

**THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE NANTES**

membre du Pôle de Recherche et d'Enseignement Supérieur

"Université Nantes Angers Le Mans"

**ECOLE DOCTORALE :  
MOLECULES, MATIERES ET MATERIAUX EN PAYS DE LOIRE**

Année : 2009

Discipline : Sciences des Matériaux

Sujet de thèse :

**ANALYSE ELECTRO-THERMIQUE MULTI-ECHELLES DES  
SUPERCONDENSATEURS AU CARBONE POUR LE STOCKAGE  
DE L'ENERGIE**

Présentée et soutenue publiquement par

**Caroline Pascot**

le 07 Juillet 2009 à l'Ecole Polytechnique de l'Université de Nantes

Devant le jury composé de :

M. T. BROUSSE	Professeur	Président (Polytech Nantes)
M. O. LOTTIN	Professeur	Rapporteur (Université de Nancy)
M. F. TOPIN	Maître de Conférence HDR	Rapporteur (Polytech Marseille)
M. P. SIMON	Professeur	Examineur (Université Paul Sabatier Toulouse)
M. O. CROSNIER	Maître de Conférence	Examineur (Polytech Nantes)
M. Y. SCUDELLER	Professeur	Examineur (Polytech Nantes)
M. J.M. DEPOND	Docteur-Ingénieur	Membre invité (Société BATSCAP)

**Directeur de Thèse : Yves Scudeller**

Laboratoire de Génie des Matériaux et Procédés Associés

Ecole Polytechnique de l'Université de Nantes

Rue Christian Pauc - BP 50609 -44603 Nantes Cedex 3



# Remerciements

Premièrement, je tiens à remercier l'ADEME, le ministère des transports et la société BATSCAP pour le soutien apporté à ces travaux dans le cadre du projet PREDIT PowerTrainBooster, ainsi que l'ANR dans le cadre du projet stockE.

Je tiens particulièrement à remercier Yves sans qui cette thèse ne serait pas ce qu'elle est. Merci de m'avoir fait découvrir le monde merveilleux de la thermique, en espérant un jour en connaître autant que toi. Merci pour ta patience et ton écoute même s'il n'est pas toujours facile de mettre la main sur toi !! Enfin merci d'être ce musicien d'exception qui fait revivre Django à Nantes (au Cascabel le plus souvent pour ceux que ça intéresse :)).

Je remercie les membres du jury, Monsieur Olivier Lottin et Monsieur Frédéric Topin pour avoir accepté de juger ce travail et Monsieur Patrice Simon pour sa présence en qualité d'examineur.

Je remercie également Monsieur Jean-Michel Depond pour avoir accepté l'invitation et pour ces deux ans de collaboration.

Merci à Olivier Crosnier. Je suis fier de savoir que ta première soutenance en qualité d'examineur a été la mienne. Merci surtout pour ta bonne humeur et pour toutes ces soirées passées ensembles.

Enfin merci à Thierry Brousse pour avoir accepté d'être le président de ce jury. Merci pour ton aide lors de cette soutenance. Merci également pour toutes ces Bds et ces Cds que j'ai eu le plaisir de trouver sur mon bureau tout au long de ma thèse, sans oublier ce fameux concert des Fleshtones.

Je tiens maintenant à remercier tous les membres du LGMPA (passés ou présents) qui, chacun à sa façon, permettent de créer cette ambiance exceptionnelle faite de travail, de bonne humeur et de muscadet. Merci à tous pour votre accueil et surtout ne changez pas.

Merci également aux personnels de Polytech et plus particulièrement à Martine et Sylvette.

Merci à Magali, la meilleure secrétaire au monde. Merci pour ta patience malgré toutes ces commandes Radiospare, mais merci surtout pour ta porte toujours ouverte et ta grande capacité d'écoute.

Merci à Sam pour ces bons moments passés ensemble, à Julien pour partager avec moi le "5-6 power", à Samia pour avoir écouté si souvent avec moi "Dancing Queen", à François pour avoir été mon super collègue de bureau chose qui paraissait bien compliquée au départ :), à Marion pour m'avoir prêté sa Dolores, sa voiture, son appartement et ses chats et pour pleins d'autres choses encore, à Soaz pour les soirées passées et à venir, et enfin merci à Cédric l'homme au grand coeur.

Merci à toi mon petit Doudou pour ta gentillesse qui a même réussi à me faire oublier ton côté vendéen.

Merci à Anne... tu te demandes ce que je vais mettre hein!! donc merci à toi qui m'a montré qu'une amitié forte était possible malgré des caractères, des goûts et des vies si différents! Merci à toi également de m'avoir si souvent accueillie chez toi. A bientôt à Toulouse.

Merci à Romuald pour avoir accepté si souvent de discuter avec moi de cette thèse. Merci pour ta présence et ton amitié indéfectible tout au long de ces années en espérant que cela continue encore longtemps.

Merci à Morgane d'être venue à ma soutenance, rien ne pouvait me faire plus plaisir. Merci à Benoît, Carine, Céline et Melaine qui ont fait de Nantes une ville dont il va être très difficile de partir. Merci à vous 5 pour l'amitié que vous m'avez accordée.

Merci à François et Stéphanie pour m'avoir fait découvrir la Belgique et surtout la magnifique ville de Liège. Merci à vous deux pour votre accueil si chaleureux.

Merci à Jeff pour toutes ces discussions, ces bières, ces fameuses parties de Mario Kart, enfin tous ces moments passés ensemble.

Merci à Claire pour les discussions au coin du feu à St Goustan, pour m'avoir fait découvrir Paul Auster, Virginia Woolf et tant d'autres choses. Merci pour ton amitié.

Evidemment une grosse pensée pour Cécile, ma copine de débauche depuis près de 25 ans maintenant.

Merci à toi Mélanie pour avoir toujours été là pour moi. Ta gentillesse, ta joie de vivre et ton amitié ont été pour moi l'une des plus grandes sources de bonheur, les discussions politiques aussi évidemment ;).

Un remerciement partagé entre le Masque (merci Josy pour ce que tu as fait de cet endroit), le Buck, l'Art Scène, le Mac Byrne, le Graslin, le O'Connells, l'Artiste Assoiffé, le Honky Tonk... et j'en passe.

Un gros merci à ma grand-mère, Denise, pour ce voyage en Egypte, ces moments passés ensemble, et surtout pour son soutien et sa venue à ma thèse.

Merci également à ma petite soeur Charly pour m'avoir supportée toutes ces années, pour chanter aussi mal et aussi souvent et pour sa sensibilité. Merci à Aurore (j'ai pas osé mettre ton surnom) pour être venue à ma soutenance sans se poser de questions et

ce malgré la distance et pour sa patience. Merci à ma mère Viviane, la personne la plus forte que je connaisse, pour tout ce qu'elle m'apporte. Merci à mon père, Jean, pour sa totale confiance, pour m'avoir appris tant de choses, et pour toujours avoir été là pour moi.

A mes parents, sans qui je ne serais pas ce que je suis devenue, avec tout mon amour.



# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>11</b>
<b>1 Généralités</b>	<b>13</b>
1.1 Introduction . . . . .	14
1.2 Double-couche électrochimique . . . . .	14
1.3 Grandeurs caractéristiques des milieux poreux . . . . .	19
1.4 Caractéristiques des supercondensateurs . . . . .	19
1.4.1 Matériaux . . . . .	20
1.4.2 Architecture . . . . .	22
1.4.3 Energie et puissance spécifique . . . . .	24
1.5 Applications des supercondensateurs . . . . .	26
<b>2 Modélisation électrothermique d'une cellule de supercondensateur</b>	<b>29</b>
2.1 Homogénéisation des propriétés de la cellule . . . . .	30
2.2 Modèle d'électrodifusion . . . . .	32
2.2.1 Equations dans le solide . . . . .	33
2.2.2 Equations dans l'électrolyte . . . . .	33
2.2.3 Circuit électrique équivalent . . . . .	34
2.3 Equation de la chaleur . . . . .	36
2.4 Résultats numériques . . . . .	37
2.4.1 Potentiel de cellule . . . . .	37
2.4.2 Distribution des potentiels et des courants . . . . .	40
2.4.3 Puissances dissipées . . . . .	46
2.5 Conclusion . . . . .	49
<b>3 Etude expérimentale</b>	<b>55</b>
3.1 Dispositif de mesure calorimétrique . . . . .	56
3.1.1 Description . . . . .	56
3.1.2 Mise au point et validation du calorimètre . . . . .	59
3.1.2.1 Etude numérique . . . . .	59
3.1.2.2 Validation expérimentale . . . . .	63
3.2 Résultats expérimentaux . . . . .	64
3.2.1 Caractéristiques de la cellule et procédé imprégnation . . . . .	64
3.2.2 Puissance dissipée et résistance équivalente . . . . .	66
3.2.3 Identification de la conductivité ionique effective de l'électrode . . . . .	76
3.2.4 Influence de la température . . . . .	79
3.2.5 Voltammétrie cyclique . . . . .	82
3.3 Conclusion . . . . .	84

---

<b>4</b>	<b>Modélisation thermique d'éléments de supercondensateur</b>	<b>87</b>
4.1	Principe de l'homogénéisation . . . . .	88
4.1.1	Homogénéisation des sources de chaleur . . . . .	88
4.1.2	Homogénéisation des propriétés thermiques . . . . .	88
4.2	Simulation thermique d'un élément de supercondensateur . . . . .	91
4.3	Circuit thermique équivalent à un élément de supercondensateur . . . . .	98
4.3.1	Construction du circuit de la partie active . . . . .	98
4.3.2	Validation et optimisation du circuit . . . . .	106
4.4	Simulation thermique de modules . . . . .	110
4.5	Conclusion . . . . .	117
	<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>119</b>

# Nomenclature

## Lettres grecques

$\kappa$	Conductivité ionique de la phase liquide de l'électrode	$(S.m^{-1})$
$\kappa_{sep}$	Conductivité ionique de la phase liquide du séparateur	$(S.m^{-1})$
$\lambda$	Conductivité thermique	$(W.m^{-1}.K^{-1})$
$\rho$	Densité apparente d'électrode	$(g.m^{-3})$
$\sigma$	Conductivité électronique de la phase solide de l'électrode	$(S.m^{-1})$
$\tau$	Temps caractéristique de la cellule de supercondensateur	$(s)$
$\phi$	Flux de chaleur	$(W.m^{-2})$

## Lettres latines

$a$	Facteur géométrique	$(m^2.m^{-3})$
$c$	Concentration	$(mol.m^{-3})$
$C\rho$	Capacité calorifique	$(J.kg^{-1}.K^{-1})$
$C$	Capacité	$(F)$
$C_{dc}$	Capacité de double-couche	$(F.m^{-2})$
$C_H$	Capacité de Helmholtz	$(F.m^{-2})$
$C_d$	Capacité de la couche diffuse	$(F.m^{-2})$
$d$	Épaisseur de la couche de Helmholtz	$(m)$
$D$	Coefficient de diffusion effectif	$(m^2.s^{-1})$
$E_{charge}$	Énergie fournie pendant une charge	$(J)$
$E_{décharge}$	Énergie rendue pendant une décharge	$(J)$
$E_{spécifique}$	Énergie spécifique	$(W.h.kg^{-1})$
$ESR$	Résistance série équivalent	$(\Omega)$
$H$	Hauteur d'une paroi cylindrique	$(m)$
$F$	Constante de Faraday	$(C.mol^{-1})$
$I$	Courant de charge	$(A)$
$i$	Densité totale de courant	$(A.m^{-2})$
$i_l$	Densité locale de courant dans la phase liquide	$(A.m^{-2})$
$i_s$	Densité locale de courant dans la phase solide	$(A.m^{-2})$
$J$	Flux molaire	$(mol.m^2.s^{-1})$
$J_k$	Flux molaire de l'espèce k	$(mol.m^2.s^{-1})$

$k_B$	Constante de Boltzman	$(J.K^{-1})$
$l$	Épaisseur d'électrode	$(m)$
$l_{sep}$	Épaisseur du séparateur	$(m)$
$L_d$	Longueur de Debye	$(m)$
$m$	masse	$(kg)$
$p$	Porosité	(sans dimension)
$P$	Puissance dissipée	$(W)$
$\bar{P}$	Puissance dissipée moyenne	$(W)$
$P_{spécifique}$	Puissance spécifique	$(W.kg^{-1})$
$Q$	Charge totale	$(Q)$
$Q_V$	Puissance dissipée volumique	$(W.m^{-3})$
$R$	Résistance thermique d'une paroi	$(K.W^{-1})$
$R_c$	Résistance électrique de contact	$(\Omega)$
$R_l$	Résistance ionique de la phase liquide	$(\Omega)$
$R_s$	Résistance électronique de la phase solide	$(\Omega)$
$R_0$	Résistance électrique à $t = 0$	$(\Omega)$
$R_\infty$	Résistance électrique de charge	$(\Omega)$
$r_A$	Rayon interne d'une paroi cylindrique	$(m)$
$r_B$	Rayon externe d'une paroi cylindrique	$(m)$
$r_k$	Rayon de l'espèce solvatée	$(m)$
$S$	Surface apparente d'électrode	$(m^2)$
$S_{dc}$	Surface de double-couche	$(m^2)$
$V$	Volume de l'électrode	$(m^3)$
$t_{charge}$	Temps de charge	$(s)$
$t_{décharge}$	Temps de décharge	$(s)$
$T$	Température absolue	$(^{\circ}K)$
$T_{cycle}$	Durée d'un cycle de charge et décharge	$(s)$
$V_0$	Saut de potentiel initial	$(V)$
$V_\infty$	Surpotentiel	$(V)$
$V_{max}$	Plage de potentiel de cyclage	$(V)$
$V_l$	Potentiel électrostatique de la phase liquide	$(V)$
$V_s$	Potentiel électrostatique de la phase solide	$(V)$
$z$	Valence de l'ion	(sans dimension)

# Introduction

L'accroissement de la demande en énergie pose un problème du fait de la diminution des ressources fossiles, principale source énergétique actuelle. Des solutions alternatives sont proposées notamment avec les énergies renouvelables (solaire, éolien, hydraulique...). Cependant ces technologies dépendent fortement de la source et ne peuvent offrir l'électricité en continu. L'énergie nécessite d'être stockée afin d'être restituée à la demande. De nombreux travaux de recherche ont été menés, depuis une vingtaine d'années, pour accroître les performances de systèmes de stockage de l'énergie électrique tels que les batteries et les supercondensateurs.

Les supercondensateurs sont des dispositifs de stockage de l'énergie électrique intermédiaires entre les batteries et les condensateurs diélectriques, permettant de délivrer des puissances instantanées très importantes (plusieurs *kiloWatts* sur quelques secondes) et possédant de grandes capacités (jusqu'à plusieurs milliers de farad). Les domaines d'application sont nombreux et vont de la sauvegarde de mémoire pour les petits composants (10 Farad) aux domaines du spatial et des transports pour les plus gros composants ( $> 1000F$ ).

Les supercondensateurs à base de carbone activé, présentent l'avantage d'un faible coût en comparaison des autres technologies (dioxyde de ruthénium, polymères conducteurs) mais les électrolytes organiques utilisés (acétonitrile, carbonate de propylène, ...) présentent un bas point d'ébullition qui pose de sérieux problèmes de sécurité thermique et de fiabilité. Lors de l'application de cycles de charge et décharge une part significative de l'énergie mise en jeu est transformée en chaleur. Cette génération de chaleur dépend des conditions de charge et de décharge et contribue à l'autoéchauffement du système. L'augmentation de la température a une influence importante sur les performances du supercondensateur : capacité de stockage, comportement électrodynamique, fiabilité, durée de vie.

Ce travail de thèse vise l'analyse électrothermique des supercondensateurs au carbone, utilisés pour la récupération de l'énergie dans les systèmes de traction électrique (véhicules électriques ou hybrides). L'objectif est de développer un ensemble d'outils d'analyse et de caractérisation thermique permettant une meilleure compréhension des causes d'échauffement et du comportement électrothermique de ces systèmes. Ces travaux doivent contribuer à améliorer la gestion thermique des supercondensateurs, tant au niveau de la cellule élémentaire que des modules.

Le premier chapitre présente quelques généralités sur les supercondensateurs. Il introduit les propriétés caractéristiques de la double-couche électrochimique et décrit les principaux matériaux et composants utilisés pour la fabrication des supercondensateurs. Ce chapitre

introduit également quelques notions sur les milieux poreux, constituants fondamentaux de ces systèmes. La fin du chapitre est consacré à la description de quelques applications des supercondensateurs.

Le deuxième chapitre est consacré à la modélisation électrothermique d'une cellule de supercondensateur au carbone. Les équations de transport de charges et de chaleur dans les différents constituants de la cellule sont présentées. La réduction du modèle d'électrodifusion aboutit à la définition d'un circuit électrique équivalent représentatif du comportement de la cellule à l'échelle des pores. On termine ce chapitre par une étude paramétrique donnant les distributions spatio-temporelles des potentiels, courants et puissances dissipées en fonction des cycles de courant. Cette étude débouche sur l'établissement d'une expression approchée de la puissance dissipée en fonction des caractéristiques du cyclage et des propriétés des éléments de la cellule.

Le troisième chapitre concerne l'étude expérimentale menée sur une cellule élémentaire de supercondensateur. On décrit le dispositif calorimétrique original permettant la mesure de la puissance dissipée par une cellule sous cyclage. On présente un ensemble de résultats expérimentaux permettant de valider le modèle présenté dans le chapitre 2. Ces travaux ont permis de mesurer la puissance dissipée par la cellule et la conductivité électrique effective de l'électrolyte liquide en fonction des conditions de cyclage et de température.

Le dernier chapitre porte sur la modélisation thermique d'éléments et d'associations d'éléments de supercondensateurs. Des simulations électrothermiques permettent de mettre en évidence l'influence de l'environnement extérieur et des conditions de refroidissement sur la performance de ces systèmes. Des modèles thermiques d'ordre réduit originaux ont par ailleurs été développés. Ceux-ci, construits à partir de circuits thermiques équivalents, permettent de déterminer les températures à coeur avec une bonne précision. Des simulations thermiques sur des modules, réalisées grâce aux circuits mis au point, sont également présentées.

# Chapitre 1

## Généralités

Le premier chapitre, essentiellement bibliographique, présente quelques généralités sur les supercondensateurs à double-couche électrochimique.

On y introduit le principe et les propriétés caractéristiques de la double-couche électrochimique. On y décrit les principaux matériaux et composants des supercondensateurs et on présente quelques notions relatives aux milieux poreux, constituants fondamentaux des supercondensateurs. On termine ce chapitre par une description des domaines d'applications possibles.

## 1.1 Introduction

Les supercondensateurs sont des dispositifs de stockage d'énergie capables de délivrer sur des temps très courts (quelques secondes) des puissances instantanées très importantes (quelques kiloWatts) de façon répétitive (plusieurs 100 000 cycles) et ce sans dégradation des performances. Le diagramme de Ragone de la figure 1.1 fait apparaître que les supercondensateurs sont des systèmes intermédiaires, en terme d'énergie et de puissance spécifiques, entre les batteries et les condensateurs diélectriques [1].

Les supercondensateurs actuels sont principalement à base de carbone activé à très haute surface spécifique, de polymères conducteurs ou de dioxyde de ruthénium. La technologie à base de carbone activé permet d'obtenir une énergie spécifique supérieure à  $4Wh.kg^{-1}$  et une puissance spécifique supérieure à  $6kW.kg^{-1}$  compatible avec les besoins actuels. De plus le faible coût de cette technologie présente un avantage certain.

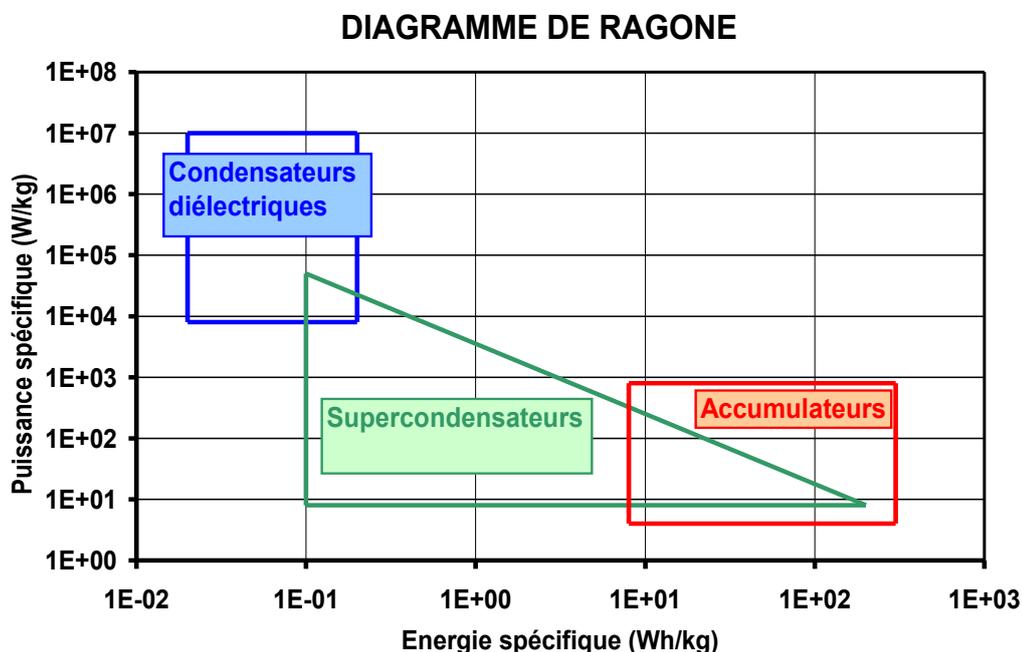


FIG. 1.1 – Diagramme de Ragone. Les supercondensateurs sont des dispositifs intermédiaires entre les condensateurs et les accumulateurs.

## 1.2 Double-couche électrochimique

Le condensateur permet d'emmagasiner de l'énergie électrique entre deux électrodes séparées par un corps possédant des propriétés isolantes et diélectriques (figure 1.2). Les performances électriques du condensateur dépendent de la nature du diélectrique, de la structure électrode-isolant-électrode, de la forme et de la position des connexions.

L'expression de la capacité (en Farads) d'un tel condensateur est donnée par :

$$C = \epsilon \frac{S}{d} \quad (1.1)$$

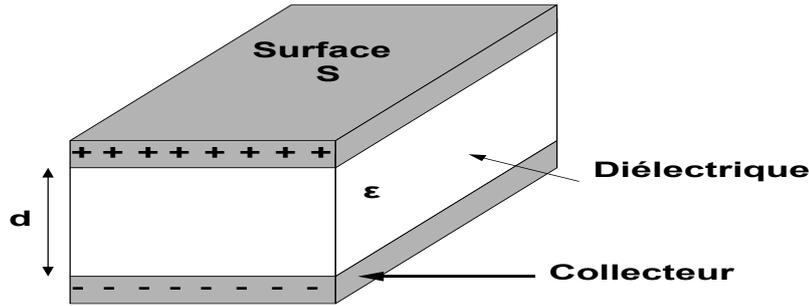


FIG. 1.2 – Représentation schématique d'un condensateur diélectrique

$\epsilon$  la permittivité du milieu,  $S$  la surface de contact entre l'armature métallique et le diélectrique, et  $d$  l'épaisseur du diélectrique. La capacité d'un condensateur dépend de la géométrie et de la nature du diélectrique.

L'augmentation de la capacité nécessite un matériau diélectrique à forte permittivité relative et un rapport élevé  $\frac{S}{d}$  obtenu en utilisant de très fines couches de diélectrique et des armatures métalliques gravées de grande surface.

Les condensateurs électrolytiques ou électrochimiques constituent une des familles technologiques des condensateurs. Leur capacité est de quelques mF. Le condensateur aluminium à électrolyte liquide, par exemple, est constitué d'une anode en aluminium, et d'une cathode formée d'un complexe de papiers absorbants imbibés d'électrolyte et d'une feuille d'aluminium.

Les supercondensateurs sont des condensateurs électrolytiques mettant en oeuvre des matériaux d'électrode extrêmement poreux présentant de très grandes surfaces spécifiques imbibés avec un électrolyte liquide peu visqueux pour accéder à une grande surface d'électrode. Cette technologie permet d'atteindre des capacités importantes de quelques dizaines à plusieurs milliers de Farads.

Les charges électriques stockées dans un supercondensateur sont confinées à l'interface entre le conducteur électronique (phase solide de l'électrode poreuse) et le conducteur ionique (électrolyte) (voir figure (figure 1.3)). Cette interface définit une région extrêmement fine siège d'un gradient de concentration des espèces dont le comportement s'apparente à celui d'un condensateur diélectrique. Cette région est appelée double-couche électrochimique ([2, 3, 4, 5, 6, 7]).

Le modèle de Gouy-Chapman-Stern permet de dégager les propriétés caractéristiques de la double-couche. Dans ce modèle l'interface entre l'électrolyte et le conducteur électronique est constituée de deux plans, distants de quelques angströms, de charges opposées portées par le conducteur électronique, d'une couche ionique compacte proche de l'interface et constituée d'ions solvatés (couche de Helmholtz), et d'une couche diffuse dite de Gouy-Chapman constituée d'anions et de cations non uniformément répartis. La figure 1.4 montre une représentation schématique de la double-couche électrochimique.

Le modèle de Gouy-Chapman-Stern montre que la capacité de double-couche  $C_{dc}$  ( $F.m^{-2}$ ) est la mise en série de la capacité de Helmholtz  $C_H$  correspondant à la couche

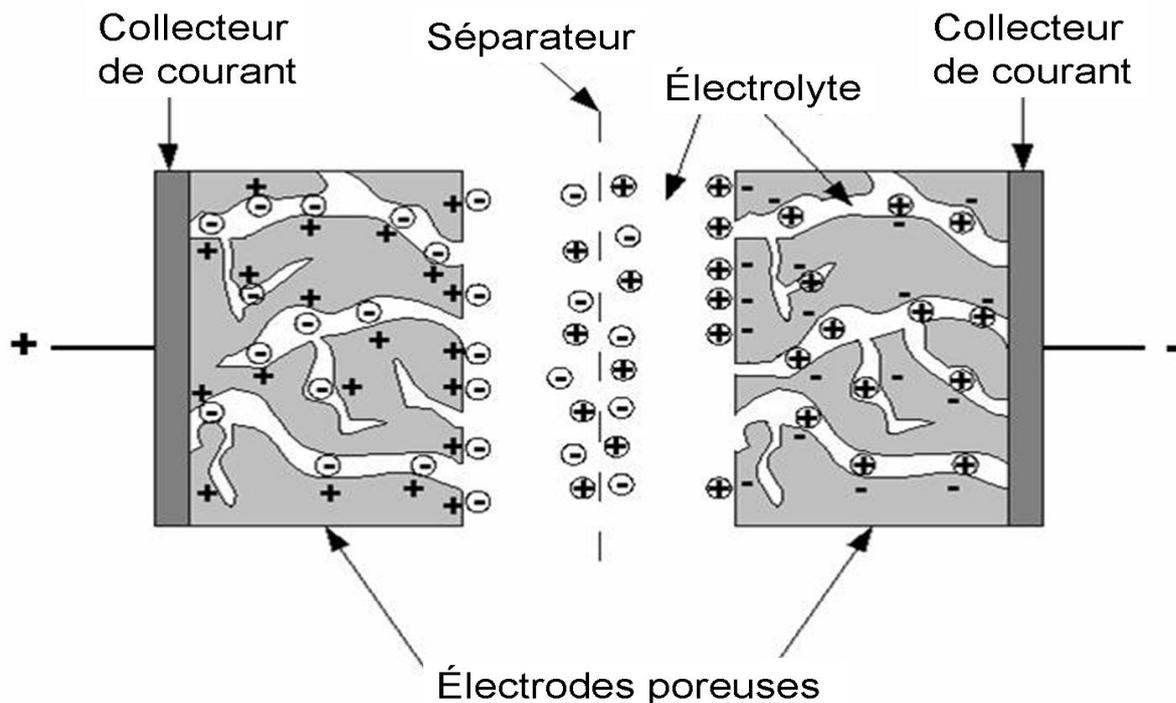


FIG. 1.3 – Principe de fonctionnement d'un supercondensateur

compacte et de celle de la couche diffuse  $C_d$  :

$$\frac{1}{C_{dc}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_d} \quad (1.2)$$

L'expression de  $C_H$  est donnée par :

$$C_H = \frac{\epsilon}{d} \quad (1.3)$$

où  $\epsilon$  est la permittivité diélectrique du solvant et  $d$  l'épaisseur de la couche compacte. Le modèle de Gouy-Chapman-Stern donne une expression de  $C_d$  qui découle de la résolution de l'équation du potentiel électrostatique dans l'électrolyte au voisinage du conducteur électronique (équation 1.4) en considérant une répartition des espèces chargées dans la couche diffuse de type Boltzman (équation 1.5).

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 V(x)}{\partial x^2} &= -\frac{\rho(x)}{\epsilon} \\ \rho(x) &= \sum_i z_i F C_i(x) \end{aligned} \quad (1.4)$$

$$c_i(x) = c_i^\infty \exp\left(-\frac{z_i F (V(x) - V(\infty))}{RT}\right) \quad (1.5)$$

avec  $\rho(x)$  la densité de charge d'espace,  $c_i(x)$  la concentration de l'ion à la distance  $x$  de l'électrode,  $c_i^\infty$  la concentration de l'ion dans l'électrolyte,  $z_i$  la valence de l'ion,  $F$  la constante de Faraday,  $V(x)$  et  $V(\infty)$  les potentiels respectivement à la distance  $x$  de l'électrode et dans l'électrolyte,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température.

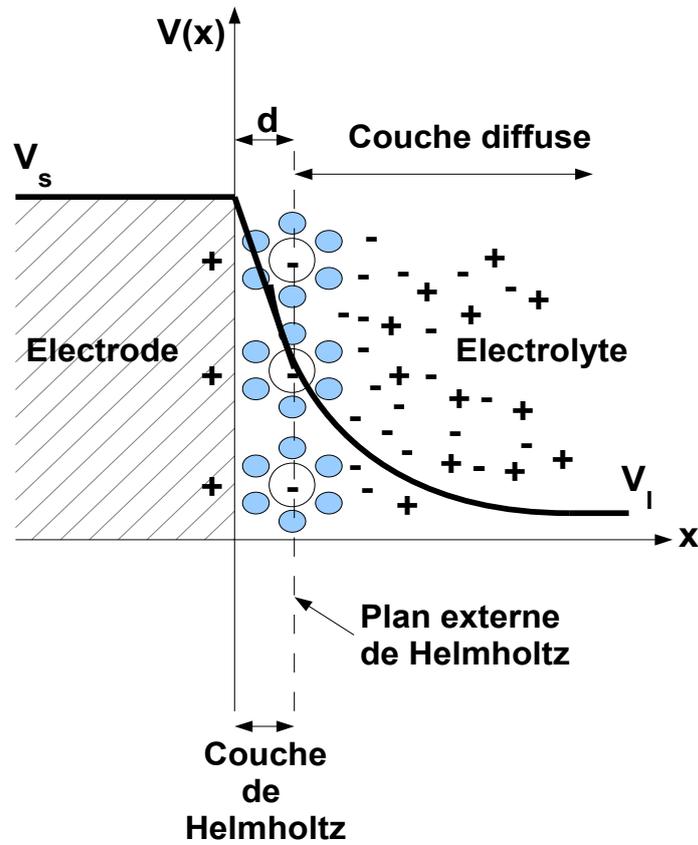


FIG. 1.4 – Représentation de Gouy-Chapman-Stern de la double-couche électrochimique

L'équation résultante est appelée *équation de Poisson-Boltzman* (équation 1.6). Elle régit les variations de potentiel dans la couche diffuse.

$$\frac{\partial^2 V(x)}{\partial x^2} = -\frac{1}{\epsilon} \sum_i z_i F c_i^\infty \exp\left(-\frac{z_i F (V(x) - V(\infty))}{RT}\right) \quad (1.6)$$

Les conditions aux frontières sont données par

$$x = 0 \quad V(x) \longrightarrow V_0 \quad (1.7)$$

$$x \longrightarrow \infty \quad V(x) \longrightarrow 0 \quad (1.8)$$

Pour un électrolyte symétrique univalent de type 1 : 1 on trouve :

$$\frac{\partial^2 V(x)}{\partial x^2} = \frac{8RTc^\infty}{\epsilon} \left( \sinh\left(\frac{F(V(x) - V(\infty))}{2RT}\right) \right)^2 \quad (1.9)$$

Par intégration de l'équation 1.9 entre 0 et  $x$ , on obtient l'expression du champ électrique :

$$E(x) = -\frac{\partial V(x)}{\partial x} = -\frac{V(x) - V(\infty)}{L_d} \quad (1.10)$$

$$L_d = -\sqrt{\frac{2F^2c^\infty}{RT\epsilon}} \quad (1.11)$$

$L_d$  désigne la longueur de Debye qui définit l'épaisseur de la couche diffuse. Cette longueur dépend de la concentration de l'électrolyte, de la permittivité du solvant et de la température. Le tableau 1.1 donne quelques valeurs de la longueur de Debye pour un électrolyte aqueux et pour différentes concentrations en sel.

$c$ ( $mol.L^{-1}$ )	$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$
Longueur de Debye ( <i>Angströms</i> )	9,7	30,7	97	307

TAB. 1.1 – Variation de la longueur de Debye avec la concentration pour un électrolyte aqueux 1 : 1

L'expression de la charge totale est donnée par l'équation 1.12.

$$-Q^M = Q_d = \int_0^\infty \rho(x)dx \quad (1.12)$$

avec  $Q^M$  la charge totale de l'électrode et  $Q_d$  la charge de la couche diffuse correspondante. Le théorème de Gauss donne la relation entre la charge surfacique à l'électrode et la variation de potentiel.

$$\int_0^\infty \rho(x)dx = \epsilon \left( \frac{\partial(V(x) - V(\infty))}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (1.13)$$

On obtient une expression de la charge totale portée par la couche diffuse :

$$Q_d = \sqrt{8c^\infty RT\epsilon} \sinh \left( \frac{F}{2RT} (V(0) - V(\infty)) \right) \quad (1.14)$$

et celle de la capacité de couche diffuse :

$$C_d = \sqrt{\frac{2F^2c^\infty\epsilon}{RT}} \cosh \left( \frac{F(V(0) - V(\infty))}{2RT} \right) \quad (1.15)$$

Le modèle de Gouy-Chapman-Stern met en évidence le fait que la capacité de double-couche dépend des propriétés du solvant (permittivité diélectrique), de la concentration ionique de l'électrolyte, de la température, mais également de la différence de potentiel électrostatique entre le conducteur électronique et l'électrolyte.

Les expressions données par le modèle de Gouy-Chapman-Stern ne sont applicables que si l'épaisseur de la double-couche (longueur de Debye) est petite devant la dimension caractéristique des cavités contenant l'électrolyte.

## 1.3 Grandeurs caractéristiques des milieux poreux

Les supercondensateurs sont constitués de matériaux à grande porosité et à grande surface spécifique. Un certain nombre de grandeurs macroscopiques permet de caractériser la structure et la microstructure de ces matériaux. La porosité est définie comme la fraction de volume poreux du matériau sur le volume total :

$$p = \frac{V_{pores}}{V_{total}} \quad (1.16)$$

La porosité est obtenue par la mesure du volume de gaz qu'il est possible d'introduire dans le matériau. On mesure une porosité ouverte qui ne tient pas compte de la porosité fermée inaccessible au gaz.

La surface spécifique est définie comme la surface solide développée par unité de volume de matériau. La surface spécifique est souvent rapportée à la masse totale de l'échantillon ( $m^2.g^{-1}$ ).

Pour décrire complètement la structure du matériau, on introduit la notion de tortuosité. La tortuosité est définie comme le rapport entre la longueur moyenne des pores et l'épaisseur du milieu. Dans le cas d'un réseau de canaux sans intersection, on peut exprimer la tortuosité comme :

$$\tau = \left( \frac{L_e}{L} \right) \quad (1.17)$$

$L_e$  est la longueur effective du pore et  $L$  l'épaisseur de l'échantillon. De plus la taille et la distribution de taille des pores jouent un rôle important sur les performances des supercondensateurs. La tortuosité a notamment pour effet de diminuer le coefficient de diffusion des ions de l'électrolyte liquide.

L'analyse des phénomènes de transport de charges et de chaleur dans les milieux poreux nécessite l'introduction de propriétés effectives caractérisant macroscopiquement ces milieux. Parmi ces grandeurs, on peut citer la conductivité électrique des phases solides et liquides et la conductivité thermique. Un certain nombre de modèles, permettant d'évaluer ces grandeurs en fonction de la proportion des différentes phases, sont disponibles dans la littérature [8, 9, 10]

## 1.4 Caractéristiques des supercondensateurs

Selon la nature du mécanisme de stockage des charges électriques, on distingue [1] :

- les supercondensateurs pseudo-capacitifs [11, 12, 13]
- les supercondensateurs à double-couche

Dans les supercondensateurs pseudo-capacitifs les électrodes sont le siège de réactions d'oxydo-réduction surfaciques qui entraînent une transformation de la nature des matériaux d'électrodes. Un transfert d'ions de l'électrode à l'électrolyte a lieu. Ces systèmes ont un comportement proche de celui des condensateurs car la charge stockée dépend linéairement de la tension appliquée. B.E. Conway introduit le terme de pseudocapacité [14].

Les supercondensateurs à double-couche stockent l'énergie à l'interface électrode / électrolyte par accumulation des ions dans la double-couche électrochimique (voir paragraphe

1.2). En raison de l'absence de transformations chimiques il n'y a pas de vieillissement prématuré des matériaux d'électrodes. L'absence de processus faradiques permet ainsi une excellente réversibilité ainsi qu'une durée de vie théoriquement infinie. Dans la pratique ce type de système présente une cyclabilité supérieure aux 100 000 cycles.

### 1.4.1 Matériaux

#### Les électrodes

Aujourd'hui, la plupart des supercondensateurs utilise des dérivés du carbone : poudres de carbone activé, tissus de carbone activé, nanotubes de carbone et aérogels de carbone [15, 16, 17].

Pour obtenir une grande surface spécifique, on fait subir à ces dérivés du carbone un traitement d'activation physique ou chimique. L'activation physique consiste en un traitement à haute température ( $2000 - 2800^\circ C$ ) dans une atmosphère neutre ( $N_2$ ), sous vide ou dans un mélange de vapeur d'eau et de  $CO_2$  [18]. L'activation chimique consiste en des traitements d'oxydation à haute température. Ces procédés d'activation permettent de créer une structure poreuse multi-échelles. Des micropores ( $< 2nm$ ), des mésopores (entre 2 et  $50nm$ ) et des macropores ( $> 50nm$ ) sont créés et répartis aléatoirement (figure 1.5).

Les poudres de carbone activé peuvent être obtenues de sources naturelles telles que les coquilles de fruit comme la noix de coco, du bois, du charbon mais également de pré-curseurs synthétiques comme certains polymères. Dans certains cas on peut atteindre des surfaces spécifiques de  $3000m^2.g^{-1}$ , mais la plupart des poudres de carbone activé utilisées présente une surface spécifique comprise entre 500 et  $1500m^2.g^{-1}$ . Ces poudres sont ensuite mélangées à un polymère afin d'améliorer la tenue mécanique. Les films obtenus sont pressés sur les collecteurs de métal.

Les tissus de carbone activé, obtenus à partir de fibres de polymères telles que le polyacrylonitrile [19], présentent des surfaces spécifiques comprises entre 1000 et  $2000m^2.g^{-1}$ , avec essentiellement une présence de mesopores. Leur conductivité électrique est importante ( $200 - 1000S.cm^{-1}$ ) mais leur coût est encore très élevé.

Les nanotubes de carbone, produits par la décomposition catalytique des hydrocarbures, présentent de grandes surfaces accessibles pour l'électrolyte, et de grandes conductivités électriques. Cependant les capacités atteintes avec les nanotubes de carbone restent assez faibles (de 20 à  $80F.g^{-1}$ ).

Les aérogels de carbone, préparés par la méthode sol-gel, possèdent une structure mesoporeuse contrôlée et uniforme, avec une surface spécifique comprise entre 400 et  $900m^2.g^{-1}$  et une conductivité électrique élevée (plusieurs  $S.cm^{-1}$ )

Le carbone activé doit :

- présenter une grande surface spécifique, de l'ordre de  $1000m^2.g^{-1}$
- avoir une bonne conductivité électrique inter- et intra- particules
- permettre à l'électrolyte une bonne accessibilité à l'ensemble des pores de la matrice

De plus le bon conditionnement des surfaces des poudres et fibres de carbone utilisées pour les électrodes est de première importance pour atteindre les meilleures performances en terme de capacité spécifique, de conductivité mais également pour minimiser les effets d'auto-décharge. Des particules conductrices, tel que le noir d'acétylène ou le graphite, sont incorporées dans les matériaux d'électrode afin d'améliorer la conduction électrique entre particules primaires de carbone activé.

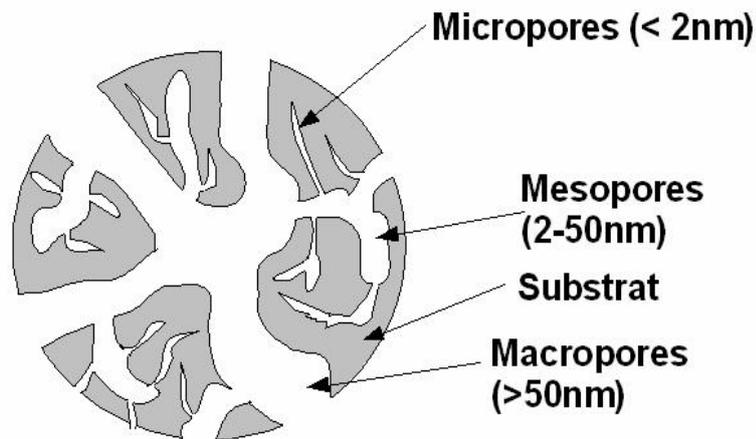


FIG. 1.5 – Distribution des tailles de pores dans une particule de carbone activé

### L'électrolyte

L'électrolyte constitue la réserve du supercondensateur en ions. Deux types d'électrolytes peuvent être utilisés :

- les électrolytes aqueux tels que l'acide sulfurique ou la potasse
- les électrolytes organiques utilisant des sels tels que le tetraethylammonium tetrafluoroborate ( $N(et)_4BF_4$ ) et des solvants organiques (acétonitrile, carbonate de propylène)

Le tableau 1.2 donne la densité, la résistivité électrique et le potentiel de fonctionnement de différents électrolytes aqueux et organiques. Les propriétés des électrolytes définissent les performances des supercondensateurs. L'utilisation des électrolytes est limitée par la tension de dissociation.

Electrolyte	Densité ( $g/cm^3$ )	Résistivité électrique ( $\Omega.cm$ )	Potentiel de fonctionnement (V)
KOH	1,29	1,9	1,0
Acide sulfurique	1,2	1,35	1,0
Carbonate de Propylène	1,2	52	2,5 - 3,0
Acétonitrile	0,78	18	2,5 - 3,0

TAB. 1.2 – Propriétés des différents électrolytes utilisés dans les supercondensateurs [20]

Les deux types d'électrolyte présentent de grandes différences en matière de résistivité électrique et de tension de fonctionnement ce qui entraîne des dissimilitudes de comportement et de performance des systèmes qui les utilisent.

Les électrolytes aqueux ont l'avantage de présenter de très faibles résistivités du fait de la très grande mobilité des ions dans l'eau [21], mais des tensions de décomposition faibles.

L'utilisation d'électrolytes organiques permet d'obtenir des tensions jusqu'à trois fois plus élevées que les électrolytes aqueux. Les sels à base d'ammonium présentent l'avantage

de bien se dissoudre dans les milieux organiques. Ils permettent d'obtenir des électrolytes fonctionnant sur une grande plage de température sans risque de réactions corrosives sur les collecteurs de courant. L'utilisation de l'acétonitrile, électrolyte organique le plus commun, pose cependant des problèmes de sécurité du point de vue thermique.

### Les collecteurs

Le rôle du collecteur est d'assurer l'apport et la récupération du courant au supercondensateur. Il doit donc être très bon conducteur électronique. Le choix du collecteur de courant est très important pour ne pas restreindre les performances du supercondensateur. Du collecteur dépendent de nombreuses caractéristiques du dispositif, telles que la tension de fonctionnement, la cyclabilité mais surtout la résistance interne du système. En effet, il est primordial d'assurer au mieux les différents contacts électriques présents au niveau du collecteur de courant tels que :

- le contact collecteur / électrode
- le contact entre deux collecteurs dans le cas d'une association de plusieurs cellules
- le contact collecteur / câbles d'alimentation de l'élément

C'est le premier contact évoqué, soit le contact entre le collecteur et la matière active qui joue le rôle le plus important dans la résistance interne des supercondensateurs [22]. De plus un mauvais contact empêche d'exploiter entièrement la capacité de la matière active. Plusieurs solutions permettent d'améliorer les contacts électriques [23].

La première consiste en un traitement de surface des collecteurs [24]. On revêt le collecteur d'une fine couche de peinture conductrice électrique. Cette technique présente l'avantage d'être peu coûteuse et aisée à mettre en pratique [25, 26]. Le collecteur doit cependant subir un traitement préalable afin d'enlever la fine couche d'alumine isolante avant de déposer la couche de peinture conductrice. Une deuxième solution consiste à laminer la matière active sur le collecteur de courant [27].

