



# Laboratoire Ampère

Unité Mixte de Recherche CNRS

Génie Électrique, Électromagnétisme, Automatique, Microbiologie Environnementale et Applications

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

**Approche du composant au système de stockage.**

**Présenté par Paul KRECZANIK**

**Directeurs de thèse : Guy CLERC**

**Pascal VENET**

**Intervenants : Christian MARTIN, Gérard ROJAT**





## ↳ Objectif général

- Hybridation électrique des trolleybus permettant la récupération de l'énergie de freinage

## ↳ Partenaires du projet

- Entreprises : IRISBUS (IVECO), ERCYTEEL, IMAGINE
- Universitaire : Laboratoire Ampère
- Projet labellisé par le Pôle de Compétitivité LUTB (Lyon Urban Truck and Bus 2015)

## Fonctionnement actuel et les problèmes liés

- ⇒ **Source d'énergie unique : les lignes aériennes morcelées en tronçons**  
⇒ **Différents défauts d'alimentation peuvent apparaître**

### a) Microcoupures



- Isolateur



- Aiguillage



- Croisement

### b) Effondrement de la tension aérienne sur un tronçon

- Accélération simultanée de trolleybus

### c) Perte de contact

- Déperchage accidentel
- Accident ou travaux sur la voie ...

### ⇒ **Conséquences**

- Répercussions des coupures sur le bon fonctionnement du trolleybus
- Réduction de la durée de vie des systèmes électriques embarqués

⇒ **Energie de freinage principalement dissipée dans des rhéostats en toiture**

## Apport envisageable par un système de stockage embarqué

- ↪ **Récupérer l'énergie de freinage**
  - Diminution de la consommation
- ↪ **S'affranchir des défauts d'alimentation de la ligne aérienne**
  - Amélioration de la fiabilité des auxiliaires
- ↪ **Lisser la consommation du trolleybus**
  - Augmentation du nombre de véhicules en circulation
- ↪ **Permettre une courte autonomie au véhicule**
  - Souplesse d'utilisation (désélection des croisements ...)



### Objectif principal de l'étude :

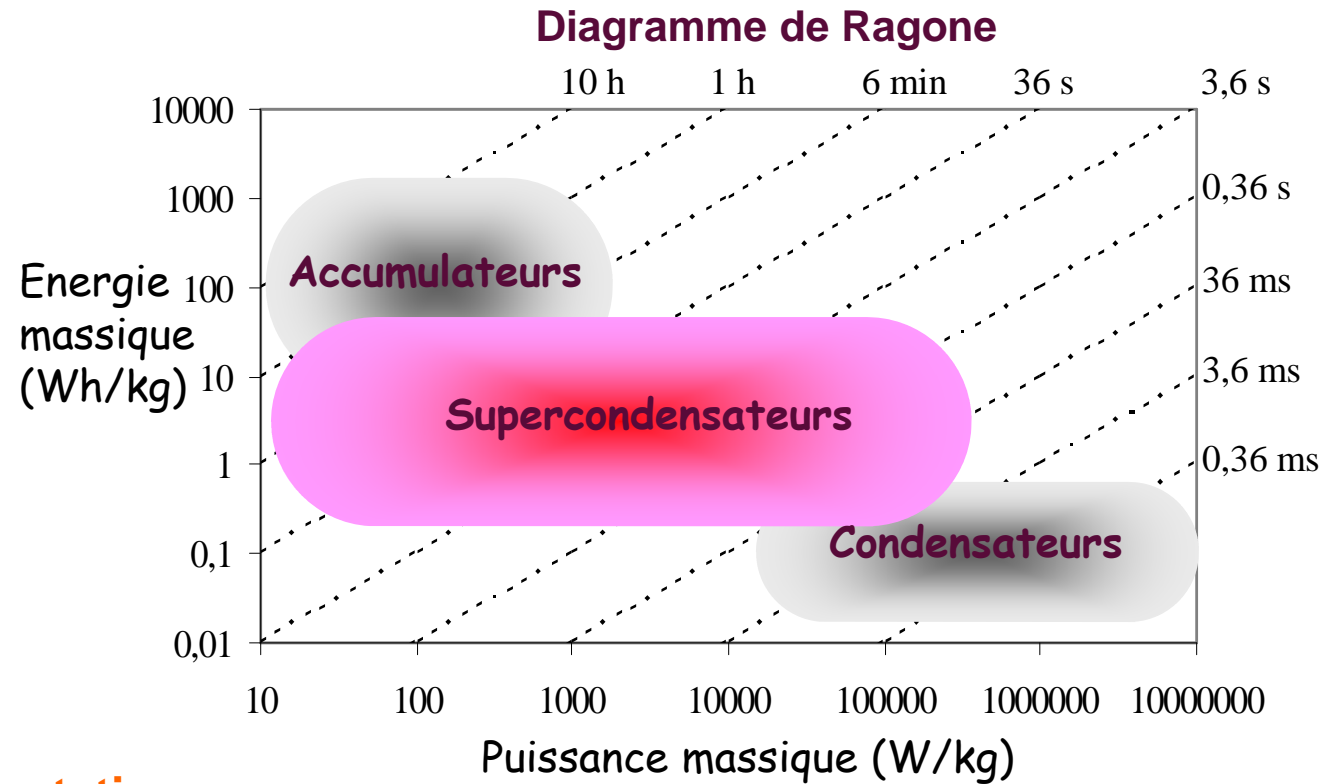
Estimation de la durée de vie du système de stockage



