



Évaluation métrologique des techniques de caractérisation hors-ligne des supercondensateurs

Zhihao Shi, François Auger, Emmanuel Schaeffer, Philippe Guillemet

► To cite this version:

Zhihao Shi, François Auger, Emmanuel Schaeffer, Philippe Guillemet. Évaluation métrologique des techniques de caractérisation hors-ligne des supercondensateurs. *Instrumentation, Mesure, Métrologie*, 2014, 14 (1-2), pp.31-46. hal-04098568

HAL Id: hal-04098568

<https://hal.science/hal-04098568>

Submitted on 16 May 2023

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

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

Évaluation métrologique des techniques de caractérisation hors-ligne des supercondensateurs

Z. Shi¹, F. Auger¹, E. Schaeffer¹, Ph. Guillemet²

¹ LUNAM Université, Institut de Recherche en Énergie Électrique de Nantes Atlantique,
37 Bd de l'Université, 44602 Saint-Nazaire cedex

² LUNAM Université, Institut des Matériaux de Nantes, équipe ST2E, site de La Chantrerie,
rue Christian Pauc, 44306 Nantes cedex 3

Metrological evaluation of offline characterization techniques for supercapacitors

This article first presents several offline characterization techniques for supercapacitors. To investigate the relevance of their use to determine the state of health of supercapacitors, their measurement uncertainty is then calculated analytically, and evaluated in real-life situations.

1. Introduction

Les supercondensateurs à double couche sont des dispositifs de stockage d'énergie électrique qui offrent de vastes perspectives d'applications dans le domaine des transports et de la production d'énergie décentralisée multi-source. Ils sont principalement constitués de trois éléments : deux électrodes, un électrolyte et une séparatrice. Leurs électrodes sont réalisées à l'aide de matériaux poreux offrant une large surface d'échange. Grâce à cela, certains supercondensateurs commercialisés actuellement ont une capacité qui peut atteindre plusieurs milliers de Farads, ce qui leur permet de répondre à des besoins de stockage d'énergie intermédiaires entre les condensateurs classiques et les batteries, en emmagasinant une quantité d'énergie importante qui peut être acquise ou restituée en des durées très courtes.

Lorsqu'ils sont utilisés dans de bonnes conditions, leur durée de vie est importante (théoriquement supérieure à une dizaine d'années) et constitue un de leurs points forts. Mais lorsqu'ils sont trop fortement chargés ou soumis à des températures élevées, des phénomènes électrochimiques irréversibles peuvent produire une dégradation des électrodes et de l'électrolyte. Le vieillissement de ces dispositifs est alors accéléré [1], conduisant à une réduction de leur espérance de vie. C'est pourquoi une juste détermination des caractéristiques des supercondensateurs est indispensable pour la détermination l'état de santé et de l'état de charge des supercondensateurs [2, 3]. L'objectif de cet article est de présenter quelques techniques de caractérisation hors ligne des supercondensateurs et l'évaluation de leurs incertitudes. Les résultats de l'application de ces techniques sur des supercondensateurs actuellement commercialisés au moyen d'un potentiostat VMP3 de Biologic sont également présentées et analysées.

2. Les paramètres caractéristiques

Parmi les paramètres utilisés en laboratoire pour caractériser un supercondensateur (SC) par des essais hors-ligne [4], nous proposons d'utiliser :

- *la capacité intégrale*. Cette caractéristique est obtenue par une technique de voltamétrie cyclique, c'est à dire en imposant aux bornes du SC une tension en dents de scie $v(t)$, périodique de période T , et en mesurant le courant $i(t)$. La capacité intégrale peut alors être obtenue en calculant le rapport de l'augmentation de la charge électrique et de la variation de tension qui l'a produite :

$$C_{\text{int}} = \frac{\Delta Q}{\Delta v} = \frac{\int_{t_{\min}}^{t_{\max}} i(t) dt}{v_{\max} - v_{\min}}, \text{ avec } v_{\min} = v(t_{\min}) \text{ et } v_{\max} = v(t_{\max}) \quad (1)$$