### Le séparateur

Le séparateur est un isolant électrique poreux imbibé d'électrolyte empêchant le contact direct entre les deux électrodes. Il peut se présenter sous forme :

- de films plastiques ou polymériques (PTFE : PolyTetraFluoroEthylène, PolyEthylène...)
- de films cellulosiques
- de films type Nafion

La conductivité ionique du séparateur est fonction de ses propriétés de mouillabilité, de porosité, de tortuosité et de tenue mécanique [28, 29].

## 1.4.2 Architecture

Les volumes de stockage des éléments de supercondensateurs sont obtenus par enroulement ou empilement de cellules unitaires "collecteur - électrode - séparateur - électrode - collecteur" (figure 1.6) incorporées dans un boîtier étanche. Les dimensions peuvent être très différentes selon l'application visée (figure 1.7). Les supercondensateurs de petite taille trouvent leur domaine d'application dans l'électronique de puissance et présentent des capacités de quelques farads. Ceux de plus grande taille trouvent leur domaine d'application dans les technologies réclamant de fortes puissances et proposent des capacités de plusieurs milliers de farad. On trouve des géométries cylindriques allongées (diamètre

de 2 à 10cm, hauteur de 5 à 20cm) ou aplaties (épaisseur de 0,5 à 2cm), et des géométries parallélépipédiques (hauteur de 2 à 20cm, section de 10cm \* 10cm à 1cm \* 0,5cm). Pour les éléments de gros volume (de 300 à 500cm<sup>3</sup>) étudiés par la suite, les capacités peuvent atteindre plusieurs milliers de Farad (2000 à 3000F) avec des surfaces apparentes d'électrode de l'ordre de 4000cm<sup>2</sup>.

Des modules de supercondensateurs, associations en série de supercondensateurs, permettent d'obtenir des tensions supérieures à 50V. La masse et le volume sont également des critères importants jouant sur la puissance et l'énergie. Les systèmes actuels peuvent être utilisés entre -40°C et +60°C. Le tableau 1.3 donne quelques caractéristiques des supercondensateurs commerciaux.

Fabricant	Tension nominale (V)	Capacité (F)	ESR (mΩ)	Energie spécifique (W.h.kg <sup>-1</sup> )	Puissance spécifique (W.kg <sup>-1</sup> )	Poids (kg)
Maxwell (USA)	2,7	2800	0,48	4,45	900	0,475
NESS	2,7	3640	0,30	4,2	928	0,65
Asahi Glass (Japon)	2,7	1375	2,5	4,9	390	0,210
Panasonic (Japon)	2,5	1200	1,0	2,3	514	0,34
EPCOS (Allemagne/Japon)	2,7	3400	0,45	4,3	760	0,6
BATSCAP (France)	2,7	2600	0,35	5,3	1000	0,5

TAB. 1.3 – Caractéristiques de quelques supercondensateurs actuellement commercialisés [20]

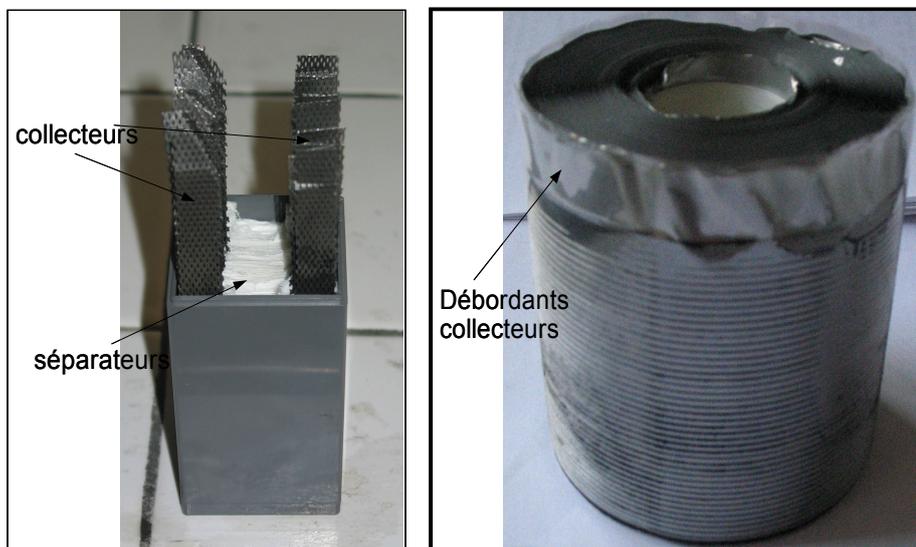


FIG. 1.6 – Supercondensateurs obtenus par empilement (à gauche) ou par enroulement (à droite)

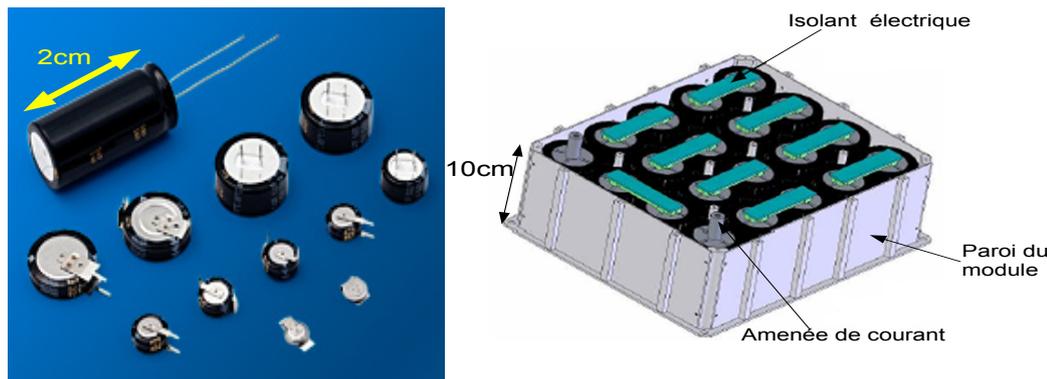


FIG. 1.7 – Supercondensateurs commercialisés pour l'électronique de puissance (à gauche) ou pour les applications à fortes puissances (à droite)

### 1.4.3 Energie et puissance spécifique

L'énergie spécifique est l'énergie susceptible d'être stockée par unité de masse (équation 1.18).

$$E_{spécifique} = \frac{\frac{1}{2}CV_0^2}{m} \quad [J.kg^{-1}] \quad (1.18)$$

$$E_{spécifique} = \frac{\frac{1}{2}CV_0^2}{3600.m} \quad [W.h.kg^{-1}]$$

avec  $C$  la capacité du supercondensateur (en  $F$ ),  $V_0$  la tension nominale aux bornes du supercondensateur (en  $V$ ) et  $m$  la masse du supercondensateur (en  $kg$ ).

La puissance spécifique correspond à la puissance délivrée instantanément par un supercondensateur chargé sous une tension  $V_0$  dans une résistance de charge  $R$ . On considère le supercondensateur comme la mise en série d'une source de tension  $V_0$  et de sa résistance interne  $ESR$  (voir figure 1.8).

La puissance fournie à la résistance de charge  $R$  à l'instant de la décharge est donnée par :

$$P = \frac{R}{(ESR + R)^2} V_0^2 \quad (1.19)$$

La puissance spécifique maximale (en  $W.kg^{-1}$ ) est obtenue pour  $R = ESR$  et s'écrit :

$$P_{spécifique} = \frac{V_0^2}{4.ESR.m} \quad (1.20)$$

Le rendement énergétique est limité par les pertes par effet Joule liées à l'existence de chemins résistifs au sein des différentes phases présentes dans les matériaux (solide, électrolyte liquide). Le comportement électrothermique d'un supercondensateur peut être schématisé par un circuit électrique formé d'un condensateur en série avec une résistance équivalente appelée ESR (Equivalent Serial Resistance). La résistance équivalente dépend d'un certain nombre de paramètres comme la conductivité ionique de l'électrolyte, la

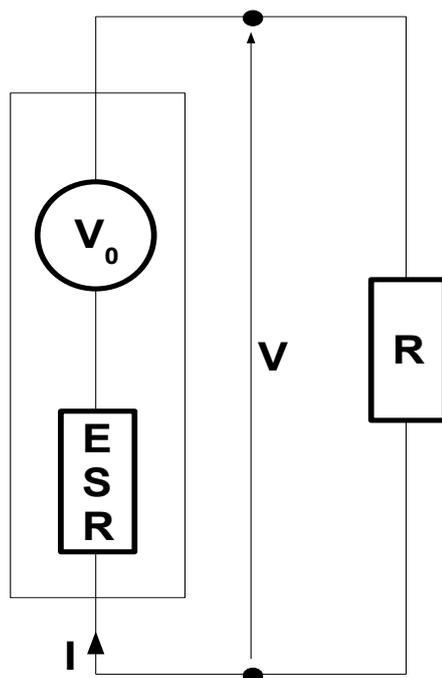


FIG. 1.8 – Circuit électrique équivalent du supercondensateur relié à une résistance de charge R

porosité et l'épaisseur des électrodes et du séparateur, mais également de la concentration d'ions de l'électrolyte [22, 8, 30, 31, 32].

La puissance dissipée dans le supercondensateur s'exprime comme :

$$P_{dissipée} = ESR.I^2 \quad (1.21)$$

L'un des défis technologiques des supercondensateurs réside dans la diminution de la résistance équivalente afin de réduire le temps de réponse et l'autoéchauffement et d'accroître le rendement énergétique.

Le comportement électrique d'un supercondensateur peut être représenté par un circuit équivalent formé de l'ESR en série avec la capacité  $C$ . L'évolution du potentiel d'un supercondensateur représenté par ce circuit est donné sur la figure 1.9. Lorsqu'on charge à courant constant l'évolution du potentiel est linéaire. La pente de charge vaut :

$$pente = \frac{I}{C} \quad (1.22)$$

avec  $I$  le courant de charge. Le saut de potentiel initial vaut :

$$I.ESR \quad (1.23)$$

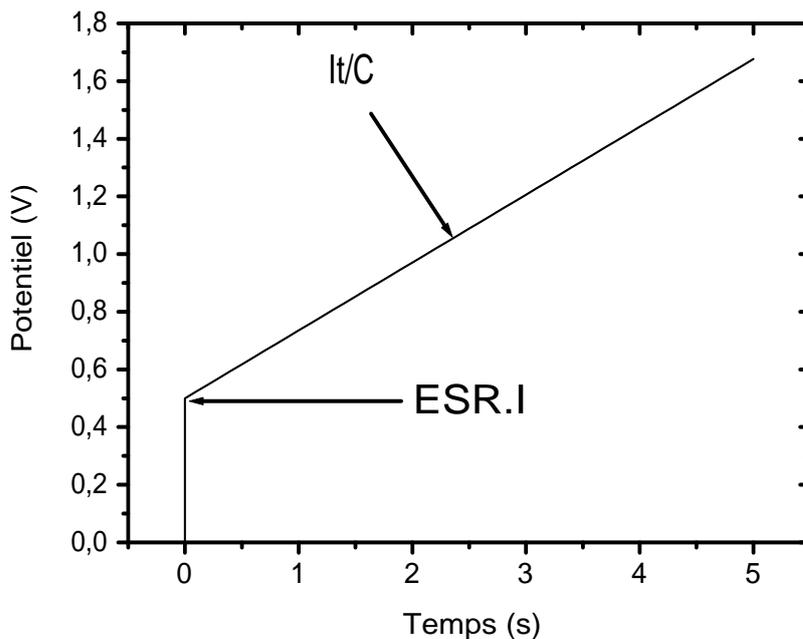


FIG. 1.9 – Evolution de potentiel d'un supercondensateur idéal pour une charge à courant constant

## 1.5 Applications des supercondensateurs

Aujourd'hui beaucoup d'industriels ont investi le marché des supercondensateurs : BATSCAP, Maxwell technologies, EPCOS, NEC, Panasonic ou encore ELNA. Les applications visent essentiellement les systèmes électriques hybrides (batteries-supercondensateurs), notamment dans le domaine des transports. Les supercondensateurs sont également présents dans de nombreux composés électroniques et on assiste au développement d'applications alternatives pour les systèmes de sauvegarde et de mémoire (ELNA).

La technologie de propulsion des véhicules électriques et hybrides nécessite l'utilisation de sources d'énergie capables sur une durée de vie de plusieurs années de fournir une grande autonomie de roulement et de fortes puissances instantanées [20, 33]. Les supercondensateurs répondent au critère de cyclabilité (plusieurs 100 000 cycles) et peuvent sur un temps très court (quelques secondes) fournir des puissances très élevées (quelques kilowatts) sans dégradation des performances. Le couplage avec une source d'énergie principale telle qu'une batterie ou une pile à combustible (systèmes qui ne permettent pas d'atteindre les besoins en puissance demandés) permet d'optimiser chacune des sources tout en assurant une meilleure sécurité et fiabilité, y compris dans l'utilisation de gros modules de propulsion (quelques dizaines de kilowatts-heures).

Les supercondensateurs sont également utilisés pour assurer seuls la propulsion électrique, comme dans le cas des tramways sans caténaire où ils jouent le rôle de sources embarquées. Le tramway fonctionne sur l'énergie du supercondensateur entre deux stations et utilise l'arrêt en station pour se recharger (les stations utilisent également des supercondensateurs pour le rechargement). L'énergie du freinage peut également être récupérée par le

supercondensateur embarqué.

Les supercondensateurs sont également utilisés dans le domaine aéronautique et notamment pour l'ouverture d'urgence des portes de l'Airbus A380.

Un autre domaine d'application est celui de la sauvegarde de données en informatique et dans les télécommunications. Les supercondensateurs utilisés sont de petite taille avec de faibles capacités (environ 10F) et sont destinés aux lecteurs DVD, aux caméras digitales ou encore aux magnétoscopes. Les supercondensateurs sont également des systèmes intéressants dans le domaine de la radiotéléphonie où l'on doit disposer d'énergies sur des temps très courts (1ms) ce qui rend impossible l'utilisation des batteries.

Une autre application possible se situe dans le domaine de l'énergie solaire [34, 35]. Le supercondensateur vient en complément de cellules solaires. Durant la journée l'énergie est fournie par la cellule solaire qui en même temps recharge le supercondensateur, et durant la nuit c'est le supercondensateur qui fournit alors l'énergie accumulée pendant la journée. On cite ci-dessous différentes applications :

- les montres solaires qui, après une première charge du supercondensateur, peuvent fonctionner plusieurs jours consécutifs sans recharge. L'intérêt de l'utilisation d'un supercondensateur dans ce cas réside dans sa grande durée de vie souvent supérieure à celle de la montre elle-même (ce qui n'est pas le cas des batteries).
- les panneaux de signalisation routière, les éclairages de parking... Dans ces cas la combinaison de panneaux solaires, de LED et de supercondensateurs fait de ces dispositifs des dispositifs à longue durée de vie sans besoin de maintenance.

A noter que du fait de l'essor des énergies renouvelables, les supercondensateurs sont, en plus d'être utilisés dans le domaine de l'énergie solaire, également utilisés en association avec des batteries dans le domaine de l'éolien.

Le prix reste un obstacle majeur au développement commercial massif des supercondensateurs, tout particulièrement dans le cas des véhicules électriques hybrides. Ainsi de nombreuses recherches actuelles portent sur la prospection de carbones moins coûteux utilisables dans la technologie des supercondensateurs. Afin de satisfaire d'autres applications, il convient de développer de nouveaux électrolytes et de nouveaux matériaux d'électrodes permettant d'atteindre de plus hautes densités d'énergie et de puissance, de plus hautes capacités et surtout de plus grandes plages de potentiel. L'amélioration de toutes ces caractéristiques devrait permettre dans le futur d'accroître le marché des véhicules électriques et hybrides mais également d'apporter beaucoup au marché des télécommunications.



# Chapitre 2

## Modélisation électrothermique d'une cellule de supercondensateur

Ce deuxième chapitre présente la modélisation électrothermique d'une cellule de supercondensateur au carbone. La modélisation vise la détermination de la puissance thermique dissipée dans la cellule en fonction du courant de charge et de décharge et du profil des cycles de courant. Elle doit conduire à une meilleure compréhension des phénomènes de transport de charges et de chaleur dans une cellule en fonctionnement.

Ce chapitre décrit la cellule étudiée et le principe d'homogénéisation des propriétés des éléments constitutifs de la cellule sur laquelle s'appuie le modèle présenté. On présente les équations de transport de charges et de chaleur dans les différents constituants de la cellule. On montre que les équations du modèle d'électrodiffusion peuvent être décrites par un circuit électrique équivalent représentatif du comportement de la cellule sous cyclage. La dernière partie de ce chapitre présente des résultats numériques donnant les distributions spatio-temporelles des potentiels, des courants et des puissances dissipées dans la cellule. Cette étude aboutit à une expression approchée de la puissance dissipée dans une cellule en fonction de ses propriétés caractéristiques et de celles du cycle de courant.

## 2.1 Homogénéisation des propriétés de la cellule

L'objet de la modélisation électro-thermique est de déterminer les distributions spatio-temporelles du potentiel électrique, du courant, de la puissance dissipée et de la température au sein de la cellule en fonction des vitesses de charge et de décharge et des propriétés caractéristiques des différents éléments de la cellule.

La cellule étudiée est représentée sur la figure 2.1. Elle est constituée de deux électrodes de carbone poreux et de deux collecteurs de courant placés de part et d'autre d'un séparateur organique, l'ensemble étant imprégné d'un électrolyte liquide. Les électrodes présentent une structure très hétérogène. La taille moyenne des pores est de quelques nanomètres. Il existe une distribution des pores allant des micropores ( $< 1nm$ ) aux macropores ( $> 50nm$ ) (figure 2.2). Le séparateur et les électrodes sont constitués d'une phase solide et d'une phase liquide. Une puissance volumique est dissipée au sein des différents éléments de la cellule lors des cycles de charge et de décharge.

La modélisation s'appuie sur une homogénéisation des propriétés de la cellule. Au plan électrique, chaque électrode poreuse est supposée constituée d'une matrice solide en carbone caractérisée par une conductivité électronique effective  $\sigma$ , parcourue d'un ensemble de canaux rectilignes de même taille, équirépartis dans la matrice, les canaux étant remplis d'électrolyte de conductivité ionique effective  $\kappa$  (figures 2.3 et 2.4).  $\sigma$  et  $\kappa$  sont des propriétés effectives qui dépendent de la porosité des milieux et de la taille des pores. A noter que la conductivité ionique effective de l'électrolyte dépend fortement de la température. Enfin on caractérise la double-couche électrochimique située à l'interface entre les phases solide et liquide par une capacité  $C_{dc}$  dite de double-couche exprimée en  $F.m^{-2}$  et supposée uniformément répartie à l'interface carbone-électrolyte.

La surface spécifique  $S_{spécifique}$  et la porosité  $p$  de l'électrode définissent un diamètre moyen<sup>1</sup> et un nombre de pores par unité de surface<sup>2</sup>.

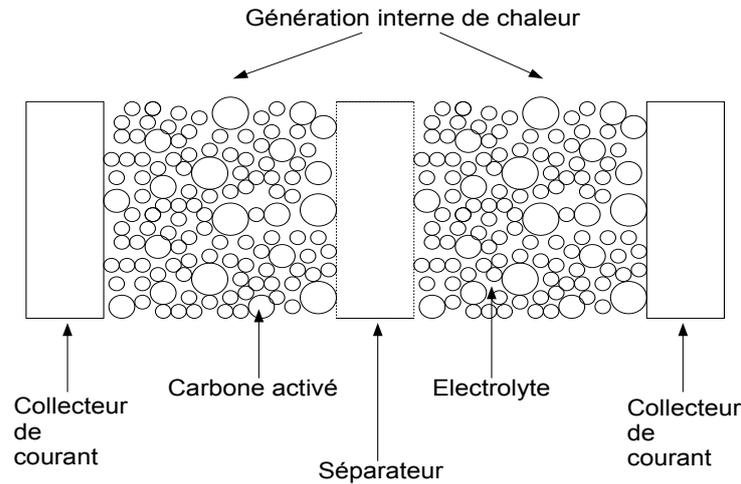


FIG. 2.1 – Construction d'une cellule de supercondensateur.

$${}^1d = \frac{4p}{S_{spécifique}\rho}$$

$${}^2\frac{n}{S} = \frac{(S_{spécifique}\rho)^2}{4\pi p}$$

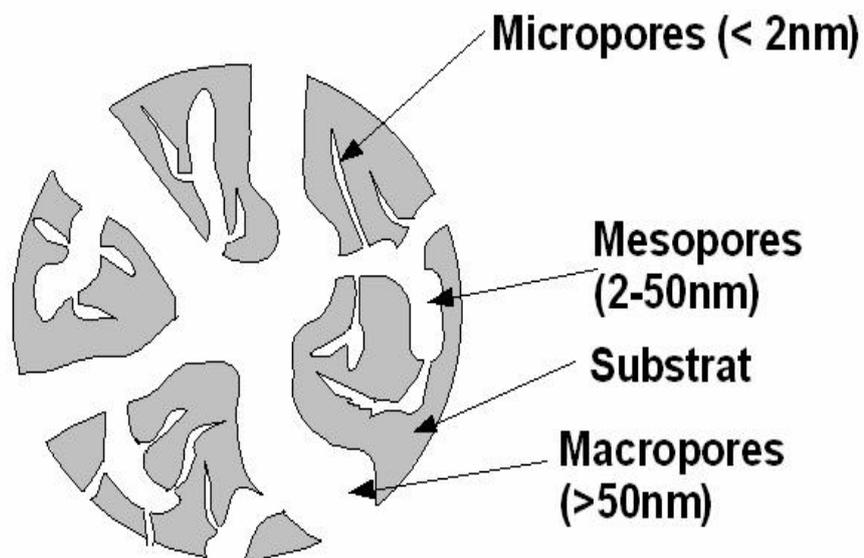


FIG. 2.2 – Schéma de la distribution des tailles de pores dans le carbone activé

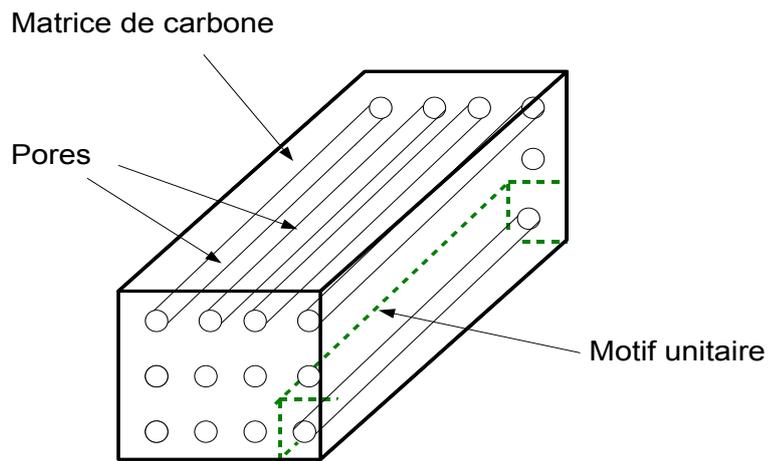


FIG. 2.3 – Structure schématique d'une électrode. Représentation 3D

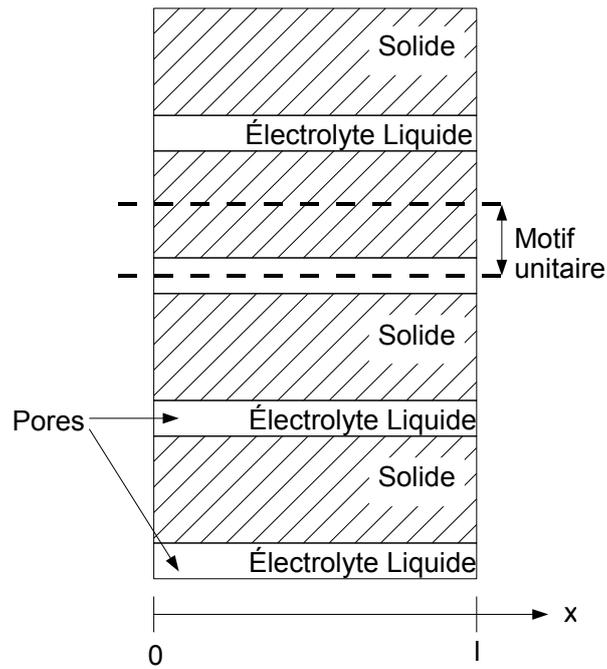


FIG. 2.4 – Structure schématique d'une électrode

## 2.2 Modèle d'électrodifusion

Par raison de symétrie, les équations de l'électrodifusion sont résolues dans un domaine comprenant un pore et une paroi homogène en carbone (motif unitaire des figures 2.3 et 2.4). On considère une électrode de section  $S$  et d'épaisseur  $l$  (figure 2.5). La capacité de double-couche se situe à l'interface du pore et de la paroi de carbone. Elle est supposée uniformément répartie tout le long du pore. La diffusion de charges au sein de la cellule s'effectue selon la direction principale définie par le canal et les champs de potentiels dans les phases solide ( $V_s$ ) et liquide ( $V_l$ ) sont supposés unidirectionnels. Le modèle présenté s'appuie sur différents travaux [36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43].

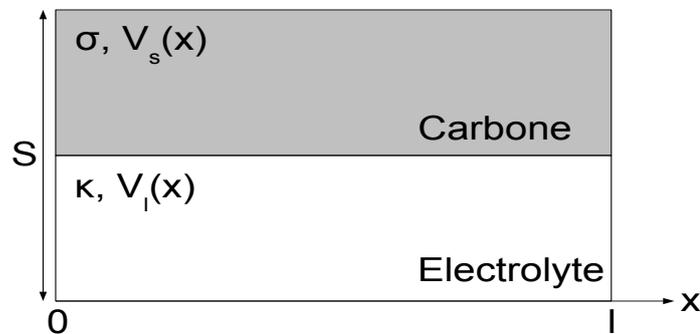


FIG. 2.5 – Domaine de résolution des équations de l'électrodifusion

### 2.2.1 Equations dans le solide

La loi d'Ohm est applicable dans la phase solide de l'électrode. Ainsi la densité de courant locale  $i_s$  par unité de surface apparente  $S$  d'électrode est donnée par :

$$i_s = -\sigma \frac{\partial V_s}{\partial x} \quad (2.1)$$

où  $\sigma$  est la conductivité électronique et  $V_s$  le potentiel électrostatique de la phase solide. On montre que l'équation de conservation du courant est donnée par la relation :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \sigma \frac{\partial V_s}{\partial x} \right) = a C_{dc} \frac{\partial (V_s - V_l)}{\partial t} \quad (2.2)$$

avec  $C_{dc}$  la capacité de double-couche en  $F.m^{-2}$ ,  $a$  le rapport entre la surface de double-couche  $S_{dc}$  et  $V$  le volume apparent de l'électrode ( $V = S * l$ ).

$$a = \frac{S_{dc}}{V} \quad (2.3)$$

Le second membre de l'équation 2.2 apparaît comme un terme source caractéristique de la double-couche [44].  $(V_s - V_l)$  représente la différence de potentiel locale de part et d'autre de la double-couche.

Les conditions aux frontières sont données, en  $x = 0$  (face en contact avec le collecteur), dans le cas d'un courant imposé, par :

$$-\sigma \frac{\partial V_s}{\partial x} = i_s = i \quad (2.4)$$

et, en  $x=l$  (face en contact avec le séparateur), par :

$$\frac{\partial V_s}{\partial x} = 0 \quad (2.5)$$

La condition d'isolation choisie pour  $x = l$  peut s'appliquer dans la mesure où l'aire de l'extrémité de la paroi solide est beaucoup plus petite que la surface développée du pore. Le courant traversant l'extrémité du pore peut être ainsi négligé.

### 2.2.2 Equations dans l'électrolyte

On considère que la concentration de l'électrolyte en sel est homogène (concentration moyenne sur toute la longueur du pore). Cette hypothèse permet de négliger le transport des ions de l'électrolyte par diffusion moléculaire et de finalement décrire le transport de charges par la loi d'Ohm. On admet que  $\kappa$  est uniforme sur toute la longueur du pore.

$$i_l = -\kappa \frac{\partial V_l}{\partial x} \quad (2.6)$$

Cette simplification est justifiée par le fait que le temps caractéristique de diffusion des espèces chargées de l'électrolyte (de l'ordre de  $10^{-1} - 10^{-2}$  secondes) est inférieur aux temps de charge et décharge de la cellule de supercondensateur considérés dans cette étude.

Les conditions aux frontières sont données, en  $x = 0$  (face en contact avec le collecteur), dans le cas d'un courant imposé, par :

$$\frac{\partial V_l}{\partial x} = 0 \quad (2.7)$$

et, en  $x=l$  (face en contact avec le séparateur), par :

$$-\kappa \frac{\partial V_l}{\partial x} = i_l = i \quad (2.8)$$

### 2.2.3 Circuit électrique équivalent

On peut représenter les équations 2.1 à 2.8 par un circuit électrique équivalent [10, 45, 46]. La figure 2.6 présente le circuit équivalent d'une électrode et la figure 2.7 celui de la cellule complète.

Une première branche du circuit (résistance  $R_s$ ) rend compte de la conduction électrique dans la partie solide de l'électrode. Une deuxième branche (résistance  $R_l$ ) rend compte de la conduction ionique dans l'électrolyte liquide contenu dans les pores de l'électrode. Ces deux branches sont connectées par une série de capacités  $C$  représentant la capacité de la double-couche. Ces éléments caractéristiques du circuit électrique sont liés aux propriétés physiques des différents éléments de l'électrode par les relations suivantes :

$$R_s = \frac{l}{\sigma \cdot S} \quad (2.9)$$

$$R_l = \frac{l}{\kappa \cdot S} \quad (2.10)$$

$$C = aC_{dc} \cdot S \cdot l \quad (2.11)$$

avec  $l$  l'épaisseur d'électrode et  $S$  la surface apparente.

On introduit également les résistances des collecteurs  $R_c$  et la résistance du séparateur imprégné  $R_{sep}$ .

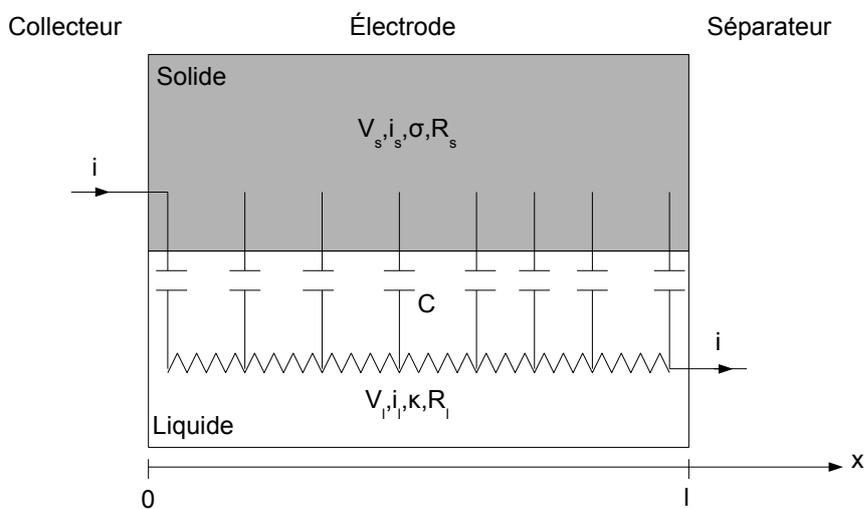


FIG. 2.6 – Circuit équivalent d'une électrode de supercondensateur

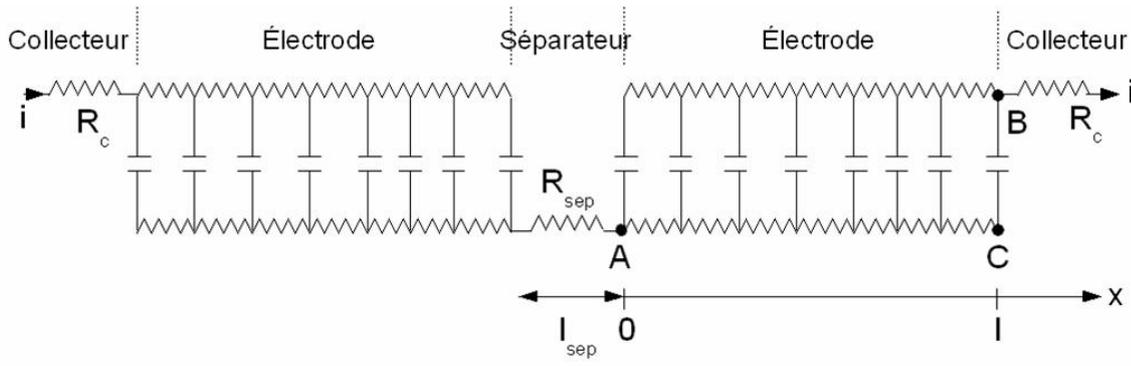


FIG. 2.7 – Circuit équivalent d'une cellule de supercondensateur

Le réseau de résistances et capacités utilisé pour retranscrire le comportement d'une électrode est détaillé sur la figure 2.8.

On souhaite ici connaître l'évolution de la tension aux bornes de l'électrode (soit les points A et B sur la figure 2.8) sachant que l'on impose en entrée un courant constant  $I$ , intégralement récupéré à la sortie de l'électrode. La méthode de résolution se base sur l'utilisation d'un schéma de type Klopfenstein-Shampine, c'est à dire sur la résolution d'un système d'équations différentielles.

La mise en équation du problème s'appuie sur la loi des mailles et sur la loi des noeuds appliquées à un réseau électrique.

Pour la maille  $j$ , la loi des mailles donne :

$$v_j = R_j^s \cdot i_j^s + v_{j+1} - R_j^l \cdot i_j^l \quad (2.12)$$

avec  $v_j$  ( $j \in [0, n]$ ) la tension aux bornes de la capacité  $C_j^{dc}$ .

Dans ce réseau, le vecteur inconnu est le vecteur des charges :  $\begin{pmatrix} q_1 \\ \dots \\ q_n \end{pmatrix}$ . On exprime les différentes variables de l'équation 2.12 ( $v_j$ ,  $i_j^s$  et  $i_j^l$ ) en fonction de la charge  $q_j$  et de sa dérivée  $\frac{dq_j}{dt}$ .

On peut relier de manière simple la tension d'un condensateur à la charge par la relation :

$$v_j = \frac{q_j}{C_j^{dc}} \quad (2.13)$$

Par ailleurs, la loi des noeuds donne une relation entre les différents courants circulants dans le réseau, et la dérivée de la charge.

$$i_j^s = I - \sum_{k=1}^j \frac{dq_k}{dt} \quad (2.14)$$

$$i_j^l = \sum_{k=1}^j \frac{dq_k}{dt} \quad (2.15)$$

En intégrant les équations 2.13, 2.14 et 2.15 dans l'équation 2.12, on trouve :

$$\sum_{k=1}^j \frac{dq_k}{dt} = \frac{1}{(R_j^s + R_j^l)} \left( \frac{q_{j+1}}{C_{j+1}^{dc}} - \frac{q_j}{C_j^{dc}} \right) + \frac{R_j^s}{(R_j^s + R_j^l)} I \quad (2.16)$$

On pose :

$$M_j = \frac{1}{(R_j^s + R_j^l)} \left( \frac{q_{j+1}}{C_{j+1}^{dc}} - \frac{q_j}{C_j^{dc}} \right) \quad (2.17)$$

$$K_j = \frac{R_j^s}{(R_j^s + R_j^l)} \quad (2.18)$$

On aboutit finalement au système d'équations différentielles ayant comme inconnues les charges des différents condensateurs du réseau  $(q_1, q_2, \dots, q_j, \dots, q_{n-1}, q_n)$ . Ce système s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{dq_1}{dt} &= \frac{1}{(R_1^s + R_1^l)} \left( \frac{q_2}{C_2^{dc}} - \frac{q_1}{C_1^{dc}} \right) + \frac{R_1^s}{(R_1^s + R_1^l)} \cdot I \\ \dots \\ \frac{dq_j}{dt} &= \left( \frac{1}{(R_j^s + R_j^l)} \left( \frac{q_{j+1}}{C_{j+1}^{dc}} - \frac{q_j}{C_j^{dc}} \right) - \frac{1}{(R_{j-1}^s + R_{j-1}^l)} \left( \frac{q_j}{C_j^{dc}} - \frac{q_{j-1}}{C_{j-1}^{dc}} \right) \right) + \left( \frac{R_j^s}{(R_j^s + R_j^l)} - \frac{R_{j-1}^s}{(R_{j-1}^s + R_{j-1}^l)} \right) \cdot I \\ \dots \\ \frac{dq_n}{dt} &= I - \left( \frac{1}{(R_{n-1}^s + R_{n-1}^l)} \left( \frac{q_n}{C_n^{dc}} - \frac{q_{n-1}}{C_{n-1}^{dc}} \right) + \frac{R_{n-1}^s}{(R_{n-1}^s + R_{n-1}^l)} \cdot I \right) \end{aligned} \quad (2.19)$$

La résolution de ce système a été effectuée sous Matlab. La prise en compte d'une non linéarité de l'évolution de la capacité avec la tension est aisée. L'équation 2.12 découlant de la loi des mailles, permet d'utiliser une relation  $v_j = f(q_j)$  autre que  $v_j = \frac{q_j}{C_j^{dc}}$ . Le système d'équations différentielles restera le même avec cependant une autre expression du vecteur  $M$ .

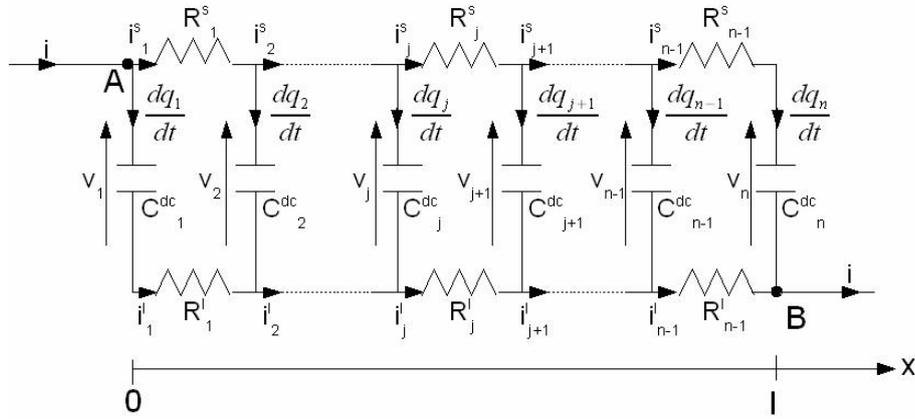


FIG. 2.8 – Circuit électrique équivalent d'une électrode de supercondensateur

### 2.3 Equation de la chaleur

Chaque élément de la cellule (électrode - séparateur - collecteur) est considéré comme un milieu homogène et isotrope. L'équation de la chaleur en régime instationnaire dans chacun de ces milieux homogènes est donnée par [47] :

$$C_i \rho_i \frac{\partial T_i}{\partial t} - \lambda_i \nabla^2 T_i = Q_i(x) \quad (2.20)$$

où l'indice  $i$  se réfère à chacun des milieux homogènes (collecteur, séparateur, électrode),  $T$  est la température,  $C\rho$  la capacité calorifique,  $\lambda$  la conductivité thermique et  $Q$  la puissance volumique dissipée dans chacun des milieux.

Dans l'électrode cette puissance volumique est donnée par :

$$Q_{\text{électrode}} = \kappa \left( \frac{\partial V_l}{\partial x} \right)^2 + \sigma \left( \frac{\partial V_s}{\partial x} \right)^2 \quad (2.21)$$

Dans le séparateur, la puissance volumique s'écrit :

$$Q_{\text{séparateur}} = \kappa_{\text{sep}} \left( \frac{\partial V_l}{\partial x} \right)^2 \quad (2.22)$$

## 2.4 Résultats numériques

L'objet de ce paragraphe est l'étude comportementale d'une cellule de supercondensateur en fonction de ses caractéristiques et des paramètres de cyclage. On détermine en particulier l'évolution temporelle du potentiel de cellule, les distributions du potentiel et des courants en cours de charge et de décharge et l'évolution des puissances dissipées. On déterminera également les distributions de température dans une cellule.

### 2.4.1 Potentiel de cellule

La figure 2.9 montre l'évolution du potentiel de cellule calculée entre 0 et 2V pour une charge et une décharge à densité de courant constante ( $i = 29\text{mA.cm}^{-2}$ ,  $i = 57\text{mA.cm}^{-2}$  et  $i = 114\text{mA.cm}^{-2}$ ). Dans ce calcul on a considéré deux électrodes de carbone de  $100\mu\text{m}$  et un séparateur de  $35\mu\text{m}$ , un électrolyte type Polycarbonate avec une conductivité ionique de  $0,1\text{S.m}^{-1}$  et une matrice de carbone de conductivité électronique de  $40\text{S.m}^{-1}$ .

La figure 2.9 montre que la vitesse de charge est d'autant plus importante que la densité de courant appliquée est grande. Dans chacun des cas, on observe un saut de potentiel initial différent selon le courant. Ce saut de potentiel est lié à la présence des éléments purement résistifs (séparateur et collecteur de courant). On observe ensuite une phase de l'évolution durant laquelle le potentiel de cellule est linéaire (figure 2.10). Cette phase correspond à un régime glissant au cours duquel la distribution de potentiel dans la cellule est stationnaire. La phase qui précède le régime glissant est une phase durant laquelle il y a diffusion des charges électrostatiques dans les électrodes. Le champ de potentiel dans la cellule est instationnaire. La durée de la phase de diffusion est indépendante du courant et ne dépend que des caractéristiques de la cellule. On remarque également que la durée de la charge est supérieure à celle de la décharge.

La figure 2.11 présente la dérivée du potentiel de cellule par rapport au temps de la figure 2.10. Le régime glissant s'établit au bout de 3.5s.