# Sommaire de la présentation

↗	<b>Partie 1 : Le supercondensateur</b>	Supercondensateur
	<ul style="list-style-type: none"><li>○ Intérêts du supercondensateur</li><li>○ Constitution, fonctionnement et principaux mécanismes de vieillissement</li><li>○ Méthodes de caractérisation utilisées</li></ul>	
↗	<b>Partie 2 : Les essais de vieillissement calendaire</b>	Vieillissement calendaire
	<ul style="list-style-type: none"><li>○ Principe et objectifs</li><li>○ Résultats obtenus en cours de vieillissement</li><li>○ Bilan et lois préliminaires associés du vieillissement calendaire</li></ul>	
↗	<b>Partie 3 : Les essais de vieillissement par cyclage</b>	Vieillissement par cyclage
	<ul style="list-style-type: none"><li>○ Principe et objectifs</li><li>○ Résultats obtenus en cours de vieillissement</li><li>○ Bilan sur le vieillissement par cyclage</li><li>○ Estimations des dégradations et de la durée de vie pour un fonctionnement proche de l'application trolleybus</li></ul>	
↗	<b>Partie 4 : Le vieillissement du système de stockage</b>	Système de stockage
	<ul style="list-style-type: none"><li>○ Difficultés et précautions nécessaires</li><li>○ Vieillissement du système complet (coffre) et résultats majeurs</li><li>○ Propositions d'améliorations</li></ul>	
↗	<b>Partie 5 : Conclusion générale et perspectives</b>	Conclusion
		1 >> 2 >> 3 >> 4 >> 5



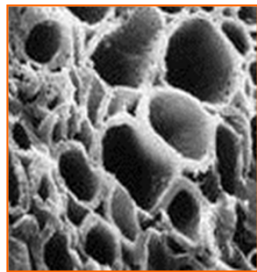
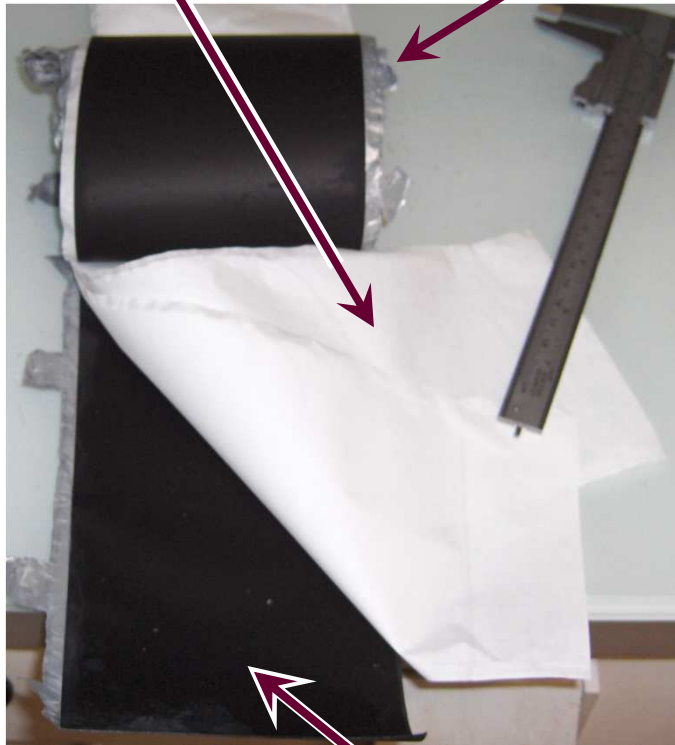