et $t_{\max} - t_{\min} = T/2$. Cette expression est basée sur l'intégration sur une demi-période du modèle idéal d'un condensateur idéal $i(t) = C \frac{dv}{dt}(t)$. Mais comme la conductivité ionique de l'électrolyte dans les pores des électrodes est relativement faible, le résultat dépend malheureusement de la vitesse de balayage de la tension. Cette capacité intégrale doit donc être estimée pour plusieurs valeurs de cette vitesse. En pratique, les signaux de courant et de tension sont échantillonnés à la période T_e et l'intégrale peut être approximée par la méthode des trapèzes :

$$C_{\text{int}} = \frac{\Delta Q}{v_{\max} - v_{\min}} \text{ avec } \Delta Q \approx T_e \left(\frac{i[k_{\min}] + i[k_{\max}]}{2} + \sum_{k=k_{\min}+1}^{k_{\max}-1} i[k] \right) \quad (2)$$

- *la capacité différentielle*. Cette caractéristique est obtenue par une technique de spectroscopie d'impédance, dans laquelle on impose aux bornes du SC une tension qui oscille sinusoïdalement autour d'une tension de polarisation continue, $v(t) = v_0 + V \sin(\omega t)$, et on mesure un courant de la forme $i(t) = I \sin(\omega t - \varphi)$. La capacité différentielle est alors définie par l'expression

$$C_{\text{diff}} = -\frac{1}{Z_{\text{im}} \omega} = -\frac{I}{V \omega \sin(\varphi)} \quad (3)$$

Cette expression est basée sur l'expression purement imaginaire de l'impédance d'un condensateur idéal, $Z = Z_r + j Z_{\text{im}} = -j/(C\omega)$. En pratique, cette capacité est calculée pour plusieurs valeurs de v_0 , à une pulsation ω la plus faible possible, de l'ordre de quelques mrad/s. La phase φ est alors très proche de $-\pi/2$.

- *La résistance série*. Cette caractéristique est interprétée comme la somme de la résistance ionique de l'électrolyte dans le séparateur entre les électrodes et de la résistance ohmique des interfaces et de la connectique. Elle est également obtenue en spectroscopie d'impédance, en calculant $R_s = Z_r = V \cos(\varphi)/I$, pour une valeur élevée de la pulsation ω pour laquelle la partie imaginaire de l'impédance, Z_{im} , est égale à zéro (donc $\varphi = 0$). Cette expression est basée sur l'impédance d'un modèle électrique simple du supercondensateur constitué de l'association en série d'une résistance, d'une capacité et d'une inductance, $Z = R_s + j(L\omega - 1/(C\omega))$. En pratique, on applique des tensions sinusoïdales avec un échantillonnage logarithmique de la pulsation, et la résistance série est obtenue en faisant une interpolation linéaire entre Z_{r1} , la partie réelle de l'impédance obtenue à la dernière pulsation pour laquelle la phase obtenue, φ_1 , est positive et Z_{r2} , la partie réelle de l'impédance obtenue à la première pulsation pour laquelle la phase obtenue, φ_2 , est négative :

$$R_s = \frac{\varphi_2 Z_{r1} - \varphi_1 Z_{r2}}{\varphi_2 - \varphi_1}, \text{ avec } Z_{r1} = \frac{V_1 \cos(\varphi_1)}{I_1} \text{ et } Z_{r2} = \frac{V_2 \cos(\varphi_2)}{I_2} \quad (4)$$

- *La résistance dynamique.* Ce paramètre est associé à la résistance de l'électrolyte dans les pores des électrodes, donc à l'échauffement des électrodes. Elle est obtenue en spectroscopie d'impédance en cherchant la fréquence (appelée fréquence du coude) pour laquelle $\varphi = -\pi/4$. Elle est alors définie par $R_{\text{dyn}} = \sqrt{2}V/(2I) - R_s$. Cette fréquence du coude indique également la limite d'utilisation du SC, au delà de laquelle il est davantage résistif que capacitif. En pratique, cette résistance dynamique est obtenue en faisant une interpolation linéaire entre Z_{r1} , la partie imaginaire de l'impédance obtenue à la dernière pulsation pour laquelle la phase est supérieure à $-\pi/4$ et Z_{r2} , la partie imaginaire de l'impédance obtenue à la première pulsation pour laquelle la phase est inférieure à $-\pi/4$:

$$R_{\text{dyn}} = \frac{(\varphi_2 + \pi/4) Z_{r1} - (\varphi_1 + \pi/4) Z_{r2}}{\varphi_2 - \varphi_1} - R_s \quad (5)$$

où Z_{r1} et Z_{r2} sont définis comme dans l'équation 4.