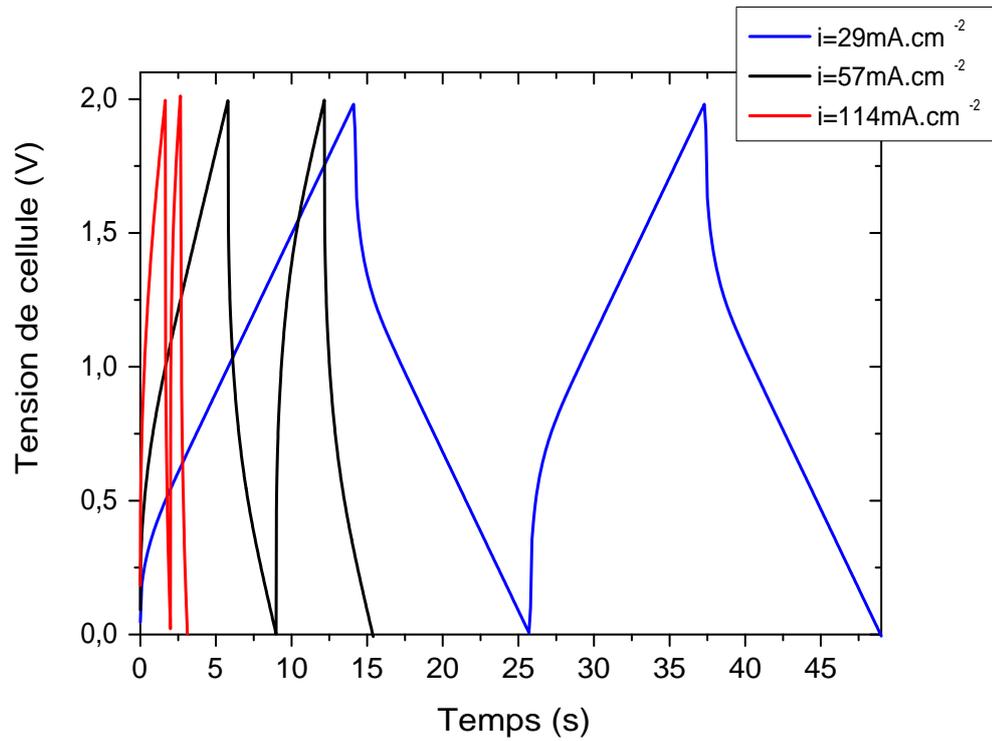


FIG. 2.9 – Potentiel de la cellule consécutif à deux cycles de charge et décharge pour trois densités de courant :  $i = 29 \text{ mA.cm}^{-2}$ ,  $i = 57 \text{ mA.cm}^{-2}$  et  $i = 114 \text{ mA.cm}^{-2}$

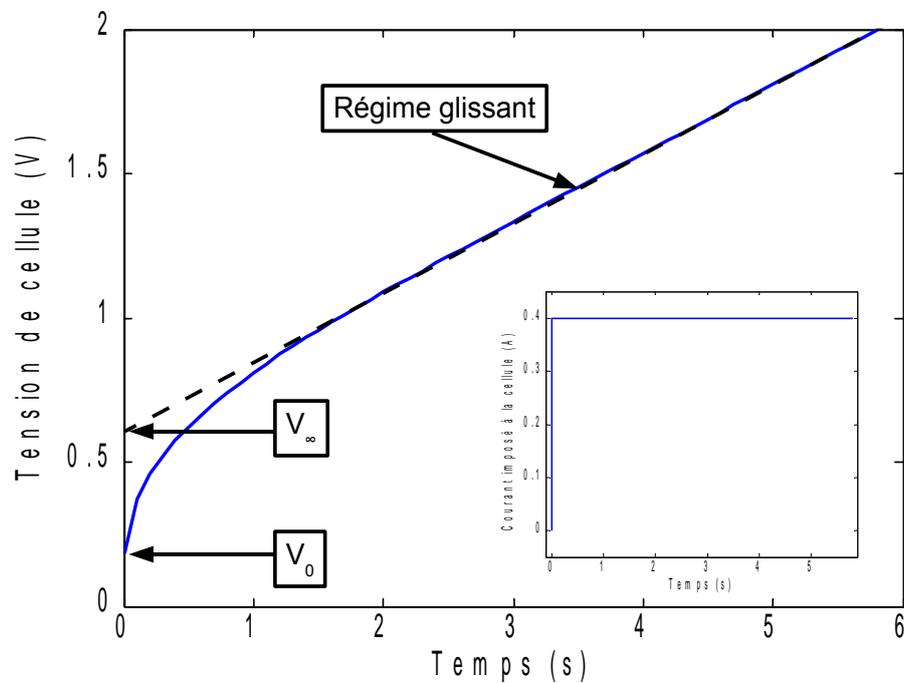


FIG. 2.10 – Potentiel de la cellule consécutif à un échelon de courant,  $i = 57 \text{ mA.cm}^{-2}$

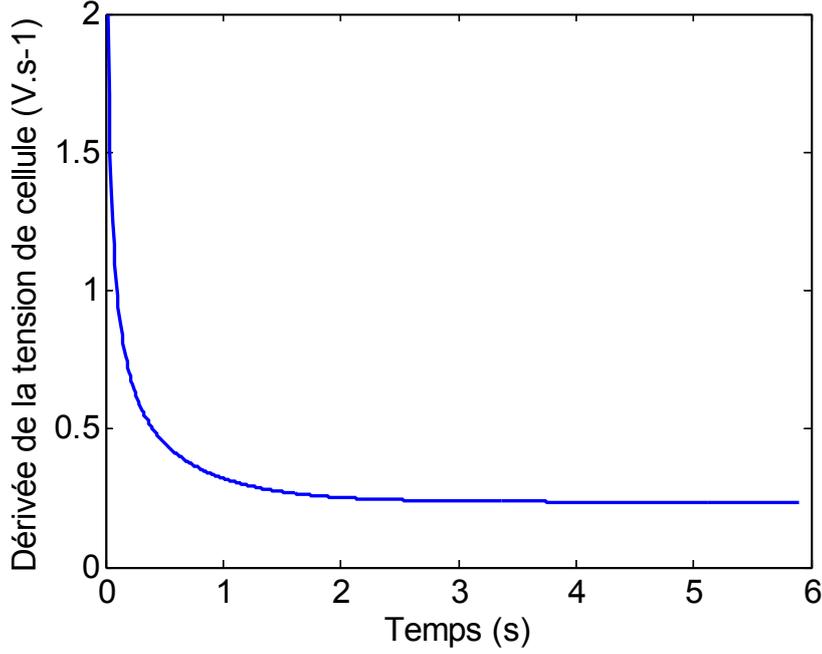


FIG. 2.11 – Dérivée par rapport au temps du potentiel de la cellule de la figure 2.10.

La résolution analytique du système d'équation du paragraphe 2.2 montre que le saut de potentiel à l'instant initial est donné par :

$$V_0 = IR_0 = I \left( \frac{2l}{(\kappa + \sigma)S} + \frac{l_{sep}}{\kappa_{sep}S} + 2R_c \right) \quad (2.23)$$

$R_0$  comprend à la fois les contributions du séparateur, des résistances de contact et des électrodes. A l'instant initial, les capacités double-couche sont court-circuitées. Le courant est alors dans le rapport des résistances des phases solide et liquide de l'électrode en parallèle.

Le potentiel de cellule consécutif à une charge à courant constant s'écrit :

$$V(t) = IR_0 + I(R_\infty - R_0) + \frac{2I}{aC_{dc}lS}t + \frac{I}{S} \sum_n \frac{2l\beta_n}{n\pi} \left( \left( \sigma \frac{(-1)^n - 1}{\kappa + \sigma} - (-1)^n \right) \exp \left( -n^2 \pi^2 \frac{t}{\tau} \right) \right) \quad (2.24)$$

$\beta_n$  est donné par :

$$\beta_n = \frac{(-1)^n \kappa + \sigma}{\sigma n \pi \kappa} \quad (2.25)$$

$R_\infty$  est définie comme étant la résistance totale du système aux temps longs et s'écrit comme :

$$R_\infty = \left( \frac{2}{3} \left( \frac{l}{\kappa S} + \frac{l}{\sigma S} \right) + \frac{l_{sep}}{\kappa_{sep}S} + 2R_c \right) \quad (2.26)$$

$\tau$  est le temps caractéristique de la cellule donné par :

$$\tau = aC_{dc}l \left( \frac{l}{\kappa} + \frac{l}{\sigma} \right) \quad (2.27)$$

On remarque que  $\tau$  s'exprime comme le produit de la capacité d'une électrode  $aC_{dc}l$  ( $F.m^{-2}$ ) et d'une résistance équivalente égale à  $(\frac{l}{\kappa} + \frac{l}{\sigma})$  [ $\Omega.m^2$ ].

Dès lors que  $t \succ \tau$ , l'évolution du potentiel est linéaire. Son expression est donnée par :

$$V(t) = V_0 + I(R_\infty - R_0) + \frac{2I}{aC_{dc}lS}t \quad (2.28)$$

La pente de charge a pour expression :

$$\frac{2I}{aC_{dc}lS} \quad (2.29)$$

Le prolongement de la droite de charge sur l'axe des ordonnées fait apparaître un saut de potentiel  $V_\infty$  au dessus du saut initial  $V_0$  (figure 2.10). Le surpotentiel observé vaut :

$$V_\infty - V_0 = \frac{1}{3} \left( \frac{2l}{\kappa S} + \frac{2l}{\sigma S} \right) - \frac{2l}{S(\kappa + \sigma)} \quad (2.30)$$

En pratique la conductivité de l'électrolyte est très inférieure à celle du carbone de sorte que la chute ohmique initiale est essentiellement due au séparateur et aux contacts électrode - collecteur. En première approche on peut écrire :

$$V_0 \simeq I(R_{sep} + 2R_C) \quad (2.31)$$

Pour les mêmes raisons, le temps caractéristique peut être approché par la relation :

$$\tau = aC_{dc}l \left( \frac{l}{\kappa} \right) \quad (2.32)$$

et le surpotentiel par :

$$V_\infty - V_0 = I \frac{2}{3} \left( \frac{l}{\sigma S} \right) \quad (2.33)$$

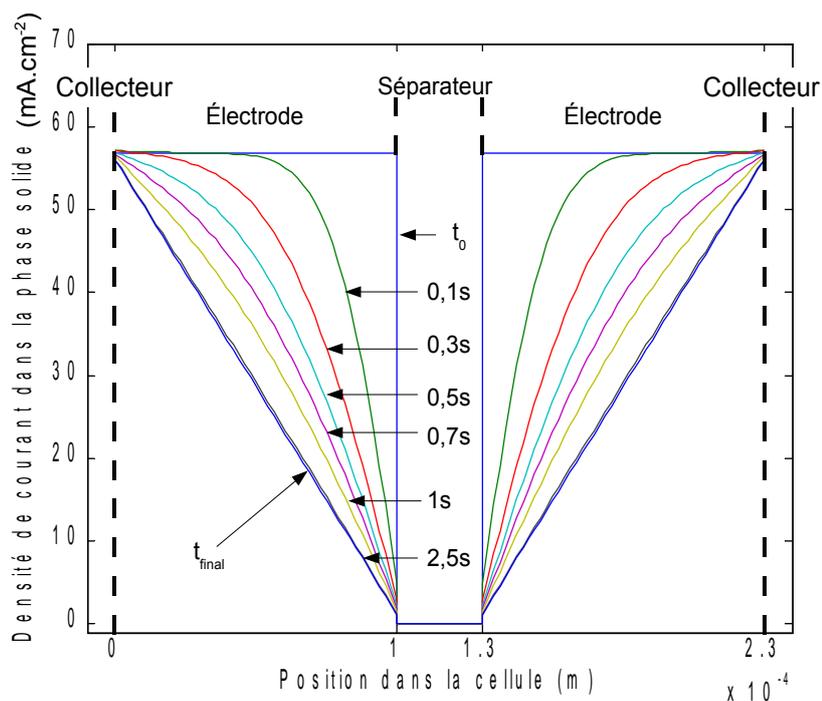
## 2.4.2 Distribution des potentiels et des courants

Le modèle permet par ailleurs de déterminer la distribution des potentiels et des courants dans la cellule. La figure 2.12 montre la distribution des courants dans la cellule à différents moments de la charge (a) phases solides b) phases liquides).

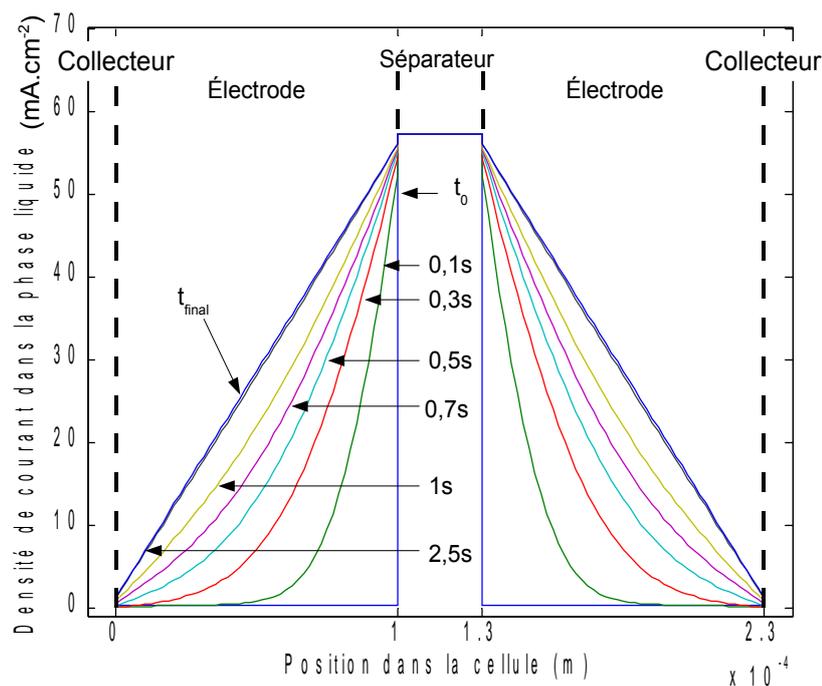
La première observation réside dans le fait que les courants ne sont pas distribués uniformément dans la cellule. Les courants locaux de la phase solide sont d'autant plus élevés qu'on se rapproche des collecteurs. Ceux de la phase liquide sont d'autant plus élevés qu'on se rapproche du séparateur. De plus, au début de la charge, les courants dans la phase liquide d'une électrode sont proches de 0. Ceci s'explique par le fait que la résistance de la phase solide est beaucoup plus faible que la résistance de l'électrolyte : la phase solide constitue un chemin préférentiel pour le courant au début de la charge.

Le régime glissant évoqué plus haut est atteint lorsque tous les courants deviennent constants quelque soit le temps considéré.

Une répartition non uniforme des courants dans la cellule implique une distribution non uniforme de la puissance dissipée. Compte tenu de la faible conductivité de l'électrolyte par rapport au carbone, il apparaît que l'essentiel de la puissance est dissipée dans la phase liquide des électrodes et du séparateur.



a)



b)

FIG. 2.12 – Distribution des courants dans les différents constituants de la cellule à  $t_0 = 0s$ ;  $t = 0,1s$ ;  $t = 0,3s$ ;  $t = 0,5s$ ;  $t = 0,7s$ ;  $t = 1s$ ;  $t = 2,5s$ ;  $t_{final} = 5.88s$ , obtenue pour la première charge à courant constant ( $i = 57mA.cm^{-2}$ ). (a) phase solide (carbone) (b) phase liquide (électrolyte).

La répartition non uniforme des courants nous indique également que la cellule ne se charge pas uniformément. La figure 2.13 présente la distribution des charges stockées dans la cellule à différents temps de charge. Cette courbe montre clairement que la cellule de supercondensateur stocke les charges au voisinage des interfaces électrode-séparateur. Pour des temps plus longs la zone de stockage s'élargit. On met à contribution des zones de plus en plus proches des collecteurs.

La figure 2.14 a) présente l'évolution des charges stockées en différents points d'une électrode en fonction du temps. Là encore, le stockage des charges s'effectue à partir du séparateur. La figure 2.14 b) présente les vitesses de charge en différents points de l'électrode. Ces deux figures mettent en évidence que le régime glissant s'établit dès lors que la vitesse de charge devient constante en tous points des électrodes.

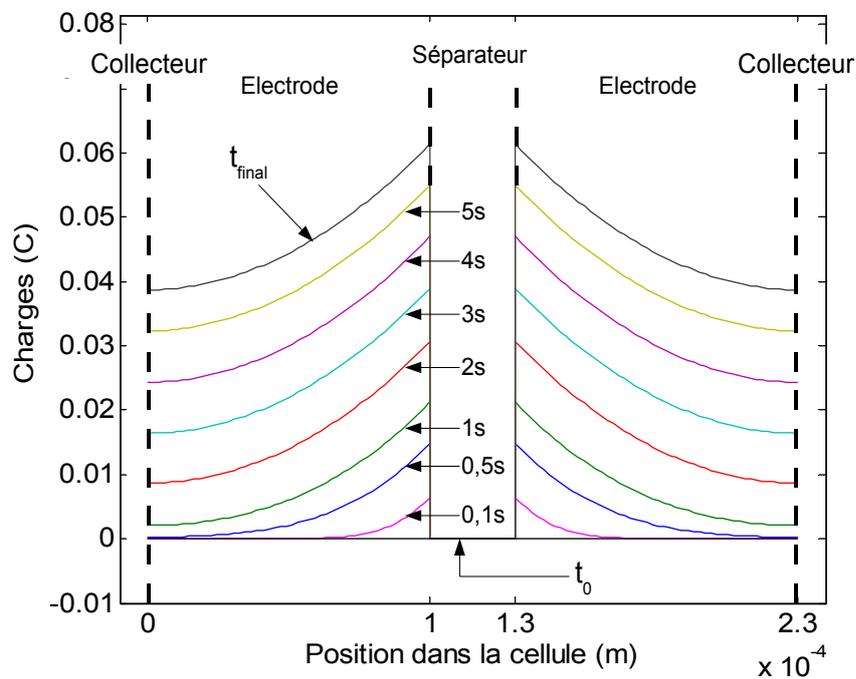


FIG. 2.13 – Répartition des charges stockées dans la cellule de  $t_0 = 0s$  à  $t_{final} = 5.88s$

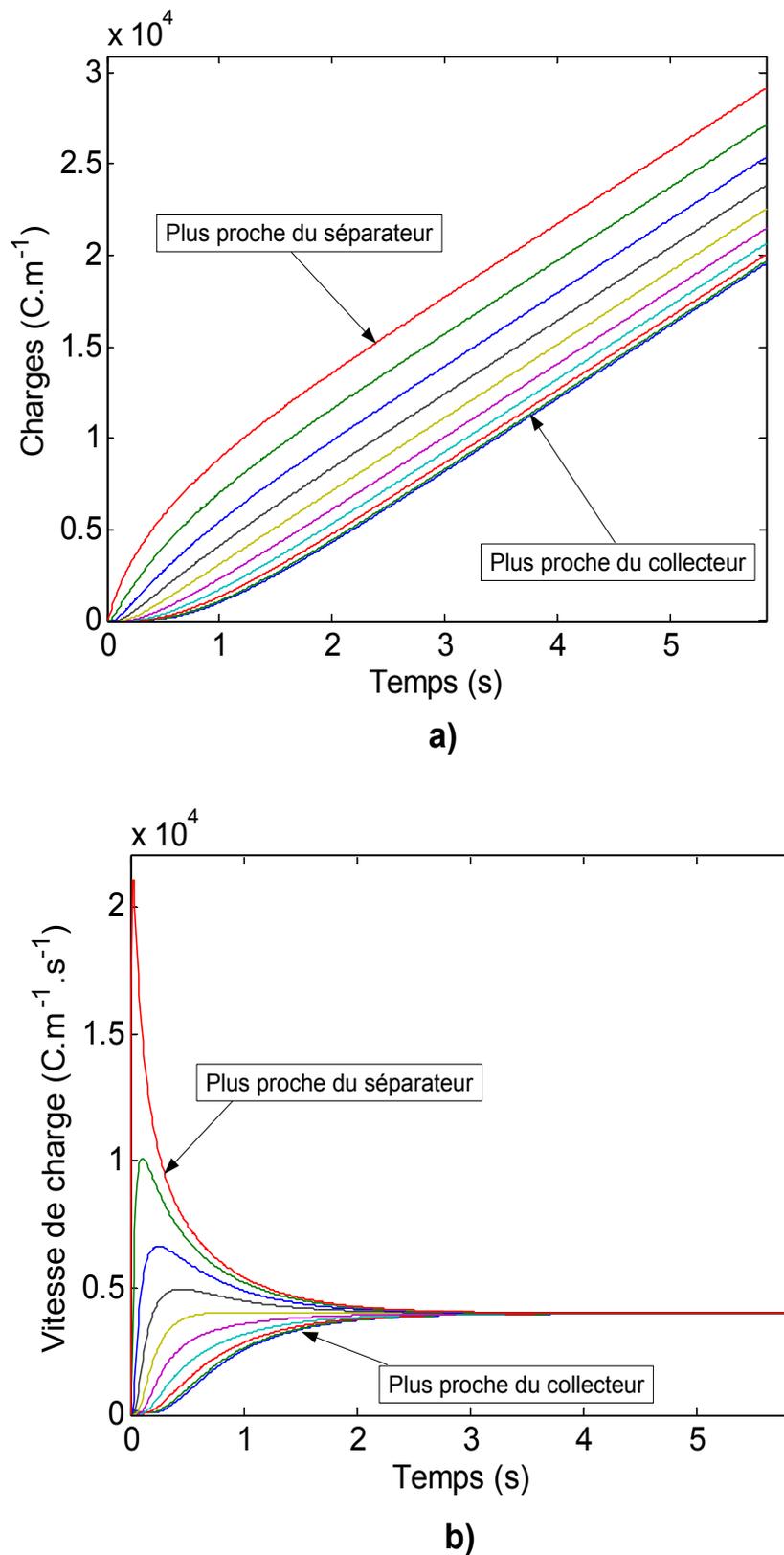


FIG. 2.14 – a) Charges stockées b) vitesses de charge en différents points d'une électrode en fonction du temps

La figure 2.15 montre l'évolution du potentiel de cellule pour deux épaisseurs d'électrode ( $100\mu m$  et  $200\mu m$ ) et une densité de courant de  $i = 57mA.cm^{-2}$ . Les figures 2.16 et 2.17 montrent l'évolution des dérivées correspondantes.

L'épaisseur d'électrode joue un rôle important sur le temps de diffusion des charges. Le temps nécessaire pour atteindre le régime glissant, où la vitesse de charge est uniforme et constante en tout point de chaque électrode, est fonction du carré de l'épaisseur de l'électrode. Dans l'exemple présenté sur les figures 2.15, 2.16 et 2.17, le temps de mise en régime est environ 4 fois supérieur pour une électrode de  $200\mu m$  par rapport à celui présenté par une électrode de  $100\mu m$  ( $\simeq 15s$  contre  $\simeq 3 - 4s$ ).

On vérifie par ailleurs que l'épaisseur d'électrode a relativement peu d'influence sur le saut de potentiel initial en raison de la bonne conductivité électrique du carbone. En revanche l'influence sur le potentiel ( $V_\infty - V_0$ ) est très significative.

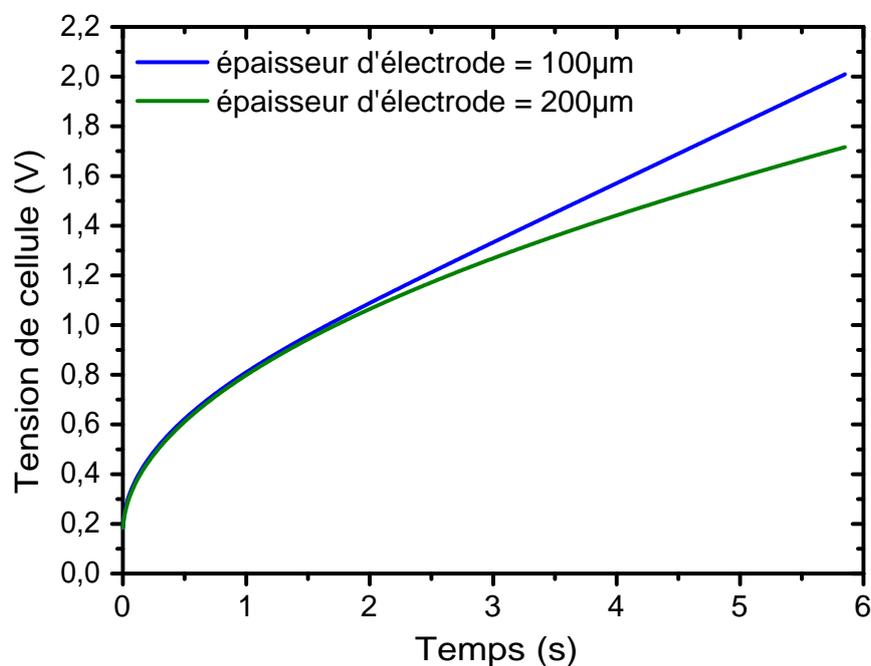


FIG. 2.15 – Potentiel de la cellule consécutif à échelon de courant de  $i = 57mA.cm^{-2}$  pour des électrodes de  $100\mu m$  et  $200\mu m$  d'épaisseur.

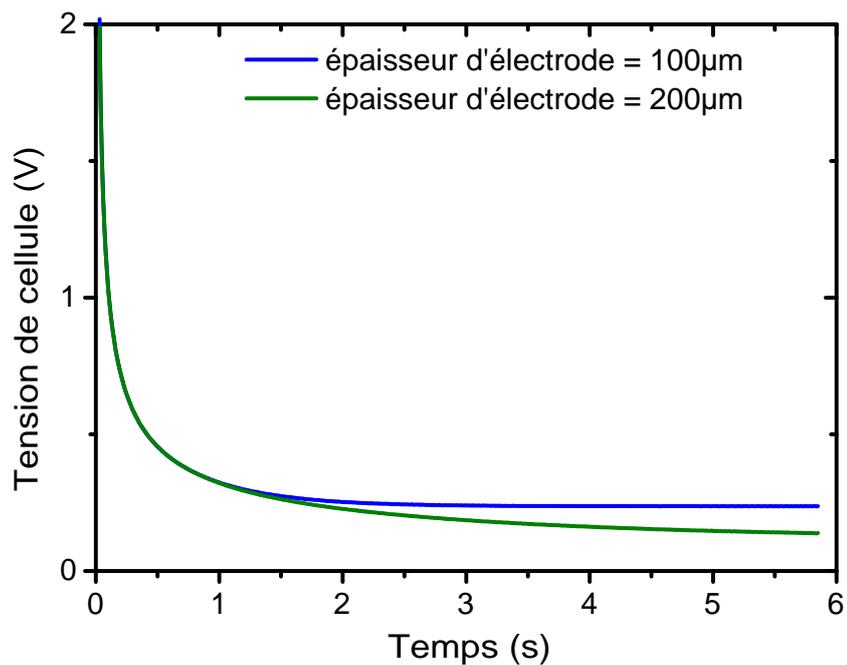


FIG. 2.16 – Dérivée du potentiel de la cellule pour des électrodes de  $100\mu m$  et  $200\mu m$  et une densité de courant de  $i = 57mA.cm^{-2}$ .

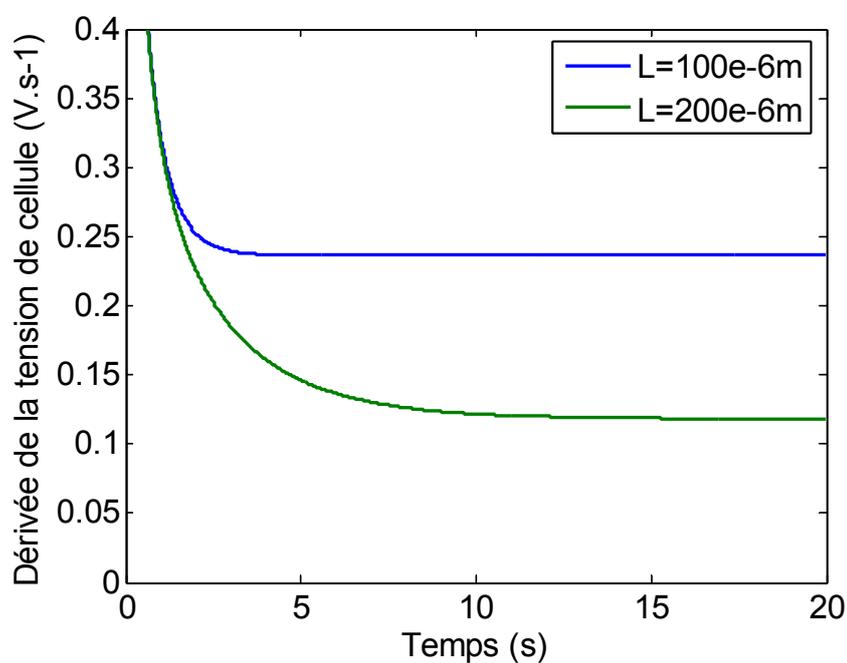


FIG. 2.17 – Dérivée du potentiel de la cellule pour des électrodes de  $100\mu m$  et  $200\mu m$  et une densité de courant de  $i = 57mA.cm^{-2}$ .

La théorie de double-couche électrochimique montre que le comportement capacitif de celle-ci est très fortement non linéaire. On s'est intéressé à l'effet exercé par la dépendance de la capacité de double-couche avec le potentiel sur la réponse électrique de la cellule. On a comparé l'évolution du potentiel avec le cas d'une capacité moyenne uniformément distribuée dans l'épaisseur de l'électrode. Il apparaît que cette non linéarité a peu d'influence sur le potentiel de cellule (figure 2.18).

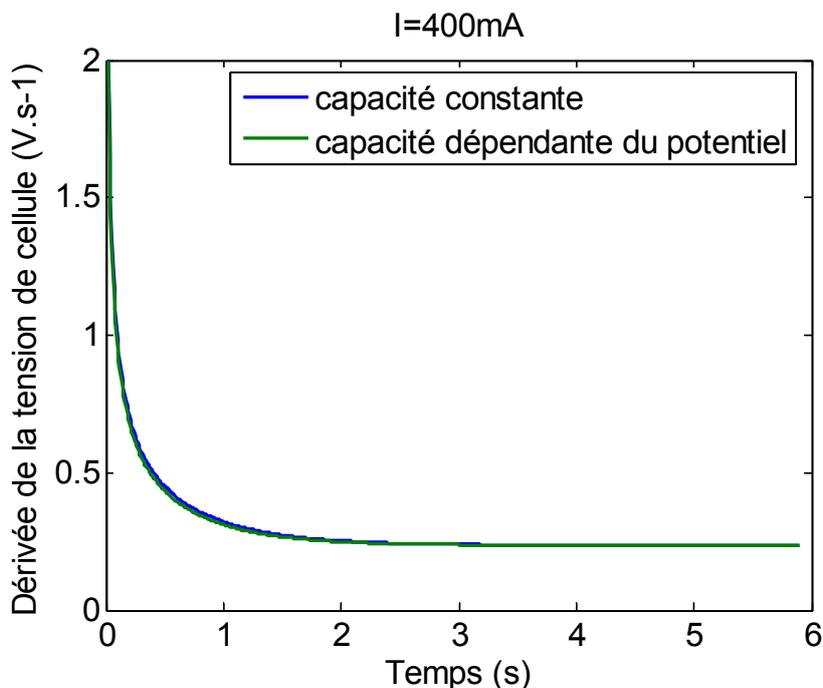


FIG. 2.18 – Dérivée par rapport au temps du potentiel de la cellule dans le cas où la capacité de double-couche est constante et dans celui où elle varie avec le potentiel.

### 2.4.3 Puissances dissipées

La figure 2.19 montre la distribution spatiale de la puissance dissipée dans les différents éléments de la cellule à différents instants lors d'une charge à courant constant de  $i = 57 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Il apparaît que la puissance est essentiellement dissipée dans l'électrolyte. Il est mis en évidence que, dans les premiers instants de la charge, la puissance est dissipée dans le séparateur puis progressivement dans le volume de l'électrode. Dès le régime glissant atteint ( $t \succ \frac{\tau}{3}$ ) la puissance dissipée dans chaque électrode n'évolue plus dans le temps.

On a représenté sur la figure 2.20 l'évolution de la puissance dissipée totale au cours du temps. Cette puissance totale a été déterminée par intégration des distributions spatiales des puissances. Lors d'une charge à courant constant, la puissance dissipée, dès l'application du courant, vaut  $V_0 I$  conformément à la solution analytique. Pendant une charge, durant toute la durée du régime glissant, la puissance dissipée vaut  $V_\infty I$  (équation 2.28).

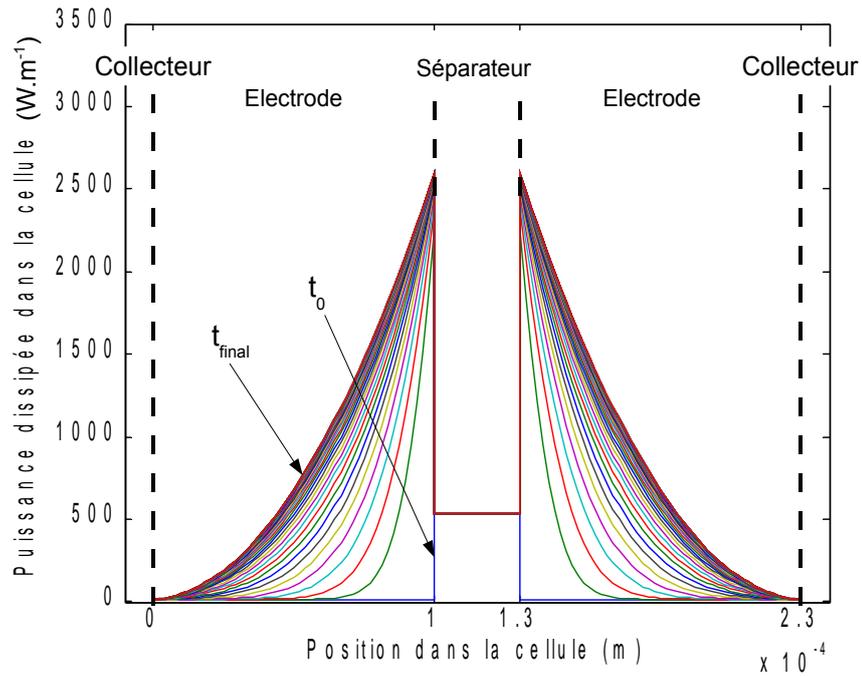


FIG. 2.19 – Puissance volumique dissipée dans la cellule en  $W.m^{-1}$  à différents instants de  $t_0 = 0s$  à  $t_{final} = 5.9s$  par pas de  $0.1s$ ,  $i = 57mA.cm^{-2}$ .

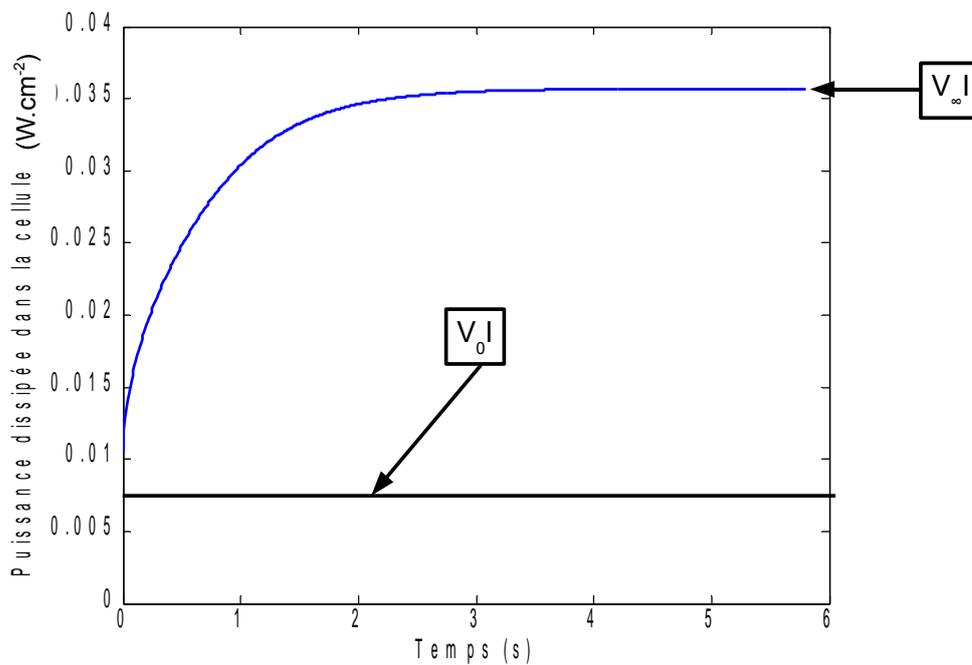


FIG. 2.20 – Densité de puissance dissipée dans la cellule au cours du temps en  $W.cm^{-2}$ .

Nous nous sommes également intéressés à la réponse de cellule consécutive à une succession de charges et décharges à courant constant, et notamment en régime périodique établi.

On présente sur les figures 2.21, 2.22 et 2.23 les puissances dissipées et les évolutions du potentiel en régime établi pour des densités de courant de  $29mA.cm^{-2}$ ,  $57mA.cm^{-2}$  et  $86mA.cm^{-2}$  ( $I = 200mA, 400mA, 600mA$ ). Pour les fortes fréquences de cyclage le régime de vitesse de charge n'est pas atteint et la puissance dissipée ne présente de ce fait pas de palier. Pour les faibles fréquences le comportement statique des électrodes est dominant et l'évolution de la puissance au cours des cycles présente des variations pendant des temps très courts. On peut considérer que la puissance est constante et vaut  $R_\infty I^2$ .

Nous avons voulu déterminer une loi simple permettant de prédire l'évolution de la puissance dissipée lors de cyclages à courant constant en fonction des propriétés de la cellule et des caractéristiques du cycle.

Un exemple de profil de puissance à  $i = 43mA.cm^{-2}$  en régime établi est présenté sur la figure 2.24. La puissance instantanée dissipée dans la cellule peut être prise sous la forme :

$$P(t) = R_\infty I^2 - e^{-\frac{\pi^2 t}{\tau}} (R_\infty - R_0) I^2 \quad (2.34)$$

La valeur moyenne sur un demi cycle s'obtient par intégration de la relation 2.34 :

$$\bar{P} = \frac{1}{T_{cycle}/2} \int_0^{T_{cycle}/2} P(t) \quad (2.35)$$

$$= R_\infty I^2 - (R_\infty - R_0) I^2 \frac{\alpha\tau}{T_{cycle}} \left[ 1 - e^{-\frac{T_{cycle}}{\alpha\tau}} \right] \quad (2.36)$$

avec  $\alpha = \frac{2}{\pi^2} \simeq 0,3$  et dans laquelle la durée d'un cycle peut être exprimée à partir de la relation 2.37.

$$T_{cycle} = 2 \left( \alpha\tau + \frac{CV}{I} \right) \quad (2.37)$$

$V$  est donnée par :

$$V = V_{max} - R_\infty I \quad (2.38)$$

du fait que le régime glissant n'apparaît qu'au bout d'un temps  $\alpha\tau$ , pour lequel la tension de cellule n'est plus nulle. Ainsi  $V$  est inférieure à  $V_{max} = 2V$ .

Lorsque  $\tau \ll T_{cycle}$  la puissance moyenne peut être approchée par l'expression :

$$\bar{P} = R_\infty I^2 - (R_\infty - R_0) I^2 \frac{1}{2 \left( 1 + \frac{V_{max}}{0,3I \left( \frac{l}{\sigma S} + \frac{l}{\kappa S} \right)} - \frac{R_\infty}{0,3 \left( \frac{l}{\sigma S} + \frac{l}{\kappa S} \right)} \right)} \quad (2.39)$$

Ainsi pour les charges lentes  $\bar{P}$  tend vers  $R_\infty I^2$ . Pour les charges rapides  $\bar{P}$  tend vers  $R_0 I^2$ . Dans ce dernier cas la contribution du séparateur est prépondérante.

L'expression 2.39 donne une bonne estimation de la puissance dissipée (voir figure 2.25). Les écarts observés avec le calcul exact n'excèdent pas 7%. Cette expression approchée de la puissance présente un intérêt pratique évident, notamment pour la simulation thermique d'éléments et de modules (voir chapitres 3 et 4).

## 2.5 Conclusion

La modélisation électrothermique a permis de déterminer la puissance thermique dissipée dans une cellule de supercondensateur carbone-carbone et a permis de mieux comprendre les phénomènes de transport de charge et de chaleur dans la cellule en fonction des conditions de charge et décharge. Ce modèle s'appuie sur l'homogénéisation des propriétés des différents constituants et phases de la cellule et sur les équations d'électrodifusion dans chacun des constituants de la cellule (phase solide carbonée, électrolyte contenu dans les pores de l'électrode et électrolyte contenu dans le séparateur). Un circuit électrique type ligne de transmission permet de décrire le comportement électrothermique de la cellule. Ce circuit tient compte de la conduction électronique dans la partie solide de l'électrode, de la conduction ionique dans l'électrolyte contenu dans les pores de l'électrode et de la capacité de double-couche uniformément répartie à l'interface solide-liquide dans l'électrode.

La résolution numérique a permis de déterminer les évolutions temporelles du potentiel de cellule, les distributions de courant et les puissances dissipées en cours de charge et décharge. On a ainsi pu montrer que les courants sont non uniformément répartis dans l'électrode ce qui implique une répartition non uniforme des puissances dissipées. Il est apparu que l'essentiel de la puissance est dissipée dans l'électrolyte du fait de sa faible conductivité comparée à celle de la matrice carbonée et dans une région proche du séparateur. Il apparaît que la cellule ne se charge pas uniformément. Ainsi les charges sont stockées dans une région limitée des électrodes dont l'étendue dépend des conditions de cyclage.

Enfin on a pu déterminer l'évolution temporelle de la puissance dissipée par la cellule en fonction des conditions de cyclage. On a ainsi mis en évidence que pour les forts courants de cyclage la contribution principale à la puissance dissipée est celle du séparateur.

On a établi une loi approchée de la puissance dissipée en fonction des paramètres de cyclage à courant constant et des propriétés de la cellule. Cette loi présente un intérêt pour la modélisation électrothermique d'éléments et d'association d'éléments de supercondensateur (chapitres 3 et 4).

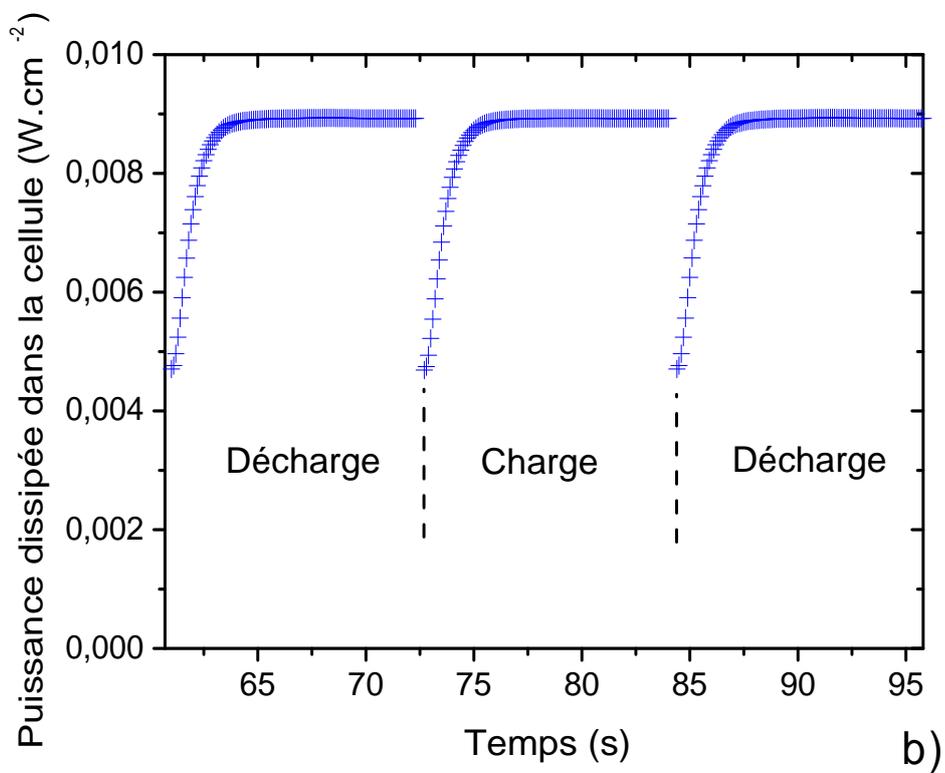
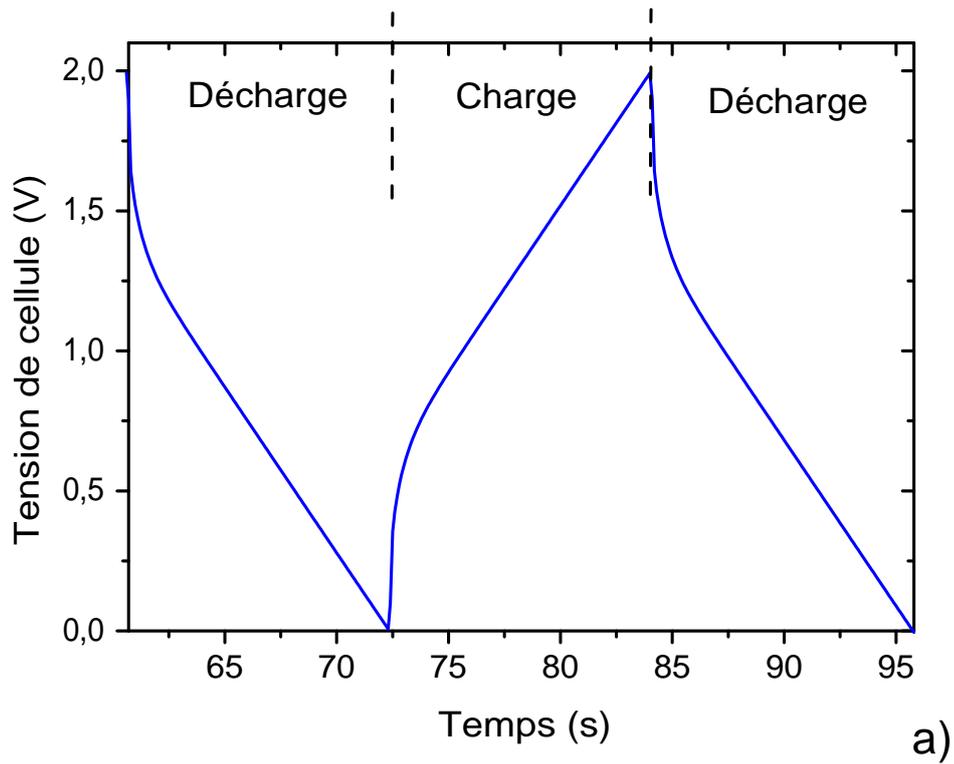


FIG. 2.21 – a) Potentiel de cellule en régime établi consécutif à l'application d'un courant de  $29\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . b) Puissance dissipée dans la cellule en  $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

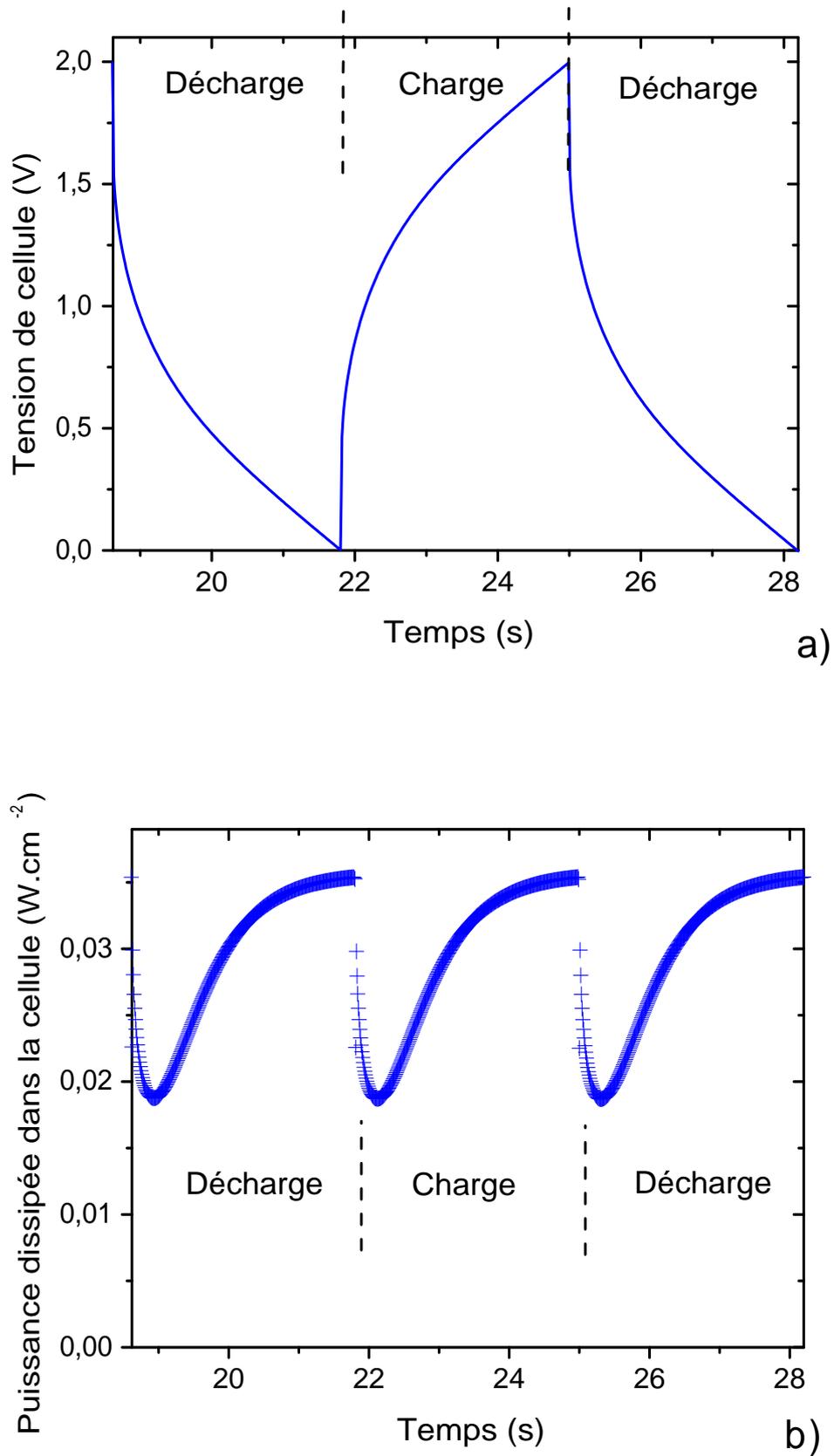


FIG. 2.22 – a) Potentiel de cellule en régime établi consécutif à l'application d'un courant de  $57mA.cm^{-2}$ . b) Puissance dissipée dans la cellule en  $W.cm^{-2}$ .