## ↳ Stockage électrostatique

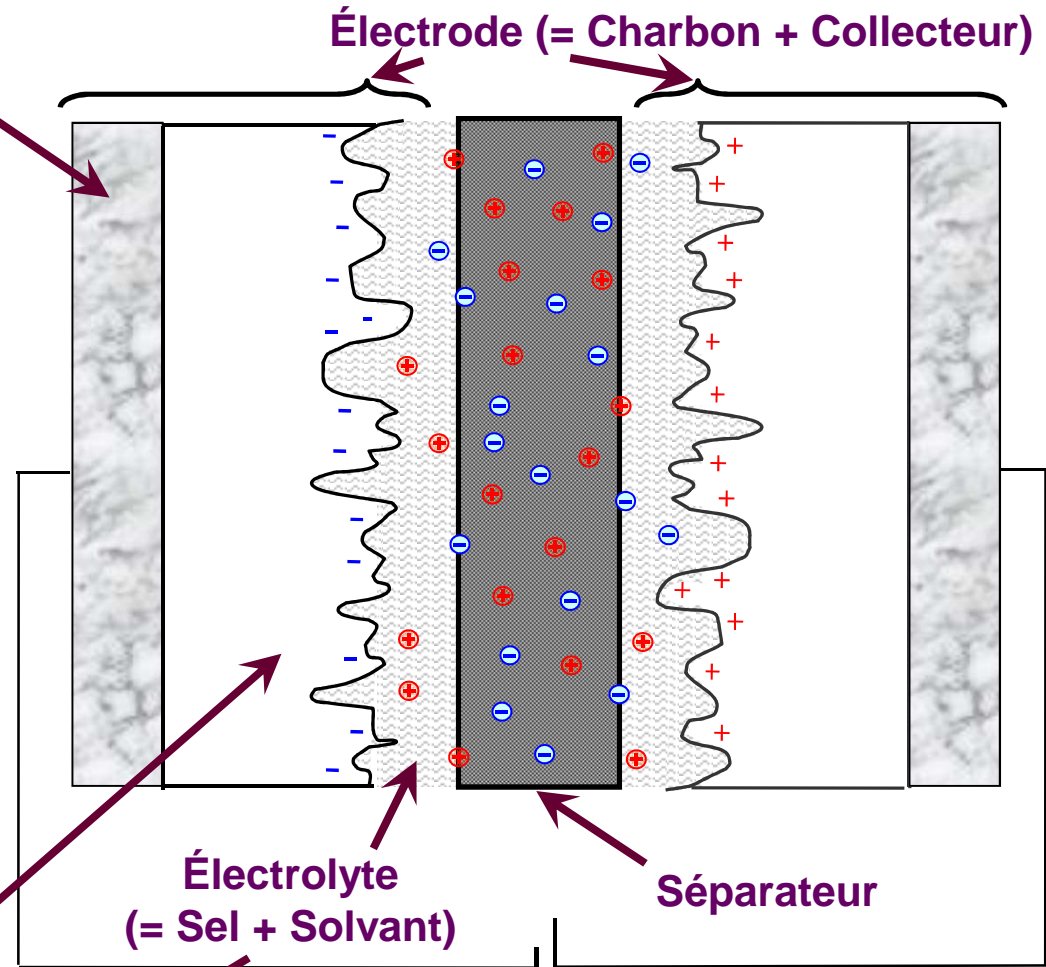
- Puissance d'utilisation élevée
- Endurance élevée en nombre de charge / décharge
- Constante de temps en accord avec les sollicitations de l'application
- Faible énergie stockée partiellement compensée grâce à l'existence d'une autre source d'énergie : les lignes aériennes

