric charge at the surface of an electrolyte," *J. phys*, vol. 9, n°. 4, p. 457–467, 1910.
- [19] D. L. Chapman, "LI. A contribution to the theory of electrocapillarity," *Philosophical Magazine Series 6*, vol. 25, n°. 148, p. 475–481, 1913.
- [20] O. Stern, "The theory of the electrolytic double-layer," *Z. Elektrochem*, vol. 30, p. 508–516, 1924.
- [21] R. I. Masel, *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*. Wiley-IEEE, 1996.

- [22] R. de Levie, "The electrosorption valency and partial charge transfer," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 562, n°. 2, p. 273–276, 2004.
- [23] W. Lorenz et G. Salié, "Partial charge transfer reactions in electrochemical kinetics review on the theory of measuring methods for electrode processes with adsorbed intermediates," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 80, n°. 1, p. 1-56, 1977.
- [24] P. Björnbom, "Charge/discharge of an electrochemical supercapacitor electrode pore; non-uniqueness of mathematical models," *Electrochemistry Communications*, vol. 9, n°. 2, p. 211-215, 2007.
- [25] M. Kilic, M. Bazant, et A. Ajdari, "Steric effects in the dynamics of electrolytes at large applied voltages. I. Double-layer charging," *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, vol. 75, n°. 2, 2007.
- [26] J. Lim, J. Whitcomb, J. Boyd, et J. Varghese, "Transient finite element analysis of electric double layer using Nernst-Planck-Poisson equations with a modified Stern layer," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 305, n°. 1, p. 159-174, 2007.
- [27] J. Marriaga et P. Claisse, "Effect of the non-linear membrane potential on the migration of ionic species in concrete," *Electrochimica Acta*, vol. 54, n°. 10, p. 2761-2769, 2009.
- [28] H. Sakaguchi et R. Baba, "Charging dynamics of the electric double layer in porous media," *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, vol. 76, n°. 1, 2007.
- [29] G. Sikha, R. White, et B. Popov, "A mathematical model for a lithium-ion battery/electrochemical capacitor hybrid system," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 152, n°. 8, 2005.
- [30] M. Doyle, T. Fuller, et J. Newman, "Modeling of galvanostatic charge and discharge of the lithium/ polymer/insertion cell," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 140, n°. 6, p. 1526-1533, 1993.
- [31] V. Diwakar et V. Subramanian, "Effect of varying electrolyte conductivity on the electrochemical behavior of porous electrodes," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 152, n°. 5, 2005.
- [32] C. Lin, J. Ritter, B. Popov, et R. White, "Mathematical model of an electrochemical capacitor with double-layer and faradaic processes," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 146, n°. 9, p. 3168-3175, 1999.
- [33] V. Srinivasan et J. Weidner, "Mathematical modeling of electrochemical capacitors," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 146, n°. 5, p. 1650-1658, 1999.
- [34] R. De Levie, "Advances in electrochemistry and electrochemical engineering," vol. 6, p. 329, 1967.
- [35] O. Bohlen, J. Kowal, et D. Sauer, "Ageing behaviour of electrochemical double layer capacitors. Part I. Experimental study and ageing model," *Journal of Power Sources*, vol. 172, n°. 1, p. 468-475, 2007.
- [36] H. El Brouji, J. M. Vinassa, O. Briat, N. Bertrand, et E. Woirgard, "Ultracapacitors self discharge modelling using a physical description of porous electrode impedance," in *2008 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference, VPPC 2008*, 2008.
- [37] E. Karden, S. Buller, et R. De Doncker, "A frequency-domain approach to dynamical modeling of electrochemical power sources," *Electrochimica Acta*, vol. 47, n°. 13, p. 2347-2356, 2002.
- [38] A. Hammar, P. Venet, R. Lallemand, G. Coquery, et G. Rojat, "Study of accelerated aging of supercapacitors for transport applications," *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, vol. 57, n°. 12, p. 3972-3979, 2010.
- [39] A. Hammar, "Modélisation du superconducteur et étude de son vieillissement : utilisation dans les applications de transport ferroviaire," Thèse de doctorat, Université Claude Bernard (Lyon), 2006.