- *La résistance de maintien.* Ce paramètre est obtenu en voltamétrie, en imposant une tension continue v constante et en mesurant le courant continu i que doit fournir le générateur pour que la tension demeure constante. La résistance de fuite est alors définie simplement par $R_{\text{main}} = v/i$.
- *La résistance d'autodécharge.* Ce paramètre est obtenu en mesurant la tension pendant une phase de décharge à courant nul d'un SC, après l'avoir chargé pour atteindre une tension constante [5]. Comme on s'intéresse au mode de décharge le plus rapide, cette tension est supposée approximativement égale à $v(t) = V_0 + V_1 e^{-t/\tau}$, avec $\tau = R_{\text{ad}} C_{\text{dyn}}$. En mesurant la tension aux instants $t = 0$ s, $t = t_1$ et $t = 2t_1$, on obtient

$$R_{\text{ad}} = \frac{\tau}{C_{\text{dyn}}} \quad \text{avec} \quad \tau = \frac{t_1}{\ln \left(\frac{v(0) - v(t_1)}{v(t_1) - v(2t_1)} \right)} \quad (6)$$

3. L'évaluation de l'incertitude des paramètres

3.1. la notion d'incertitude et son évaluation

Dans le *Vocabulaire International de la Métrologie*, l'incertitude de mesure est définie ([6], §2.26) comme étant un paramètre associé au résultat d'une mesure qui caractérise la dispersion des valeurs attribuées à la grandeur mesurée. Sa finalité n'est pas de décrédibiliser le résultat de mesure ni la méthode par laquelle il a été obtenu, mais au contraire d'apprécier la qualité d'un système de mesure, d'apprécier son adéquation à un besoin et d'indiquer les possibilités d'amélioration de l'exactitude ([6], §2.13) de ce résultat.

Une partie de cette incertitude, est due à des erreurs de répétitivité ou de reproductibilité. Le reste provient des différentes sources d'incertitudes intervenant dans la détermination de la mesure (grandeurs d'influence, temps écoulé depuis la dernière procédure d'étalonnage ...). Lorsqu'une grandeur physique y , qui n'est pas mesurée directement, est liée à un nombre fini de grandeurs physiques mesurables $x_1, x_2, \dots, x_N$ par une relation fonctionnelle non-linéaire de la forme $y = f(x_1, x_2, \dots, x_N)$, la valeur proposée de y , qui devrait correspondre à la valeur moyenne des différentes réalisations possibles de sa valeur exacte, est généralement obtenue en appliquant la fonction f aux valeurs mesurées des grandeurs $x_1, x_2, \dots, x_N$. Cette

valeur proposée est associée à une incertitude $u(y)$ dont le carré est estimé par la "loi générale de propagation des incertitudes" ([7], §4.14 et §4.15) :

$$u(y)^2 = \sum_{i=1}^N c_i^2 u(x_i)^2, \quad \text{avec} \quad c_i = \frac{\partial f}{\partial x_i}(x_1, x_2 \dots x_N) \quad (7)$$

où les $u(x_i)$ correspondent aux incertitudes des grandeurs x_i . Cette expression approchée est déduite d'un développement limité au premier ordre de la fonction f , en supposant que les erreurs de mesure de chaque grandeur sont décorrélées.