# Constitution et Fonctionnement

Séparateur  
Collecteur de courant (feuille d'aluminium)

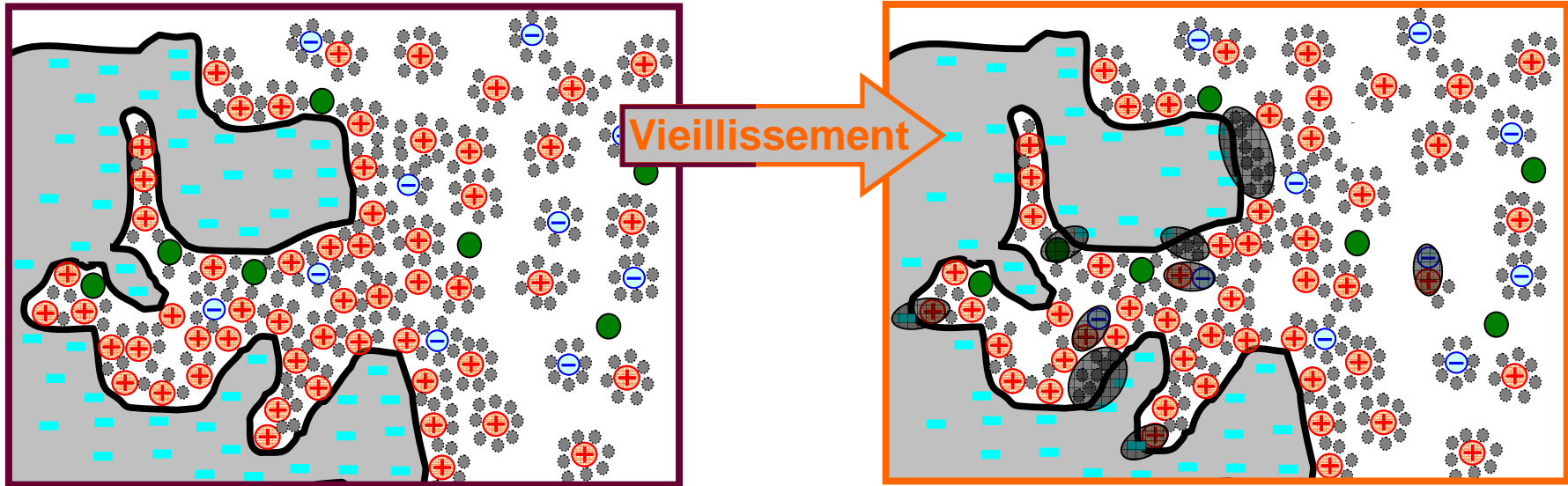


Charbon actif



⊕ Cation de l'électrolyte  
⊖ Anion de l'électrolyte

Charges électroniques dans l'électrode



Equation de la capacité

$$C = \epsilon \frac{S}{e}$$

Porosité du charbon : **S**

Faible distance entre les charges : **e**

⇒ **C**

Equation de la conductivité ionique de l'électrolyte

$$k = F \sum_i z_i c_i u_i$$

Concentration ionique : **c<sub>i</sub>**

⇒ **k** ⇒ **R<sub>el</sub>**

Mécanismes de vieillissement  
⇒ réactions d'oxydoréductions

⇒ Dépôt dans la porosité

Réactif ?