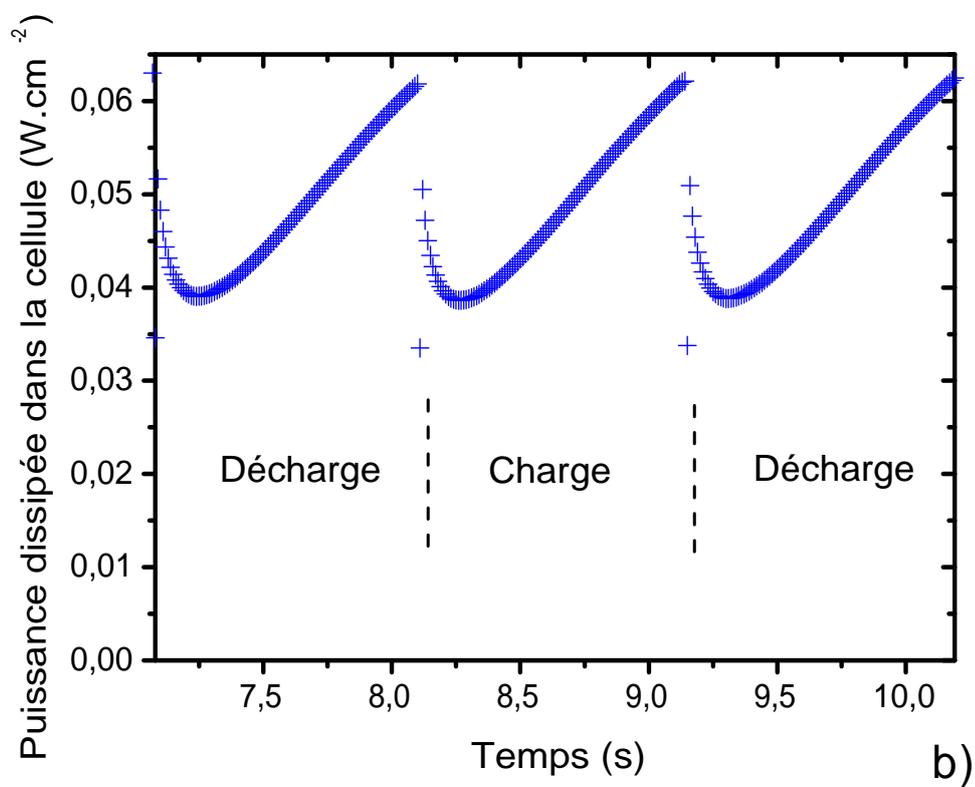
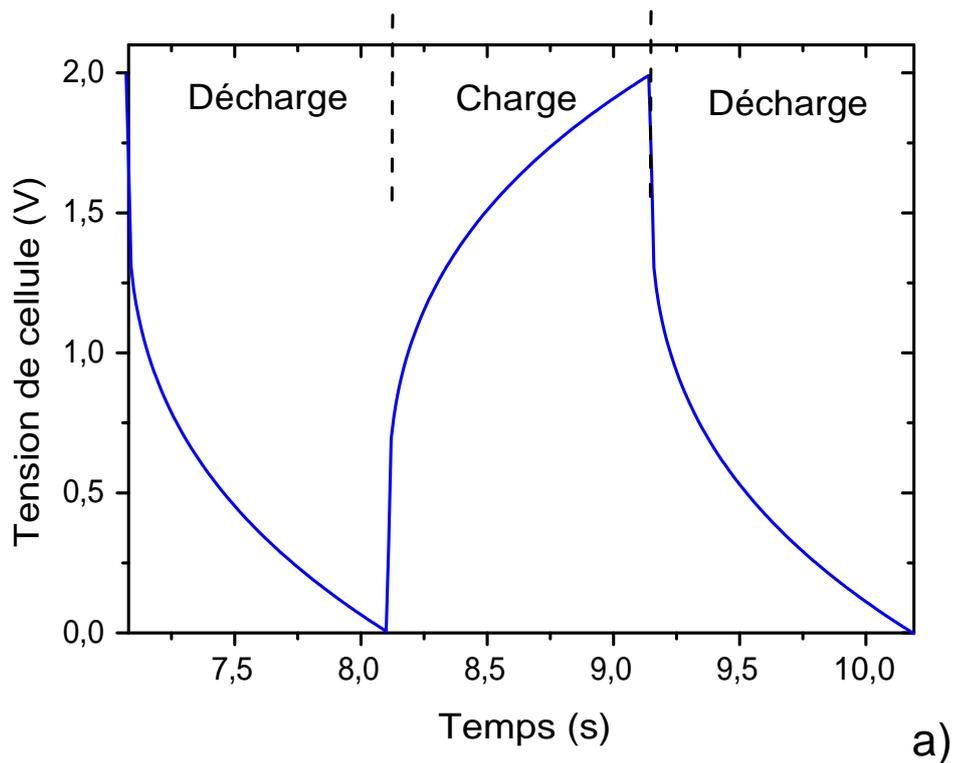


FIG. 2.23 – a) Potentiel de cellule en régime établi consécutif à l'application d'un courant de  $86\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . b) Puissance dissipée dans la cellule en  $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

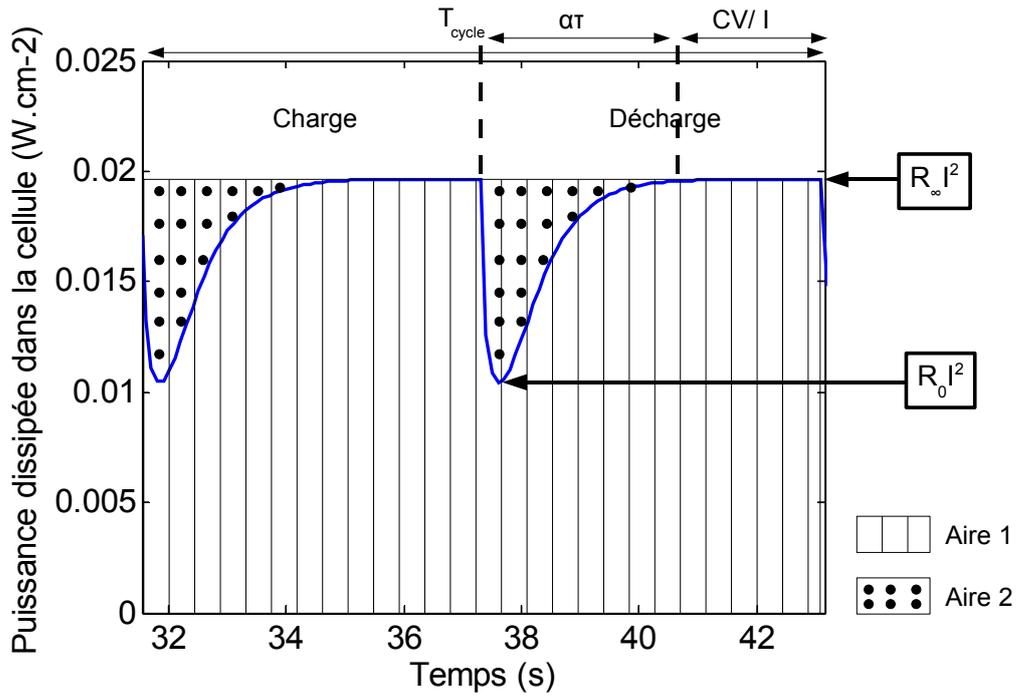


FIG. 2.24 – Puissance dissipée au cours d'un cycle de charge décharge en  $W.cm^{-2}$  en cours de cyclage (régime établi) pour  $i = 43mA.cm^{-2}$ .

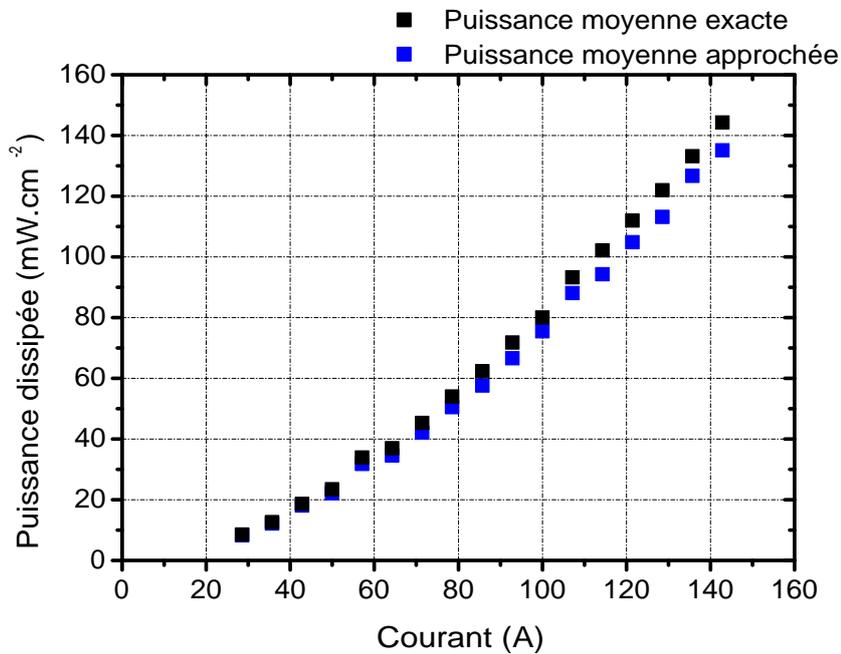


FIG. 2.25 – Puissance totale dissipée dans une cellule en fonction du courant calculée par l'équation 2.39 (puissance approchée) et calculée par le circuit électrique équivalent (puissance exacte).



# Chapitre 3

## Etude expérimentale

Ce chapitre présente l'étude expérimentale menée pour la caractérisation électrothermique d'une cellule de supercondensateur de type carbone-carbone. Un dispositif calorimétrique a été mis au point pour mesurer les puissances dissipées par la cellule sous cyclage galvanostatique, identifier les résistances électriques de chaque élément de la cellule, et identifier la conductivité ionique effective des électrodes en fonction de la vitesse de charge et de la température.

Cette étude permet de valider le modèle électrothermique présenté dans le chapitre 2 et de mettre en évidence l'influence de la température sur le comportement de la cellule.

## 3.1 Dispositif de mesure calorimétrique

### 3.1.1 Description

Une technique de mesure calorimétrique a été mise au point pour déterminer la puissance dissipée par une cellule de supercondensateur sous cycles de charge-décharge. Le principe de la mesure consiste à identifier la puissance thermique à partir de l'analyse de l'échauffement de la cellule consécutif à une succession de charges et de décharges. L'identification s'effectue par ajustement de la puissance pour que l'évolution temporelle de l'échauffement mesuré de la cellule coïncide avec celle calculée avec un modèle aux éléments finis. ([48, 49, 50, 51])

La figure 3.1 présente le dispositif mis au point. La cellule étudiée est placée entre deux fluxmètres thermiques. Chaque fluxmètre est constitué d'un disque de PolyMethylMethAcrylate (PMMA), de  $80\text{mm}$  de diamètre et de  $20\text{mm}$  d'épaisseur, dont l'une des faces est en contact avec la cellule et l'autre avec une plaque thermostatée par la circulation d'un fluide entre  $-20^\circ\text{C}$  et  $+80^\circ\text{C}$ . Les jonctions chaudes de huit thermocouples de type K mis en série ont été implantées sur la face en contact avec la cellule. Les jonctions froides sont placées au contact des plaques thermostatées. Les figures 3.2 a) et 3.2 b) montrent la structure d'un fluxmètre et l'implantation des thermocouples. Les jonctions chaudes, placées sur un cercle de  $5\text{mm}$  de diamètre, sont isolées électriquement de la cellule au moyen d'un film de polymère d'environ  $50\mu\text{m}$  d'épaisseur. Le dispositif ainsi conçu permet de caractériser des cellules dont le diamètre est compris entre 2 et 5  $\text{cm}$ . La cellule de géométrie cylindrique est constituée de deux électrodes de carbone et d'un séparateur imbibés d'électrolyte et de deux collecteurs de courant (voir figure 3.9). Le diamètre du séparateur est supérieur à celui des électrodes pour éviter les courts circuits électriques. Les terminaisons des collecteurs de courant se présente sous la forme de bandes qui traversent le calorimètre et permettent ainsi l'alimentation électrique de la cellule.

Enfin, un joint torique permet d'assurer l'étanchéité de la cellule et d'éviter ainsi le contact de l'électrolyte avec l'atmosphère. Ainsi ce dispositif permet de caractériser des cellules imprégnées d'électrolytes organiques souvent sensibles à la présence d'eau.

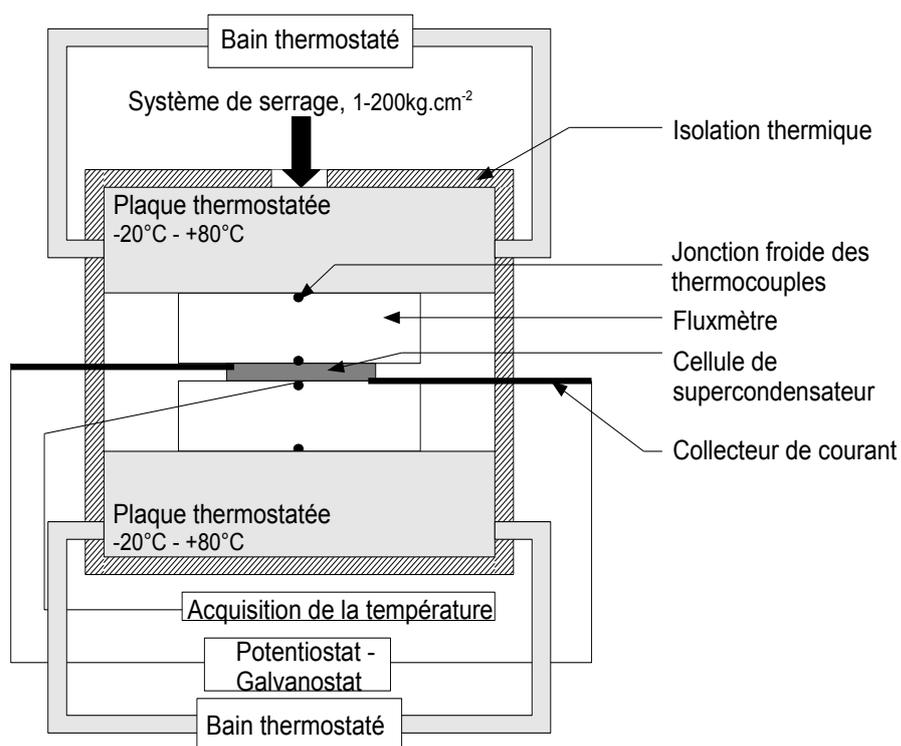
La cellule est pressée entre les deux fluxmètres au moyen d'un dispositif de serrage permettant d'imposer une pression de contact constante comprise entre 1 et  $200\text{Kg.cm}^{-2}$ . La force appliquée est contrôlée à l'aide d'un anneau dynamométrique placé sur l'axe du calorimètre. Ceci permet à la fois de réduire les résistances de contact et de maintenir constantes les conditions de contact lors de différents essais. Pour s'affranchir des problèmes de dérive thermique, l'ensemble du dispositif a été thermiquement isolé.

Chacun des fluxmètres a été préalablement calibré en imposant une différence de température entre ses deux faces de l'ordre de  $5^\circ\text{C}$ . La sensibilité du couple thermoélectrique est de  $315\mu\text{V.K}^{-1}$  entre  $-20^\circ\text{C}$  et  $+80^\circ\text{C}$ . Le dispositif permet ainsi de détecter des variations de température de l'ordre de  $2.10^{-3}\text{K}$ . Le minimum de puissance détectable est d'environ  $0,1\text{mW}$ . La sensibilité du dispositif peut encore être améliorée en connectant les thermocouples des deux fluxmètres en série pour obtenir une sensibilité en température de  $630\mu\text{V.K}^{-1}$ . Enfin la conductivité thermique et la capacité calorifique des blocs de PMMA ont été mesurées par la méthode de plaque chaude gardée et la méthode flash. Il a été trouvé  $0,18\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour la conductivité thermique et  $1,80.10^{-6}\text{J.K}^{-1}.\text{m}^{-3}$  pour la capacité calorifique du PMMA. Ces valeurs sont conformes à celles trouvées dans la littérature [47].

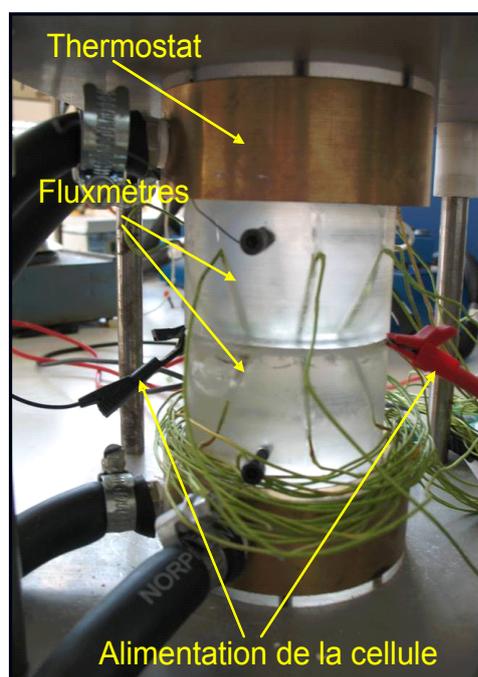
Les thermocouples sont reliés à un système d'acquisition des données et la cellule tes-

tée est connectée à un potentiostat-galvanostat permettant d'imposer les cycles de charge et décharge. L'acquisition des températures s'effectue sur environ 300s après le démarrage des cycles de charge et décharge. L'élévation de température de la cellule n'excède généralement pas quelques degrés Celsius.

Les simulations utilisées pour identifier les puissances dissipées sont effectuées sur Comsol<sup>®</sup>-Multiphysics (méthode des éléments finis) en trois dimensions et en instationnaire. Les deux fluxmètres, la cellule et les terminaisons de collecteurs ont été maillés.



a)



b)

FIG. 3.1 – a) Schéma du dispositif calorimétrique pour la mesure de la puissance dissipée par une cellule de supercondensateur. b) Photographie du dispositif expérimental.

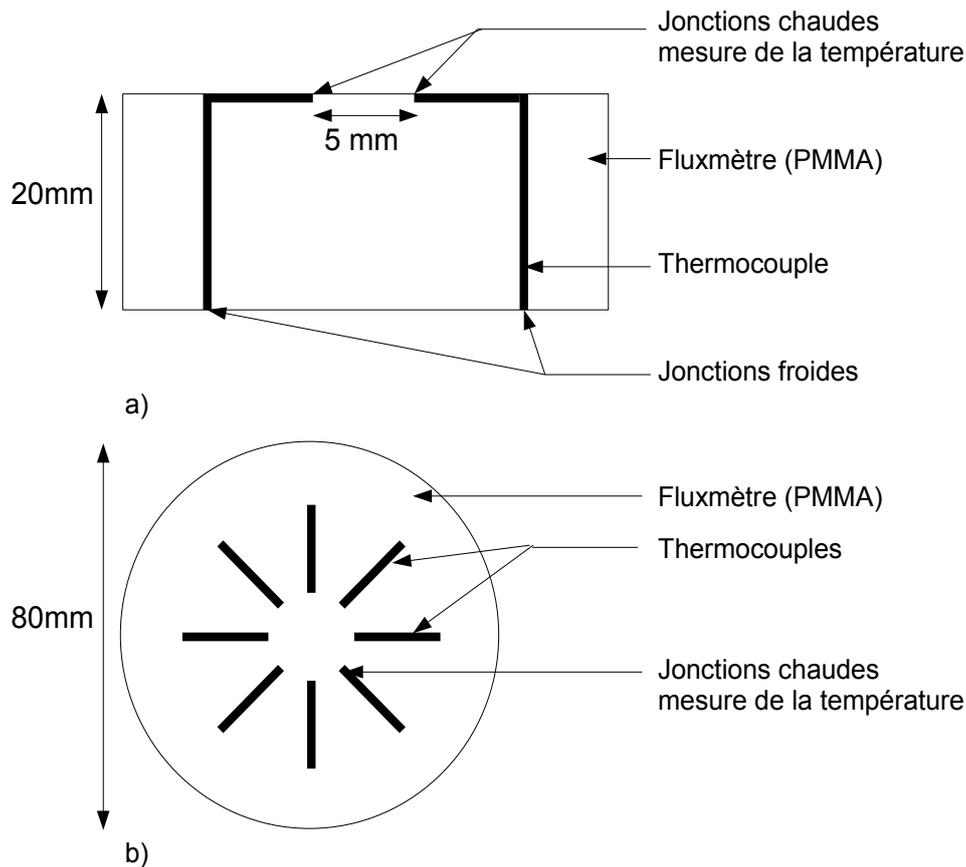


FIG. 3.2 – Fluxmètre thermique avec implantation des thermocouples. a) coupe transversale b) vue du dessus.

### 3.1.2 Mise au point et validation du calorimètre

#### 3.1.2.1 Etude numérique

La mise au point du dispositif s'est appuyée sur des simulations numériques par la méthode des éléments finis (Comsol<sup>®</sup>-Multiphysics). Celles-ci ont permis de déterminer l'épaisseur et le diamètre des fluxmètres, la taille optimale de la cellule et la dimension des terminaisons des collecteurs. La figure 3.3 montre la distribution de température calculée en régime permanent et à  $t = 300s$  dans un fluxmètre d'épaisseur  $20mm$  et de diamètre  $80mm$  comprenant une cellule de  $30mm$  de diamètre dissipant une puissance de  $0,2W$ . Il est mis en évidence que la distribution de température est très localisée autour de la cellule. Les gradients de température sont confinés dans un rayon de  $5$  à  $10mm$  selon l'instant considéré (voir figures 3.3 a) et b)). Le temps nécessaire pour atteindre le régime permanent est relativement long, de l'ordre de  $60minutes$  pour le cas présenté sur la figure 3.4. C'est l'une des raisons pour laquelle on a choisi d'effectuer la mesure de puissance en régime transitoire sur une durée de quelques dizaines à centaines de secondes après le démarrage des cycles de charge-décharge. Il pourrait être envisagé, pour effectuer des mesures en régime permanent, d'utiliser des fluxmètres plus minces de  $5$  à  $10mm$  d'épaisseur, sans dégrader significativement la sensibilité de la mesure.

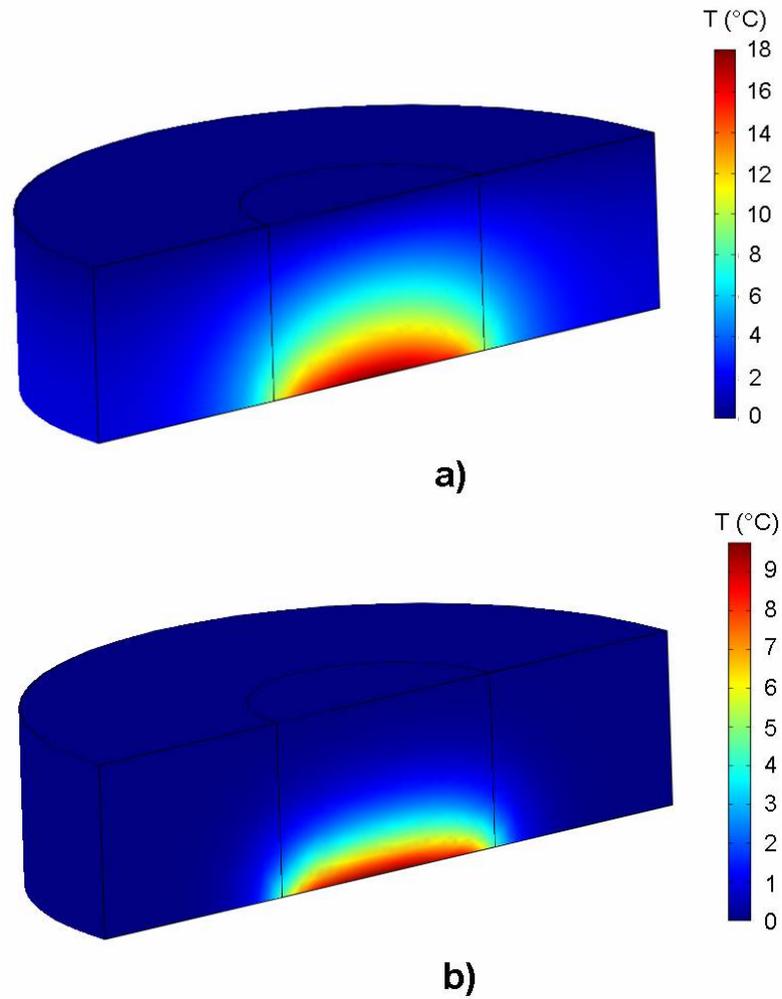


FIG. 3.3 – Champ de température pour des fluxmètres de  $20\text{mm}$  d'épaisseur, la température de la face supérieure est imposée et les faces latérales sont isolées. a) Régime permanent b) régime transitoire à  $t=300$  secondes.

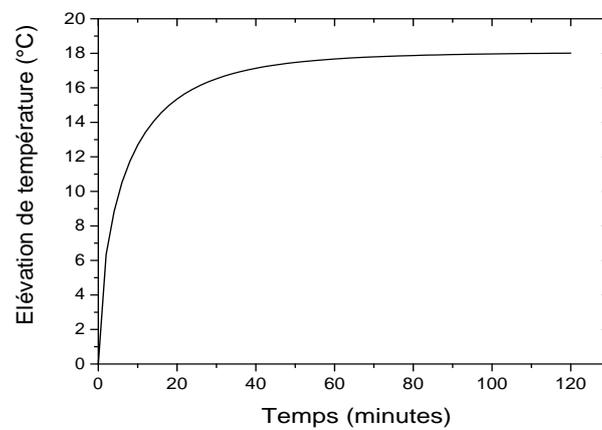


FIG. 3.4 – Evolution de la température en fonction du temps au centre de la cellule. Les fluxmètres sont d'épaisseur  $20\text{mm}$ .

L'ensemble des simulations effectuées montre que, pour les dimensions considérées du fluxmètre, les conditions d'échanges extérieurs n'ont aucune influence sur l'évolution de la température de la cellule.

Des simulations faites en prenant en compte l'ensemble des couches constitutives de la cellule montrent que celle-ci peut être considérée comme isotherme selon l'épaisseur. Les écarts de température observés dans l'épaisseur n'excèdent pas  $0,01^{\circ}C.W^{-1}$ . Il est observé un écart de température dans la direction radiale de la cellule de l'ordre de  $2^{\circ}C.W^{-1}$ . On a pu par ailleurs montrer que la capacité calorifique de la cellule pouvait être négligée.

L'écart de température entre la cellule et la surface des fluxmètres, lié à l'imperfection du contact est estimé entre 0,1 et  $0,01K.W^{-1}$  selon la pression et la nature du contact (avec ou sans électrolyte). Cet effet n'affecte pas le résultat de la mesure.

D'autre part, les simulations numériques mettent clairement en évidence que les terminaisons des collecteurs jouent le rôle de drain ou de source thermique selon la géométrie considérée pour celles-ci. Les terminaisons perturbent en effet la température de la cellule. Sur la figure 3.5, on considère une languette de  $5mm$  de largeur et de  $40\mu m$  d'épaisseur (cas n°1, section de passage de  $2.10^{-7}m^2$ ) et une dissipation dans l'ensemble de la cellule et dans les terminaisons des collecteurs.

La figure 3.6 présente les champs de température calculés en régime permanent avec et sans collecteur. On met bien en évidence l'effet de déformation locale du champ de température dû à la présence des terminaisons. Les échauffements calculés et donnés dans le tableau 3.1 (cas n°1) montrent un écart d'environ 8% sur la température maximale de la cellule.

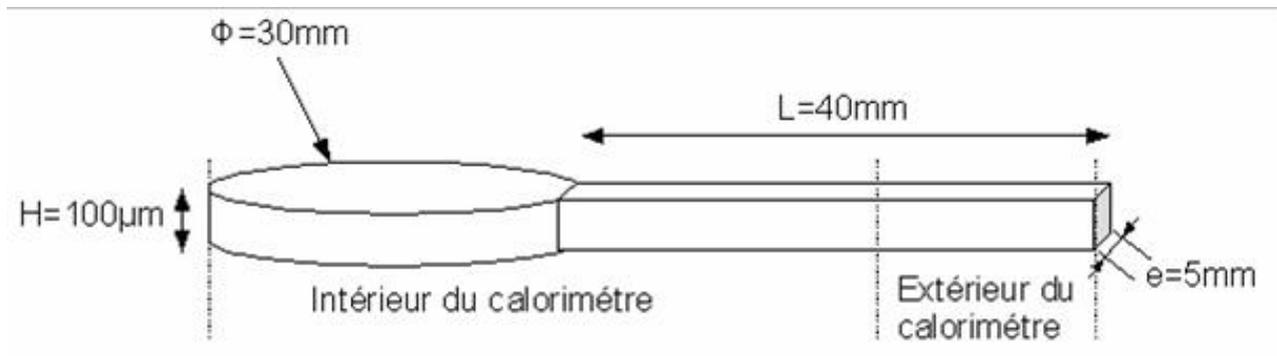


FIG. 3.5 – Géométrie de la cellule et des terminaisons de collecteur.

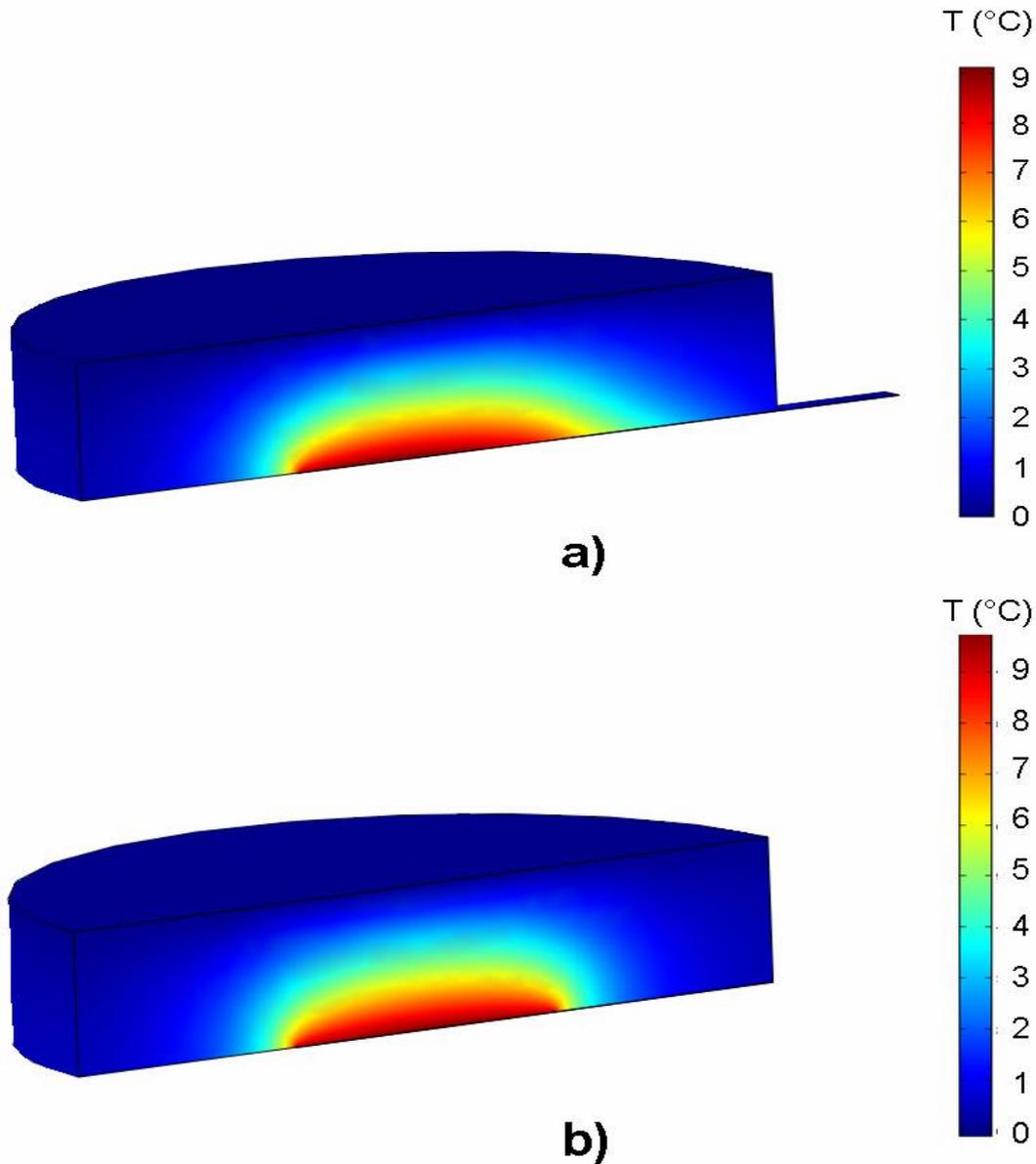


FIG. 3.6 – Champs de température calculés en régime permanent dans un des fluxmètres du calorimètre d'épaisseur  $20\text{mm}$  a) avec une terminaison de collecteur (cas n°1), b) sans terminaison. Les dimensions de la terminaison sont données sur la figure 3.5.

On a considéré différentes dimensions pour les languettes :

- cas n°2 : largeur :  $5\text{mm}$ , épaisseur :  $100\mu\text{m}$ , section de passage :  $5.10^{-7}\text{m}^2$ .
- cas n°3 : largeur :  $10\text{mm}$ , épaisseur :  $100\mu\text{m}$ , section de passage :  $10^{-6}\text{m}^2$ .
- cas n°4 : largeur :  $5\text{mm}$ , épaisseur :  $200\mu\text{m}$ , section de passage :  $10^{-6}\text{m}^2$ .

Les résultats sont présentés dans le tableau 3.1. Ils mettent en évidence, pour les cas considérés que les terminaisons en aluminium constituent un puits thermique qui a pour effet une réduction de la température de cellule. Cette réduction est d'autant plus importante que la section de passage de la terminaison est grande (voir tableau 3.1). L'aire de contact terminaison-fluxmètre joue un rôle minime dans l'évacuation de la chaleur (comparaison des cas n°3 et n°4).

On a par ailleurs montré que la longueur des languettes n'a aucune influence sur la température de la cellule.

	Dimensions des terminaisons	Echauffement maximum de la cellule (K) sans terminaison	Echauffement maximum de la cellule (K) avec terminaison	Ecart relatif %
cas n°1	longueur 40mm épaisseur 40μm largeur 5mm	9,91	9,12	-7,9
cas n°2	longueur 40mm épaisseur 100μm largeur 5mm	9,65	8,15	-15,6
cas n°3	longueur 40mm épaisseur 100μm largeur 10mm	9,65	7.33	-24
cas n°4	longueur 40mm épaisseur 200μm largeur 5mm	9.45	7.26	-23.2

TAB. 3.1 – Echauffements maximum calculés avec et sans terminaison de collecteur. Comparaison des échauffements pour différentes géométries.

### 3.1.2.2 Validation expérimentale

On a mesuré, au moyen du calorimètre, la puissance dissipée par un élément purement résistif alimenté par une puissance connue ( $P = R.I^2 = V.I$ ).

La cellule résistive est présentée sur la figure 3.7. Elle est constituée d'une feuille d'inox de 100μm pressée entre deux électrodes de carbone d'épaisseur 100μm elles-mêmes en contact avec deux collecteurs de courant en aluminium de 40μm ayant les mêmes dimensions que ceux utilisés pour les tests sur les cellules de supercondensateur. La cellule est circulaire avec un diamètre de 30mm. Le tableau 3.2 donne les résultats obtenus pour trois courants appliqués : 0,6A, 1,4A et 1,6A. Les élévations de température expérimentales et calculées sont présentées sur la figure 3.8. On observe une bonne concordance entre la puissance mesurée par le calorimètre et la puissance appliquée. Les différences n'excèdent pas 5%.

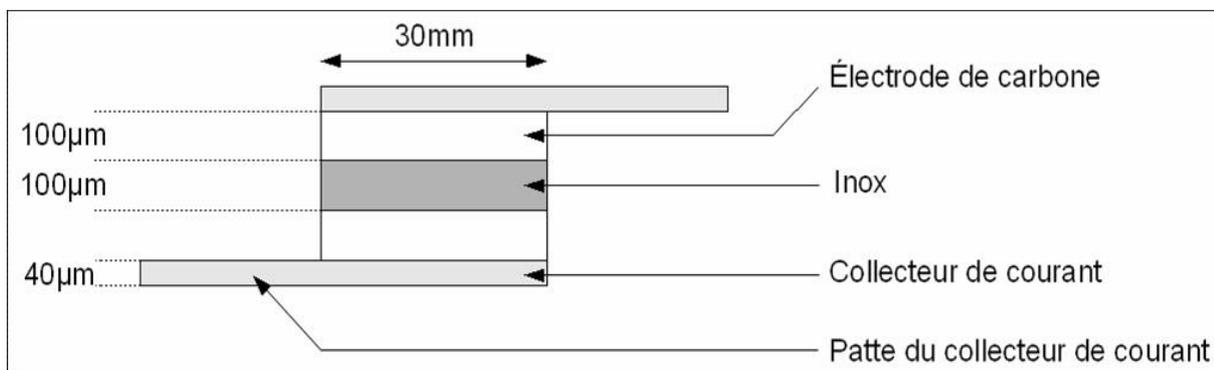


FIG. 3.7 – Cellule résistive utilisée pour la validation de la technique calorimétrique

Echelon de courant appliqué ( $A$ )	0,6	1,4	1,6
Puissance appliquée ( $W$ )	0,12	0,48	0,62
Puissance moyenne dissipée mesurée ( $W$ )	0,125	0,46	0,59
Ecart observé (%)	+4,2	-4,4	-4,8

TAB. 3.2 – Validation de la mesure calorimétrique sur une cellule résistive. Comparaison entre la puissance appliquée et la puissance moyenne dissipée mesurée par la technique calorimétrique.

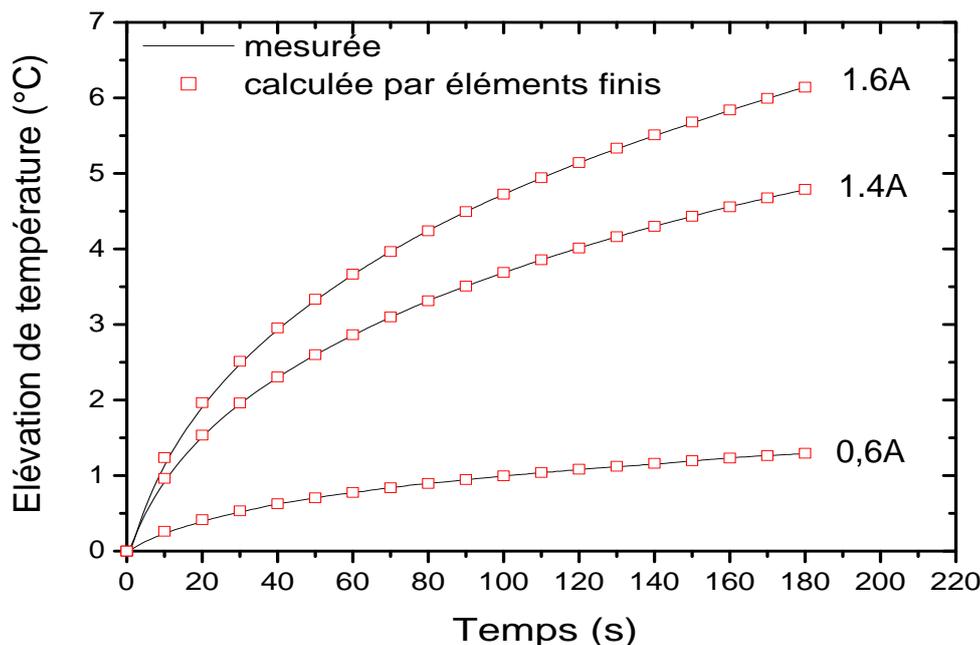


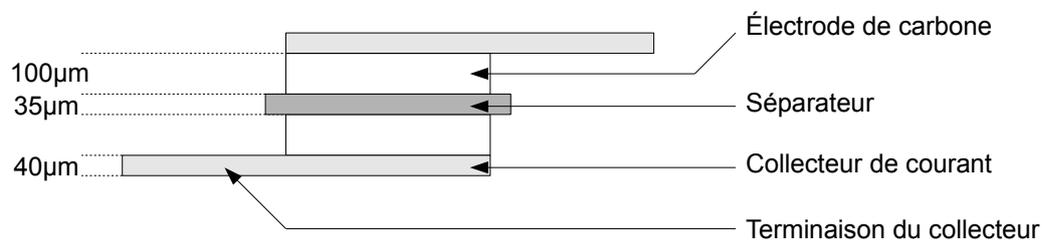
FIG. 3.8 – Validation de la mesure calorimétrique sur une cellule résistive. Elévation de température de la cellule mesurée et calculée en fonction du temps consécutive à l'application d'un échelon de courant : 0,4A, 1,4A et 1,6A.