- [40] F. Belhachemi, S. Rael, et B. Davat, "Physical based model of power electric double-layer supercapacitors," in *Conference Record - IAS Annual Meeting (IEEE Industry Applications Society)*, vol. 5, p. 3069-3076, 2000.
- [41] L. Zubieta et R. Bonert, "Characterization of double-layer capacitors for power electronics applications," *IEEE Transactions on Industry Applications*, vol. 36, n° 1, p. 199-205, 2000.
- [42] F. Belhachemi, S. Raël, et B. Davat, "Supercapacitors electrical behaviour for Power electronics applications," in *9th International Conference and Exhibition on Power Electronics and Motion Control-EPE PEMC*, p. 5-7, 2000.
- [43] F. Belhachemi, "Modélisation et caractérisation des supercondensateurs à couche double électrique utilisés en électronique de puissance," Thèse de doctorat, Institut Polytechnique de lorraine, 2001.
- [44] W. Lajnef et al., "Ultracapacitors modeling improvement using an experimental characterization based on step and frequency responses," in *PESC Record - IEEE Annual Power Electronics Specialists Conference*, vol. 1, p. 131-134, 2004.
- [45] W. Lajnef, J. M. Vinassa, O. Briat, S. Azzopardi, et E. Woïrgard, "Characterization methods and modelling of ultracapacitors for use as peak power sources," *Journal of Power Sources*, vol. 168, n° 2, p. 553-560, 2007.
- [46] W. Lajnef, "Modélisation des supercondensateurs et évaluation de leur vieillissement en cyclage actif à fort niveaux de courant pour des applications véhicules électriques et hybrides," Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 2006.
- [47] J. Liouville, "Mémoire sur le calcul des différentielles à indices quelconques," *J. Ecole Polytechn*, vol. 13, p. 71-162, 1832.
- [48] A. V. Letnikov, "Theory of differentiation of an arbitrary order," *Mat. Sb*, vol. 3, p. 1-68, 1868.
- [49] K. B. Oldham et J. Spanier, *The fractional calculus*, vol. 21. Academic Press New York, 1974.
- [50] K. S. Miller et B. Ross, *An introduction to the fractional calculus and fractional differential equations*. John Wiley & Sons New York, 1993.
- [51] S. G. Samko, A. A. Kilbas, et O. I. Marichev, *Fractional integrals and derivatives: theory and applications*. Gordon and Breach Science Publishers, 1993.
- [52] S. Dugowson, "Les différentielles métaphysiques: histoire et philosophie de la généralisation de l'ordre de dérivation," *Doctorat de l'Université Paris Nord*, 1994.
- [53] A. Oustaloup, *La Commande CRONE*. Hermès, 1991.
- [54] A. Oustaloup, *La dérivation non entière: théorie, synthèse et applications*. hermes ed. Paris: Hermès, 1995.
- [55] M. Caputo, "Linear models of dissipation whose Q is almost frequency independent: Part II, J," *Royal Astron. Soc*, vol. 13, p. 529-539, 1967.
- [56] B. Sapoval, "Linear and non-linear behavior of fractal and irregular electrodes," *Solid State Ionics*, vol. 75, p. 269-273, 1995.
- [57] Z. Kerner et T. Pajkossy, "Impedance of rough capacitive electrodes: The role of surface disorder," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 448, n° 1, p. 139-142, 1998.
- [58] C. Kim, S. Pyun, et J. Kim, "An investigation of the capacitance dispersion on the fractal carbon electrode with edge and basal orientations," *Electrochimica Acta*, vol. 48, n° 23, p. 3455-3463, 2003.
- [59] A. Lasia, "Impedance of porous electrodes," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 397, n° 1, p. 27-33, 1995.