- Solvant

- Sel

- Impureté



## 3 méthodes différentes pour caractériser les paramètres électriques du supercondensateur

### ↳ Caractérisation « constructeur »

- Utilise un cycle complet de charge / décharge du composant

### ↳ Caractérisation « différentielle »

- Se fait au cours d'une charge ou d'une décharge

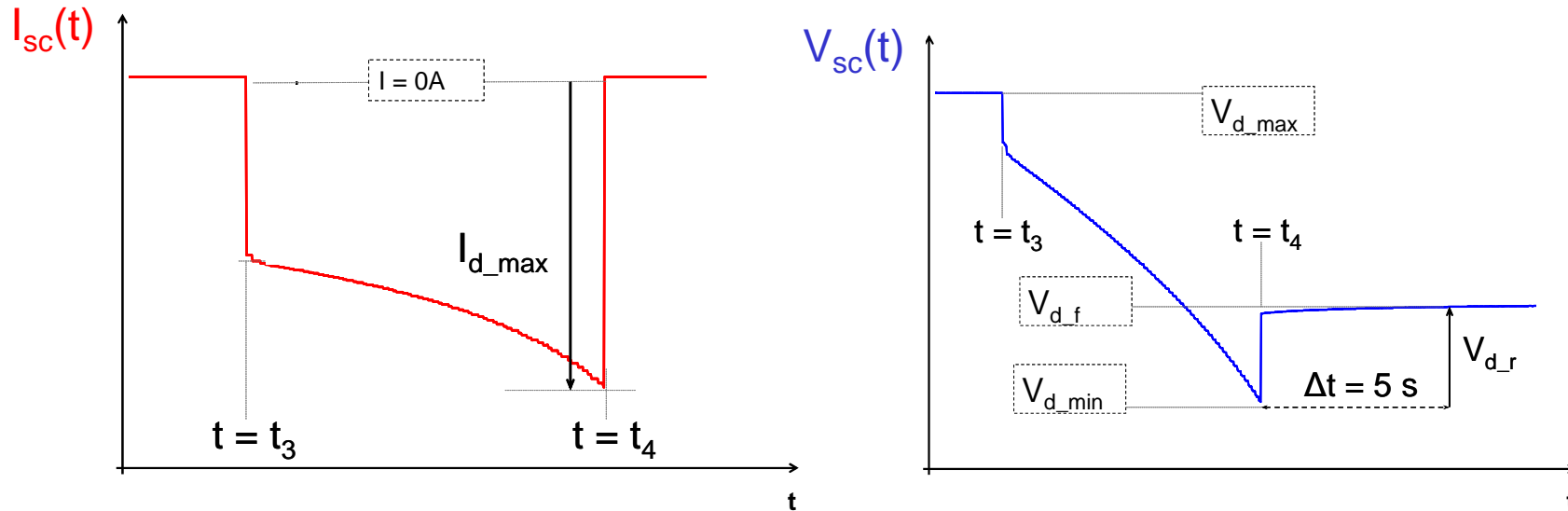
### ↳ Caractérisation « fréquentielle »

- Excitation à fréquence variable d'un composant et observation de sa réponse (pour une tension de polarisation)



# Caractérisation « constructeur »

Caractérisation de l'ESR et de la capacité lors de la décharge (comme le propose le constructeur)



$$R_d = \left| \frac{V_{d_r}}{I_{d_{max}}} \right| = \left| \frac{V_{d_{min}} - V_{d_f}}{I_{d_{max}}} \right|$$

$$C_d = \frac{\int_{t_3}^{t_4} I_{sc}(t) dt}{V_{sc}(t_3) - V_{sc}(t_4 + 5)} = \frac{Q_d}{V_{d_{max}} - V_{d_f}}$$