## 3.2 Résultats expérimentaux

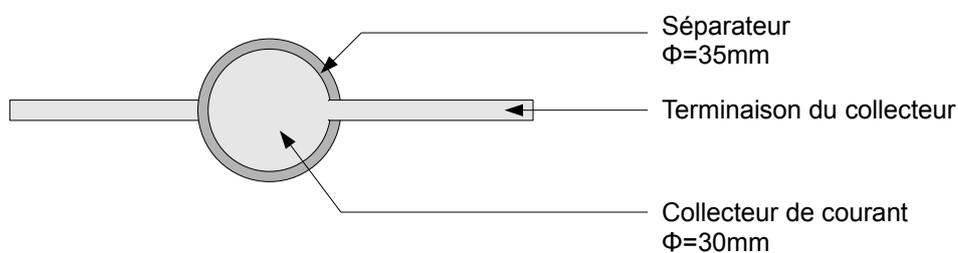
### 3.2.1 Caractéristiques de la cellule et procédé imprégnation

La cellule de supercondensateur étudiée est composée de l'empilement de deux électrodes de carbone activé, d'un séparateur et de deux collecteurs de courant en aluminium (voir figure 3.9). Le carbone activé utilisé présente une surface spécifique de  $650m^2.g^{-1}$ . Les électrodes ont une porosité de 0,64, une épaisseur de  $100\mu m$  et un diamètre de  $30mm$ . Les collecteurs sont d'épaisseur  $40\mu m$  et de diamètre  $30mm$ . Le séparateur est un papier cellulose avec une porosité de 0,74 et une épaisseur de  $35\mu m$ . Son diamètre est de  $35mm$ , soit un peu plus important que celui du reste des éléments. Ceci permet d'éviter que les deux collecteurs de courant ne soient en contact direct et ne créent un court circuit. L'électrolyte utilisé est un électrolyte organique, le carbonate de propylène, dans lequel est dissous du TetraEthylAmoniumTetraFluoroborate à une mole par litre ( $N(et)_4BF_4$ ,

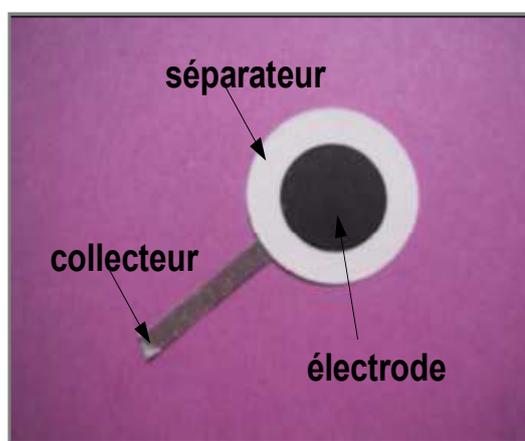
$1M.L^{-1}$ ). L'électrolyte utilisé est sensible à l'air. Il convient donc de faire le montage de la cellule en boîte à gants sous air neutre (argon). Pour la même raison, il est nécessaire de sécher complètement les électrodes et le séparateur avant de mettre en place la cellule. En raison du grand volume poreux de ces deux éléments, nous sommes tenus de les laisser 48 heures dans le sas de la boîte à gant et de réaliser un vide partiel.



a)



b)



c)

FIG. 3.9 – Géométrie de la cellule étudiée. a) Vue de côté. b) Vue de dessus. c) Photographie de l'ensemble de la cellule.

L'imprégnation se fait également en boîte à gants. Pour s'assurer que la cellule est correctement imprégnée, il est nécessaire de forcer l'imprégnation. On place la cellule dans une enceinte d'acier inoxydable remplie d'électrolyte (figure 3.10) connectée à une pompe afin de créer une différence de pression et ainsi de forcer l'imprégnation. Afin d'éviter de détériorer la pompe avec l'électrolyte, on place un piège cryogénique entre l'enceinte et la pompe. Celui-ci est constitué d'un tube de verre placé dans un Dewar et refroidi à l'azote liquide. L'électrolyte se condense sur les parois du tube évitant ainsi de s'écouler au travers de la pompe.

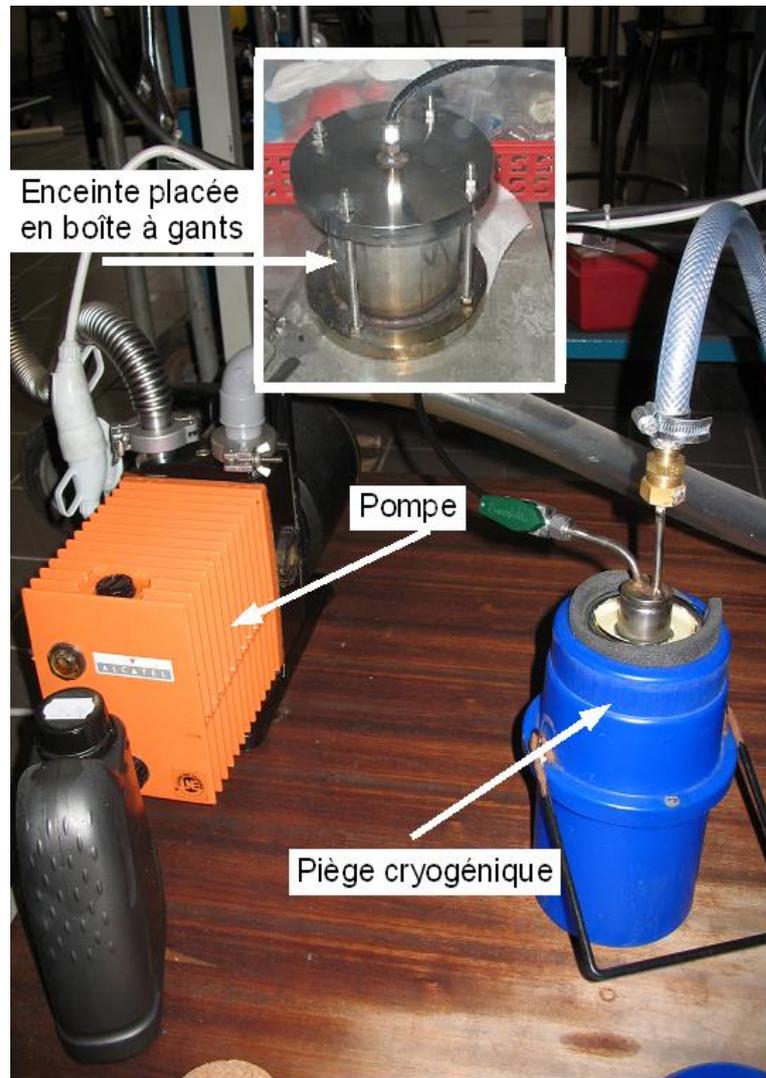


FIG. 3.10 – Dispositif utilisé pour imprégner les cellules de supercondensateur

### 3.2.2 Puissance dissipée et résistance équivalente

On présente des mesures calorimétriques effectuées à  $20^{\circ}\text{C}$  sur une cellule sous cyclage galvanostatique avec des courants de cyclage compris entre  $0,1\text{A}$  et  $1\text{A}$  (densités de courant comprises entre  $14\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  et  $140\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

La cellule étudiée présente une surface apparente de  $7\text{cm}^2$ . La pression appliquée est constante et égale à  $25\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ . La fenêtre de potentiel choisie pour le cyclage est comprise

entre 0 et 2V. Les figures 3.11 et 3.12 présentent l'évolution du courant et du potentiel de cellule pendant 250 secondes.

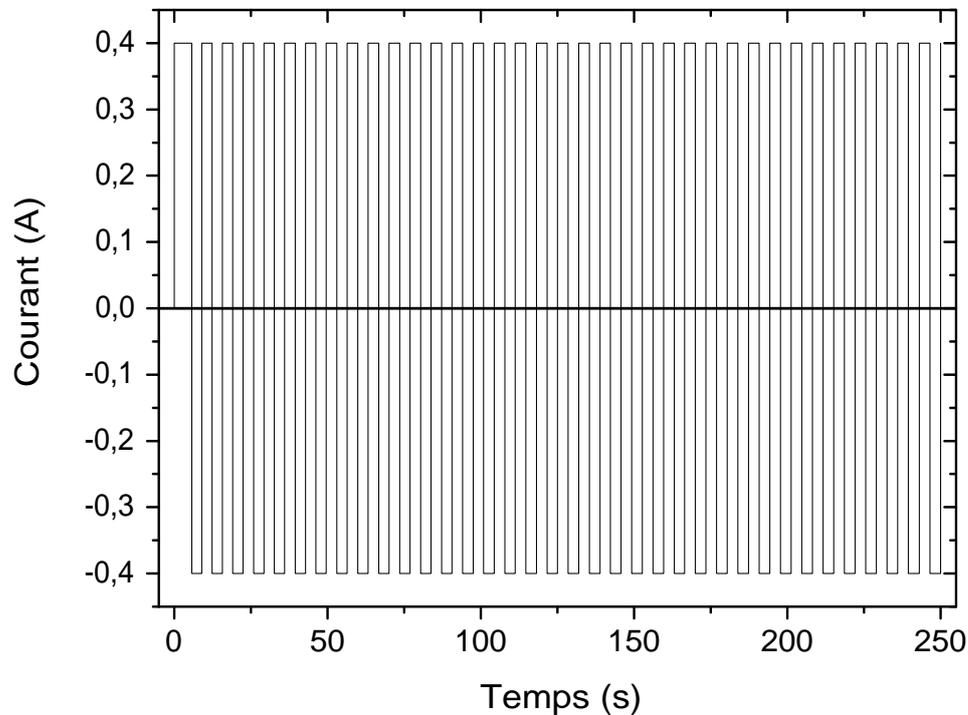


FIG. 3.11 – Cycle de courant appliqué à la cellule ( $57mA.cm^{-2}$ )

Le tableau 3.3 présente les temps de charge et décharge des premiers cycles. Ceux-ci varient lors des premiers cycles et tendent à se stabiliser au bout d'environ 4 cycles.

	Charge 1	Décharge 1	Charge 2	Décharge 2	Charge 3	Décharge 3
Temps (s)	5.72	3.2	3.5	3.33	3.45	3.35
	Charge 4	Décharge 4	Charge 5	Décharge 5		
Temps (s)	3.4	3.37	3.4	3.37		

TAB. 3.3 – Temps de charge et décharge des premiers cycles, pour un courant appliqué de 0,4A.

Le saut de potentiel  $V_0$ , lié aux pertes ohmiques dans le séparateur et les contacts électrodes - collecteurs, est observé au début de la première charge (voir figure 3.12 b)). Ce saut vaut, en régime établi,  $2V_0$  en raison de l'inversion du courant entre la charge et la décharge. Le potentiel  $V_\infty$ , défini par l'intersection de la pente de charge et de l'axe des ordonnées, est lié à la résistance de charge  $R_\infty$  (voir chapitre 2). La capacité  $C$  est déduite de la pente de charge. Les mesures donnent  $R_0 = 0,45\Omega$  et  $C = 1,7F$ .

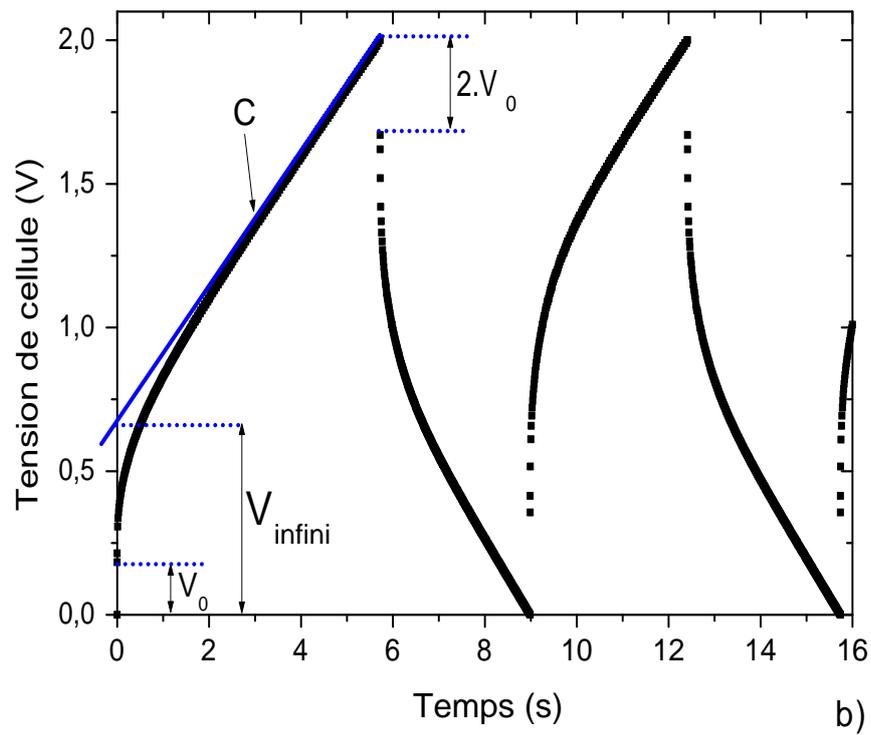
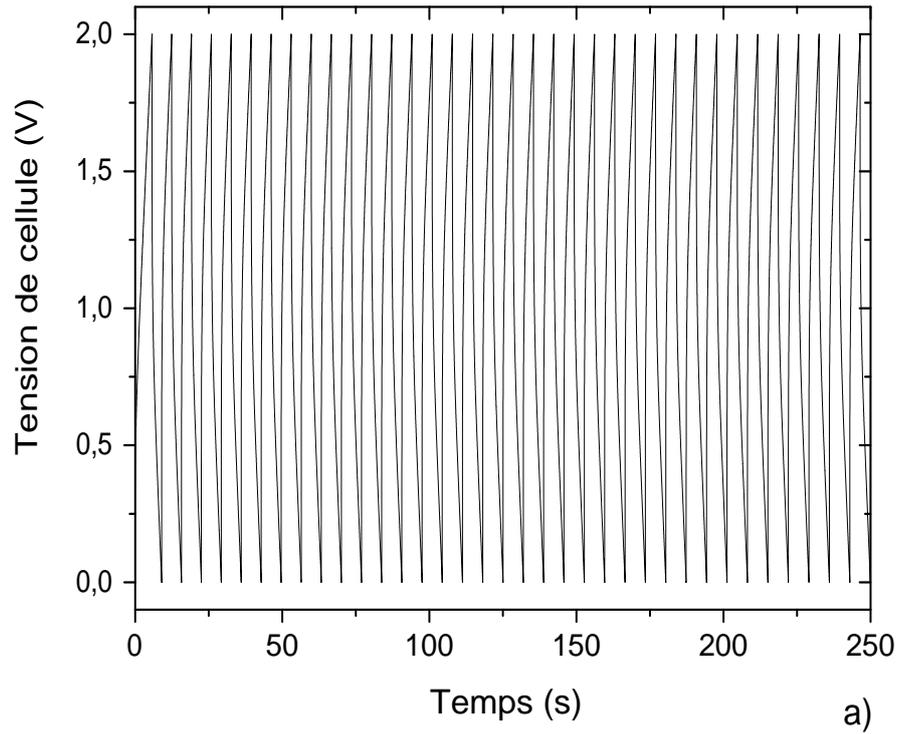


FIG. 3.12 – Evolution du potentiel de cellule pour une densité de courant de  $57\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$   
 a) sur 40 cycles b) sur les deux premiers cycles

L'évolution de la température de la cellule consécutive à l'application du cycle de la figure 3.11 est donné sur la figure 3.13. L'échauffement de la cellule ne dépasse pas quelques degrés Celsius sur 250 secondes de cyclage.

On observe de légères oscillations de température qui fluctuent à la fréquence du cycle de charge et décharge. Ces fluctuations sont produites par des phénomènes exothermiques (charge) et endothermiques (décharge) qui peuvent être liés à des variations d'entropie des ions de l'électrolyte et à des mécanismes de thermodiffusion [52]. Les variations de température observées restent cependant faibles vis à vis de l'échauffement moyen de la cellule. Cet effet n'est pas pris en compte pour l'identification de la puissance. On ne considère en effet que la composante moyenne de la température.

La figure 3.13 montre l'échauffement de la cellule mesuré et calculé par éléments finis, ainsi que la distribution de température dans le calorimètre calculée 250 secondes après le début du cyclage. On constate un bon accord entre les échauffements mesurés et calculés.

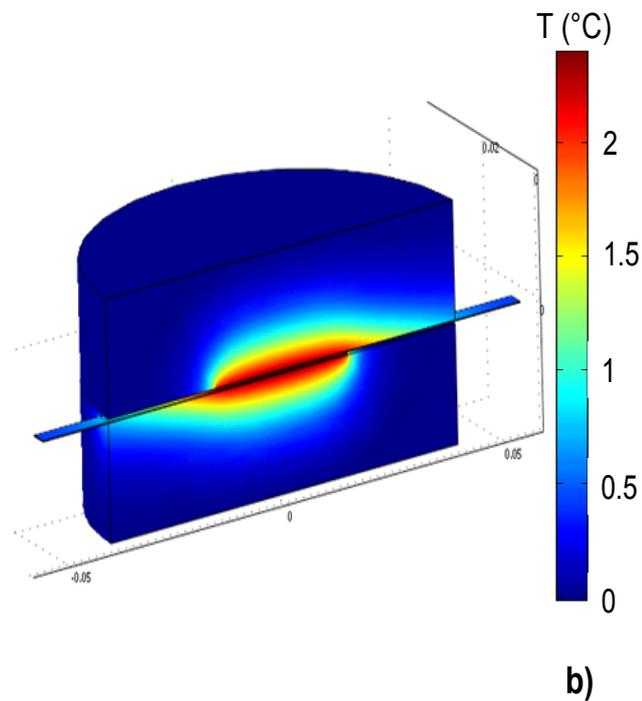
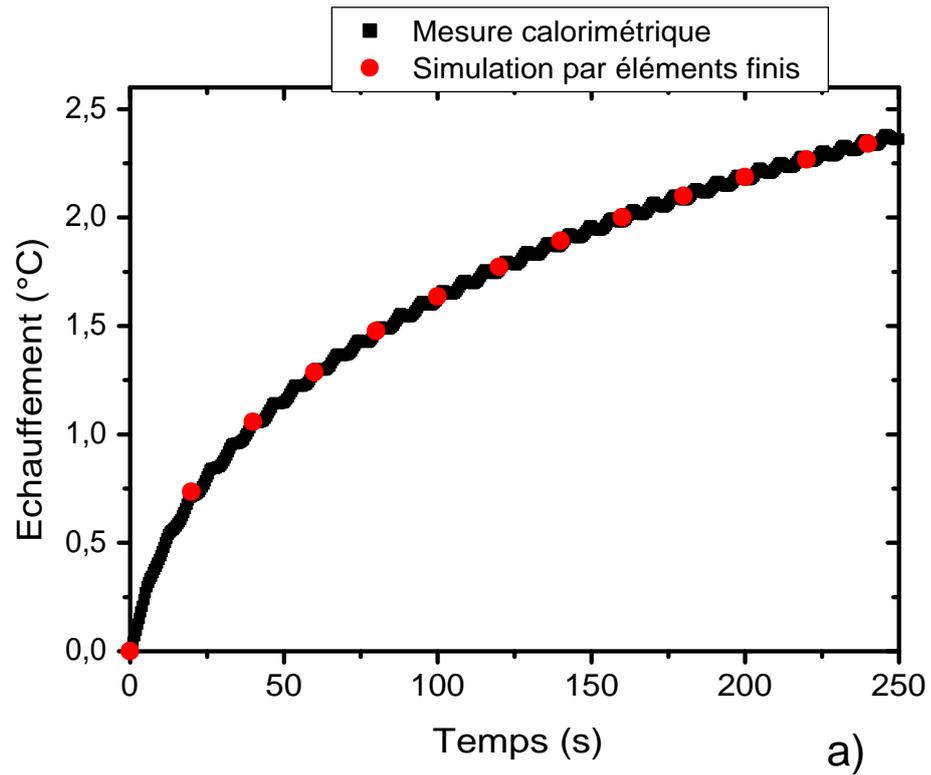


FIG. 3.13 – a) Température de la cellule en fonction du temps mesurée et calculée après application des cycles de charge-décharge de la figure 3.11. b) Champ de température dans le calorimètre calculé par éléments finis

On présente les résultats obtenus pour des courants compris entre 0,1A et 1A (densités de courant entre  $14mA.cm^{-2}$  et  $140mA.cm^{-2}$ ). La figure 3.14 donne la puissance dissipée par  $cm^2$  de cellule en fonction de la densité de courant. La puissance varie entre 0,01W et 0,5W ( $2.10^{-3}W.cm^{-2}$  et  $70.10^{-3}W.cm^{-2}$ ).

Pour des densités de courant comprises entre  $14mA.cm^{-2}$  et  $140mA.cm^{-2}$  les périodes et fréquences de cyclage mesurées en régime établi sont données dans le tableau 3.4. La fréquence de cyclage varie entre  $20mHz$  et  $2Hz$ . La figure 3.15 donne la puissance dissipée en fonction de la fréquence de cyclage.

Densité de courant ( $mA.cm^{-2}$ )	Période (s)	Fréquence (Hz)
14,3	54.7	0.018
21,4	33	0.03
28,6	21.6	0.046
35,7	15.8	0.06
42,9	11.8	0.09
50	8.9	0.11
57,1	6.8	0.15
64,3	5.2	0.19
71,4	4	0.25
78,6	3.1	0.33
85,7	2.3	0.43
92,9	1.79	0.56
100	1.51	0.66
107,1	1.22	0.82
114,3	0.96	1.04
121,3	0.77	1.3
128,6	0.6	1.67
135,7	0.49	2.04

TAB. 3.4 – Périodes et fréquences de cyclage en régime établi en fonction du courant appliqué.

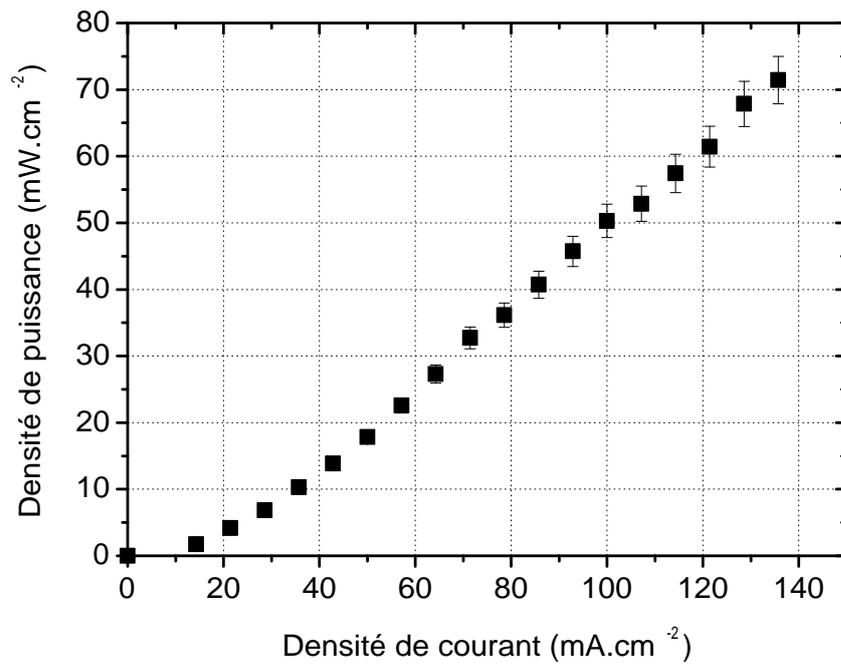


FIG. 3.14 – Densité de puissance dissipée par la cellule en fonction de la densité de courant.

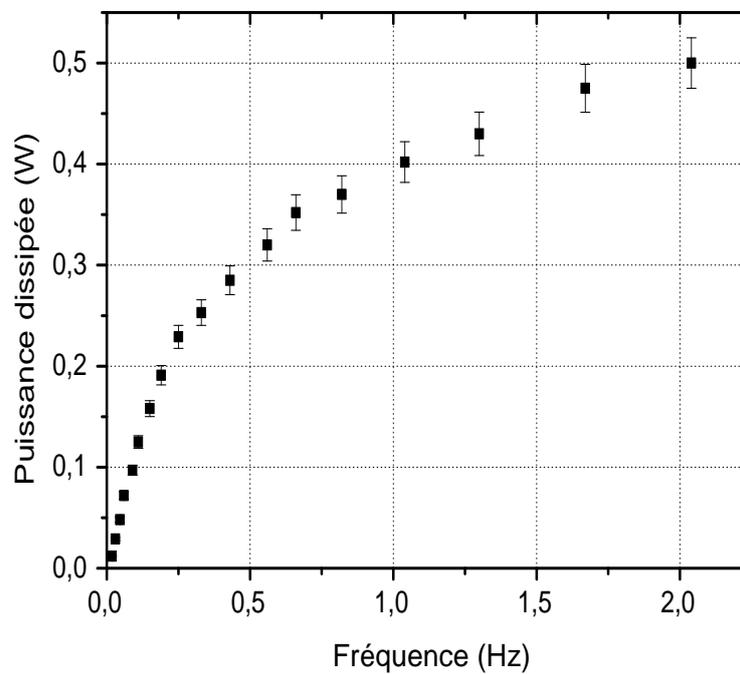


FIG. 3.15 – Puissance dissipée par la cellule mesurée par calorimétrie en fonction de la fréquence de cyclage.

Pour valider les mesures calorimétriques, on a effectué un bilan énergétique en s'appuyant sur l'analyse de la réponse électrique de la cellule. La puissance  $Q_3$  est définie par la relation 3.1.

$$Q_3 = \frac{E_{charge} - E_{décharge}}{t_{charge} + t_{décharge}} \quad (3.1)$$

dans laquelle  $E_{charge}$  est l'énergie électrique fournie à la cellule pendant la charge,  $E_{décharge}$  celle que la cellule fournit au système extérieur lors de la décharge et  $t_{charge}$  et  $t_{décharge}$  désignent les durées d'une charge et d'une décharge.  $E_{charge}$  et  $E_{décharge}$  sont données par les relations suivantes :

$$E_{charge} = \int_{charge} I.V.dt \quad (3.2)$$

$$E_{décharge} = \int_{décharge} I.V.dt \quad (3.3)$$

$Q_3$  est la puissance non restituée par la cellule entre une charge et une décharge. Cette puissance peut être transformée en chaleur ou stockée sous forme de charges électriques. Le tableau 3.5 donne les valeurs de  $Q_3$  et  $Q$  en fonction de la densité de courant. Les faibles différences observées entre  $Q_3$  et  $Q$  indiquent que la majeure partie de la puissance est transformée en chaleur. Ceci est confirmé par le modèle présenté dans le chapitre 2.

Densité de courant ( $mA.cm^{-2}$ )	28,6	42,9	57,1	71,4	85,7	100	114,3	128,6
$Q_3$ (W)	0,055	0,095	0,168	0,242	0,305	0,359	0,413	0,474
$Q$ (W)	0,048	0,097	0,158	0,229	0,285	0,352	0,402	0,475

TAB. 3.5 – Puissance mesurée par calorimétrie ( $Q$ ) et comparaison avec la puissance calculée par la relation 3.1 ( $Q_3$ ).

On a par ailleurs mesuré la puissance dissipée dans le séparateur  $Q_0 = V_0 I$  en fonction de la densité de courant (voir figure 3.16). On trouve que  $Q_0$  est comprise entre  $5mW$  et  $0,4W$  (entre  $1$  et  $60mW.cm^{-2}$ ) et évolue selon la loi :

$$Q_0 = 0,47.I^2 \quad [W] \quad (3.4)$$

La différence  $Q_1 = Q - Q_0$  est la puissance dissipée dans les électrodes. Elle est représentée sur la figure 3.16 en fonction de la densité de courant. La figure 3.17 montre la variation des fractions  $Q_1/Q$  et  $Q_0/Q$ . Il est mis en évidence qu'à faible fréquence de cyclage (entre  $0,02Hz$  et  $0,11Hz$  soit entre  $14mA.cm^{-2}$  et  $50mA.cm^{-2}$ ) plus de 50% de la puissance est dissipée dans les électrodes. A fréquence élevée (entre  $0,25Hz$  et  $2,04Hz$  soit entre  $71mA.cm^{-2}$  et  $136mA.cm^{-2}$ ) la puissance dissipée dans le séparateur devient prédominante.

Par ailleurs, on a tracé sur la figure 3.18 la résistance équivalente d'une électrode en fonction de la densité de courant. Elle est d'autant plus faible que la vitesse de charge est élevée.

Enfin, la différence de potentiel  $V_\infty - V_0$ , liée à la diffusion ionique dans les pores de l'électrode, permet d'exprimer la puissance  $Q_2$  pendant le régime glissant :

$$Q_2 = IV_\infty \quad (3.5)$$

La figure 3.18 donne les résistances équivalentes déduites des différentes puissances mesurées :  $\frac{Q}{I^2}$ ,  $\frac{Q_0}{I^2}$ ,  $\frac{Q_1}{I^2}$  et  $\frac{Q_2}{I^2}$ . A noter que, quelque soit le courant de charge,  $Q_2$  surestime la puissance dissipée dans l'électrode. Ceci s'explique par le fait que la mesure de  $R_\infty$  est très imprécise.

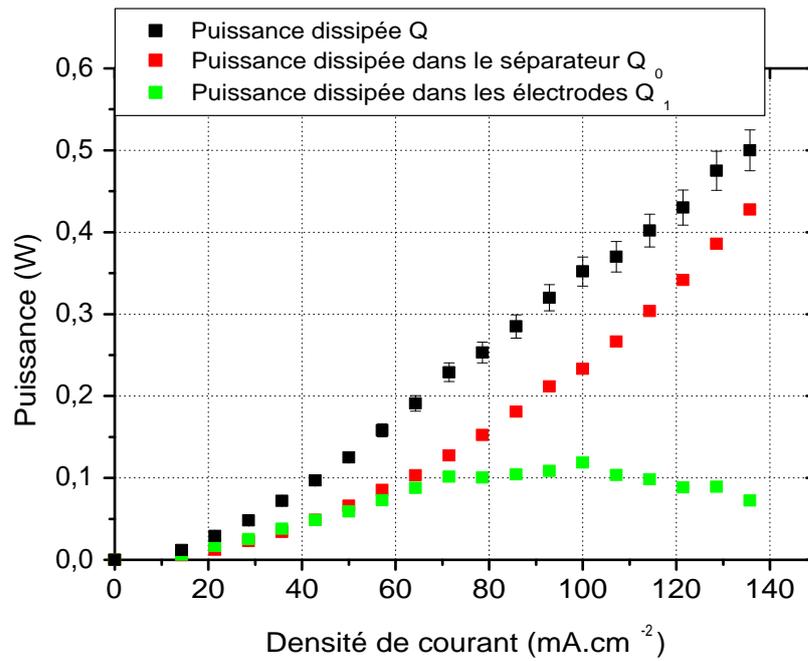


FIG. 3.16 – Puissance dissipée dans différents éléments de la cellule en fonction de la densité des courants : puissance totale  $Q$ , puissance  $Q_0$  dissipée dans le séparateur et puissance  $Q_1$  dissipée dans les électrodes.

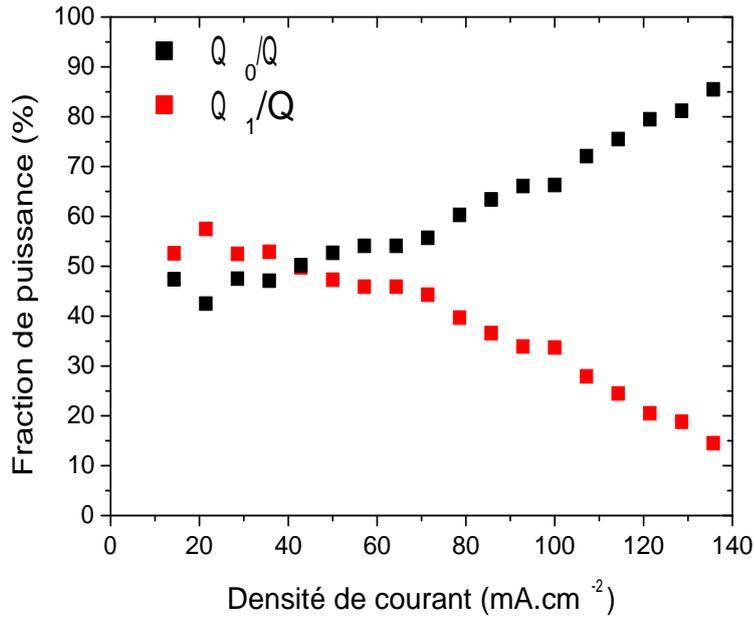


FIG. 3.17 – Fractions de puissance  $Q_1/Q$  et  $Q_0/Q$  en fonction de la densité de courant

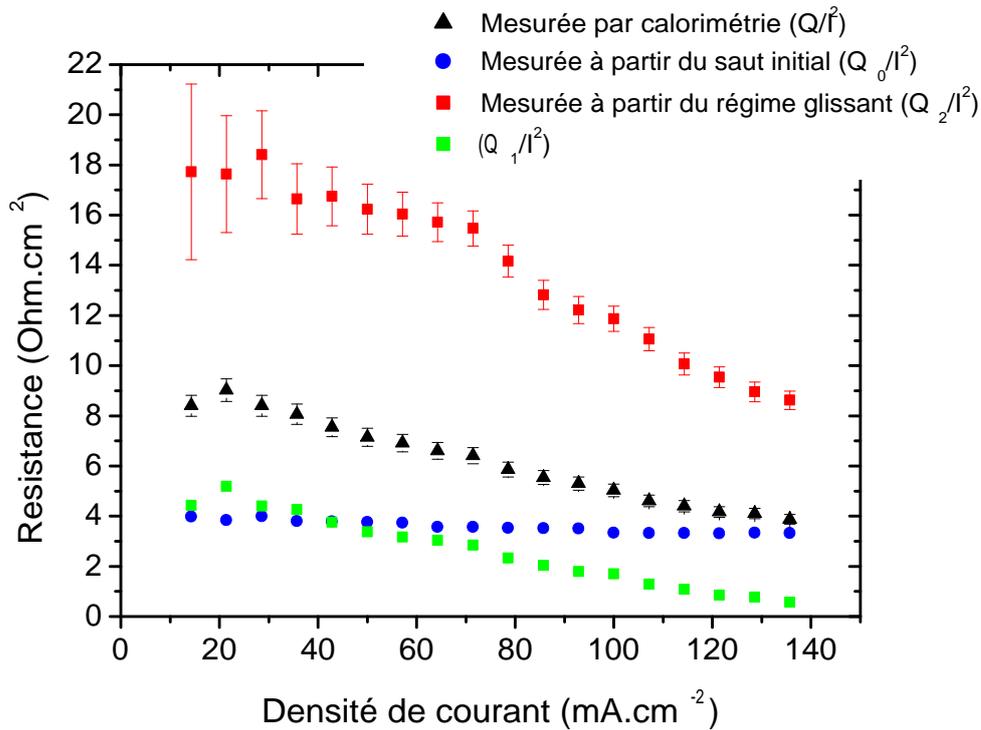


FIG. 3.18 – Résistances équivalentes par unité de surface en fonction de la densité de courant.

### 3.2.3 Identification de la conductivité ionique effective de l'électrode

L'identification de la conduction ionique effective des pores de l'électrode à partir de  $R_\infty$  est très imprécise. Elle peut être obtenue par l'ajustement de la réponse en tension calculée avec le modèle du chapitre 2. La conductivité des pores de l'électrode est la seule inconnue du modèle dans la mesure où la résistance  $R_0$ , donnant la résistance de l'ensemble "séparateur - contact ohmique collecteur-électrode", est déterminée par le saut initial et la capacité par la pente de charge. On a tenu compte du fait que  $C$  dépend du potentiel. On a déterminé la fonction  $C(V)$  en mesurant la pente de charge sur une petite fenêtre de potentiel de 0,2V pour différents potentiels initiaux de cellule compris entre 0 et 2,5V. Ces mesures ont été effectuées avec un courant de charge de 50mA. La fonction  $C(V)$  ainsi déterminée est présentée sur la figure 3.19. La figure 3.20 montre les évolutions de potentiel de cellule mesurée et calculée après identification de la conductivité des pores. La densité de courant appliquée est de  $57mA.cm^{-2}$ .

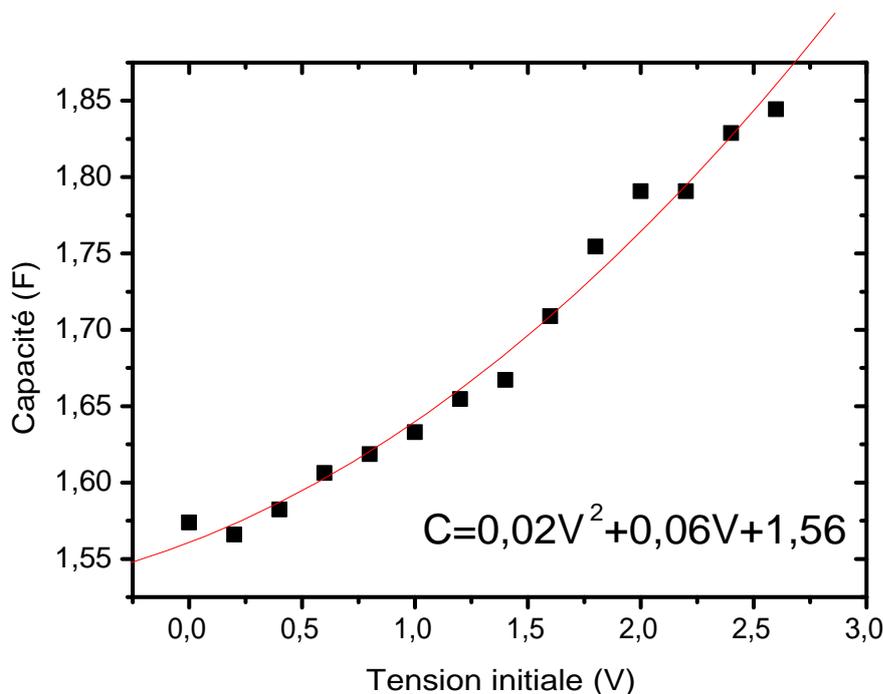


FIG. 3.19 – Variation de la capacité avec la tension de cellule

La figure 3.21 donne la puissance en opérant l'identification de la conductivité sur la première charge. On observe un écart important entre la puissance mesurée et la puissance calculée avec la conductivité ainsi calculée.

La conductivité effective des pores de l'électrode est donc très différente lors de la première charge et en régime établi. Ceci est lié aux mécanismes de la diffusion dans la structure poreuse qui présente différentes échelles de porosité. On peut admettre que lors des premières charges, les phénomènes de diffusion se développent dans les pores les plus accessibles. Par ailleurs on a mis en évidence le fait que la capacité déterminée en régime établi est différente de celle mesurée lors de la première charge. En raison de la rapidité de la charge et de la décharge, une quantité importante de charges est stockée en permanence

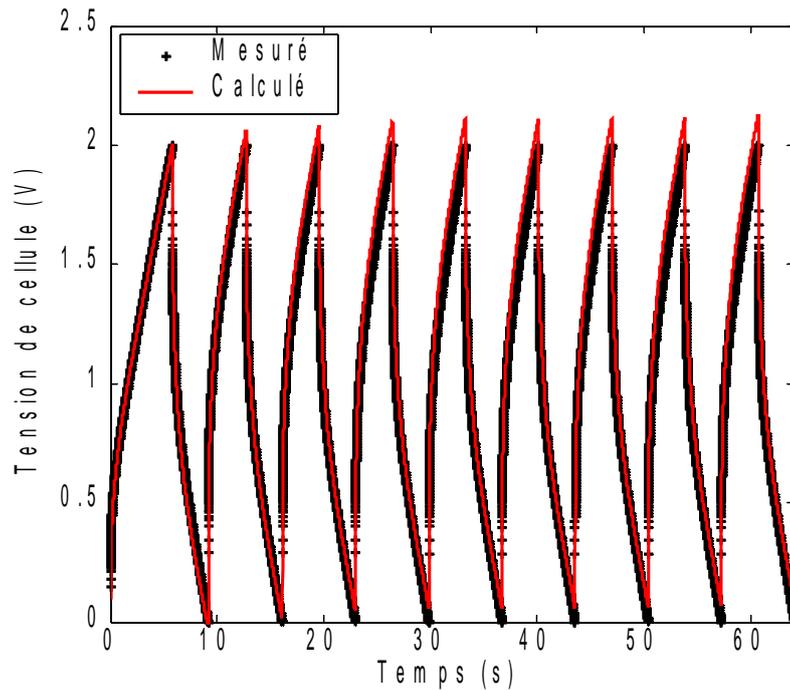


FIG. 3.20 – Réponse en tension expérimentale et calculée pour une densité de courant de  $0,57mA.cm^{-2}$

dans la cellule, limitant ainsi la surface accessible dans le volume poreux.

On présente sur la figure 3.22 les valeurs de la résistance ionique identifiée par le modèle ainsi que les valeurs de la résistance équivalente d'une électrode mesurée par calorimétrie. La comparaison est possible du fait que la résistance de carbone est négligeable et on peut apparenter la résistance de l'électrode à celle de la partie liquide. On présente également sur la figure 3.23 les valeurs de conductivité ionique correspondantes. La valeur de l'électrolyte non contraint à  $20^{\circ}C$  se situe aux alentours de  $15mS.cm^{-1}$

Les conductivités identifiées par cyclage galvanostatique sont très inférieures à celles identifiées par calorimétrie du fait que les courants de charge sont confinés dans une épaisseur beaucoup plus faible que celle de l'électrode. Or on considère que la résistance effective est distribuée dans toute l'épaisseur de l'électrode ( $R_l = \frac{l}{\kappa S}$ ).

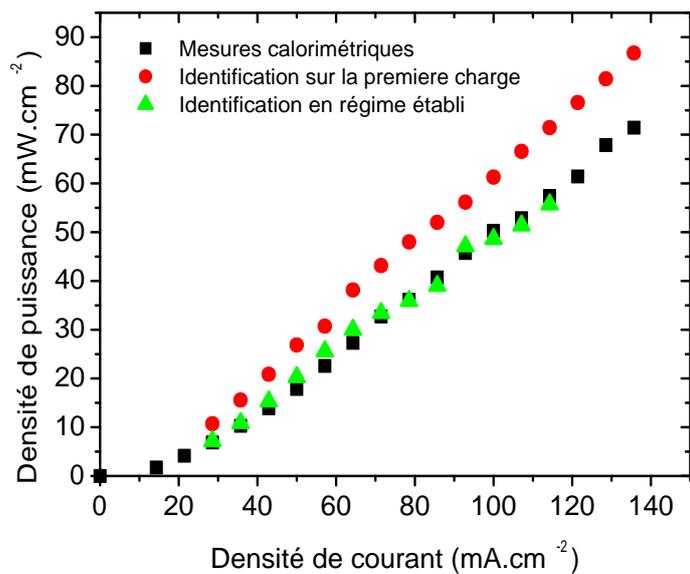


FIG. 3.21 – Puissance dissipée dans la cellule en fonction de la densité de courant mesurée par calorimétrie, calculée par le modèle de diffusion après identification de la conductivité des pores sur la première charge et en régime établi.

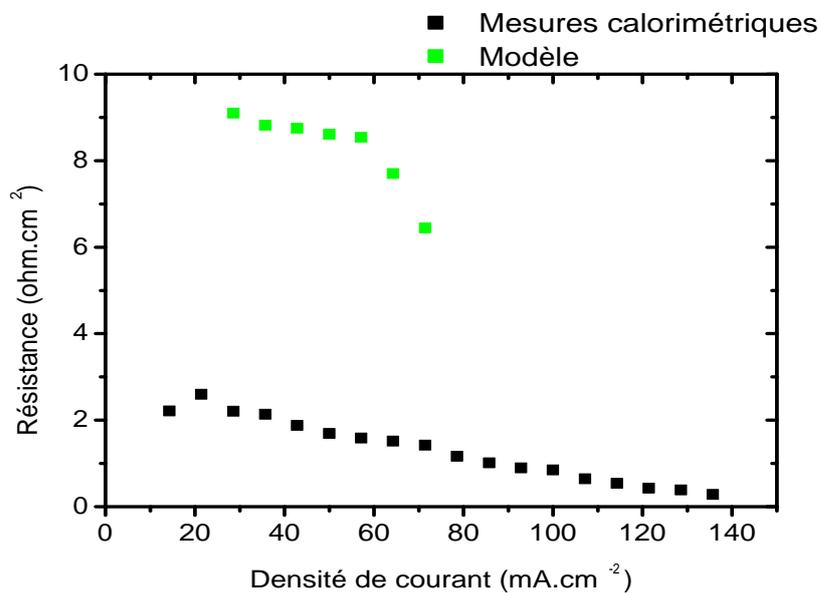


FIG. 3.22 – Résistance équivalente d'une électrode mesurée par calorimétrie et résistance ionique identifiée à partir du cyclage galvanostatique.

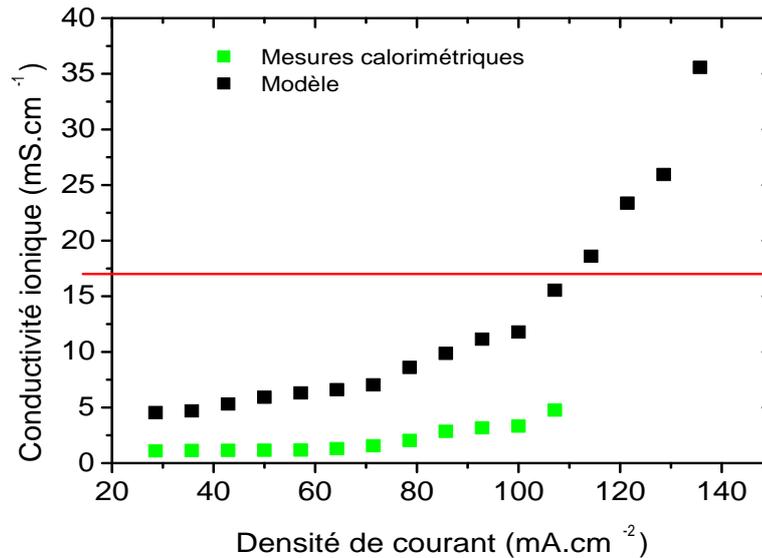


FIG. 3.23 – Conductivité ionique effective de l'électrode identifiée à partir des mesures calorimétriques et à partir du cyclage galvanostatique.

### 3.2.4 Influence de la température

Des caractérisations ont été effectuées à une température de 60°C afin d'étudier l'influence de la température sur le comportement électrothermique de la cellule.