- [60] C. Hitz et A. Lasia, "Experimental study and modeling of impedance of the her on porous Ni electrodes," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 500, n°. 1, p. 213-222, 2001.
- [61] C. A. Schiller et W. Strunz, "The evaluation of experimental dielectric data of barrier coatings by means of different models," *Electrochimica Acta*, vol. 46, n°. 24, p. 3619-3625, Aoû. 2001.
- [62] T. Pajkossy, T. Wandlowski, et D. Kolb, "Impedance aspects of anion adsorption on gold single crystal electrodes," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 414, n°. 2, p. 209-220, 1996.
- [63] J. Newman, "Current Distribution on a Rotating Disk below the Limiting Current," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 113, n°. 12, p. 1235-1241, Déc. 1966.
- [64] J. Newman, "Frequency Dispersion in Capacity Measurements at a Disk Electrode," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 117, n°. 2, p. 198-203, Fév. 1970.
- [65] K. Nisancioglu et J. Newman, "Short-time response of a disk electrode," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 121, n°. 4, p. 523-527, 1974.
- [66] M. Durbha, M. E. Orazem, et B. Tribollet, "A Mathematical Model for the Radially Dependent Impedance of a Rotating Disk Electrode," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 146, n°. 6, p. 2199-2208, Juin. 1999.
- [67] G. Montseny, "Diffusive representation of pseudo-differential time-operators," presented at the ESAIM, p. 159-175, 1998.
- [68] G. Montseny, *Représentation diffusive*. Hermès science publications, 2005.
- [69] D. Matignon, "Stability properties for generalized fractional differential systems," in *ESAIM: proceedings*, vol. 5, p. 145-158, 1998.
- [70] R. R. Nigmatullin, "Fractional integral and its physical interpretation," *Theoretical and Mathematical Physics*, vol. 90, n°. 3, p. 242-251, 1992.
- [71] R. S. Rutman, "On physical interpretations of fractional integration and differentiation," *Theoretical and Mathematical Physics*, vol. 105, n°. 3, p. 1509-1519, 1995.
- [72] F. B. Adda, "Geometric interpretation of the fractional derivative," *Fractional Calculus and applied Analysis*, vol. 11, p. 21-51, 1997.
- [73] R. Gorenflo, "Afterthoughts on interpretation of fractional derivatives and integrals," *Transform methods and special functions, Varna*, vol. 96, p. 589-591, 1998.
- [74] F. Mainardi, "Considerations on fractional calculus: interpretations and applications," *Transform Methods and Special Functions, Varna*, vol. 96, p. 954-8986, 1998.
- [75] I. Podlubny, "Geometric and physical interpretation of fractional integration and fractional differentiation," *Fractional Calculus and applied Analysis*, vol. 5, n°. 4, p. 73-80, 2002.
- [76] J. A. Machado, "A probabilistic interpretation of the fractional-order differentiation," *Fractional Calculus and applied Analysis*, vol. 6, n°. 1, p. 73-80, 2003.
- [77] H. F. Weinberger, *Introduction to Partial Differential Equations*. New York: Blaisdell, 1965.
- [78] A. Compte, "Stochastic foundations of fractional dynamics," *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*, vol. 53, n°. 4, p. 4191-4193, 1996.
- [79] A. Compte et R. Metzler, "The generalized Cattaneo equation for the description of anomalous transport processes," *Journal of Physics A: Mathematical and General*, vol. 30, n°. 21, p. 7277-7289, 1997.