**Complément :**  
caractérisation à la charge  
⇒  $R_c$  et  $C_c$

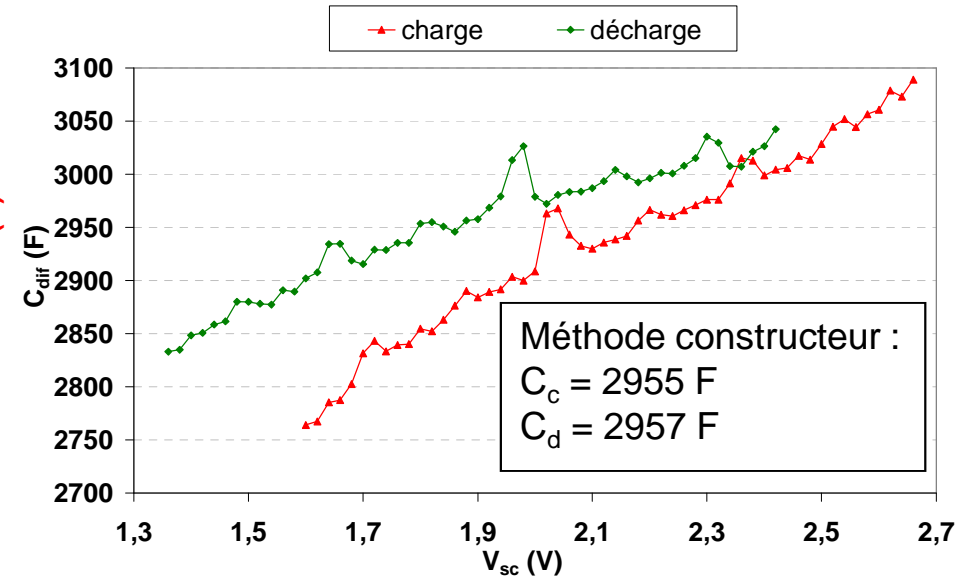
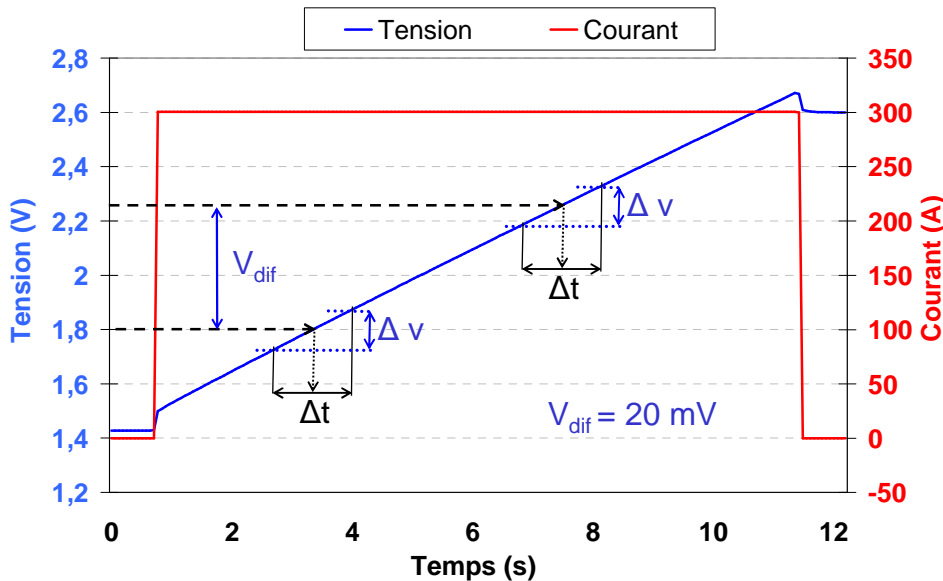
**Caractérisation de l'ESR énergétique grâce aux pertes mesurées sur le cycle** ⇒

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

↪ Une valeur de chaque paramètre pour 1 cycle de charge/décharge

## Equation utilisée

$$C_{dif}(V_{sc}) = \frac{\frac{dQ(t)}{dt}}{\frac{dV_{sc}(t)}{dt}} = \frac{I_{sc}(t)}{\frac{dV_{sc}(t)}{dt}} \Rightarrow C_{dif}(V_{sc}) = \frac{\frac{1}{\Delta t} \int_{\Delta t} I_{sc}(t) dt}{\frac{dV_{sc}(t)}{dt}} = \frac{\langle I_{sc} \rangle \cdot \Delta t}{\Delta V(t)}$$