3.2. Calcul de l'incertitude des paramètres étudiés

- Pour la capacité intégrale, le calcul conduit, en supposant que toutes les tensions et tous les courants sont mesurés avec le même calibre, donc que toutes les tensions ont la même incertitude $u(v)$ et tous les courants ont la même incertitude $u(i)$ à l'expression

$$u(C_{\text{int}})^2 = C_{\text{int}}^2 \left(\frac{u(\Delta Q)^2}{\Delta Q^2} + \frac{2 u(v)^2}{(v_{\text{max}} - v_{\text{min}})^2} \right) \quad (8)$$

$$\text{avec } u(\Delta Q)^2 = \left(k_{\text{max}} - k_{\text{min}} - \frac{1}{2} \right) T_e^2 u(i)^2 \quad (9)$$

- Pour la capacité différentielle, la résistance série et la résistance dynamique, on obtient

$$u(C_{\text{diff}})^2 = C_{\text{diff}}^2 \left(\frac{u(i)^2}{I^2} + \frac{u(v_g)^2}{V^2} + \frac{\cos(\varphi)^2}{\sin(\varphi)^2} u(\varphi)^2 + \frac{u(f)^2}{f^2} \right) \quad (10)$$

$$u(R_s)^2 = \frac{\varphi_2^2 u(Z_{r1})^2 + \varphi_1^2 u(Z_{r2})^2}{(\varphi_2 - \varphi_1)^2} + \frac{(\varphi_2^2 + \varphi_1^2)(Z_{r2} - Z_{r1})^2}{(\varphi_2 - \varphi_1)^4} u(\varphi)^2$$

$$\text{avec } u(Z_{rk})^2 = Z_{rk}^2 \left(\frac{u(v_g)^2}{V_k^2} + \frac{u(i)^2}{I_k^2} + \tan(\varphi_k)^2 u(\varphi)^2 \right), \quad k = 1 \text{ ou } 2 \quad (11)$$

$$u(R_{\text{dyn}})^2 = u(R_s)^2 + \frac{(\varphi_2 + \pi/4)^2 u(Z_{r1})^2 + (\varphi_1 + \pi/4)^2 u(Z_{r2})^2}{(\varphi_2 - \varphi_1)^2} \quad (12)$$

$$+ [(\varphi_2 + \pi/4)^2 + (\varphi_1 + \pi/4)^2] \frac{(Z_{r2} - Z_{r1})^2}{(\varphi_2 - \varphi_1)^4} u(\varphi)^2 \quad (13)$$

où $u(v_g)$ et $u(f)$ sont les incertitudes sur la tension et la fréquence du générateur de tension et $u(\varphi)$ l'incertitude sur la mesure de phase.

- Pour la résistance de maintien et la résistance d'autodécharge, on obtient

$$u(R_{\text{main}})^2 = R_{\text{main}}^2 \left(\frac{u(v_g)^2}{v^2} + \frac{u(i)^2}{i^2} \right) \quad (14)$$

$$u(R_{\text{ad}})^2 = R_{\text{ad}}^2 \left(\frac{u(\tau)^2}{\tau^2} + \frac{u(C_{\text{dyn}})^2}{C_{\text{dyn}}^2} \right), \quad \text{avec} \quad (15)$$

$$u(\tau)^2 = \tau^2 \left(\frac{u(t_1)^2}{t_1^2} + \frac{(v(t_1) - v(2t_1))^2 + (v(2t_1) - v(0))^2 + (v(0) - v(t_1))^2}{(v(0) - v(t_1))^2 (v(t_1) - v(2t_1))^2 \ln \left(\frac{v(0) - v(t_1)}{v(t_1) - v(2t_1)} \right)^2} u(v)^2 \right)$$

On peut démontrer que cette incertitude est minimale si $t_1 \approx 1.22 T$.

4. Résultats expérimentaux

Ces techniques de caractérisation hors ligne ont été appliquées sur 5 supercondensateurs Nichicon EverCap UM de 1 F. Les mesures ont été effectuées avec un potentiostat VMP3 de Biologic. Toutes les mesures de tension ont été faites sur le calibre ± 5 V et toutes les mesures de courant sur le calibre ± 1 A, ce qui conduit à $u(v) = 0.005/\sqrt{3}$ V et $u(i) = 0.001/\sqrt{3}$ A. À défaut, on a pris $u(v_g) = u(v)$, et $u(t_1)$ a été considéré comme négligeable dans le calcul de $u(R_{ad})$. Les résultats obtenus (voir tableaux 1 à 3) montrent une assez bonne répétabilité ([6], §2.21) des mesures. Les valeurs des incertitudes relatives indiquent une bonne qualité des mesures de C_{int} et dans une moindre mesure de R_s et R_{dyn} et montrent la nécessité de chercher des moyens d'amélioration de la qualité des mesures de C_{diff} , R_{main} et R_{ad} .