- [80] F. Levron, J. Sabatier, A. Oustaloup, et L. Habsieger, "From partial differential equations of propagative recursive systems to non integer differentiation," *Fractional Calculus and Applied Analysis (FCAA): an international journal for theory and applications*, vol. 2, n°. 3, p. 246-164, 1999.
- [81] C. Hsieh et H. Teng, "Influence of oxygen treatment on electric double-layer capacitance of activated carbon fabrics," *Carbon*, vol. 40, n°. 5, p. 667-674, 2002.
- [82] B. Conway, V. Birss, et J. Wojtowicz, "The role and utilization of pseudocapitance for energy storage by supercapacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 66, n°. 1, p. 1-14, 1997.
- [83] S. Sigalov, M. D. Levi, G. Salitra, D. Aurbach, et J. Maier, "EQCM as a unique tool for determination of ionic fluxes in microporous carbons as a function of surface charge distribution," *Electrochemistry Communications*, vol. 12, n°. 12, p. 1718-1721, Déc. 2010.
- [84] J. M. Vinassa, "Conversion et stockage de l'énergie dans le véhicule automobile, électrique et hybride : Approche expérimentale de l'évolution des performances et modélisation comportementale," Habilitation à diriger des recherches, Université de Bordeaux 1, 2007.
- [85] A. Martinet, "Etude physico-chimique des électrolytes d'hexafluorophosphate de lithium pour une application dans la batterie lithium-ion," Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2001.
- [86] D. IEC, W. 62576, *Electric double-layer capacitors for use in hybrid electric vehicles – Test methods for electrical characteristics*. 2009.
- [87] X. Wang, M. Iyoda, T. Nishina, et I. Uchida, "Microelectrode investigation of the lithium redox behavior in plasticized polymer electrolytes," *Journal of Power Sources*, vol. 68, n°. 2, p. 487-491, Oct. 1997.
- [88] W. Lajnef, J. M. Vinassa, O. Briat, H. Brouji, S. Azzopardi, et E. Woïrgard, "Quantification of ageing of ultracapacitors during cycling tests with current profile characteristics of hybrid and electric vehicles applications," *IET Electric Power Applications*, vol. 1, n°. 5, p. 683-689, 2007.
- [89] P. Kreczanik, C. Martin, P. Venet, G. Clerc, G. Rojat, et Y. Zitouni, "Constant power cycling for accelerated ageing of supercapacitors," in *2009 13th European Conference on Power Electronics and Applications, EPE '09*, 2009.
- [90] R. Kötz, P. Ruch, et D. Cericola, "Aging and failure mode of electrochemical double layer capacitors during accelerated constant load tests," *Journal of Power Sources*, vol. 195, n°. 3, p. 923-928, 2010.
- [91] B. W. Ricketts et C. Ton-That, "Self-discharge of carbon-based supercapacitors with organic electrolytes," *Journal of Power Sources*, vol. 89, n°. 1, p. 64-69, Juil. 2000.
- [92] P. Taberna, P. Simon, et J. Fauvarque, "Electrochemical characteristics and impedance spectroscopy studies of carbon-carbon supercapacitors," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 150, n°. 3, 2003.
- [93] J. Schiffer, D. Linzen, et D. Sauer, "Heat generation in double layer capacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 160, n°. 1, p. 765-772, 2006.
- [94] J. Newman, "Thermoelectric effects in electrochemical systems," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 34, n°. 10, p. 3208-3216, 1995.
- [95] M. Al Sakka, H. Gualous, J. Van Mierlo, et H. Culcu, "Thermal modeling and heat management of supercapacitor modules for vehicle applications," *Journal of Power Sources*, vol. 194, n°. 2, p. 581-587, Déc. 2009.
- [96] O. Briat, W. Lajnef, J. M. Vinassa, et E. Woïrgard, "Power cycling tests for accelerated ageing of ultracapacitors," *Microelectronics and Reliability*, vol. 46, n°. 9, p. 1445-1450, Sep. .