La figure 3.24 montre l'évolution de la puissance mesurée par calorimétrie pour différentes densités de courant à  $T=20^{\circ}\text{C}$  et  $T=60^{\circ}\text{C}$ . La puissance dissipée à 60°C est inférieure à celle à 20°C. L'augmentation de la température accroît la mobilité des ions, et donc la conductivité ionique, ce qui conduit à une diminution de résistance électrique des différents composants de la cellule. En effet,  $R_0 = 0,37\Omega$  à 60°C alors que  $R_0 = 0,45\Omega$  à 20°C. Ceci implique une diminution de  $Q_0$ , de  $Q_1$  et de  $Q$ . La figure 3.25 présente la résistance d'une électrode en fonction de la densité de courant. On constate que cette résistance est très faible pour les fréquences de cyclage élevées.

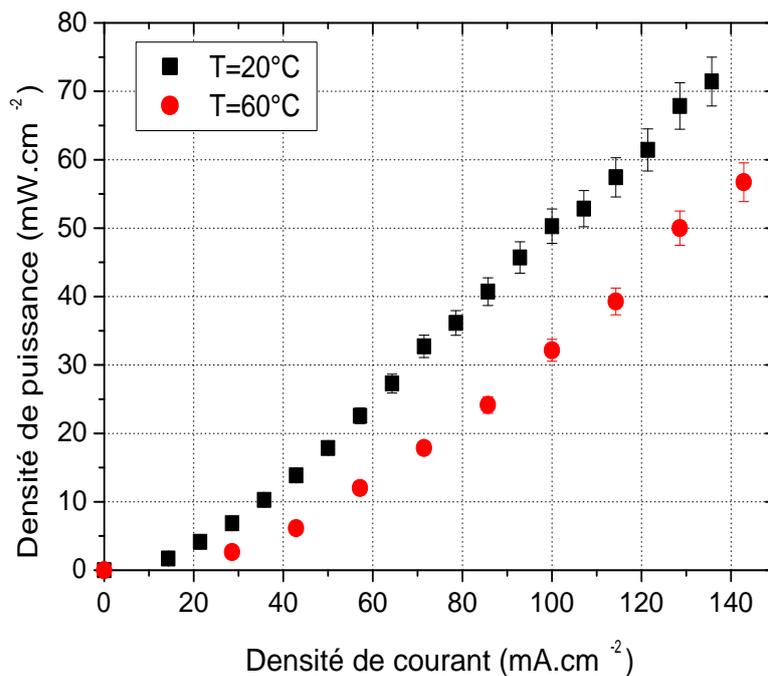


FIG. 3.24 – Densité de puissance dissipée par la cellule et mesurée par calorimétrie lors de cycles de charge-décharge en fonction de la densité de courant pour  $T=20^{\circ}\text{C}$  et  $T=60^{\circ}\text{C}$ .

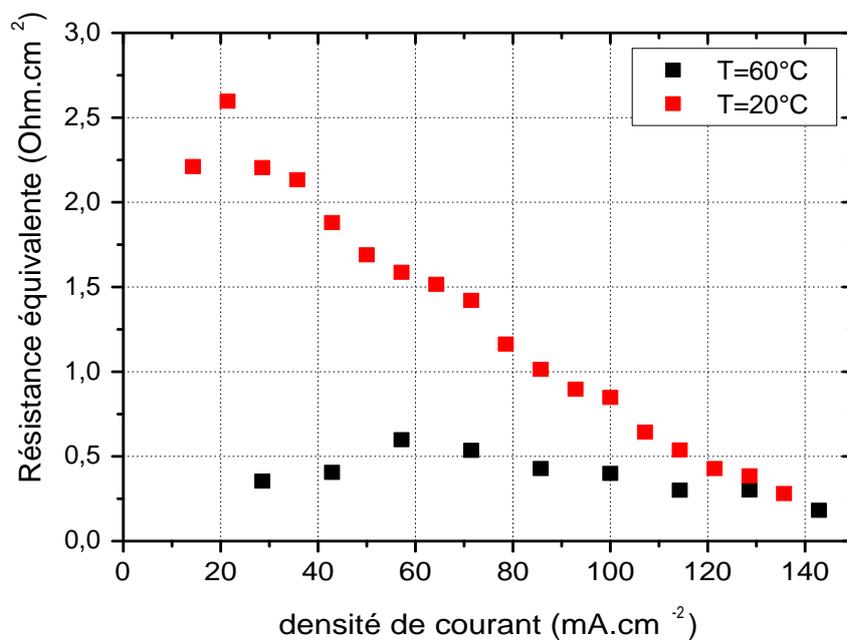


FIG. 3.25 – Résistance d'une électrode de carbone imprégnée mesurée à  $20^{\circ}\text{C}$  et  $60^{\circ}\text{C}$  en fonction du courant

Pour les forts courants de cyclage l'effet de  $R_0$  devient prépondérant (figure 3.26). Cette contribution est plus importante à température élevée pour des densités de courants comprises entre  $29mA.cm^{-2}$  et  $100mA.cm^{-2}$  et elles tendent à s'égaliser entre  $100mA.cm^{-2}$  et  $143mA.cm^{-2}$  du fait que la résistance d'électrode tend vers 0.

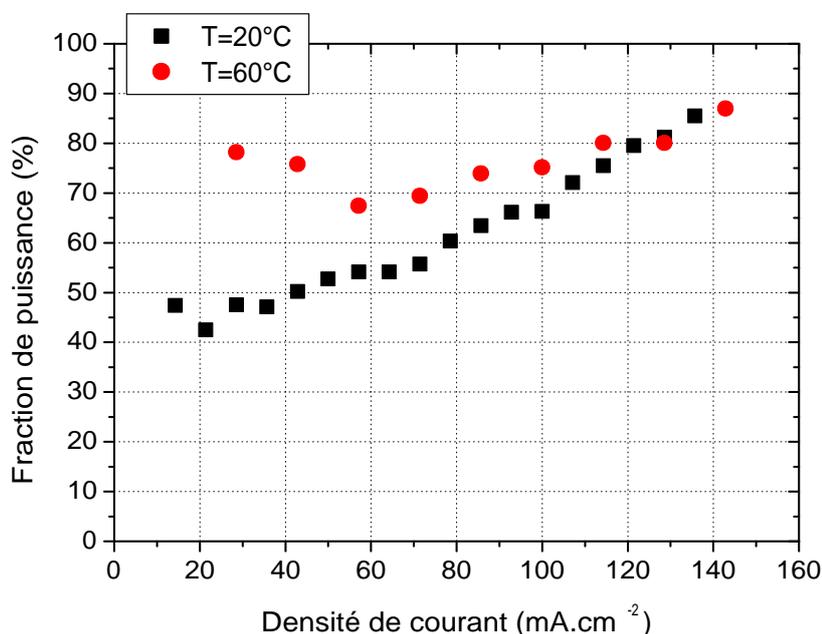


FIG. 3.26 – Fraction de puissance  $Q_0/Q$  en fonction de la densité de courant pour  $T=20^{\circ}C$  et  $T=60^{\circ}C$

Le tableau 3.6 donne la période et la fréquence de cyclage en fonction du courant appliqué à  $20^{\circ}C$  et  $60^{\circ}C$ . On constate que les temps de charge sont plus longs dans le cas d'une température imposée de  $60^{\circ}C$  et que, par conséquent, les fréquences de cyclage sont plus faibles.

Courant(A)	$20^{\circ}C$		$60^{\circ}C$	
	Période (s)	Fréquence (Hz)	Période (s)	Fréquence (Hz)
0.1	54.7	0.018	64	0.016
0.2	21.6	0.046	28.2	0.035
0.3	11.8	0.09	16.8	0.06
0.4	6.8	0.15	11.2	0.09
0.5	4	0.25	7.9	0.13
0.6	2.3	0.43	5.8	0.17
0.7	1.51	0.66	4.2	0.24
0.8	0.96	1.04	3.2	0.32
0.9	0.6	1.67	2.6	0.38
1			1.6	0.63

TAB. 3.6 – Périodes et fréquences de cyclage pour chaque courant appliqué, mesurées à  $T=20^{\circ}C$  et  $T=60^{\circ}C$

### 3.2.5 Voltammétrie cyclique

On a balayé des vitesses de charge allant de 1 mV/s (charge lente) à 600mV/s (charge rapide) avec une fenêtre de potentiel comprise entre 0 et 2V. On représente sur les figures 3.27, 3.28 et 3.29 les cycles obtenus à 20°C et à 60°C respectivement pour des vitesses de 2, 20 et 300  $mV.S^{-1}$ . Tous les cycles sont symétriques et ne présentent aucun pic d'oxydation ou de réduction ce qui est caractéristique des systèmes symétriques.

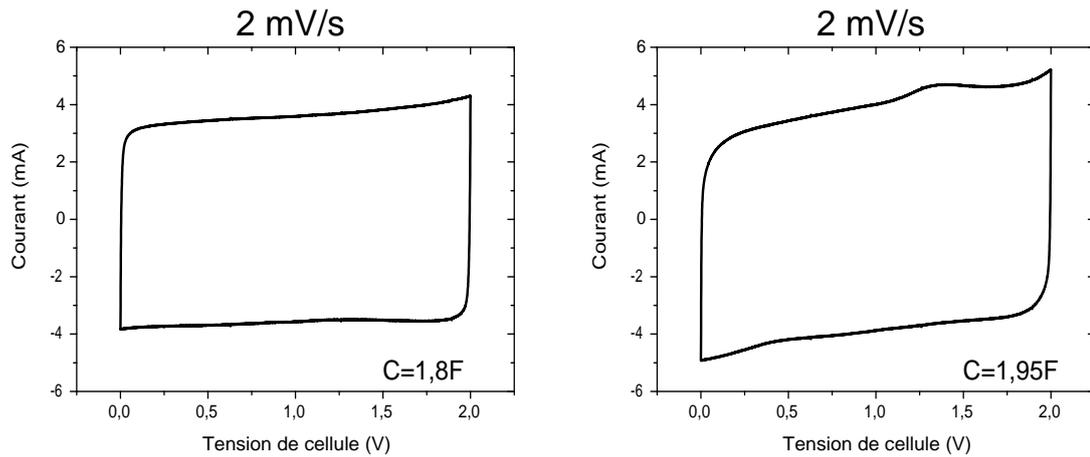


FIG. 3.27 – Voltammétrie cyclique à une vitesse de charge de 2mV/s à 20°C à gauche et 60°C à droite

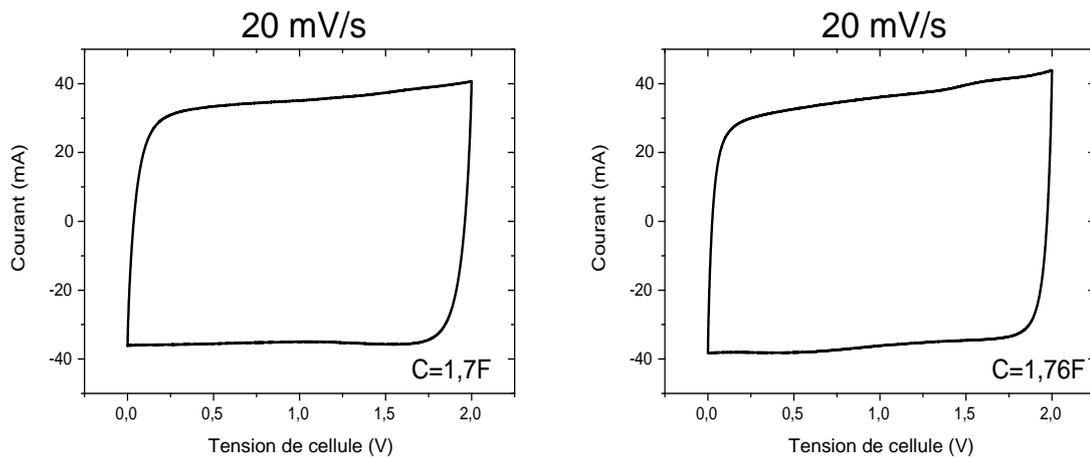


FIG. 3.28 – Voltammétrie cyclique à une vitesse de charge de 20mV/s à 20°C à gauche et 60°C à droite

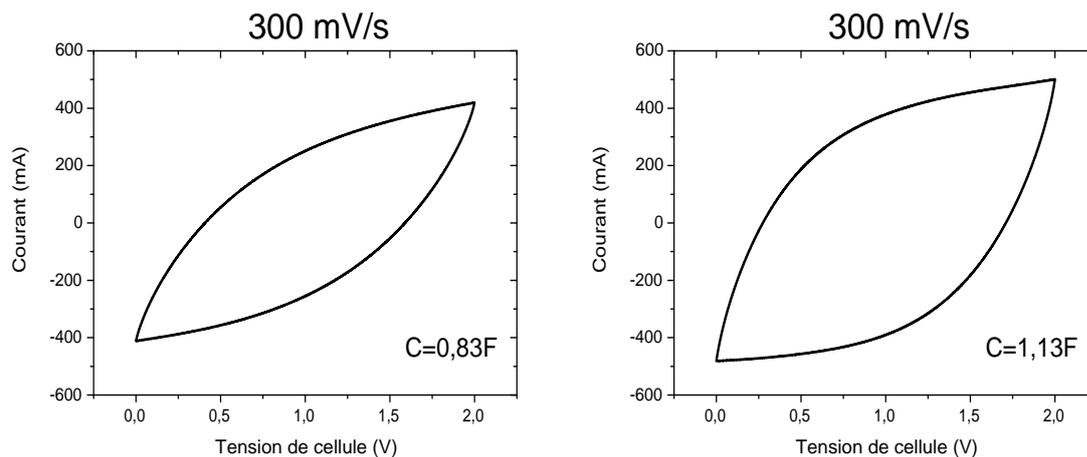


FIG. 3.29 – Voltammétrie cyclique à une vitesse de charge de 300mV/s à 20°C à gauche et 60°C à droite

La capacité est déduite de l'intégrale en charge (ou en décharge) :

$$Q = \frac{1}{\frac{dV}{dt}} \int_{t_{charge}} I(V) dt \quad (3.6)$$

$$C = \frac{Q}{\Delta V} \quad (3.7)$$

avec  $Q$  la charge en Coulomb,  $dV/dt$  la vitesse de charge,  $\Delta V$  la fenêtre de potentiel considérée (0-2V) et  $C$  la capacité en Farad. Ceci est confirmé par l'évolution de la capacité avec la vitesse de charge représentée sur la figure 3.30 à 20°C et 60°C.

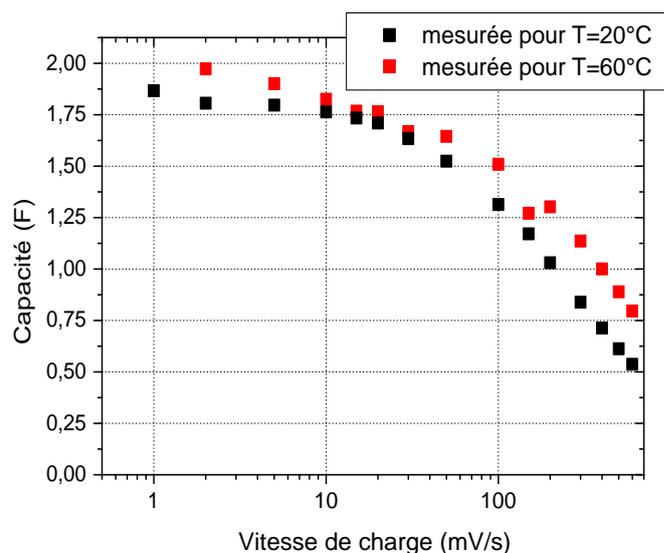


FIG. 3.30 – Capacités mesurées par voltammétrie cyclique en fonction de la vitesse de charge à 20°C et 60°C

Le tableau 3.7 donne l'écart relatif entre la capacité mesurée à 20°C et celle mesurée à 60°C. Il augmente avec la vitesse de charge. Cette différence est observable sur les voltammogrammes. Les temps de charge sont plus longs lorsque la température augmente. Cette différence a d'autant plus d'impact qu'on augmente la vitesse de charge.

Vitesse de charge (mV/s)	Capacité mesurée 20°C (F)	Capacité mesurée 60°C (F)	Ecart relatif (%)
1	1.87		
2	1.81	1.97	+9.2
5	1.8	1.9	+5.8
10	1.76	1.82	+3.5
15	1.73	1.77	+1.9
20	1.71	1.76	+3.2
30	1.63	1.67	+2.1
50	1.52	1.65	+7.9
100	1.31	1.51	+14.9
150	1.17	1.27	+8.5
200	1.03	1.3	+26.4
300	0.84	1.14	+35.5
400	0.71	1	+40.3
500	0.61	0.89	+45.2
600	0.54	0.8	+48.4

TAB. 3.7 – Vitesse de charge, capacités mesurées à 20°C et 60°C.

### 3.3 Conclusion

Un dispositif calorimétrique original a été mis au point pour mesurer la puissance dissipée par une cellule de supercondensateur soumise à une suite de cycles de charge et décharge. Le principe de la mesure s'appuie sur l'analyse de l'échauffement de la cellule sous cyclage et l'identification de la puissance dissipée par ajustement de celle calculée par un modèle aux éléments finis.

Des simulations numériques par éléments finis ont permis de dimensionner le dispositif calorimétrique. La géométrie choisie pour les fluxmètres permet de limiter l'influence des conditions d'échange extérieures. La validation du dispositif a été effectuée sur une cellule résistive. La différence entre la puissance mesurée par le calorimètre et celle appliquée est inférieure à 5%.

On a montré que la puissance dissipée n'est pas une fonction du carré de la densité de courant appliquée. Ainsi la résistance de la cellule diminue lorsque le courant augmente. Pour les forts courants, la résistance de la cellule se rapproche de celle du séparateur. Le poids relatif des électrodes dans la puissance dissipée dans la cellule augmente avec la diminution du courant.

Enfin la conductivité ionique effective des électrodes a été identifiée en fonction de la densité de courant appliquée ceci par ajustement de la réponse en potentiel. On a montré une bonne concordance entre la puissance dissipée mesurée par calorimétrie et celle calculée à partir de la conductivité ionique identifiée et du modèle d'électrodifusion du chapitre 2. Les résultats obtenus montrent que la conductivité ionique est très inférieure à celle de l'électrolyte libre et augmente avec le courant appliqué. Ceci est lié au fait que le volume d'électrode sollicité durant la charge de la cellule diminue avec le courant. Finalement l'ensemble de ce chapitre propose un moyen d'analyse électrothermique original adaptable à tout type de systèmes de stockage d'énergie.



# Chapitre 4

## Modélisation thermique d'éléments de supercondensateur

Ce chapitre porte sur la modélisation thermique d'éléments de supercondensateurs et d'associations d'éléments. Il présente des simulations numériques mettant en évidence l'influence des conditions de refroidissement extérieures sur les performances électrothermiques de ces systèmes, et en particulier l'hétérogénéité de la dissipation de puissance liée à la thermodépendance de la conductivité ionique de l'électrolyte.

Ce chapitre détaille également une méthode de calcul originale de la résistance thermique et de la température à coeur d'un supercondensateur électrique grâce à un modèle thermique d'ordre réduit en régime permanent. Le formalisme quadripolaire utilisé permet de construire un circuit thermique équivalent pour un supercondensateur et de déterminer de manière simple et précise les champs de température en tous points de la partie active. L'un des intérêts de ce circuit est qu'il permet d'effectuer des simulations sur des assemblages complexes d'éléments extrêmement lourdes par les moyens numériques classiques. On présente par ailleurs des résultats de simulation thermique de modules de supercondensateurs obtenus par cette méthode.

## 4.1 Principe de l'homogénéisation

La modélisation d'un élément de supercondensateur repose d'une part sur une homogénéisation de la puissance volumique et d'autre part sur celle des propriétés thermiques dans les différentes directions de la partie active [53, 54].

### 4.1.1 Homogénéisation des sources de chaleur

Nous avons vu dans le chapitre 2 que la puissance dissipée dans une cellule de supercondensateur est non uniformément répartie. Cependant, en raison de la faible épaisseur des différents éléments de la cellule (quelques dizaines de  $\mu m$ ) par rapport à la dimension d'un élément (quelques  $cm$ ), la puissance pourra être considérée comme uniforme sur l'ensemble de la cellule. Des simulations par éléments finis ont permis de valider cette approximation pour un empilement prismatique et un enroulement cylindrique [55].

Une expression donnant la puissance dissipée dans une cellule de supercondensateur a été établie dans le chapitre 2. Celle-ci permet d'obtenir la puissance volumique ( $W.m^{-3}$ ) en divisant la puissance dissipée par le volume d'une cellule  $V = S * l$ . On obtient l'expression suivante :

$$Q_V = \frac{I^2}{Sl} \left[ \frac{2}{3} \left( \frac{l}{\sigma S} + \frac{l}{\kappa S} \right) + \frac{l_{sep}}{\kappa_{sep} S} + 2R_c \right. \\ \left. + \left[ \frac{2l}{S(\kappa + \sigma)} - \frac{2}{3} \left( \frac{l}{\kappa S} + \frac{l}{\sigma S} \right) \right] \frac{1}{2 \left( 1 + \frac{V_{max}}{0,3I \left( \frac{l}{\sigma S} + \frac{l}{\kappa S} \right)} - \frac{R_\infty}{0,3 \left( \frac{l}{\sigma S} + \frac{l}{\kappa S} \right)} \right)} \right] \quad (4.1)$$

$S$  est la section de la cellule ( $m^2$ ),  $l$  est l'épaisseur d'une électrode ( $m$ ),  $I$  le courant ( $A.$ ),  $\kappa$  et  $\sigma$  respectivement les conductivités ionique et électronique dans l'électrode ( $S.m^{-1}$ ),  $l_{sep}$  l'épaisseur du séparateur,  $\kappa_{sep}$  la conductivité ionique du séparateur,  $R_c$  la résistance de collecteur ( $\Omega$ ) et  $V_{max}$  la plage de potentiel choisie pour le cyclage ( $V$ ) (équation 2.38). On rappelle que la conductivité ionique dépend notamment de la température<sup>1</sup>.

### 4.1.2 Homogénéisation des propriétés thermiques

Nous avons vu que l'élément de supercapacité est formé de l'enroulement ou de la juxtaposition de plusieurs types de feuilles (électrode, séparateur, collecteur). Chaque feuille possède une conductivité thermique propre. Le milieu est donc hétérogène et anisotrope. L'homogénéisation de la structure consiste à trouver les conductivités équivalentes dans les différentes directions de cet assemblage. Pour effectuer cette homogénéisation, on calcule la résistance d'une cellule élémentaire représentative du milieu hétérogène dans les différentes directions.

On considère un empilement de  $n$  couches (figure 4.1) d'épaisseur  $L_i$  et de conductivité  $\lambda_i$  ( $i = 1, \dots, n$ ). Le calcul consiste à exprimer la résistance thermique de chaque couche.

$$R_i = \frac{L_i}{\lambda_i S_i} \quad (4.2)$$

---

<sup>1</sup> $\kappa = \frac{F^2}{2RT} cD$ , avec  $F$  la constante de Faraday,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température,  $c$  la concentration et  $D$  le coefficient de diffusion

avec  $S_i$  la surface de chaque couche.

On considère les trois directions principales de transfert de chaleur  $0x$ ,  $0y$  et  $0z$ . Dans la direction  $0x$  les résistances thermiques des feuilles sont associées en série. La résistance totale a pour expression :

$$R_x = \sum_i \frac{L_i}{\lambda_i S_i} \quad (4.3)$$

$$= \frac{L_x}{\lambda_x L_y L_z} \quad (4.4)$$

avec  $L_x$ ,  $L_y$  et  $L_z$  les dimensions de l'empilement et  $\lambda_x$  la conductivité équivalente dans la direction  $0x$ .

Finalement on obtient la conductivité équivalente selon  $0x$  :

$$\lambda_x^{-1} = \sum_{i=1}^n \alpha_i \lambda_i^{-1} \quad (4.5)$$

avec  $\alpha_i$  la fraction volumique de la couche  $i$  donnée par :

$$\alpha_i = \frac{L_i}{\sum_{i=1}^n L_i} \quad (4.6)$$

De la même façon, on peut exprimer la conductivité selon  $0y$  (où selon  $0z$ ), pour laquelle les résistances des feuilles sont associées en parallèle :

$$\lambda_y = \sum_{i=1}^n \alpha_i \lambda_i \quad (4.7)$$

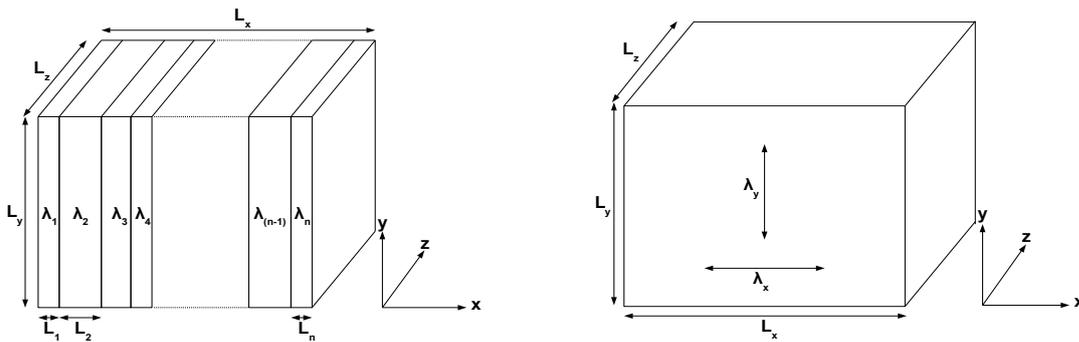


FIG. 4.1 – Partie active d'un supercondensateur constitué de l'empilement de  $n$  couches ayant différentes conductivités thermiques.

On donne dans le tableau 4.1 et sur la figure 4.2 quelques valeurs de conductivité thermique selon  $0x$  et  $0y$  calculées avec les relations 4.5 et 4.7. On considère deux types de couches :

- un collecteur en aluminium présentant une conductivité thermique de  $220W.m^{-1}.K^{-1}$
- un ensemble "électrode-séparateur-électrode" ayant une conductivité thermique de  $0,4W.m^{-1}.K^{-1}$

Les valeurs de conductivités équivalentes sont données en fonction de l'épaisseur de collecteur avec une épaisseur de l'ensemble "électrode-séparateur-électrode" de  $235\mu m$ .

Le tableau 4.1 fait clairement apparaître que la partie active du supercondensateur est fortement anisotrope, très conductrice selon  $Oy$  et  $Oz$  et plutôt isolante selon  $Ox$ . A noter que les relations 4.5 et 4.6 ont été confirmées par des mesures.

Epaisseur de collecteur ( $\mu m$ )	Conductivité thermique dans la direction $Ox$ ( $W.m^{-1}.K^{-1}$ )	Conductivité thermique dans la direction $Oy$ ( $W.m^{-1}.K^{-1}$ )
30	0.43	25.2
40	0.44	32.3
50	0.46	38.9
100	0.54	65.9
150	0.62	85.9
200	0.7	101.3

TAB. 4.1 – Conductivité thermique selon différentes directions de la partie active du supercondensateur pour différentes épaisseurs de collecteur aluminium.

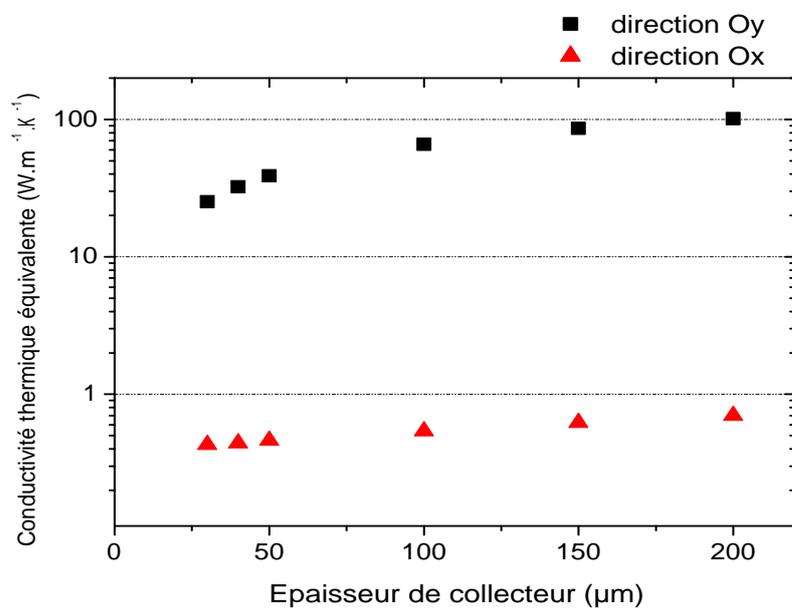


FIG. 4.2 – Conductivité thermique selon  $x$  et selon  $y$  pour différentes épaisseurs de collecteur aluminium.

## 4.2 Simulation thermique d'un élément de supercondensateur

Des simulations numériques ont été effectuées sur des éléments de supercondensateurs pour mettre en évidence l'hétérogénéité de la puissance thermique et de sa température. Le champ de température d'un supercondensateur cylindrique en régime stationnaire s'obtient par résolution de l'équation de la chaleur dans chacun des milieux homogènes du système. Pour la partie active, après homogénéisation des propriétés et de la source de chaleur (voir paragraphe 4.1), cette équation s'écrit en coordonnées cartésiennes :

$$\lambda_x \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \lambda_y \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \lambda_z \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = -Q_V(T) \quad (4.8)$$

$Q_V$  est la puissance volumique dissipée dans le milieu et  $\lambda_r, \lambda_z$  les conductivités thermiques équivalentes selon les directions radiale et axiale. L'expression de  $Q_V$  est donnée par la relation 4.1. Elle dépend de la température locale  $T$  du milieu et du courant de charge et décharge  $I$ . Dans la relation 4.1, on a considéré la conductivité ionique de l'électrolyte liquide comme une fonction de la température donnée par la relation :

$$\kappa = \kappa_{25^\circ C} + \beta(T - 25^\circ C) \quad (4.9)$$

$$\begin{aligned} \beta &= 0,02K^{-1} \text{ pour } 25^\circ C \leq T \leq 100^\circ C \\ \beta &= 1K^{-1} \text{ pour } -25^\circ C \leq T \leq 25^\circ C \end{aligned}$$

Les caractéristiques du supercondensateur étudié, représenté sur la figure 4.3, sont données dans les tableaux 4.2 et 4.3. Les dimensions de la partie active sont par ailleurs indiquées sur la figure 4.4 et le tableau 4.3.

rayon intérieur ( $r_i$ )	<i>mm</i>	13,5
rayon extérieur ( $r_e$ )	<i>mm</i>	33,7
hauteur ( $H$ )	<i>mm</i>	60
conductivité thermique radiale	$W.m^{-1}.K^{-1}$	0,43
conductivité thermique axiale	$W.m^{-1}.K^{-1}$	25,25

TAB. 4.2 – Géométrie et propriétés thermiques de la partie active du supercondensateur de la figure 4.3.

épaisseur d'électrode	<i>m</i>	$100.10^{-6}$
conductivité ionique $\kappa$ de l'électrolyte dans l'électrode à $T = 25^\circ C$	$S.m^{-1}$	0,09
épaisseur du séparateur	<i>m</i>	$35.10^{-6}$
conductivité ionique $\kappa_{sep}$ de l'électrolyte dans le séparateur à $T = 25^\circ C$	$S.m^{-1}$	0,5
conductivité électronique $\sigma$	$S.m^{-1}$	50
capacité ( $C$ )	$F.m^{-2}$	2500

TAB. 4.3 – Caractéristiques du supercondensateur étudié.

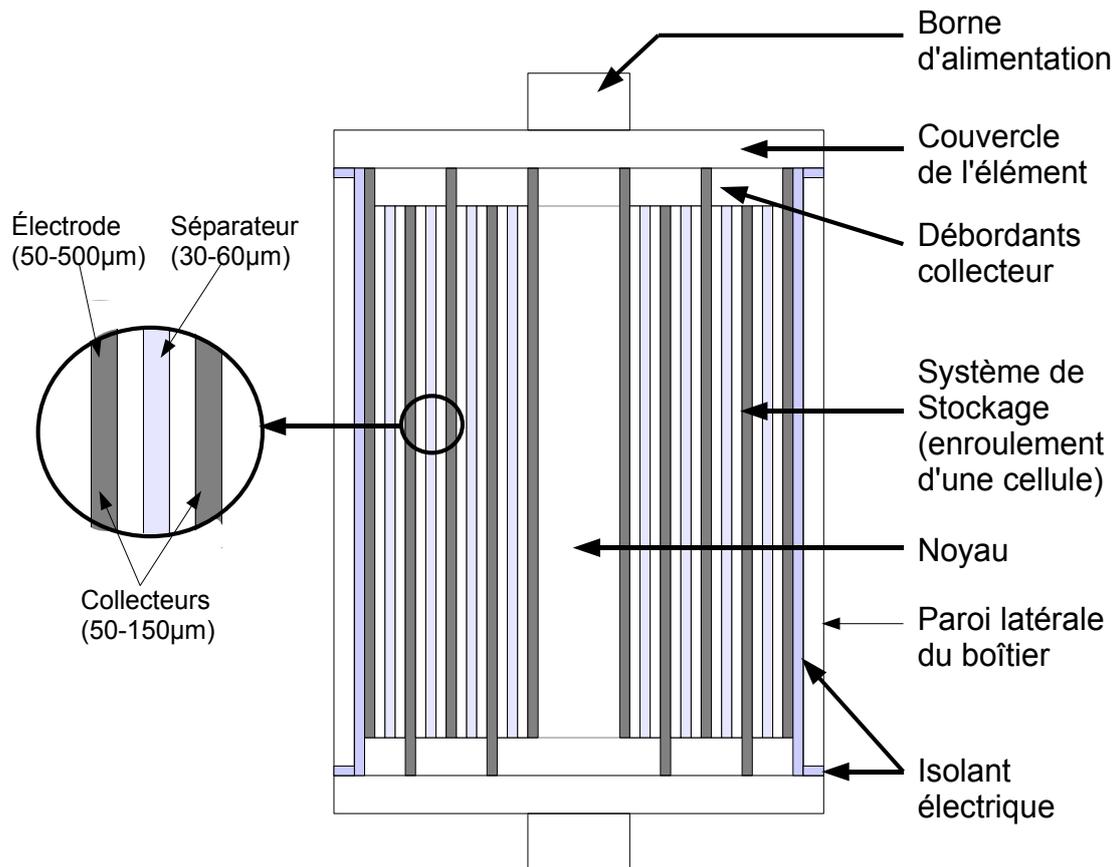


FIG. 4.3 – Supercondensateur cylindrique. La partie active bobinée est contenue dans un boîtier hermétique.

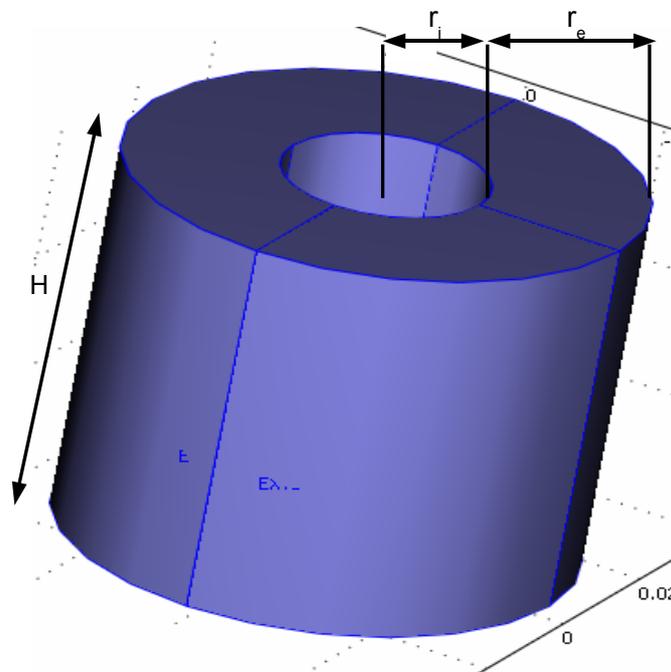


FIG. 4.4 – Géométrie de la partie active.

Pour les simulations, on considère trois types de conditions de refroidissement :

- conditions n°1 : Température imposée sur les couvercles des collecteurs de courant
- conditions n°2 et n°3 : Convection sur toutes les parois

Les conditions de refroidissement choisies sont données dans le tableau 4.4.

	Température extérieure ( $K$ )	Coefficient d'échange aux extrémités ( $W.m^{-2}.K^{-1}$ )	Coefficient d'échange aux parois latérales ( $W.m^{-2}.K^{-1}$ )
Conditions n°1	298,15	298,15	10
Conditions n°2	298,15	150	10
Conditions n°3	298,15	150	150

TAB. 4.4 – Différentes conditions de refroidissement considérées dans les simulations.

On présente sur les figures 4.5, 4.6 et 4.7, les cartographies de température ( $K$ ) et de puissance volumique dissipée ( $W.cm^{-3}$ ) obtenues en régime permanent pour les trois conditions de refroidissement considérées.

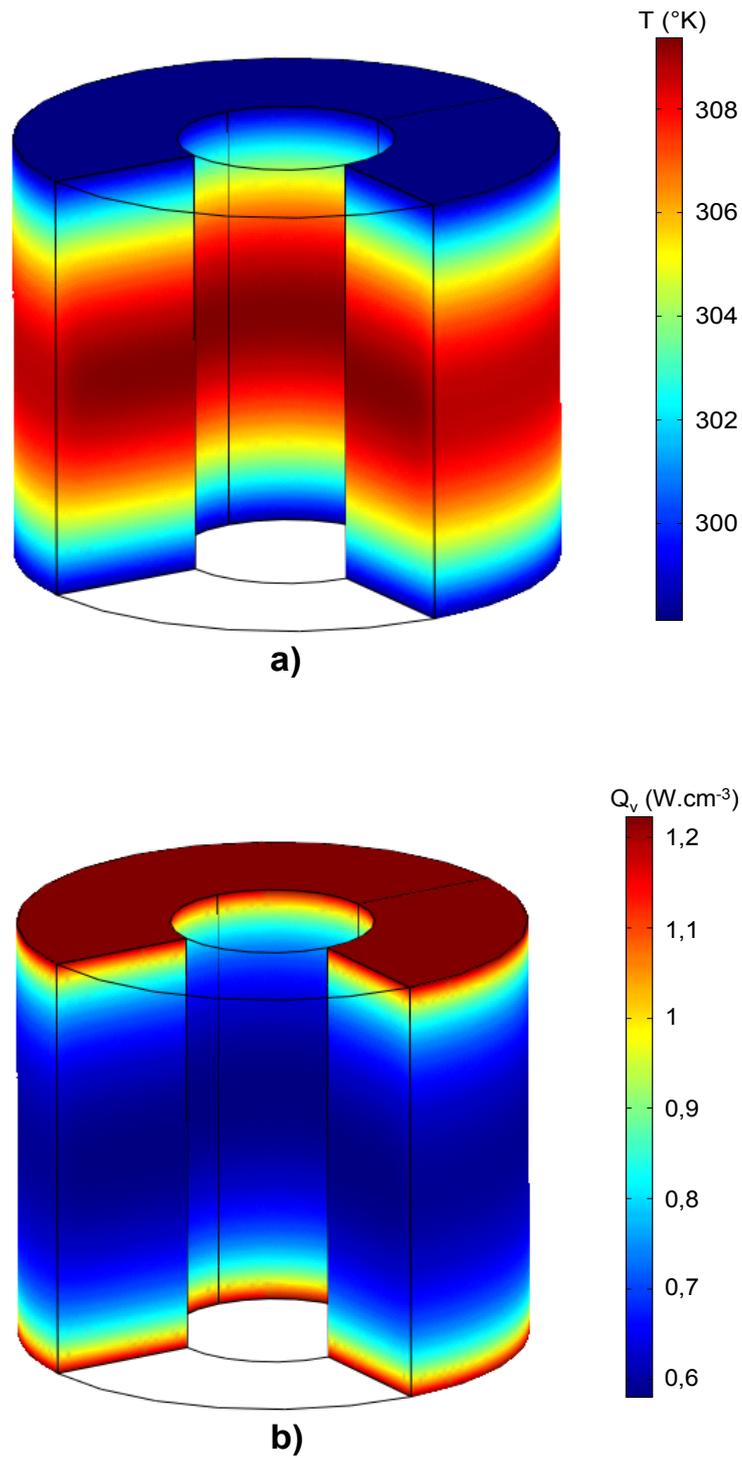


FIG. 4.5 – Cartographie thermique de la partie active du supercondensateur obtenue par la méthode aux éléments finis pour les conditions de refroidissement n°1 (température imposée de  $25^{\circ}\text{C}$  sur les extrémités des collecteurs de courant, coefficient d'échange de  $10\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$  sur la face latérale des supercondensateurs. a) Température. b) Puissance volumique.

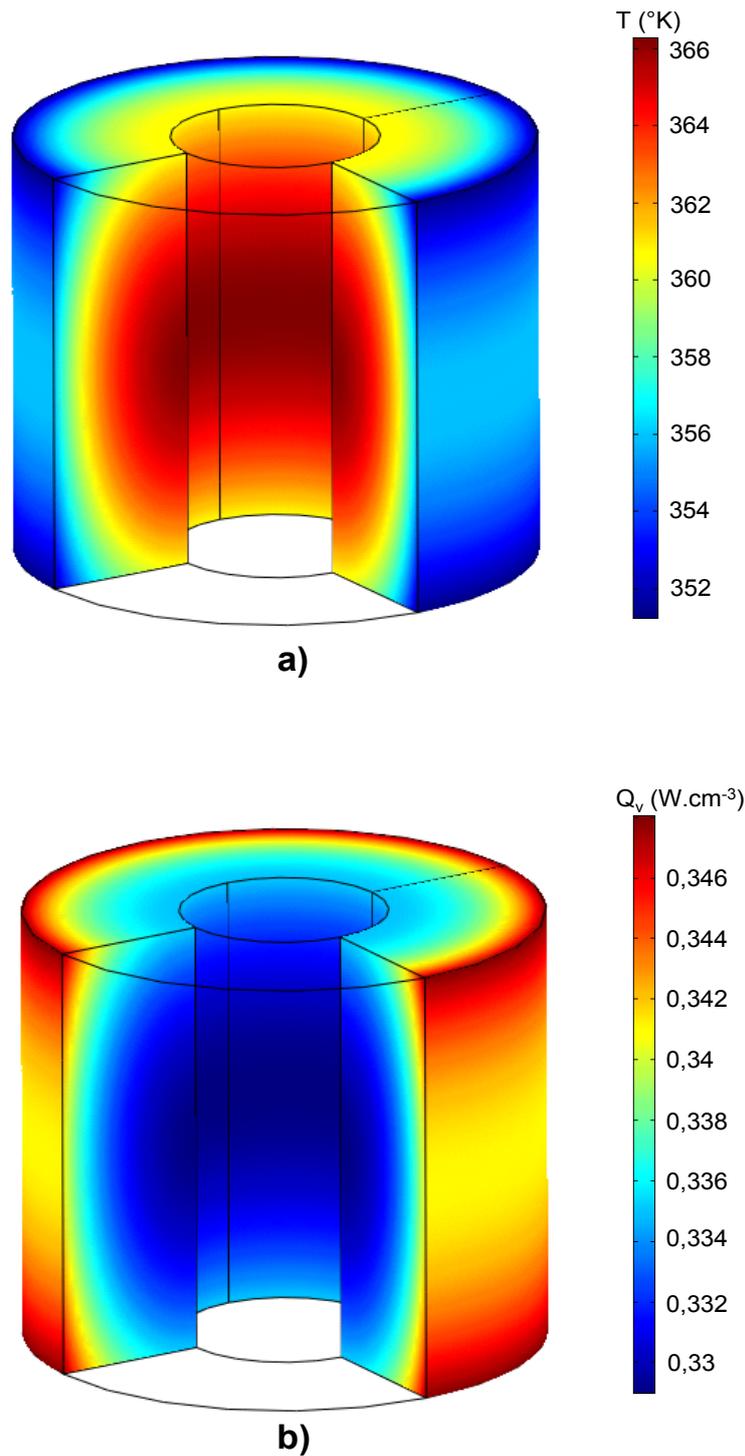


FIG. 4.6 – Cartographie thermique de la partie active du supercondensateur obtenue par la méthode aux éléments finis pour les conditions de refroidissement n°2 (coefficient de transfert de  $150W.m^{-2}.K^{-1}$  sur les couvercles des collecteurs de courant, coefficient d'échange de  $10W.m^{-2}.K^{-1}$  sur la face latérale des supercondensateurs. a) Température. b) Puissance volumique.