5. Conclusion

Dans cet article, plusieurs paramètres de caractérisation hors ligne de supercondensateurs ont été définis, en indiquant de façon précise la manière dont ils sont obtenus. Une évaluation de l'incertitude de ces paramètres a ensuite été présentée. Cette évaluation a rempli son rôle : elle montre que pour utiliser ces techniques dans des études de vieillissement, certaines actions doivent être engagées pour améliorer la qualité de certaines mesures, notamment par un choix approprié du calibre des appareils.

C_{diff} (F)				$u(C_{diff})$ (F)				$u(C_{diff})/C_{diff}$			
v0=0V	v0=1V	v0=2V	v0=2.7V	v0=0V	v0=1V	v0=2V	v0=2.7V	v0=0V	v0=1V	v0=2V	v0=2.7V
0.7386	0.8342	1.0249	1.1482	0.9303	0.9507	0.9630	1.0028	1.2595	1.1398	0.9396	0.8734
0.7625	0.8847	1.0597	1.2107	0.9394	0.9659	0.9868	1.0108	1.2321	1.0918	0.9312	0.8348
0.7446	0.8441	1.0340	1.1588	1.0261	1.0377	0.9616	1.0945	1.3781	1.2294	0.9300	0.9445
0.7447	0.8329	1.0164	1.1394	0.9520	0.9606	0.9845	1.0159	1.2784	1.1533	0.9685	0.8916
0.7519	0.8483	1.0361	1.1628	0.9426	0.9520	0.9759	1.0061	1.2536	1.1222	0.9419	0.8652

R_s (Ω)				$u(R_s)$ (Ω)				$u(R_s)/R_s$			
v0=0V	v0=1V	v0=2V	v0=2.7V	v0=0V	v0=1V	v0=2V	v0=2.7V	v0=0V	v0=1V	v0=2V	v0=2.7V
0.5572	0.5592	0.5742	0.6081	0.1687	0.1723	0.1508	0.1503	0.3028	0.3081	0.2626	0.2472
0.5372	0.5364	0.5546	0.5846	0.1611	0.1604	0.1585	0.1640	0.2999	0.2990	0.2858	0.2805
0.5352	0.5377	0.5534	0.5848	0.1615	0.1360	0.1609	0.1604	0.3017	0.2529	0.2908	0.2744
0.5757	0.5777	0.5894	0.6253	0.1543	0.1606	0.1559	0.1554	0.2680	0.2779	0.2645	0.2485
0.5463	0.5500	0.5654	0.5987	0.1435	0.1453	0.1433	0.1482	0.2627	0.2642	0.2534	0.2476

R_{dyn} (Ω)				$u(R_{dyn})$ (Ω)				$u(R_{dyn})/R_{dyn}$			
v0=0V	v0=1V	v0=2V	v0=2.7V	v0=0V	v0=1V	v0=2V	v0=2.7V	v0=0V	v0=1V	v0=2V	v0=2.7V
1.8523	1.9416	2.2644	2.9587	0.7609	0.6459	0.7838	1.1935	0.4108	0.3327	0.3461	0.4034
1.7895	1.8580	2.1830	2.8248	0.7815	0.6171	0.7883	1.1726	0.4367	0.3321	0.3611	0.4151
1.8172	1.8984	2.2243	2.9498	0.8485	0.6750	0.7858	1.3061	0.4670	0.3556	0.3533	0.4428
1.9128	2.0149	2.3611	3.1110	0.7808	0.6822	0.8240	1.2411	0.4082	0.3386	0.3490	0.3990
1.8769	1.9719	2.3190	3.0191	0.7416	0.6487	0.7847	1.1591	0.3951	0.3290	0.3384	0.3839

Tableau 1 : Valeurs de C_{diff} , R_s , R_{dyn} et de leurs incertitudes absolue et relative obtenues pour 5 supercondensateurs et pour différentes valeurs de la tension de polarisation v_0 .