- [97] N. Rizoug, P. Bartholomeus, et P. Le Moigne, "Modeling and Characterizing Supercapacitors Using an On-Line Method," *Industrial Electronics, IEEE Transactions on*, n°. 99, p. 1.
- [98] G. Coquery et al., "First accelerated ageing cycling test on supercapacitors for transportation applications: methodology, first results," in *ESSCAP'2004 1st European Symposium on Supercapacitors&Applications, Belfort, France*.
- [99] R. Gilmore, "Le Châtelier reciprocal relations," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 76, n°. 11, p. 5551-5553, 1981.
- [100] A. Burke, "Ultracapacitors: why, how, and where is the technology," *Journal of Power Sources*, vol. 91, n°. 1, p. 37-50, Nov. 2000.
- [101] P. Bernard, M. Keddam, et H. Takenouti, "Effects of ohmic resistance on the evaluation of faradaic charge in thin films of redox materials by impedance and voltammetry," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 396, n°. 1, p. 325-332, Oct. 1995.
- [102] J. Depond, "Device For Storing Electric Power Comprising A Protective Barrier Layer For The Collector," U.S. Patent WO2007031577 (A1)22-Mar-2007.
- [103] A. Malak, K. Fic, G. Lota, C. Vix-Guterl, et E. Frackowiak, "Hybrid materials for supercapacitor application," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 14, n°. 5, p. 811-816, 2010.
- [104] M. Dubinin et V. Serpinsky, "Isotherm equation for water vapor adsorption by microporous carbonaceous adsorbents," *Carbon*, vol. 19, n°. 5, p. 402-403, 1981.
- [105] R. Kötz, P. Ruch, et D. Cericola, "Aging and failure mode of electrochemical double layer capacitors during accelerated constant load tests," *Journal of Power Sources*, vol. 195, n°. 3, p. 923-928, Fév. 2010.
- [106] H. El Brouji, O. Briat, J. M. Vinassa, H. Henry, et E. Woïrgard, "Analysis of the dynamic behavior changes of supercapacitors during calendar life test under several voltages and temperatures conditions," *Microelectronics Reliability*, vol. 49, n°. 9, p. 1391-1397.
- [107] M. Hahn, R. Kötz, R. Gallay, et A. Siggel, "Pressure evolution in propylene carbonate based electrochemical double layer capacitors," *Electrochimica Acta*, vol. 52, n°. 4, p. 1709-1712, 2006.
- [108] R. Kötz, M. Hahn, P. Ruch, et R. Gallay, "Comparison of pressure evolution in supercapacitor devices using different aprotic solvents," *Electrochemistry Communications*, vol. 10, n°. 3, p. 359-362, 2008.
- [109] S. Srinivasan et E. Gileadi, "The potential-sweep method: A theoretical analysis," *Electrochimica Acta*, vol. 11, n°. 3, p. 321-335, 1966.
- [110] M. L. Foresti, M. Innocenti, F. Forni, et R. Guidelli, "Electrosorption Valency and Partial Charge Transfer in Halide and Sulfide Adsorption on Ag(111)," *Langmuir*, vol. 14, n°. 24, p. 7008-7016, Nov. 1998.
- [111] R. Guidelli et W. Schmickler, "Electrosorption Valency and Partial Charge Transfer," *Modern Aspects of Electrochemistry*, p. 303-371, 2005.
- [112] Maxwell Technologies, "Product Guide – Maxwell Technologies BOOSTCAP Ultracapacitors–," Maxwell Technologies®, Inc., 2009.
- [113] J. Kowal et al., "Detailed analysis of the self-discharge of supercapacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 196, n°. 1, p. 573-579, Jan. 2011.
- [114] T. Liu, W. Pell, et B. Conway, "Self-discharge and potential recovery phenomena at thermally and electrochemically prepared RuO₂ supercapacitor electrodes," *Electrochimica Acta*, vol. 42, n°. 23, p. 3541-3552, 1997.

- [115] B. Conway, W. Pell, et T. Liu, "Diagnostic analyses for mechanisms of self-discharge of electrochemical capacitors and batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 65, n°. 1, p. 53-59, 1997.
- [116] J. Lustbader, C. King, J. Gonder, M. Keyser, et A. Pesaran, "Thermal Evaluation of a High-Voltage Ultracapacitor Module for Vehicle Applications (Presentation)," 2008.
- [117] S. Qiao et X. Hu, "Effect of micropore size distribution induced heterogeneity on binary adsorption kinetics of hydrocarbons in activated carbon," *Chemical Engineering Science*, vol. 55, n°. 9, p. 1533-1544, 2000.
- [118] E. El Brouji, "Prise en compte du vieillissement dans la modélisation des supercondensateurs," Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 2009.
- [119] Farahmandi, Dispennette, Blank, et Kolb, "Multi-electrode double layer capacitor," U.S. Patent WO9815962 (A1).
- [120] M. Endo, T. Takeda, Y. J. Kim, K. Koshiba, et K. Ishii, "High power electric double layer capacitor (EDLC's); from operating principle to pore size control in advanced activated carbons," *Carbon science*, vol. 1, n°. 3, p. 117–128, 2001.
- [121] N. Bertrand, J. Sabatier, O. Briat, et J. M. Vinassa, "Embedded Fractional Nonlinear Supercapacitor Model and Its Parametric Estimation Method," *Industrial Electronics, IEEE Transactions on*, vol. 57, n°. 12, p. 3991–4000, 2010.
- [122] N. Bertrand, O. Briat, J. M. Vinassa, E. El Brouji, et E. Woïrgard, "Development of a physics-based impedance model of ultracapacitor," presented at the ESSCAP'2008 3rd European Symposium on Supercapacitors&Applications, Rome (Italy), 2008.
- [123] P. Mouyon, "Pseudolinéarisation et pseudocompensation des systèmes non linéaires," Thèse de doctorat, ENSAE, 1986.