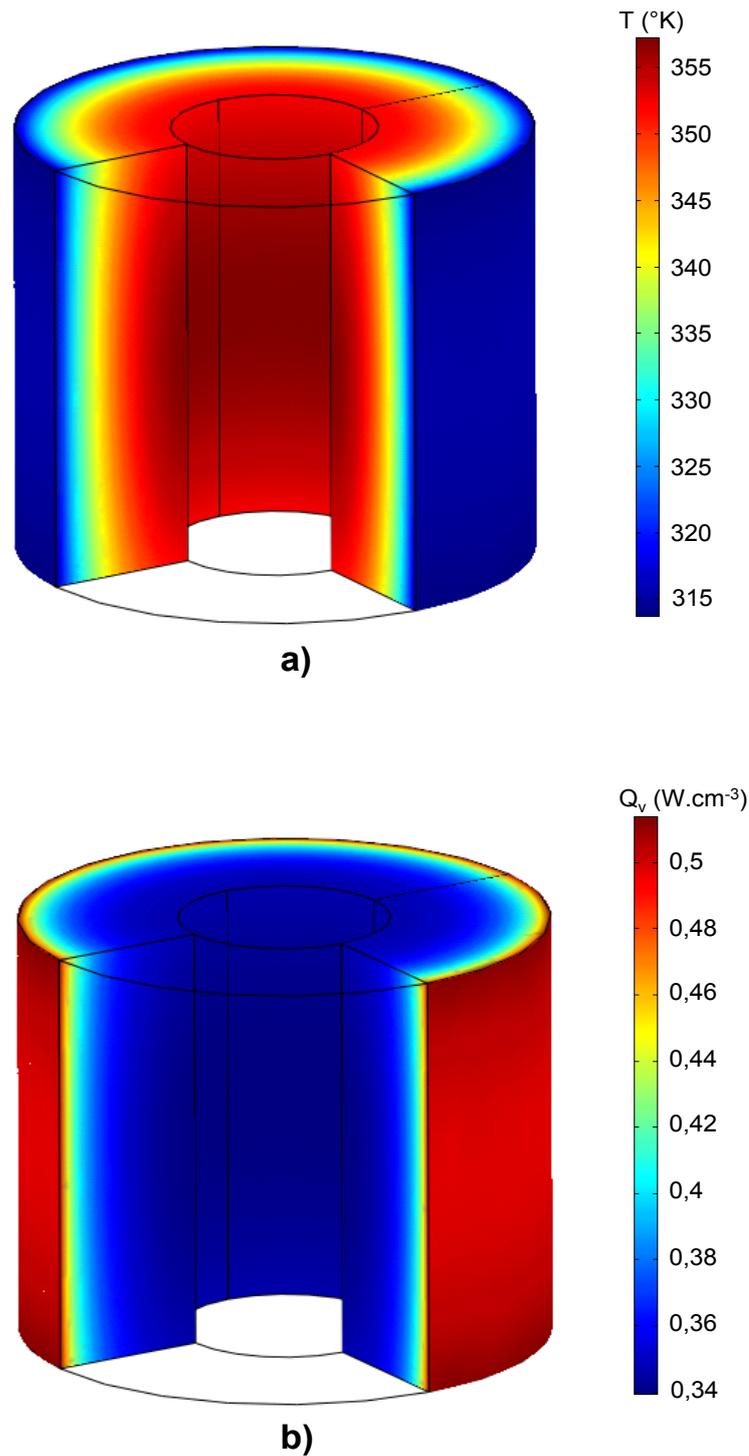


FIG. 4.7 – Cartographie thermique de la partie active du supercondensateur obtenue par la méthode aux éléments finis pour les conditions de refroidissement n°3 (coefficient de transfert de  $150W.m^{-2}.K^{-1}$  sur les couvercles des collecteurs de courant, coefficient d'échange de  $150W.m^{-2}.K^{-1}$  sur la face latérale des supercondensateurs. a) Température. b) Puissance volumique.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 4.5.

Dans les conditions de refroidissement n°1 (voir tableau 4.4) l'écart de température maximal dans la partie active est d'environ  $10^{\circ}\text{C}$  comme le montre la figure 4.5.a. D'autre part il apparaît que la puissance dissipée dans la partie active n'est pas homogène en raison de la dépendance de la conductivité de l'électrolyte avec la température. La puissance volumique varie en effet entre  $0,6$  et  $1,2 \cdot 10^6 \text{W} \cdot \text{m}^{-3}$ .

Dans le deuxième cas, l'écart de température maximal de la partie active est d'environ  $15^{\circ}\text{C}$  alors que l'écart entre la température de la partie active et l'extérieur est de  $70^{\circ}\text{C}$ . Dans ce cas la puissance volumique est quasi uniforme et vaut approximativement  $0,34 \text{W} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

Dans le troisième cas, l'évacuation de la chaleur dans la direction radiale joue un rôle important et entraîne un accroissement des hétérogénéités de température. L'écart de température dans la partie active est de l'ordre de  $45^{\circ}\text{C}$ . L'échauffement par rapport à la température extérieure est d'environ  $60^{\circ}\text{C}$ . La puissance volumique varie entre  $0,34$  et  $0,51 \text{W} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

	Température minimale (K)	Température maximale (K)	Puissance volumique minimale ( $\text{W} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	Puissance volumique maximale ( $\text{W} \cdot \text{cm}^{-3}$ )
Conditions n°1	298,15	309,4	0,58	1,22
Conditions n°2	460,7	469,3	0,287	0,286
Conditions n°3	348,2	405,6	0,3	0,35

TAB. 4.5 – Température et puissance volumique de la partie active du supercondensateur calculées par éléments finis pour chacune des conditions de refroidissement considérées dans le tableau 4.4.

L'étude numérique montre que les conditions de refroidissement extérieures jouent un rôle considérable sur le comportement électrothermique du dispositif. La puissance peut être très inhomogène (cas n°1) en raison de la thermodépendance des propriétés de l'électrolyte liquide.

Par ailleurs, on a déterminé le rendement énergétique local, défini comme le rapport entre l'énergie stockée par l'élément sur une charge et l'énergie électrique fournie par unité de volume, ceci en différents points de la partie active. Ce calcul a été effectué au moyen du modèle présenté dans le chapitre 2 sur une plage de potentiel de 0 à 2 volts. Au centre de la partie active, point le plus chaud ( $36,3^{\circ}\text{C}$ ,  $\kappa = 0,309 \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ ), on trouve que le rendement est de 74% alors que dans une zone proche de l'extrémité des collecteurs ( $25^{\circ}\text{C}$ ,  $\kappa = 0,085 \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ ), il est de 55%. A  $15 \text{mm}$  du couvercle ( $33^{\circ}\text{C}$ ,  $\kappa = 0,306 \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ ) le rendement est de 72%. Les hétérogénéités des propriétés de l'électrolyte liquide induite par la température entraînent des variations du comportement dynamique local de la cellule. Les conditions de refroidissement jouent donc un rôle essentiel.

Une étude numérique complète de l'élément a été menée dans le cadre du programme PREDIT (ADEME - Ministère des transports, projet PowerTrain Booster) afin de mettre en évidence l'influence de différents paramètres tels que les caractéristiques des matériaux,

la nature des contacts ou les conditions de refroidissement sur la température à coeur. Cette étude a permis d'optimiser l'élément au plan thermique. Les résultats de cette étude ne sont pas présentés dans le document pour des raisons de confidentialité.

### 4.3 Circuit thermique équivalent à un élément de supercondensateur

Certaines applications nécessitent l'association de plusieurs centaines de supercondensateurs. Les outils numériques conventionnels, type éléments finis, ne permettent pas d'effectuer des calculs thermiques précis du fait de la grande complexité des systèmes. Les méthodes type éléments finis conduisent à des temps de calcul et de mise en oeuvre importants qui ne sont pas toujours compatibles avec l'exigence de la conception industrielle. Ainsi on a voulu développer des modèles thermiques d'ordre réduits utilisant des circuits thermiques équivalents pour obtenir les champs de température de tout type d'éléments et d'association de grand nombre d'éléments. L'objet de ce paragraphe est de décrire la méthode de construction du circuit.

Un élément de supercondensateur est constitué d'une partie active formée de l'assemblage de cellules "collecteur - électrode - séparateur - électrode - collecteur", placée dans un boîtier hermétique et d'une connectique pour son raccordement électrique. Le circuit thermique proposé associe un circuit simplifié de la partie active et un ensemble de résistances thermiques caractéristiques des différents composants de l'élément et des conditions d'échanges extérieurs (convection forcée ou naturelle, rayonnement, conduction...). Le circuit thermique construit pour un élément pourra être associé en réseau à d'autres circuits du même type permettant de représenter des associations complexes de supercondensateurs en modules.

#### 4.3.1 Construction du circuit de la partie active

La construction du circuit s'appuie sur le formalisme des quadripôles et la décomposition de la partie active selon différentes directions de transfert. On présente la méthodologie dans le cas du régime permanent.

##### Cas d'une paroi à une dimension avec dissipation interne de puissance

La résolution de l'équation de la chaleur à une dimension dans une paroi homogène siège d'une dissipation volumique uniforme de puissance permet d'aboutir à des expressions simples reliant les températures et les flux de chaleur aux deux frontières extérieures notées  $A$  et  $B$  [56].

$$T_B = -Q\alpha R - R\phi_A + T_A \quad (4.10)$$

$$\phi_B = \phi_A + Q \quad (4.11)$$

où  $R$  est la résistance thermique de la paroi en  $[K.W^{-1}]$ ,  $\alpha$  un facteur géométrique caractéristique de la paroi et  $Q$  la puissance dissipée en Watt.  $T_A$ ,  $T_B$  et  $\phi_A$ ,  $\phi_B$  désignent les températures et les flux de chaleur sur les frontières de la paroi.

Ces relations exprimées sous forme matricielle s'écrivent :

$$\begin{pmatrix} T_B \\ \phi_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -R \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_A \\ \phi_A \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -\alpha R \\ 1 \end{pmatrix} Q \quad (4.12)$$

La relation 4.12 définit une ligne de transmission thermique lorsqu'il existe une source interne de puissance uniformément répartie dans le volume de la paroi. Ce système d'équations peut être représenté, pour une paroi plane ou cylindrique (figures 4.8 a) et b)), par le schéma équivalent de la figure 4.8 c). Dans ce schéma, la totalité de la puissance dissipée est appliquée en un noeud virtuel qui partage la ligne en deux résistances.

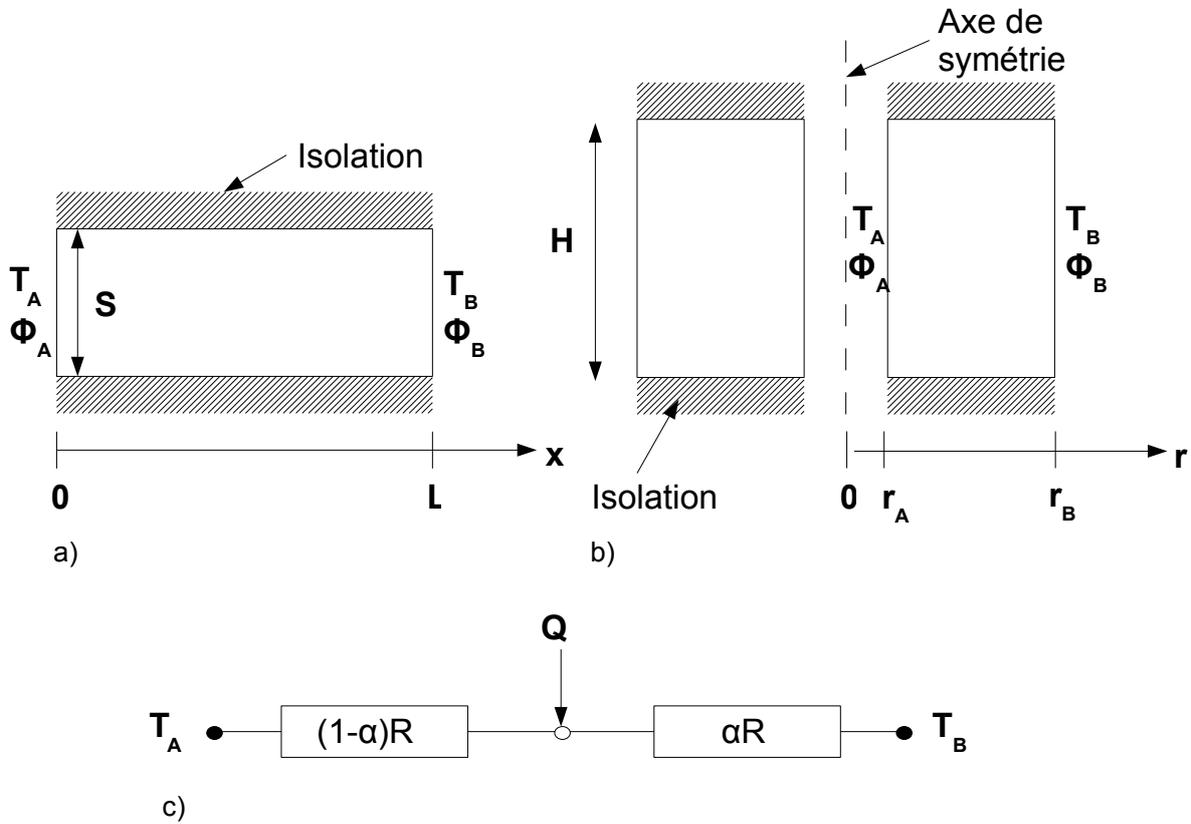


FIG. 4.8 – a) Paroi plane à une dimension. b) Paroi cylindrique à une dimension. c) Schéma thermique équivalent d'un transfert unidirectionnel en régime établi pour une paroi plane ou cylindrique

Les expressions de  $R$  et de  $\alpha$  dépendent de la géométrie. Pour une paroi plane d'épaisseur  $L$  et de section  $S$  (figure 4.8 a)), on a :

$$R = \frac{L}{\lambda S} \quad (4.13)$$

$$\alpha = 1/2 \quad (4.14)$$

Pour une paroi cylindrique de hauteur  $H$ , de rayon intérieur  $r_A$  et de rayon extérieur  $r_B$  (figure 4.8 b)), on a

$$R = \frac{\ln\left(\frac{r_B}{r_A}\right)}{2\pi\lambda H} \quad (4.15)$$

$$\alpha = \frac{1}{2\ln\left(\frac{r_B}{r_A}\right)} - \frac{r_A^2}{(r_B^2 - r_A^2)} \quad (4.16)$$

Si on s'intéresse à la température en un point M du milieu (position  $x$  dans une paroi plane et position  $r$  dans une paroi cylindrique), on subdivise le milieu en deux éléments de paroi. L'un à gauche du point M d'épaisseur  $x$  ou  $(r - r_A)$  et l'autre à droite d'épaisseur  $(L - x)$  ou  $(r_B - r)$ . On établit pour chaque élément de paroi un circuit équivalent du type de celui présenté sur la figure 4.8 mis en série et connectés au point M. La puissance dissipée dans chaque élément de paroi est la puissance totale pondérée de la fraction de volume que représente l'élément de paroi. La ligne thermique équivalente à la paroi est représentée sur la figure 4.9.

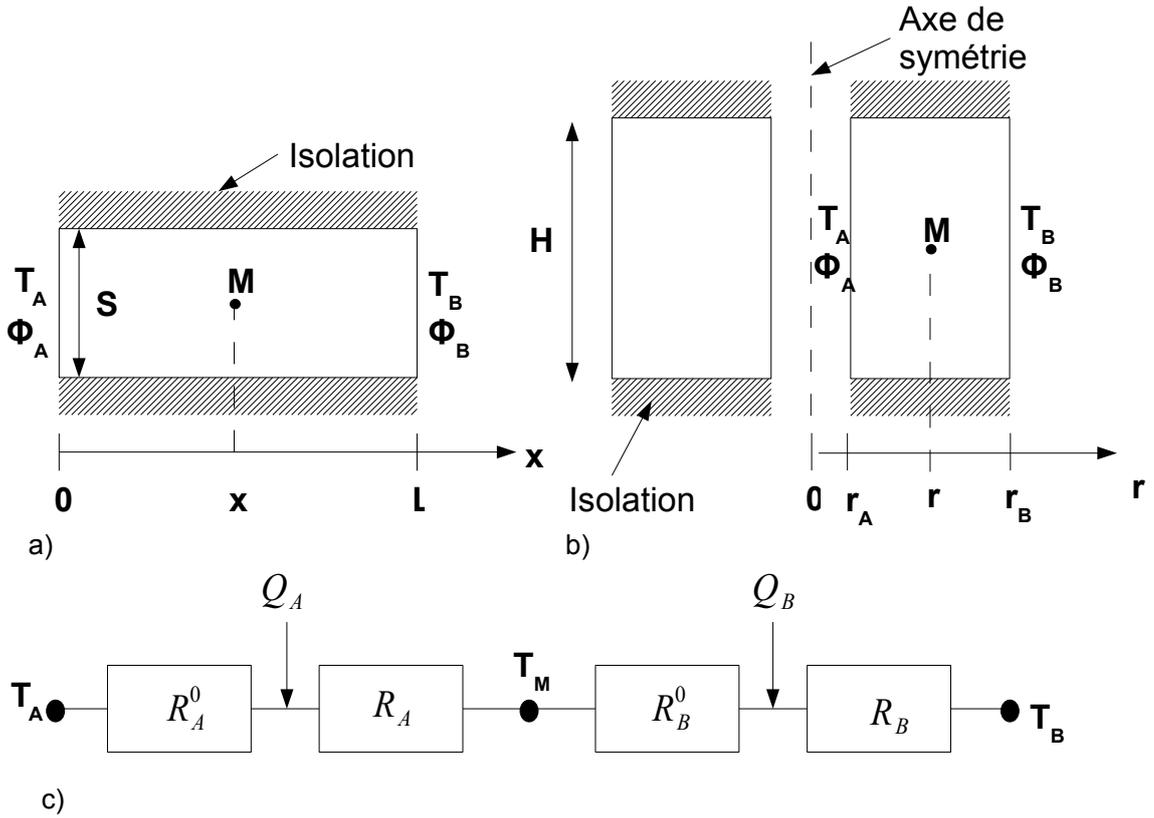


FIG. 4.9 – a) Paroi plane à une dimension. b) Paroi cylindrique à une dimension. c) Ligne thermique équivalente d'une paroi plane et d'une paroi cylindrique

Dans le cas d'une paroi plane, les expressions des résistances et des puissances sont données par :

$$\begin{aligned}
 R_A &= R_A^0 = \frac{1}{2} \mu_x R_x \\
 R_B &= R_B^0 = \frac{1}{2} (1 - \mu_x) R_x \\
 Q_A &= \mu_x Q \\
 Q_B &= (1 - \mu_x) Q
 \end{aligned} \tag{4.17}$$

avec  $R_x$  la résistance associée à l'élément de paroi plane selon  $0x$ ,  $Q$  la puissance dissipée totale et  $\mu_x$  la fraction volumique du milieu entre le point C et le point M :

$$\mu_x = \frac{x}{L} \tag{4.18}$$

Dans le cas d'une paroi cylindrique, les expressions des résistances et des puissances sont données par :

$$\begin{aligned}
 R_A^0 &= (1 - \alpha_A)\mu_r R_r \\
 R_A &= \alpha_A \mu_r R_r \\
 R_B^0 &= (1 - \alpha_B)(1 - \mu_r)R_r \\
 R_B &= \alpha_B(1 - \mu_r)R_r \\
 Q_A &= \mu_r Q \\
 Q_B &= (1 - \mu_r)Q
 \end{aligned} \tag{4.19}$$

avec  $R_r$  la résistance associée à l'élément de paroi cylindrique selon  $0r$ ,  $Q$  la puissance totale et  $\mu_r$  la fraction volumique du milieu entre le point A et le point M :

$$\mu_r = \frac{r - r_A}{r_B - r_A} \tag{4.20}$$

Les coefficients  $\alpha_A$  et  $\alpha_B$  sont donnés par :

$$\alpha_A = \frac{1}{2\ln\left(\frac{r}{r_A}\right)} - \frac{r_A^2}{(r^2 - r_A^2)} \tag{4.21}$$

$$\alpha_B = \frac{1}{2\ln\left(\frac{r_B}{r}\right)} - \frac{r^2}{(r_B^2 - r^2)} \tag{4.22}$$

#### Cas d'une partie active cylindrique

On donne sur la figure 4.10 le circuit thermique pour une géométrie cylindrique. Ce circuit est obtenu par la décomposition du milieu en deux directions principales de transfert :

- une direction axiale (selon  $0z$ ) avec un transfert équivalent à une paroi plane
- une direction radiale (selon  $0r$ ) avec un transfert équivalent à une paroi cylindrique

Le circuit est obtenu par l'association, au point M, des deux lignes thermiques équivalentes des deux directions de transfert.

La puissance totale est répartie sur les deux lignes. On introduit un coefficient de partage de la puissance totale  $a$ , à priori inconnu, tel que :

$$Q_z = aQ \tag{4.23}$$

$$Q_r = (1 - a)Q \tag{4.24}$$

$Q_z$  et  $Q_r$  sont les puissances associées aux deux directions considérées  $r$  et  $z$ .  $a$  est identifié en écrivant l'égalité des températures au point M considéré.

Sur la figure 4.10,  $T_A$ ,  $T_B$ ,  $T_C$  et  $T_D$  sont les températures fixées sur les quatre côtés du volume de stockage, respectivement à gauche, à droite, sur la face inférieure et sur la face supérieure.

Les expressions des résistances dans les deux directions ( $0z$  et  $0r$ ) sont données par les équations 4.17 et 4.19 et les puissances par les expressions :

$$\begin{aligned}
 Q_A &= \mu_r Q_r = \mu_r(1 - a)Q \\
 Q_B &= (1 - \mu_r)Q_r = (1 - \mu_r)(1 - a)Q \\
 Q_C &= \mu_z Q_z = \mu_z aQ \\
 Q_D &= (1 - \mu_z)Q_z = (1 - \mu_z)aQ
 \end{aligned} \tag{4.25}$$

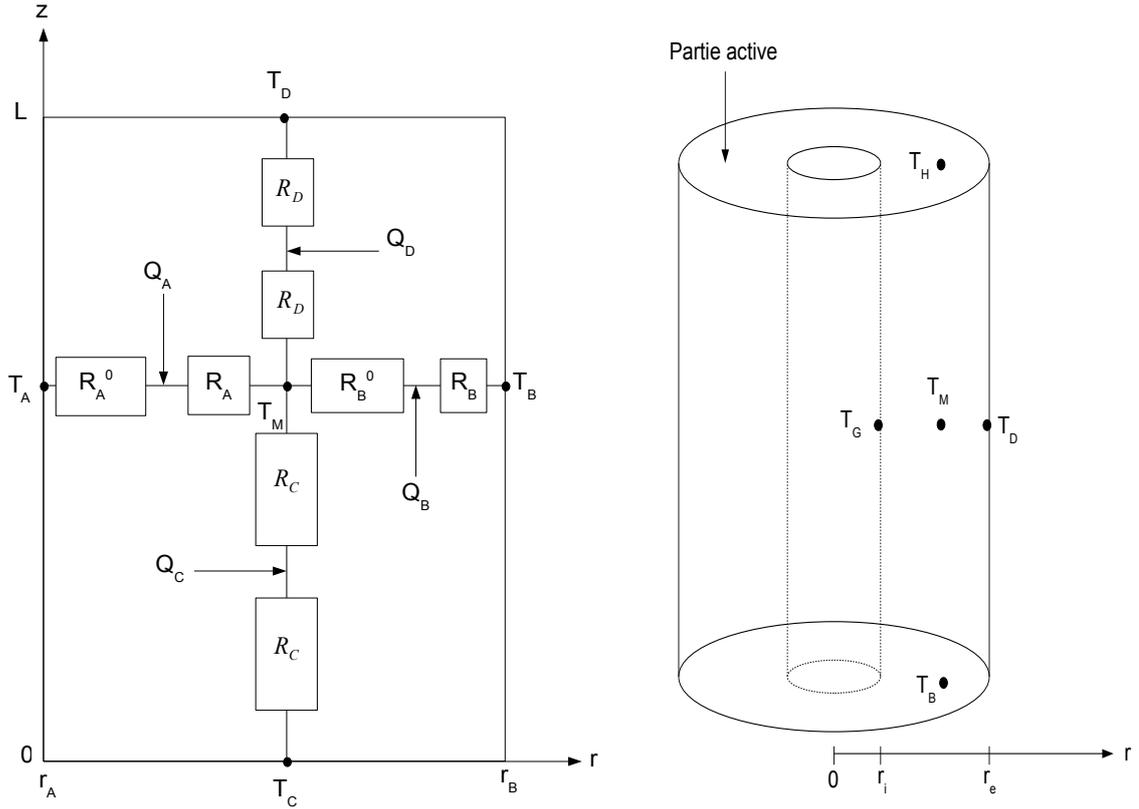


FIG. 4.10 – Circuit thermique utilisé pour représenter les transferts de chaleur dans la partie active cylindrique (enroulement autour d'un noyau).

Les relations matricielles définies sur la direction axiale (voir figure 4.10) s'écrivent :

$$\begin{pmatrix} T_D \\ \phi_D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -2R_D \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_M \\ \phi_M \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -R_D \\ 1 \end{pmatrix} Q_D \quad (4.26)$$

$$\begin{pmatrix} T_M \\ \phi_M \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -2R_C \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_C \\ \phi_C \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -R_C \\ 1 \end{pmatrix} Q_C \quad (4.27)$$

La résolution du système d'équations 4.26 et 4.27 permet d'obtenir l'expression de  $Q_z$  :

$$Q_z = aQ = \frac{T_M - T_D}{R_D} + \frac{T_M - T_C}{R_C} \quad (4.28)$$

Les relations matricielles définies sur la direction radiale (voir figure 4.10) s'écrivent par ailleurs :

$$\begin{pmatrix} T_B \\ \phi_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -\frac{R_B}{\alpha_B} \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_M \\ \phi_M \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -R_B \\ 1 \end{pmatrix} Q_B \quad (4.29)$$

$$\begin{pmatrix} T_M \\ \phi_M \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -\frac{R_A}{\alpha_A} \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_A \\ \phi_A \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -R_A \\ 1 \end{pmatrix} Q_A \quad (4.30)$$

On obtient une expression de  $Q_r$  en fonction de  $T_M$ ,  $T_A$  et  $T_B$  :

$$Q_r = (1 - a)Q = \frac{T_M - T_B}{K_r \frac{R_B}{\alpha_B}} + \frac{T_M - T_A}{K_r \frac{R_A}{\alpha_A}} \quad (4.31)$$

avec

$$K_r = (1 - \alpha_A)\mu_r + (1 - \mu_r)\alpha_B \quad (4.32)$$

La recombinaison des différentes directions de transfert mène à l'établissement de l'équation 4.33 permettant de déterminer une expression analytique de la température d'un point  $M$  quelconque de la partie active de la cellule (figure 4.11).

$$\frac{T_M - T_B}{K_r \frac{R_B}{\alpha_B}} + \frac{T_M - T_A}{K_r \frac{R_A}{\alpha_A}} + \frac{T_M - T_D}{R_D} + \frac{T_M - T_C}{R_C} = Q \quad (4.33)$$

avec

$$\begin{aligned} R_C &= \frac{1}{2}\mu_z R_z \\ R_D &= \frac{1}{2}(1 - \mu_z)R_z \\ \mu_z &= \frac{z}{L} \\ R_A &= \alpha_A \mu_r R_r \\ R_B &= \alpha_B (1 - \mu_r) R_r \\ \mu_r &= \frac{r - r_A}{r_B - r_A} \\ \alpha_A &= \frac{1}{2l n \left( \frac{r}{r_A} \right)} - \frac{r_A^2}{(r^2 - r_A^2)} \\ \alpha_B &= \frac{1}{2l n \left( \frac{r_B}{r} \right)} - \frac{r^2}{(r_B^2 - r^2)} \\ K_r &= (1 - \alpha_A)\mu_r + (1 - \mu_r)\alpha_B \end{aligned} \quad (4.34)$$

On en déduit ainsi le circuit thermique caractéristique de la partie active d'une cellule cylindrique (enroulement). Celui-ci est représenté sur la figure 4.11. Les quatre résistances qui forment les branches de ce circuit dépendent de la position du point  $M$ . La totalité de la puissance dissipée doit être affectée au point  $M$ .

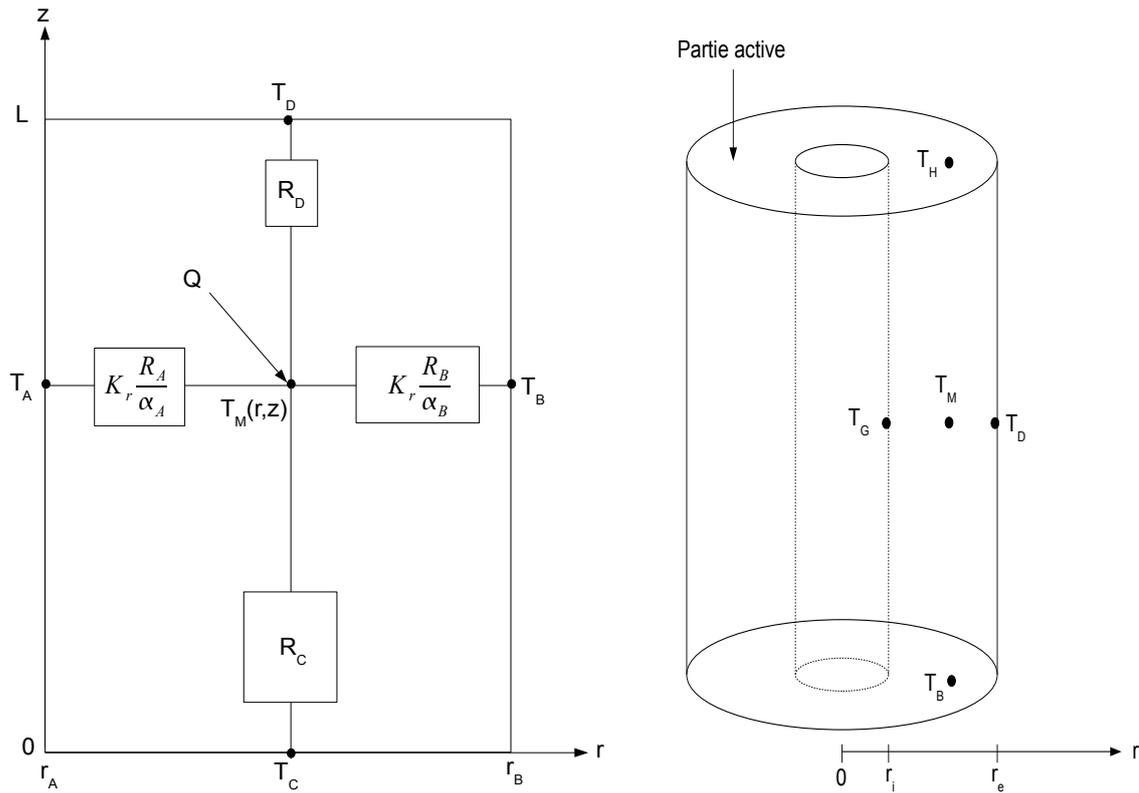


FIG. 4.11 – Circuit thermique équivalent, après réécriture, caractérisant les transferts de chaleur dans la partie active d'une cellule cylindrique.

#### Cas d'une partie active prismatique

En utilisant la même méthodologie que précédemment, on obtient l'expression de la température en un point quelconque M de la partie active d'un élément prismatique (figure 4.12) :

$$\frac{T_M - T_A}{R_A} + \frac{T_M - T_B}{R_B} + \frac{T_M - T_C}{R_C} + \frac{T_M - T_D}{R_D} + \frac{T_M - T_E}{R_E} + \frac{T_M - T_F}{R_F} = Q \quad (4.35)$$

Les expressions des résistances sont données par :

$$\begin{aligned} R_A &= \frac{1}{2}\mu_x R_x \\ R_B &= \frac{1}{2}(1 - \mu_x)R_x \\ R_C &= \frac{1}{2}\mu_z R_z \\ R_D &= \frac{1}{2}(1 - \mu_z)R_z \\ R_E &= \frac{1}{2}\mu_y R_y \\ R_F &= \frac{1}{2}(1 - \mu_y)R_y \end{aligned} \quad (4.36)$$

$$(4.37)$$

Dans lesquelles :

$$\begin{aligned}\mu_x &= \frac{x}{L_x} \\ \mu_y &= \frac{y}{L_y} \\ \mu_z &= \frac{z}{L_z}\end{aligned}\quad (4.38)$$

Le circuit thermique de la partie active prismatique est représenté sur la figure 4.12.

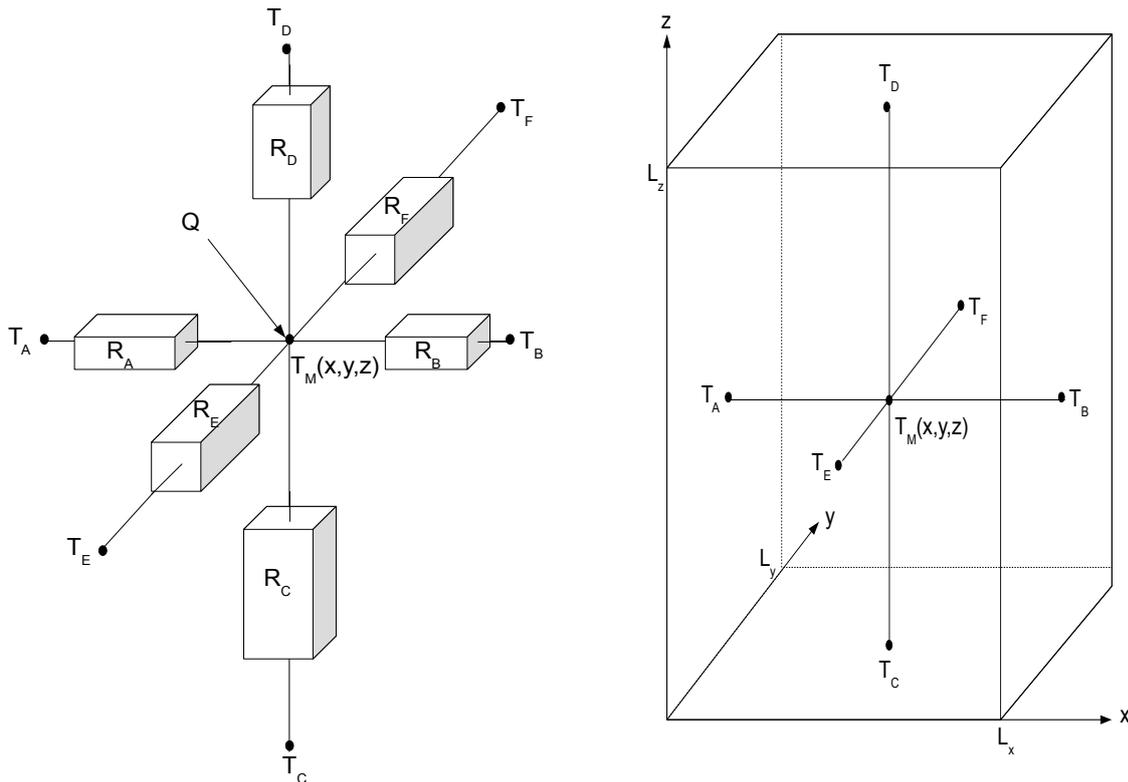


FIG. 4.12 – Circuit thermique pour une partie active prismatique.

Les simplifications d'écriture apportées permettent finalement de faciliter l'application et l'utilisation des circuits thermiques pour le calcul des champs de température en tout point du milieu actif considéré.

Le système de stockage peut être plongé dans un environnement thermique quelconque, et les conditions d'échanges aux parois peuvent être très différentes. Il peut également exister des matériaux intermédiaires entre le système actif et l'extérieur. Pour rendre compte de cela on utilise des résistances thermiques faisant référence au matériau et au type de transfert présent à la limite considérée. Ces résistances sont connectées en série aux frontières du volume de stockage.

### 4.3.2 Validation et optimisation du circuit

On compare ici les températures calculées par le modèle d'ordre réduit aux simulations par éléments finis. On a cherché à valider le modèle pour différentes conditions de refroidissement et conductivités thermiques. L'élément considéré est représenté sur la figure 4.13 a) et le circuit thermique équivalent sur la figure 4.13 b). Les caractéristiques de la partie active sont données dans le tableau 4.6 et les conditions aux frontières dans le tableau 4.7.

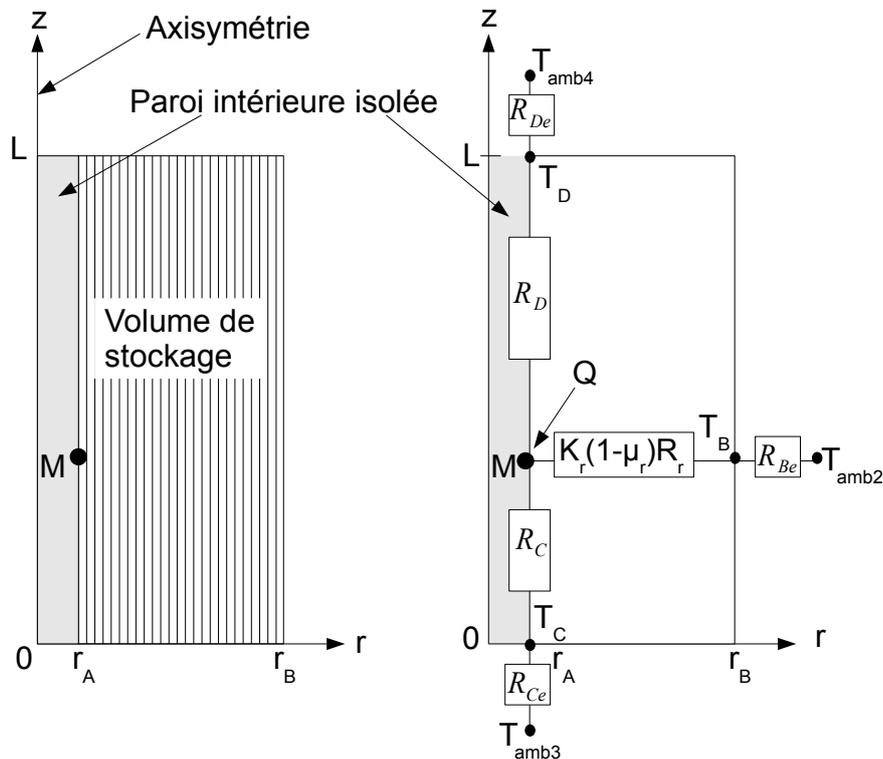


FIG. 4.13 – Supercondensateur bobiné. a) Géométrie réelle. b) Circuit thermique équivalent

Dimensions			Conductivités effectives
$L$ (m)	$r_A$ (m)	$r_B$ (m)	$\lambda_z$ ( $W.m^{-1}.K^{-1}$ )
0.06	0.01	0.03	1

TAB. 4.6 – Caractéristiques de la partie active

		Convection naturelle $h = 5W.m^{-2}.K^{-1}$	Convection forcée $h = 50W.m^{-2}.K^{-1}$	Température imposée $T_D = T_C = T_B = 0$
Résistances	$R_{De}$	80	8	0
thermiques	$R_{Ce}$	80	8	0
$(K.W^{-1})$	$R_{Be}$	18	1.8	0

TAB. 4.7 – Conditions aux frontières

Les résultats présentés dans le tableau 4.8 donnent la température au point chaud pour les trois types de conditions aux frontières (température imposée, convection forcée et naturelle) et pour un milieu isotrope ( $\lambda_r = \lambda_z$ ), anisotrope ( $10\lambda_r = \lambda_z$ ) et fortement anisotrope ( $100\lambda_r = \lambda_z$ ). La figure 4.14 montre que le champ de température obtenu avec le circuit thermique est en bon accord avec celui obtenu avec la simulation par éléments finis. (NB : les températures ont été normalisées, l'échelle de couleur variant entre 0 et 1).

	Isotrope $\lambda_z = \lambda_r$	Anisotrope $\lambda_z = 10\lambda_r$	Fortement anisotrope $\lambda_z = 100\lambda_r$
Température imposée $T_D = T_C = T_B = 0$	-16%	-15%	-3%
Convection forcée $h = 50W.m^{-2}.K^{-1}$	-11%	-6.7%	-5.6%
Convection naturelle $h = 5W.m^{-2}.K^{-1}$	-2.3%	-1%	-0.8%

TAB. 4.8 – Erreur sur le calcul de la température au point chaud pour différents rapports  $\lambda_r/\lambda_z$ , dans différents environnements thermiques.

L'erreur est d'autant plus faible que le transfert est unidirectionnel (forte anisotropie). On remarque que l'erreur relative la plus importante se situe dans les zones proches des frontières. Cette erreur diminue quand l'environnement thermique est plus résistif. Dans les cas pratiques usuellement rencontrés, le modèle d'ordre réduit donne une estimation de la température du point chaud du supercondensateur avec une erreur inférieure à 7%. Pour obtenir une amélioration de la précision, on se propose de corriger le modèle en introduisant des facteurs de pondération sur les résistances thermiques de la partie active. Une étude comparative avec une modélisation par éléments finis a permis de trouver une expression pour ces coefficients (équation 4.39).

$$\beta_i = 1 + \left( \frac{1}{\pi} - d^2 \right) \frac{L_i/\lambda_i}{\sum_i L_i/\lambda_i} \quad (4.39)$$

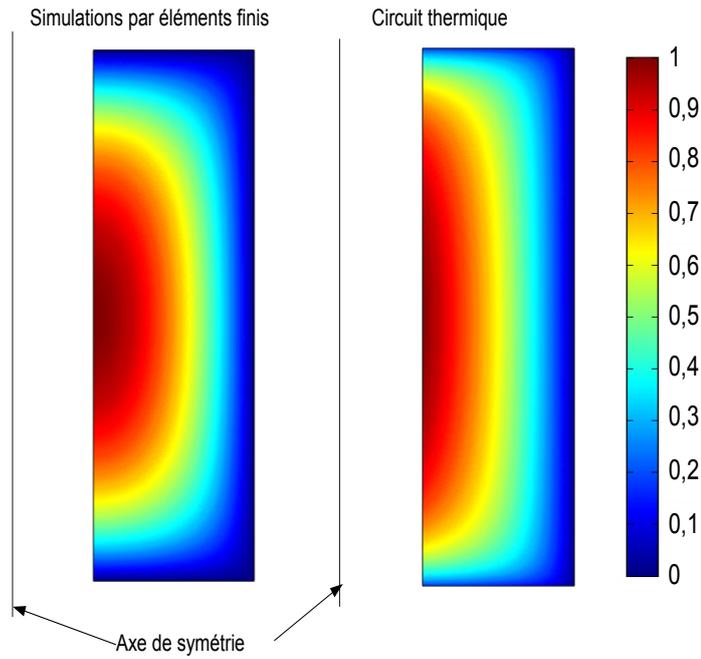


FIG. 4.14 – Champs de température calculés avec le modèle aux éléments finis (à gauche) et avec le circuit thermique équivalent (à droite) cas où les températures sont imposées aux frontières.

l'indice  $i$  se réfère à la direction considérée.  $d$  est une distance normalisée donnée par :

$$d = \sqrt{\left(\frac{x}{L_x}\right)^2 + \left(\frac{y}{L_y}\right)^2 + \left(\frac{z}{L_z}\right)^2} \quad (4.40)$$

pour une géométrie prismatique, et par

$$d = \sqrt{\left(\frac{r}{r_e}\right)^2 + \left(\frac{z}{L_z}\right)^2} \quad (4.41)$$

pour une géométrie cylindrique. Les résultats présentés dans les tableaux 4.9 et 4.10 et sur les figures 4.16 et 4.17 montrent une très nette amélioration de la précision du modèle d'ordre réduit. Les écarts présentés sont inférieurs dans tous les cas à 7%.

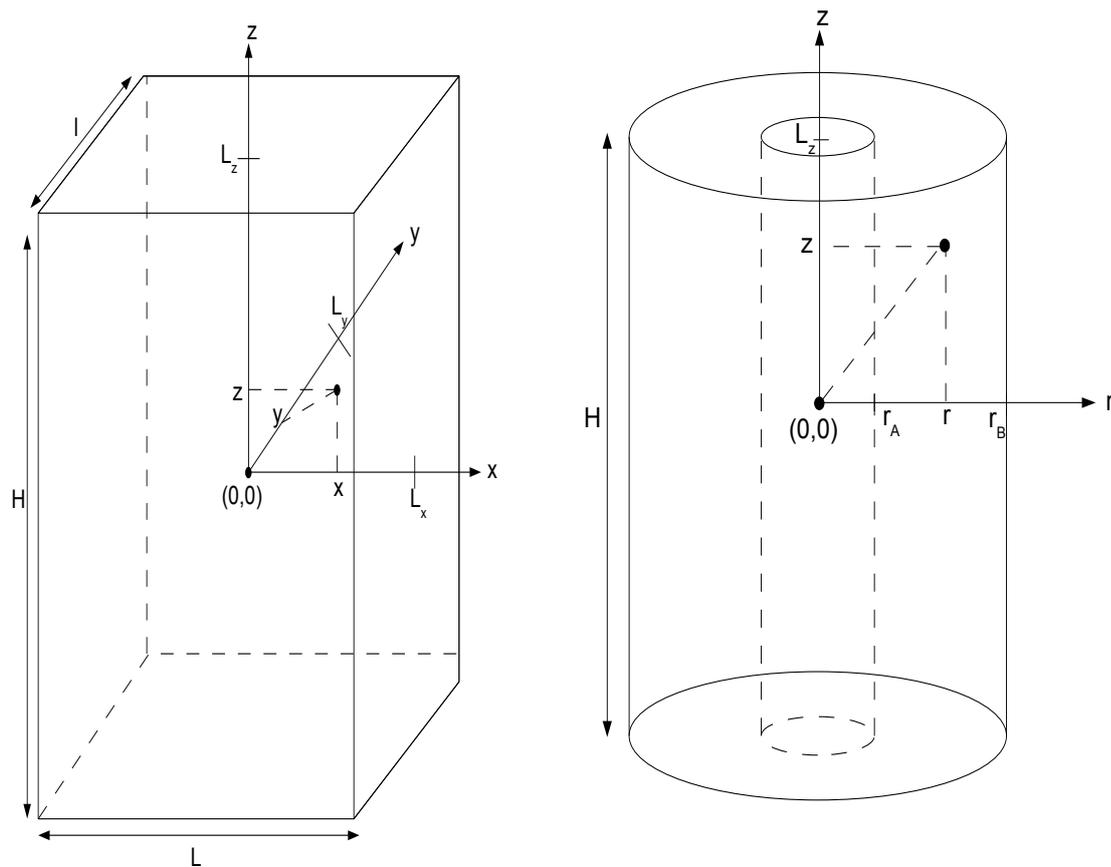


FIG. 4.15 – Géométrie prismatique à gauche et axisymétrique à droite.