	SC1	SC2	SC3	SC4	SC5
$R_{ad} (k\Omega)$	2.4579	2.5985	2.4865	2.4078	2.4343
$u(R_{ad}) (k\Omega)$	2.5993	2.8908	2.8643	2.5478	2.5822
$u(R_{ad})/R_{ad}$	1.0575	1.1125	1.1519	1.0581	1.0608

Tableau 2 : Valeurs de R_{ad} avec leurs incertitudes absolue et relative obtenues pour 5 supercondensateurs.

	$C_{int} (F)$			$u(C_{int}) (F)$			$u(C_{int})/C_{int}$		
	0.1V/s	10mV/s	1mV/s	0.1V/s	10mV/s	1mV/s	0.1V/s	10mV/s	1mV/s
SC1	0.8197	0.9678	0.9272	0.0013	0.0023	0.0166	0.0015	0.0022	0.0169
SC2	0.8363	1.0192	1.3250	0.0013	0.0023	0.0163	0.0015	0.0021	0.0119
SC3	0.8310	1.0180	1.3592	0.0013	0.0023	0.0167	0.0015	0.0021	0.0114
SC4	0.8031	0.9465	0.7628	0.0012	0.0022	0.0160	0.0015	0.0022	0.0213
SC5	0.8237	0.9799	0.9359	0.0013	0.0023	0.0162	0.0015	0.0022	0.0171

	$R_{main} (k\Omega)$			$u(R_{main}) (k\Omega)$			$u(R_{main})/R_{main}$		
	v=1V	v=2V	v=2.7V	v=1V	v=2V	v=2.7V	v=1V	v=2V	v=2.7V
SC1	8.59	20.61	180.68	42.6	123	6981	4.9597	5.9499	38.6368
SC2	3.84	7.22	7.48	8.52	15.0	11.97	2.2181	2.0845	1.5995
SC3	3.40	6.33	6.62	6.66	11.6	9.37	1.9606	1.8267	1.4159
SC4	3.47	7.37	15.12	6.97	15.7	49.9	2.0063	2.1292	3.2348
SC5	8.04	21.54	234.53	37.3	134	11761	4.6426	6.2175	50.1496

Tableau 3 : Valeurs de C_{int} et R_{main} et de leurs incertitudes absolue et relative, obtenues pour 5 supercondensateurs et pour différentes valeurs de la vitesse de balayage de la tension (pour C_{int}) et de la tension v (pour R_{main}).

Références

- [1] P. Azaïs, L. Duclaux, P. Florian, D. Massiot, M.-A. Lillo-Rodenas, and A. Linares-Solano, "Causes of supercapacitors ageing in organic electrolyte," *Journal of Power Sources*, vol. 171, pp. 1046–1053, 2007.
- [2] P. Kurzweil, B. Frenzel, and R. Gallay, "Capacitance characterization methods and ageing behaviour of supercapacitors," in *Proc. 15th International Seminar On Double Layer Capacitors*, Deerfield Beach, FL., U.S.A., 2005, pp. 1–12.
- [3] A. M. Bittner, M. Zhu, Y. Yang, H. F. Waibel, M. Konuma, and U. Starke, "Ageing of electrochemical double layer capacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 203, pp. 262–273, 2012.
- [4] H. Wang and L. Pilon, "Reply to comments on "intrinsic limitations of impedance measurements in determining electric double layer capacitances" by H. Wang, L. Pilon [*Electrochimica Acta* 63 (2012) 55]," *Electrochimica Acta*, vol. 76, pp. 529–531, 2012.
- [5] H. Yang and Y. Zhang, "Self-discharge analysis and characterization of supercapacitors for environmentally powered wireless sensor network applications," *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 8866–8873, 2011.
- [6] JCGM, *Vocabulaire international de métrologie - Concepts fondamentaux et généraux des termes associés (VIM)*. Paris : JCGM 200 :2012, 2012.
- [7] —, *Evaluation of measurement data - An introduction to the "Guide to the expression of uncertainty in measurement"*. Paris : JCGM 104 :2009, 2009.