Table des illustrations

Figure 1.1 Le supercondensateur depuis ses débuts jusqu'à aujourd'hui	12
Figure 1.2 Structure d'un supercondensateur	16
Figure 1.3 De la matière première au carbone activé sous toutes ses formes	17
Figure 1.4 Structure microcristalline du graphite et du carbone activé [13].....	18
Figure 1.5 Représentation de la capacité de double couche.....	26
Figure 1.6 Illustration simplifiée de l'électrosorption.....	29
Figure 1.7 Phénomène d'oxydo-réduction dans un accumulateur électrochimique	30
Figure 1.8 Modélisation 1D de la double couche.....	32
Figure 1.9 Profil simulé des concentrations et du potentiel	34
Figure 1.10 Modélisation 1D d'une cellule avec des électrodes poreuses.....	35
Figure 1.11 Réponse en tension à un pulse de courant et évolution de la concentration en $x=L$	36
Figure 1.12 Modèle type ligne de transmission	38
Figure 1.13 Comparaison des impédances mesurées et calculées pour un élément Maxwell 2000F.....	39
Figure 1.14 Topologie du schéma équivalent électrique pour le modèle d'impédance Z_{SC}	40
Figure 1.15 Comparaison de la réponse en tension du modèle (1.29) approximé et d'un simple modèle RC	40
Figure 1.16 Approximation du modèle d'impédance Z_{SC2} avec prise en compte de la distribution de la taille des pores (modèle multi-pores) [39]	41
Figure 1.17 Réponse en tension du modèle multi-pores	41
Figure 1.18 Modèle 1 pore avec prise en compte de la relaxation.....	42
Figure 1.19 Modèle comportemental proposé par Brouji et al.	43
Figure 1.20 Comparaison mesure/simulation pour le modèle de Brouji.....	44
Figure 1.21 Modèle proposé par Zubieta et al [41].....	45
Figure 1.22 Modèle électrique proposé par Lajnef et al [45].....	46
Figure 1.23 Comparaison mesure/simulation [46].....	46
Figure 1.24 Comparaison mesure/simulation en phase de relaxation et de décharge [46]	47
Figure 2.1 Courbes représentatives des variations du facteur d'oubli dans le cas d'une intégrale d'ordre réel γ tel que $0.1 < \gamma < 1$	53
Figure 2.2 Représentation de la coupure du plan opérationnel	54
Figure 2.3 Diagrammes de Bode d'un dérivateur non entier réel.....	60
Figure 2.4 Plan semi-infini.....	62
Figure 2.5 Représentation du système dont la sortie est $y(t)$	68
Figure 2.6 Analogie électrique et approximation de $G(p)$	69
Figure 2.7 Approximation d'un intégrateur non entier par une distribution récursive de pôles et de zéros.....	71
Figure 2.8 Représentation de la géométrie 1D à créer	74
Figure 2.9 Représentation de la géométrie 2D à créer	74
Figure 2.10 Liaisons et échange de données entre les deux géométries	75
Figure 2.11 Test de validation de l'implantation sous Comsol du système non entier $p^{1-\gamma}$	76
Figure 2.12 Comparaison de la réponse à un échelon du système implanté sous Comsol et de l'expression analytique.....	77
Figure 2.13 Evolution du flux J_i et des concentrations C_1 et C_2 au cours du temps en $x=1$	78
Figure 2.14 Evolution des concentrations C_1 et C_2 au cours du temps en $x=0$ et $x=-1$	78
Figure 3.1 La plateforme CACYSSÈE	83