Milieu isotrope $\lambda_x = \lambda_y = 10W.m^{-1}.K^{-1}$					
d	T éléments finis	T sans correction	Ecart (%)	T avec correction	Ecart (%)
0	7.37	6.25	-15.2	7.25	-1.7
0,002	6.34	5.71	-9.96	6.16	-2.84
0,0028	5.48	5.25	-4.27	5.246	-4.34
0,004	2.9	3.31	+19.95	2.8	-4.37
0,0045	2.56	3.15	+22.9	2.4	-6.7
0,0057	1.31	2.25	+72.2	1.17	-10.6

TAB. 4.9 – Carré isotrope avec températures nulles imposées aux parois. Comparaison des résultats obtenus avec le modèle avant et après correction et la modélisation par éléments finis.

Milieu anisotrope $10\lambda_x = \lambda_y = 10W.m^{-1}.K^{-1}$					
d	T éléments finis	T sans correction	Ecart (%)	T avec correction	Ecart (%)
0	12.3	11.4	-7.8	11.9	-3.3
0,002	10.36	9.69	-6.5	9.9	-4.3
0,0028	9.96	9.55	-4.2	9.54	-4.2
0,004	4.44	4.34	-2.25	4.16	-6.3
0,0045	4.29	4.14	-3.7	4.01	-6.6
0,0057	3	4.09	+ 36.2	2.38	-20.8

TAB. 4.10 – Carré anisotrope avec températures nulles imposées aux parois. Comparaison des résultats obtenus avec le modèle avant et après correction et la modélisation par éléments finis.

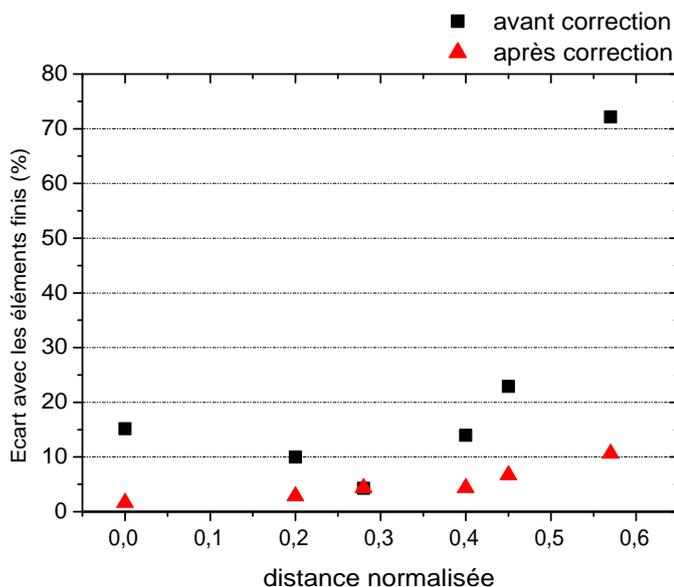


FIG. 4.16 – Carré isotrope ( $\lambda_x = \lambda_y = 10W.m^{-1}.K^{-1}$ ) avec températures nulles imposées aux parois. Comparaison des résultats obtenus avec le modèle avant et après correction et la modélisation par éléments finis (on donne la valeur absolue des écarts).

## 4.4 Simulation thermique de modules

On traite ici le cas d'un module de quatre éléments de 2V d'une capacité de 3000F. L'ensemble des constituants du module est considéré : débordants collecteurs nécessaires à l'alimentation électrique, couvercles des boîtiers, barrettes de connexion permettant de relier électriquement et thermiquement les éléments, matériaux d'interface, parois du module, amenées de courant. Les figures 4.18 et 4.19 présentent respectivement le module considéré et un élément de supercondensateur en module.

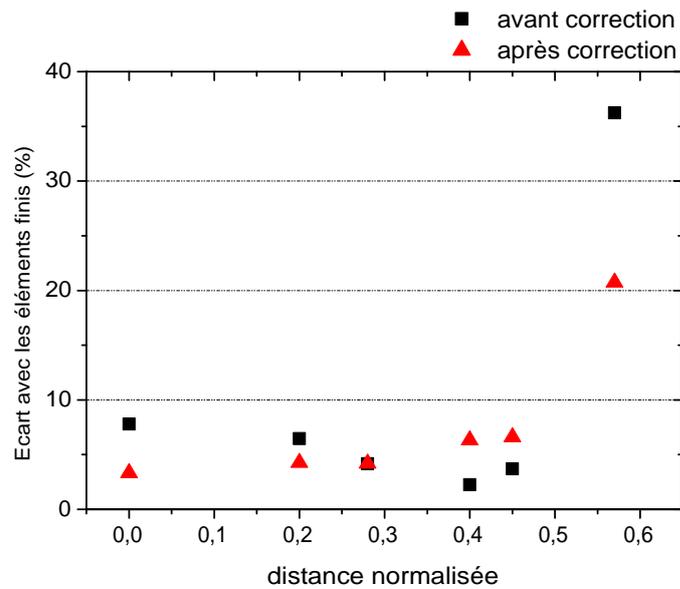


FIG. 4.17 – Carré anisotrope ( $10\lambda_x = \lambda_y = 10W.m^{-1}.K^{-1}$ ) avec températures nulles imposées aux parois. Comparaison des résultats obtenus avec le modèle avant et après correction et la modélisation par éléments finis (on donne la valeur absolue des écarts).

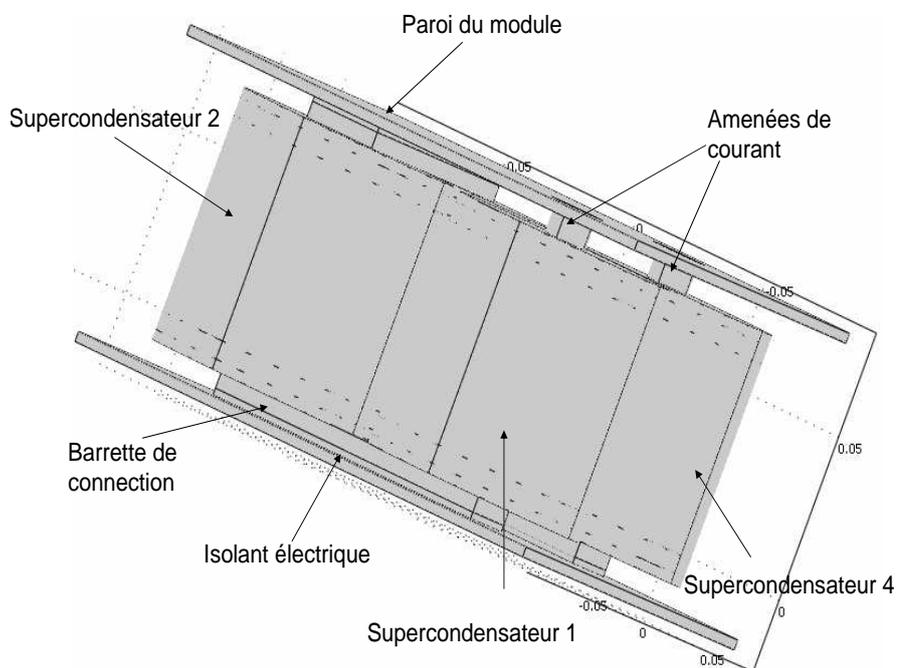


FIG. 4.18 – Schéma d'un module de quatre éléments de supercondensateurs.

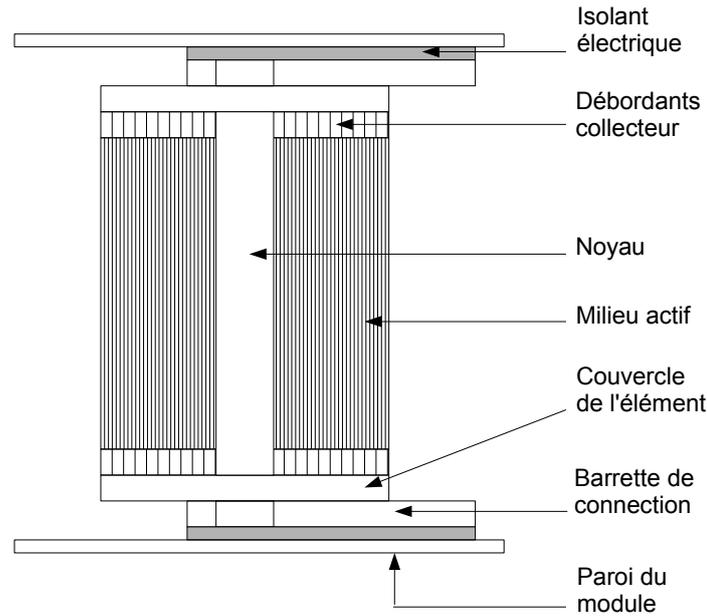


FIG. 4.19 – Schéma d'un supercondensateur en module

Le module est refroidi par convection naturelle ( $10W.m^{-2}.K^{-1}$ ). Dans un premier cas on considère une conductance des amenées de courant de  $50W.m^{-2}.K^{-1}$  et dans un deuxième cas les amenées de courant comme isolées thermiquement. Les tableaux 4.11 et 4.12 présentent les températures calculées en régime permanent par simulation aux éléments finis et celles déterminées avec le circuit thermique équivalent au module (figure 4.20). Ce circuit est formé de l'interconnexion des circuits propres à chaque élément et de résistances thermiques caractéristiques des constituants du module (débordants collecteurs, interfaces, câbles d'alimentation considérés comme des ailettes infinies) et des conditions d'échanges aux frontières. On a en particulier tenu compte de l'existence d'une résistance de constriction thermique bobine-barrette.

La comparaison avec les simulations par éléments finis a montré que l'erreur du modèle sur le calcul des températures n'excède pas 7% pour les différents modes de refroidissement étudiés (convection naturelle ou forcée sur les parois du module, conductance ou isolation sur les câbles d'alimentation...) (tableaux 4.11 et 4.12).

Les deux cas de refroidissement considérés mettent également en évidence l'importance des amenées de courant pour l'évacuation de la chaleur. Dans le premier cas considéré, les amenées jouent le rôle de puit de chaleur et permettent de diminuer les échauffements d'un facteur supérieur à deux.

La figure 4.21 montre la distribution de température du module calculée en régime permanent, par éléments finis, pour une puissance de  $4W$  par élément et un refroidissement par convection naturelle sur le module (coefficient d'échange de  $10W.m^{-2}.K^{-1}$ ) et une conductance des amenées de courant de  $50W.m^{-2}.K^{-1}$ . Cette distribution met en évidence la répartition non homogène des températures dans le module.

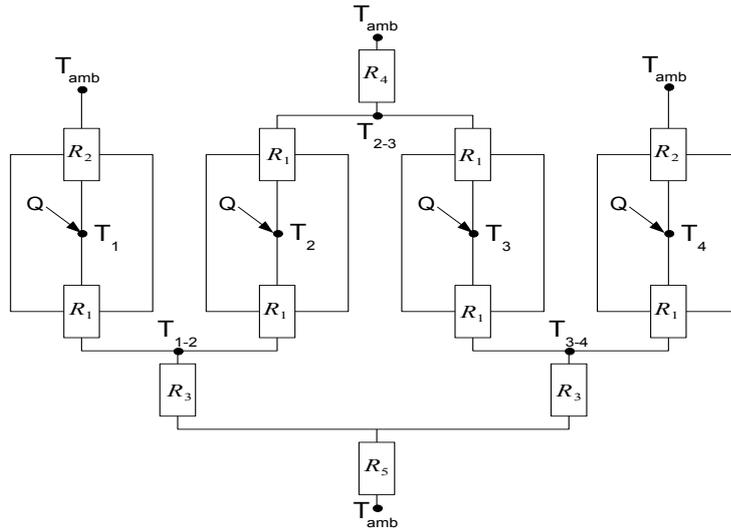


FIG. 4.20 – Exemple de circuit thermique équivalent pour un module de quatre éléments.

	Circuit thermique équivalent	Eléments finis	Ecart Relatif (%)
$T_1$	14	14	-0,1
$T_{1-2}$	14,3	14,9	-4,4
$T_2$	15,8	16,6	-5

TAB. 4.11 – Échauffements par rapport au milieu ambiant calculés pour un module refroidi par convection naturelle ( $10W.m^{-2}.K^{-1}$ ) avec une conductance des amenées de courant de  $50W.m^{-2}.K^{-1}$ .  $T_1$  et  $T_2$  sont les échauffements au coeur des supercondensateurs 1 et 2 et  $T_{1-2}$  l'échauffement au coeur de la barrette de connection entre les supercondensateurs 1 et 2.

	Circuit thermique équivalent	Eléments finis	Ecart Relatif (%)
$T_1$	35,3	34,9	1,2
$T_{1-2}$	32,6	31,9	2,4
$T_2$	32,8	31	6

TAB. 4.12 – Échauffements calculés pour un module refroidi par convection naturelle ( $10W.m^{-2}.K^{-1}$ ) avec les amenées de courant considérées comme isolées thermiquement.  $T_1$  et  $T_2$  sont les échauffements au coeur des supercondensateurs 1 et 2 et  $T_{1-2}$  l'échauffement au coeur de la barrette de connection entre les supercondensateurs 1 et 2.

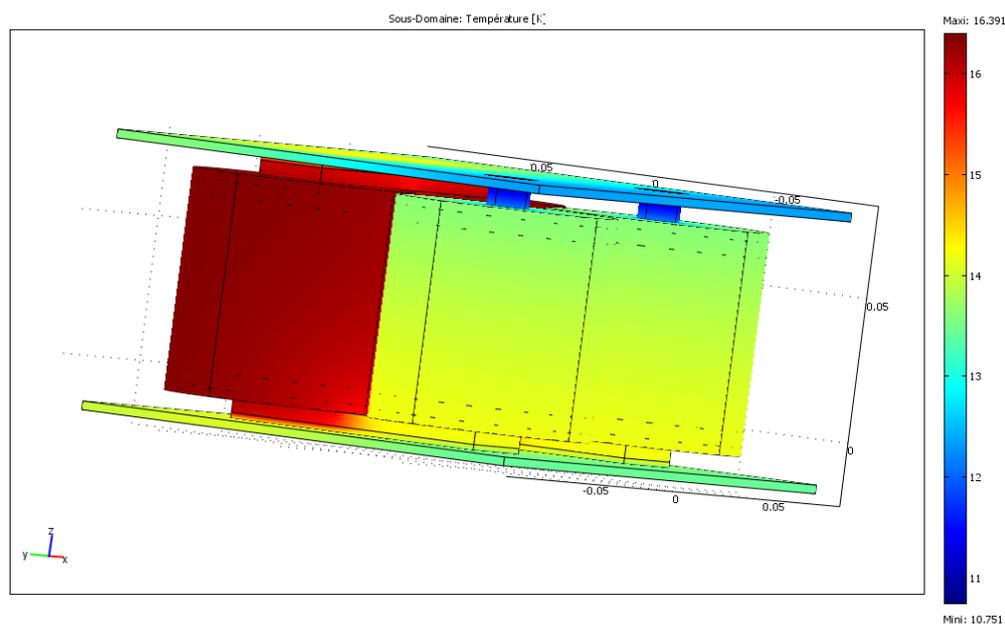
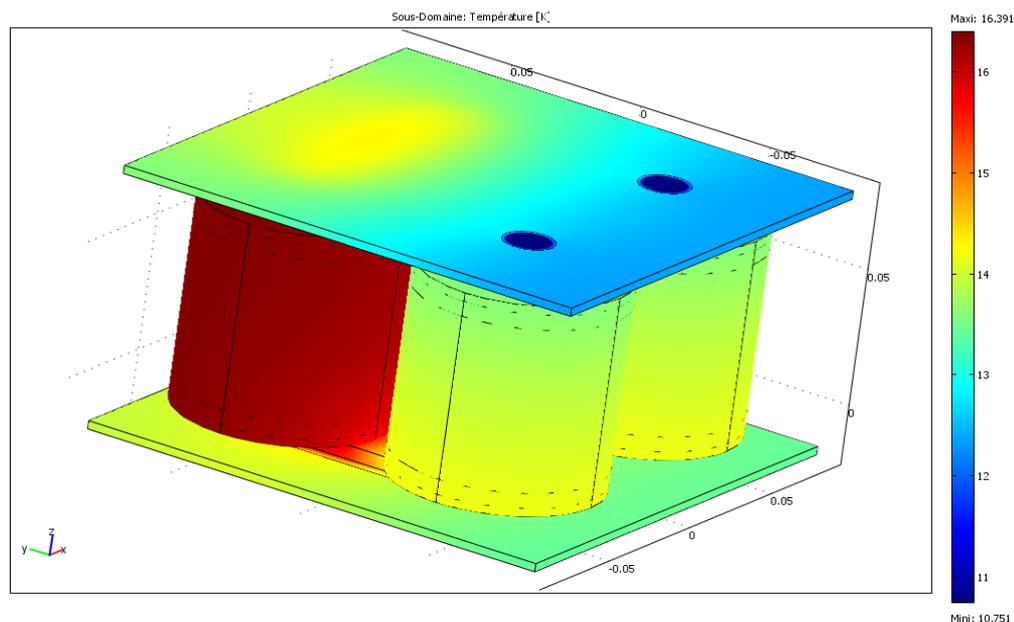


FIG. 4.21 – Échauffements calculés pour un module refroidi par convection naturelle, avec les câbles d'alimentation refroidis par convection forcée.

Ce modèle a par ailleurs été utilisé dans le cadre du projet PowerTrain Booster pour la simulation de 20 éléments. La figure 4.22 présente le module considéré pour la simulation. On présente les échauffements calculés en régime permanent dans chacun des éléments numérotés de 1 à 20 indiqués sur la figure 4.22.

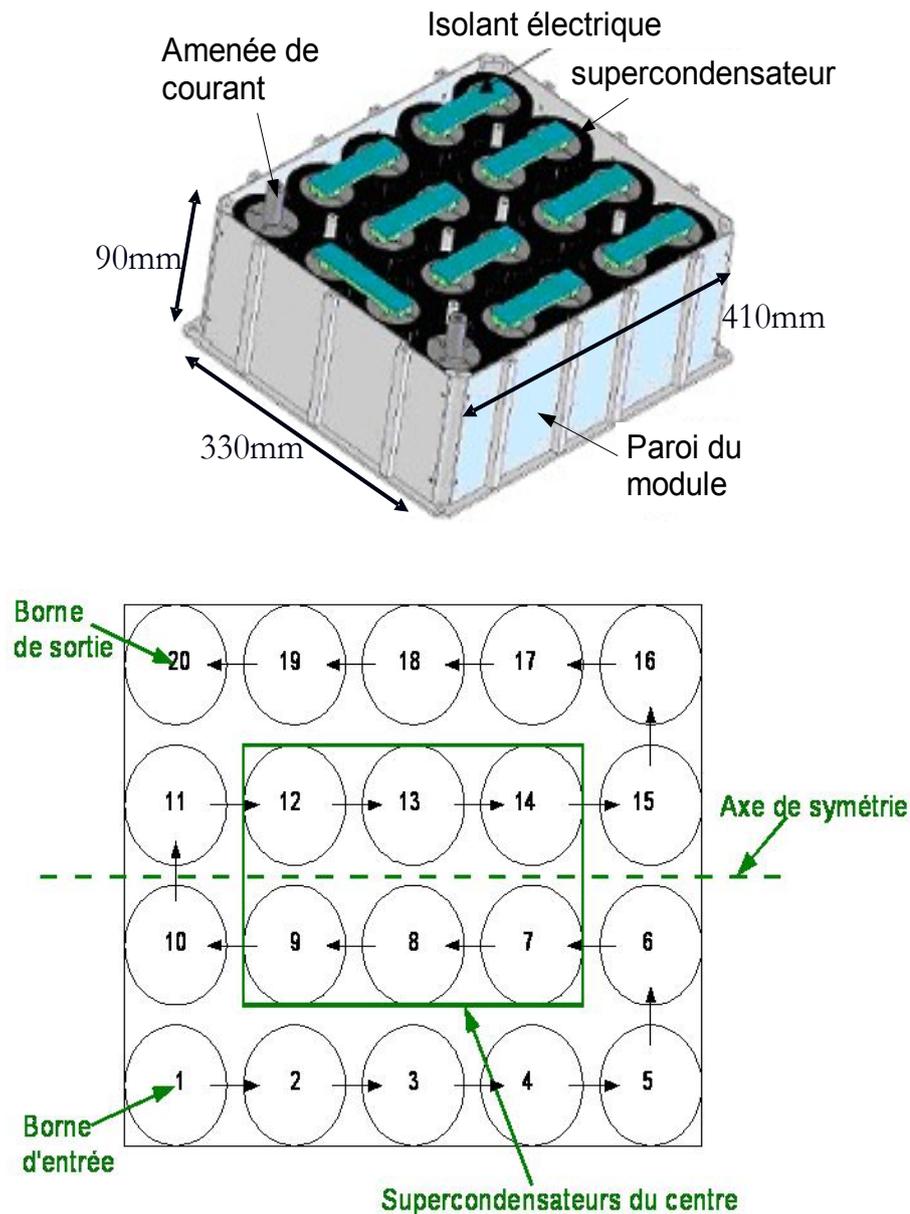


FIG. 4.22 – Schéma d'un module de 20 éléments de supercondensateur et numérotation des éléments.

La figure 4.23 montre les échauffements des différents éléments pour plusieurs conditions de refroidissement externe du module. On observe que l'amélioration des échanges sur les parois permet de réduire significativement les températures des éléments mais peut entraîner une forte inhomogénéité de ces températures dans le module. Les températures les plus faibles et l'homogénéité des températures la meilleure sont obtenues lorsque le module est placé sur un châssis maintenu à température constante.

Une deuxième étude a été menée afin de mettre en évidence l'influence de la nature du milieu entre les éléments du module. Celui-ci a été pris en compte en appliquant une conductance entre les éléments dépendant de la conductivité thermique du milieu. Les résultats sont présentés sur la figure 4.24. On peut montrer que lorsque le module contient de l'air inerte, la conductance effective à appliquer entre les éléments est de l'ordre de 5 à  $10W.m^{-2}.K^{-1}$ . Cette conductance est comprise entre 30 et  $50W.m^{-2}.K^{-1}$  lorsque le mo-

dule est rempli de résine. L'augmentation de la conductance entre éléments n'influe que sur les éléments placés au centre. Cependant on remarque que l'utilisation d'un matériau type résine à l'intérieur du module permet de diminuer de près de 15% les échauffements présentés par ces éléments et tend à homogénéiser les températures au sein du module. Cette solution de refroidissement peut être envisagée pour certaines applications.

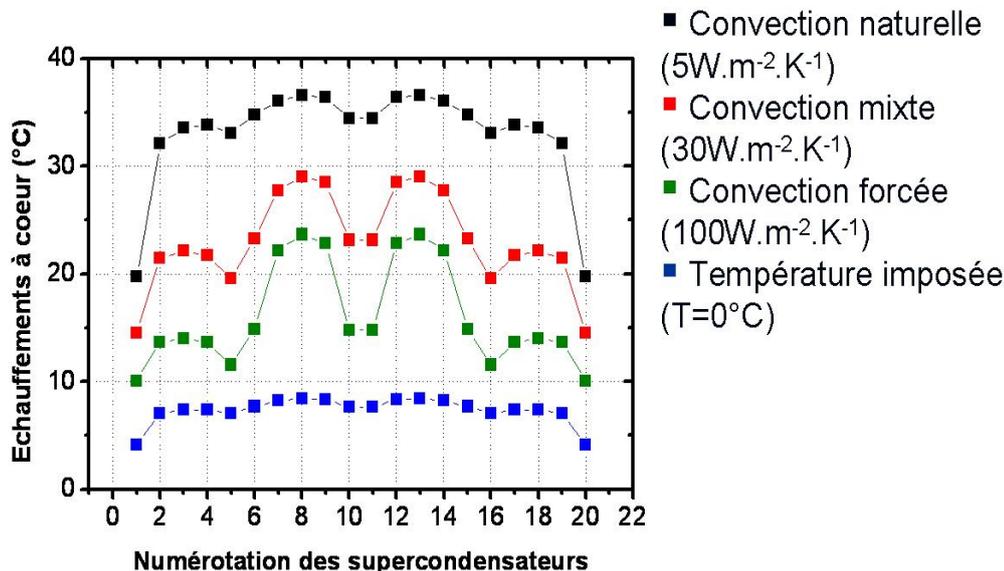


FIG. 4.23 – Echauffements à coeur des supercondensateurs pour différents coefficients d'échange autour du module.

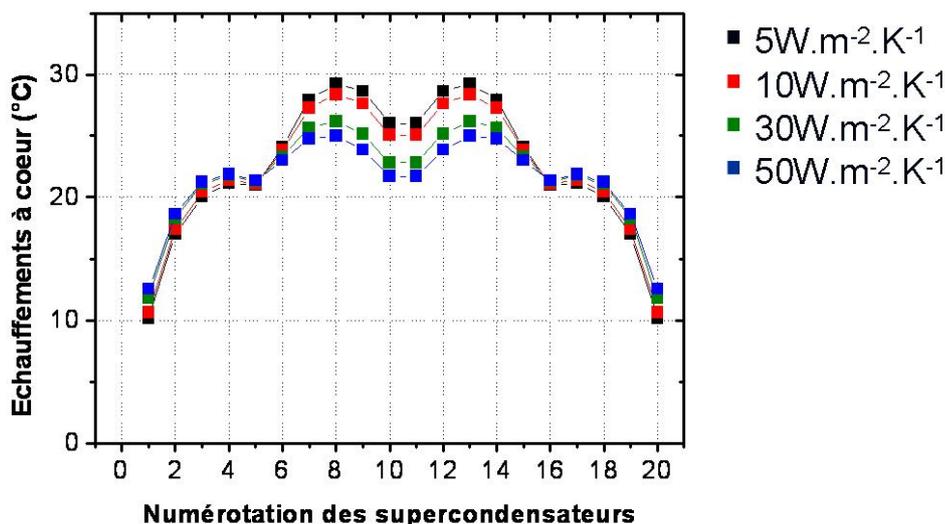


FIG. 4.24 – Echauffements à coeur des supercondensateurs lors de la variation de la conductance entre éléments.

D'autres études paramétriques que nous ne présentons pas pour des raisons de confidentialité ont également été menées afin de mesurer l'influence des câbles d'alimentation du module, des matériaux d'interface et d'ailettes de refroidissement sur les niveaux et les distributions de température des éléments. L'ensemble de cette étude a finalement permis l'optimisation thermique d'un module de 20 éléments de supercondensateurs.

## 4.5 Conclusion

Les modèles développés dans le cadre de ce travail repose sur le principe d'homogénéisation avec l'introduction de conductivités thermiques équivalentes dans chacune des directions principales de transfert de chaleur et l'homogénéisation de la puissance volumique.

On a montré qu'une répartition non uniforme de la température entraîne une inhomogénéité de la puissance dissipée et de l'état de charge du supercondensateur en raison de la thermodépendance des propriétés de l'électrolyte. On a ainsi mis en évidence le rôle essentiel que jouent les conditions de refroidissement sur le comportement électrothermique d'un élément de supercondensateur.

On a développé des circuits thermiques équivalents permettant d'obtenir les champs de température en régime permanent de tout type d'éléments et d'associations d'éléments. Ces circuits s'appuient sur le formalisme des quadripôles. Ils ont permis d'étudier le comportement thermique d'assemblages complexes. On a pu montrer que la précision du modèle est meilleure que 7%.

Ces modèles ont été utilisés dans le cadre d'un partenariat avec la société BATSCAP pour la conception thermique d'un module de 20 éléments. On a pu mettre en évidence l'importance des échanges entre les éléments du module et l'intérêt d'un refroidissement par conduction.



# Conclusion et perspectives

Cette étude a permis de développer un ensemble d'outils de modélisation et de caractérisation pour l'analyse électrothermique des supercondensateurs ceci aux différentes échelles : échelle de la cellule, de l'élément et de l'association d'éléments en module. Elle débouche sur la définition de structures d'assemblages permettant de limiter les échauffements et risques d'emballement thermique. Ces outils doivent contribuer à une conception optimale de dispositifs à supercondensateurs afin d'accroître leur performance et leur durée de vie.

Une modélisation électrothermique a permis de mieux comprendre les phénomènes de transport de charge et de chaleur et de déterminer la puissance dissipée par une cellule de supercondensateur en fonction des paramètres de cyclage. Ce modèle s'appuie sur l'homogénéisation des caractéristiques de la cellule et sur l'utilisation des équations d'électrodifusion dans chacun des constituants de la cellule (électrolyte contenu dans le séparateur, et les électrodes, matrice solide en carbone). Une réduction du modèle, fondée sur l'hypothèse d'uniformité de la concentration des ions dans l'électrolyte a permis de représenter les phénomènes de diffusion par circuit électrique équivalent. La résolution numérique a mis en évidence que la répartition des potentiels, courants et puissances dissipées n'est pas uniforme dans la cellule et dépend fortement des vitesses de charge. On a notamment montré que la puissance est essentiellement dissipée dans l'électrolyte liquide contenu dans les pores du séparateur et des électrodes et ce dans une région proche du séparateur. Il est également apparu que la cellule ne se charge pas uniformément. Enfin on a pu déterminer l'évolution temporelle de la puissance dissipée dans la cellule. On a ainsi montré que pour de forts courants de cyclage la puissance est essentiellement dissipée dans le séparateur. Cette étude a abouti à l'établissement d'une expression approchée de la puissance dissipée en fonction de la densité de courant et des propriétés caractéristiques de la cellule.

Un dispositif expérimental original a été mis au point pour déterminer la puissance dissipée par une cellule de supercondensateur en cyclage. La technique est basée sur l'analyse de l'évolution de température consécutive à la charge et la décharge de la cellule. L'étude expérimentale a fait apparaître que la puissance dissipée par la cellule n'est pas une fonction carré du courant appliqué. On a montré que pour les forts courants la puissance est essentiellement dissipée dans le séparateur. Par ailleurs, on a identifié la conductivité ionique effective de l'électrode en fonction de la densité de courant appliqué. Celle-ci est très inférieure à celle de l'électrolyte libre et augmente avec le courant appliqué du fait que le volume d'électrode sollicité durant la charge de la cellule diminue avec le courant.

Des modélisations thermiques à l'échelle d'éléments et d'associations d'éléments de supercondensateurs reposant sur l'homogénéisation des propriétés thermiques de la cellule et

sur l'homogénéisation de la puissance volumique ont été effectuées. On a montré qu'une répartition non uniforme de la température entraîne une répartition inhomogène de la puissance dissipée dans l'élément de supercondensateur du fait de la forte thermodépendance de la conductivité ionique de l'électrolyte. Des circuits thermiques équivalents, fondés sur le formalisme des quadripôles, ont été développés dans le but d'obtenir les champs de température en régime établi de tout type d'éléments et d'associations d'éléments. On a montré que la précision du modèle est meilleure que 7%. Ces modèles ont été appliqués à la simulation thermique d'un module de 20 éléments dans le cadre d'un partenariat industriel avec la société BATSCAP. On a montré l'intérêt d'un refroidissement du module par conduction et l'importance des échanges entre éléments.

Les perspectives de ce travail sont nombreuses. Parmi-elles on peut citer :

Le développement de modèles électrothermiques permettant de tenir compte des différentes tailles de pores de la cellule. L'analyse fine des phénomènes de transport de charge dans la structure poreuse nécessite la prise en compte des différentes échelles de diffusion liées à l'existence d'une distribution de taille de pores.

La technique calorimétrique mise au point pourrait être utilisée sur d'autres systèmes de stockage d'énergie tels que les batteries et supercondensateurs hybrides. Il sera nécessaire de redimensionner le dispositif actuel du fait des temps de charge et décharge beaucoup plus longs et imposés par la cinétique des réactions d'oxydo-réduction.

Les circuits thermiques présentés dans le chapitre 4 pourraient être généralisés au cas du régime variable qui correspond au régime de fonctionnement réel d'un système de stockage d'énergie.

# Bibliographie

- [1] A. Burke. Ultracapacitors : why, how, and where is the technology. *Journal of Power Sources*, 91(1) :37–50, 2000.
- [2] H. Helmholtz. Studien über electrische Grenzschichten. *Annalen der Physik*, 243(7) :337–382, 1879.
- [3] G. Gouy. Constitution of the Electric Charge at the Surface of an Electrolyte. *J. Phys.*, 9 :457, 1910.
- [4] D.L. Chapman. A contribution to the theory of electrocapillarity. *Philos. Mag*, 25(6) :475, 1913.
- [5] O. Stern. The theory of the electrolytic double layer. *Z. Elektrochem*, 30 :508–516, 1924.
- [6] W. Schmickler. Electronic Effects in the Electric Double Layer. *Chemical Reviews*, 96(8) :3177–3200, 1999.
- [7] K.B. Oldham. A Gouy-Chapman-Stern model of the double layer at a (metal)/(ionic liquid) interface. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 613 :131–138, 2008.
- [8] F.A. Posey and T. Morozumi. Theory of Potentiostatic and Galvanostatic Charging of the Double-Layer in Porous Electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 113(2) :176–184, 1966.
- [9] J.S. Newman and W. Tobias. Theoretical Analysis of Current Distribution in Porous Electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 109(12) :1183–1191, 1962.
- [10] C.J. Farahmandi. A Mathematical Model of an Electrochemical Capacitor with Porous Electrodes.
- [11] K. Naoi and P. Simon. New Materials and New Configurations for Advanced Electrochemical Capacitors. *The Electrochemical Society Interface*, 17(1) :34, 2008.
- [12] D. Bélanger, T. Brousse, and J.W. Long. Manganese Oxides : Battery Materials Make the Leap to Electrochemical Capacitors. *The Electrochemical Society Interface*, 17(1) :49–52, 2008.
- [13] A. Laforgue, P. Simon, and J.F. Fauvarque. Chemical synthesis and characterization of fluorinated polyphenylthiophenes : application to energy storage. *Synthetic Metals*, 123(2) :311–319, 2001.
- [14] B.E. Conway and E. Gileadi. Kinetic theory of pseudo-capacitance and electrode reactions at appreciable surface coverage. *Transactions of the Faraday Society*, 58 :2493–2509, 1962.
- [15] P. Simon and A. Burke. Nanostructured carbons : Double-Layer Capacitance and more. *The Electrochemical Society Interface*, 17(1) :38–43, 2008.
- [16] AG Pandolfo and AF Hollenkamp. Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 157(1) :11–27, 2006.
- [17] H.E. Becker. *US Patent 2 800 616 (to General Electric, 1957.*

- [18] B.E. Conway. *Electrochemical Supercapacitors : Scientific Fundamentals and Technological Applications*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999.
- [19] S.H. Soon, Y. Korai, I. Mochida, H. Marsh, and F. Rodriguez-Reinoso. *Sciences of carbon materials*. Universidad de Alicante, 2000.
- [20] A. Burke. R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, 53(3) :1083–1091, 2007.
- [21] M. Ue, M. Takeda, A. Toriumi, A. Kominato, R. Hagiwara, and Y. Ito. Application of Low-Viscosity Ionic Liquid to the Electrolyte of Double-Layer Capacitors. *Journal of The Electrochemical Society*, 150 :A499, 2003.
- [22] J.P. Zheng. Resistance distribution in electrochemical capacitors with a bipolar structure. *Journal of Power Sources*, 137(1) :158–162, 2004.
- [23] P.L. Taberna. *Etude et Amélioration de supercondensateurs carbone-carbone en électrolyte organique*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), décembre 2002.
- [24] C. Portet. *Etude de supercondensateurs carbone/carbone à collecteur de courant en aluminium*. PhD thesis, Université Paul Sabatier, novembre 2005.
- [25] T.R. Jow and J.P. Zheng. Electrochemical Capacitors Using Hydrous Ruthenium Oxide and Hydrogen Inserted Ruthenium Oxide. *Journal of Electrochemical Society*, 142 :42–52, 1998.
- [26] PL Taberna, P. Simon, and JF Fauvarque. Electrochemical Characteristics and Impedance Spectroscopy Studies of Carbon-Carbon Supercapacitors. *Journal of The Electrochemical Society*, 150 :A292, 2003.
- [27] Gore. . *US Patent*.
- [28] P. Fievet and A. Szymczyk. Caractérisation des propriétés électriques des parois de pores d'une membrane. *Comptes Rendus Chimie*, 5(6-7) :493–505, 2002.
- [29] D. Fan and R.E. White. A Mathematical Model of a Sealed Nickel-Cadmium Battery. *Journal of The Electrochemical Society*, 138 :17, 1991.
- [30] J.P. Zheng. Ruthenium Oxide-Carbon Composite Electrodes for Electrochemical Capacitors. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2 :359, 1999.
- [31] JP Zheng and TR Jow. The Effect of Salt Concentration in Electrolytes on the Maximum Energy Storage for Double Layer Capacitors. *Journal of The Electrochemical Society*, 144 :2417–2420, 1997.
- [32] WG Pell, BE Conway, and N. Marincic. Analysis of non-uniform charge/discharge and rate effects in porous carbon capacitors containing sub-optimal electrolyte concentrations. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 491(1-2) :9–21, 2000.
- [33] J.R. Miller and A.F. Burke. Electrochemical Capacitors : Challenges and Opportunities for Real-World Applications. *The Electrochemical Society Interface*, 17(1) :53–57, 2008.
- [34] S. Nomoto, H. Nakata, K. Yoshioka, A. Yoshida, and H. Yoneda. Advanced Capacitors and their Application. *Journal of Power Sources*, 97-98 :807–811, 2001.
- [35] R. Kötz and M. Carlen. Principles and Applications of Electrochemical Capacitors. *Electrochimica acta*, 45 :2483–2498, 2000.
- [36] M.W. Verbrugge and P. Liu. Microstructural Analysis and Mathematical Modeling of Electric Double-Layer Supercapacitors. *Journal of The Electrochemical Society*, 152 :D79–D87, 2005.

- [37] A.M. Johnson and J. Newman. Desalting by Means of Porous Carbon Electrodes. *Journal of Electrochemical Society*, 118(3) :510–517, 1971.
- [38] B. Pillay and J. Newman. The Influence of Side Reactions on the Performance of Electrochemical Double-Layer Capacitors. *Journal of The Electrochemical Society*, 143 :1806, 1996.
- [39] C. Lin, B.N. Popov, and H.J. Ploehn. Modeling the Effects of Electrode Composition and Pore Structure on the Performance of Electrochemical Capacitors. *Journal of The Electrochemical Society*, 149 :A167–A175, 2002.
- [40] C. Lin, J.A. Ritter, B.N. Popov, and R.E. White. A Mathematical Model of an Electrochemical Capacitor with Double-Layer and Faradaic Processes. *Journal of The Electrochemical Society*, 146 :3168–3175, 1999.
- [41] V. Srinivasan and J.W. Weidner. Mathematical Modeling of Electrochemical Capacitors. *J. Electrochem. Soc.*, 146 :1650–1658, 1999.
- [42] D. Dunn and J. Newman. Predictions of Specific Energies and Specific Powers of Double-Layer Capacitors Using a Simplified Model. *Journal of The Electrochemical Society*, 147 :820–830, 2000.
- [43] S. Devan, V.R. Subramanian, and RE White. Analytical Solution for the Impedance of a Porous Electrode. *Journal of The Electrochemical Society*, 151 :A905–A913, 2004.
- [44] M. Doyle, J.P. Meyers, and J. Newman. Computer Simulations of the Impedance Response of Lithium Rechargeable Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 147 :99, 2000.
- [45] R. de Levie. *Electrochimica acta*, 8 :751, 1963.
- [46] F. Belhachemi. *Modélisation et caractérisation des supercondensateurs à couche double électrique utilisés en électronique de puissance*. PhD thesis, Institut national Polytechnique de Lorraine, décembre 2001.
- [47] F.P. Incropera and D.P. DeWitt. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. John Wiley et Sons, INC., 1996.
- [48] M.S. Onda, M.Z. Bazant, and A. Ajdari. Steric effects in the dynamics of electrolytes at large applied voltages : I. Double-layer charging. *Arxiv preprint physics/0611030*, 2006.
- [49] M.S. Lu, M.Z. Bazant, and A. Ajdari. Steric effects in the dynamics of electrolytes at large applied voltages : I. Double-layer charging. *Arxiv preprint physics/0611030*, 2006.
- [50] M.S. Knoedler, M.Z. Bazant, and A. Ajdari. Steric effects in the dynamics of electrolytes at large applied voltages : I. Double-layer charging. *Arxiv preprint physics/0611030*, 2006.
- [51] P. Seguin and A. Burke. Nanostructured carbons : Double-Layer Capacitance and more. *The Electrochemical Society Interface*, 17(1) :38–43, 2008.
- [52] J. Schiffer, D. Linzen, and D.U. Sauer. Heat Generation in Double Layer Capacitors. *Journal of Power Sources*, 160(1) :765–772, 2006.
- [53] D.C. Hallaj. . *Chem. Rev.*, 41 :441, 1947.
- [54] N.L. Wang, S.Y. Wang, C.Y. Han, D.S. Wu, and L.R. Shiue. Electrochemical capacitor of magnetite in aqueous electrolytes. *Journal of Power Sources*, 113(1) :173–178, 2003.

- [55] P. Guillemet, R. Dugas, Y. Scudeller, and T. Brousse. Electro-thermal analysis of a hybrid activated carbon/ mno<sub>2</sub> aqueous electrochemical capacitor. In *E.C.S. 208th meeting, Quebec*, Mai 2005.
- [56] A. Degiovanni. Thermal conduction in a multilayer slab with internal sources using a quadipole method. *Journal of Heat and Mass Transfer*, 31 :553–557, 1988.

## RÉSUMÉ

Ces travaux concernent l'analyse électro-thermique des supercondensateurs au carbone utilisés pour le stockage d'énergie électrique dans le domaine du transport. La dissipation d'énergie produite lors de la charge et de la décharge de ces systèmes est à l'origine d'une élévation de la température de fonctionnement qui limite les performances et la sécurité. Cette étude a conduit à l'élaboration de modèles décrivant les processus de diffusion de charges et de chaleur au sein de structures poreuses imprégnées d'électrolyte. Plusieurs échelles ont été considérées : celle des matériaux de cellules élémentaires et celle d'éléments formés de l'assemblage de cellules. Un dispositif calorimétrique original a par ailleurs été développé afin de déterminer la puissance dissipée par des cellules sous cyclage. Différentes résistances électriques, à l'origine des échauffements observés, ont pu être identifiées en fonction de la vitesse de charge, de la fréquence du cyclage et de la température. Ceci a permis d'établir une loi donnant les puissances et les rendements énergétiques en fonction des caractéristiques des matériaux et de l'électrolyte. De surcroît, des simulations réalisées sur des éléments de supercondensateurs ont permis de mettre en évidence qu'une hétérogénéité thermique pouvait être à l'origine d'une répartition de charges non uniforme. Des circuits thermiques équivalents, caractéristiques d'éléments de supercondensateurs, ont été par ailleurs conçus. Ces circuits permettent d'effectuer des analyses électro-thermiques à l'échelle de modules que les approches numériques classiques ne permettent pas de réaliser.

**Mots clés** : Stockage d'énergie, supercondensateur, capacité double-couche, électrodifusion, milieux poreux, transferts thermiques, calorimétrie.

## SUMMARY

This work deals with electro-thermal analysis of supercapacitors for energy storage applications. Nowadays, there is a demand for producing cells offering suitable performance at high charge rates over a wide temperature range and power dissipation remains one of the key factors affecting safety and reliability. Electro thermal investigations have been performed on carbon supercapacitor cells and devices both by measurements and modelling. A calorimetric technique was developed for measuring the power dissipated by unit cells under cycling by analysing transient temperature change. Power density was found as a function of the charge rate over a wide current range for different temperature. Results were compared with estimations obtained with AC-DC impedance techniques and potential cell properties. Different electro thermal modelling strategies were developed both for cells and complex devices. Thermal circuits have been especially constructed for analysing electrothermal coupled problems. Finally, the experimental and modelling approaches contribute to a better understanding of electro thermal performance of supercapacitors.

**Keywords** : Energy storage, supercapacitor, double-layer capacitance, porous materials, electrodiffusion, heat transfer, calorimetry.