Figure 3.2 Définition de la méthode de détermination des paramètres R et C	84
Figure 3.3 Evolution du courant en fonction du niveau de tension.....	88
Figure 3.4 Evolution de la capacité en fonction de la tension.....	89
Figure 3.5 Evolution de la température du SC lors d'un essai de charge/décharge	90
Figure 3.6 Evolution de la tension du SC en fonction des variations de température.	93
Figure 3.7 Evolution de la tension du SC en fonction des variations de température	94
Figure 3.8 Résultats de spectroscopie d'impédance en mode potentiostatique	95
Figure 3.9 Comportement de la cellule dans le cas de phénomènes d'oxydo-réduction.....	96
Figure 3.10 Comportement de la cellule dans le cas de phénomènes d'adsorption-désorption	97
Figure 3.11 Défaillance liée aux essais de vieillissement calendaire.....	99
Figure 3.12 Evolution de la quantité de gaz créée en fonction de la tension et du solvant utilisé [108]	99
Figure 3.13 Evolution du courant de décharge lors d'un essai de voltampérométrie cyclique dans la plage de tension [-0.5V,2.5V]	103
Figure 3.14 Evolution du courant du supercondensateur en fonction des courants d'électrosorption et capacitif de chaque électrode	104
Figure 3.15 Evolution du courant entre [2.5V,0.5V] pour un dv/dt de 30mV/s	105
Figure 3.16 Evolution du courant en charge et en décharge	106
Figure 3.17 Voltampérogramme pour différentes variations de tension.....	106
Figure 3.18 Evolution des courants d'adsorption-désorption.....	107
Figure 3.19 Allure de la tension lors de l'autodécharge (a) et lors de la relaxation (b).....	108
Figure 3.20 Comportement thermique pour des essais de charge/floating/décharge/relaxation [116]	109
Figure 3.21 Diffusion des espèces dans les macro-, méso- et micropores.....	110
Figure 3.22 Représentation des différentes étapes du processus d'électrosorption	111
Figure 3.23 Evolution du comportement fréquentiel lors d'une phase de relaxation	112
Figure 3.24 Evolution de la capacité et de la résistance série au cours du cyclage actif	115
Figure 3.25 Evolution de la réponse en tension au cours du vieillissement.....	115
Figure 3.26 Evolution de la capacité et de la résistance ESR avant et après l'arrêt du cyclage.	117
Figure 4.1 Modélisation 1D du supercondensateur.....	122
Figure 4.2 Dimension interne d'un MC2600 à partir d'image aux rayons X	127
Figure 4.3 Réponse en tension du modèle et de la cellule au profil en courant imposé	129
Figure 4.4 Mise en évidence des phénomènes d'adsorption et de désorption lors des phases de charge et de décharge	130
Figure 4.5 Evolution de la densité de charges à l'électrode positive (a) et à l'électrode négative (b).....	131
Figure 4.6 Configuration des concentrations dans l'électrolyte pour t=5000s	132
Figure 4.7 Schématisation des flux dans une représentation mono-pore.....	133
Figure 4.8 Modèle électrique discrétisé du pore	136
Figure 4.9 Modèle électrique avec résistance d'électrode négligée.....	136
Figure 4.10 Méthodes de détermination des paramètres résistifs	138
Figure 4.11 Evolution du comportement fréquentiel du supercondensateur et du modèle....	139
Figure 4.12 Comparaison du comportement fréquentiel du modèle Z_{SC_HBF} avec les mesures de spectroscopie d'impédance.....	141
Figure 4.13 Réponse fréquentielle d'un élément 2000F et de son modèle Z_{SC_BF}	142
Figure 4.14 Gain de la densité spectrale du profil en courant.....	143
Figure 4.15 Comparaison des réponses en tension des modèles Z_{SC_HBF} et Z_{SC_BF}	143

Figure 4.16 Réponse en tension des modèles Z_{SC_HBF} et Z_{SC_BF} lors d'une phase de charge (a) et de relaxation (b).....	144
Figure 5.1 Implantation sous l'environnement Matlab/Simulink du modèle développé	152
Figure 5.2 Implantation du modèle non linéaire M2 sous Matlab/Simulink	154
Figure 5.3 Profil en courant utilisé pour identifier des paramètres des modèles M1 et M2 ..	155
Figure 5.4 Profil en courant utilisé pour la validation des modèles M1 et M2	156
Figure 5.5 Réponse en tension mesurée et calculée avec le modèle M1	157
Figure 5.6 Erreur relative entre la réponse en tension mesurée et calculée avec le modèle M1	157
Figure 5.7 Réponse en tension de l'élément et du modèle M1	158
Figure 5.8 Erreur relative sur un cycle entre la tension mesurée et calculée	158
Figure 5.9 Réponse en tension mesurée et calculée avec le modèle M2	159
Figure 5.10 Erreur relative entre la tension mesurée et calculée avec le modèle M2	159
Figure 5.11 Réponse en tension du supercondensateur et du modèle M2	160
Figure 5.12 Erreur relative entre la tension mesurée et calculée avec le modèle M2	160
Figure 5.13 Résultats de voltampérométrie cyclique à $dV/dt=30mV/s$	161
Figure 5.14 Réponse en tension sur un pulse de charge à 80A	162
Figure 5.15 Evolution de la tension mesurée et de la tension V_{esr_cdl} simulée	163
Figure 5.16 Evolution de la tension $ V_{ads} $	164
Figure 5.17 Réponse en tension du supercondensateur au profil en courant d'identification	166
Figure 5.18 Evolution de la tension V_{ads} au cours de l'essai d'identification	166
Figure 5.19 Schéma de simulation de $Y_1(t)$, $Y_2(t)$ et $Y_3(t)$	167
Figure 5.20 Réponse en tension mesurée et calculée avec le modèle M1	169
Figure 5.21 Erreur relative entre la tension mesurée et calculée avec le modèle M1	169
Figure 5.22 Réponse en tension mesurée et calculée avec le modèle M1 sur un cycle	170
Figure 5.23 Erreur relative entre tension mesurée et calculée avec le modèle M1	170

Tableaux

Tableau 1.1 Différences entre physisorption et chimisorption	27
Tableau 1.2 Paramètres issus de l'identification	39
Tableau 1.3 Paramètres du modèle multi-pores	41
Tableau 1.4 Paramètres identifiés sur un supercondensateur Maxwell 2700F	43
Tableau 3.1 Phénomènes régissant probablement le comportement du supercondensateur..	100
Tableau 3.2 Phénomènes électrochimiques mis en jeu sur la plage de tension $[-2.7V,+2.7V]$	102
Tableau 3.3 Evolution du courant d'électrosorption pour chaque électrode.....	103
Tableau 3.4 Evolution du courant capacitif pour chaque électrode	104
Tableau 4.1 Description des différents paramètres du modèle	129
Tableau 4.2 Valeurs des paramètres identifiés pour différentes tensions continues.....	140
Tableau 5.1 Résultats de l'identification des paramètres des modèles M1 et M2	156
Tableau 5.2 Paramètres du modèle M1	168

Caractérisation électrique, mise en évidence des phénomènes physico-chimiques et modélisation fractionnaire des supercondensateurs à électrodes à base de carbone activé

Résumé :

Cette thèse a pour objectif de proposer une modélisation performante des supercondensateurs à électrodes à base de carbone activé, composants de puissance présents dans un nombre croissant d'applications de stockage d'énergie. La première étape des travaux a consisté à mettre en évidence les phénomènes physico-chimiques, qu'ils soient électrostatiques ou électrochimiques grâce à des essais de caractérisation spécifiques et de vieillissement. L'analyse des résultats associée à la connaissance des matériaux constitutifs a conduit à attribuer le comportement non linéaire du supercondensateur aux phénomènes d'adsorption-désorption (électrosorption) et de diffusion anormale des espèces adsorbées dans le réseau microporeux de l'électrode. La prise en compte de ces phénomènes et de la capacité de double couche a permis de définir un modèle non linéaire fractionnaire dont les paramètres dépendent des grandeurs physico-chimiques de la cellule. La procédure proposée pour l'identification des paramètres du modèle repose sur la réponse en tension du supercondensateur à des profils de charges-décharges. Malgré la simplicité de l'identification, le modèle traduit fidèlement le comportement du supercondensateur soumis à des profils en courant typiques d'applications véhicules électriques et hybrides.

Mots clés :

Supercondensateur, caractérisation, voltampérométrie cyclique, spectroscopie d'impédance, électrosorption, modélisation fractionnaire, modèle non linéaire, identification, véhicules électriques et hybrides.

Electrical characterization, highlight of physicochemical phenomena and fractional modeling of supercapacitors made of activated carbon electrodes

Summary :

This work aim is an efficient modelling proposal for supercapacitors made of activated carbon electrodes which are power components used in many energy storage applications. In the first part of this study, the purpose is to evidence physico-chemical phenomena, electrostatic or electrochemical as well, thanks to characterization and aging tests. The results analysis combined with materials knowledge leads to suppose that the supercapacitor non linear behavior is due to adsorption-desorption processes and also to anomalous diffusion of adsorbed species into the electrode microporous network. These mechanisms in addition with the double layer capacitor principle allow us to define a non linear fractional model with parameters that depend on physico-chemical characteristics of the cell. The proposed identification procedure is based on the voltage response to charges-discharge current profiles. In spite of the simplicity of this identification method, the model matches very well the behavior of the supercapacitor under current profiles that are typical of hybrid and electric vehicle applications.

Keywords :

Supercapacitor, characterization, cyclic voltammetry, impedance spectroscopy, electrosorption, fractional modeling, non linear model, identification, hybrid and electric vehicles.