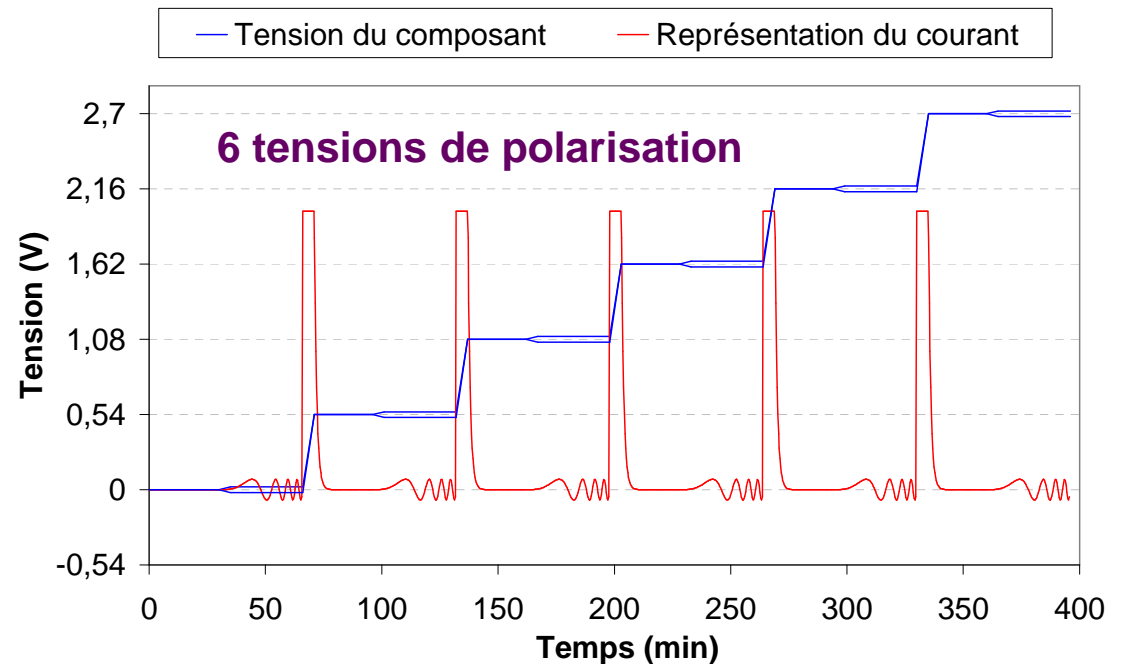
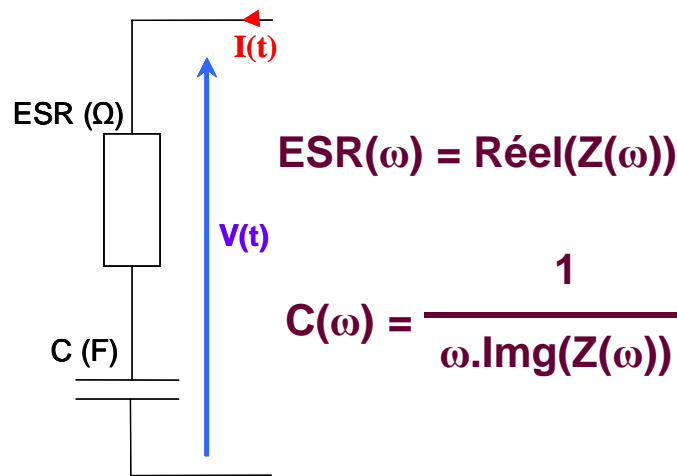
↳ 2 courbes de caractérisation de la capacité pour 1 cycle de charge/décharge

- ↪ Application de la tension de polarisation pendant 30 minutes avant la mesure
  - Permet la contribution des pores difficilement accessibles
- ↪ Excitation sinusoïdale du composant (Amplitude : 10 mV ; Fréquence : 30 kHz à 10 mHz)
  - Dédution du comportement du supercondensateur pour plusieurs fréquences

}

**Spectroscopie simple**

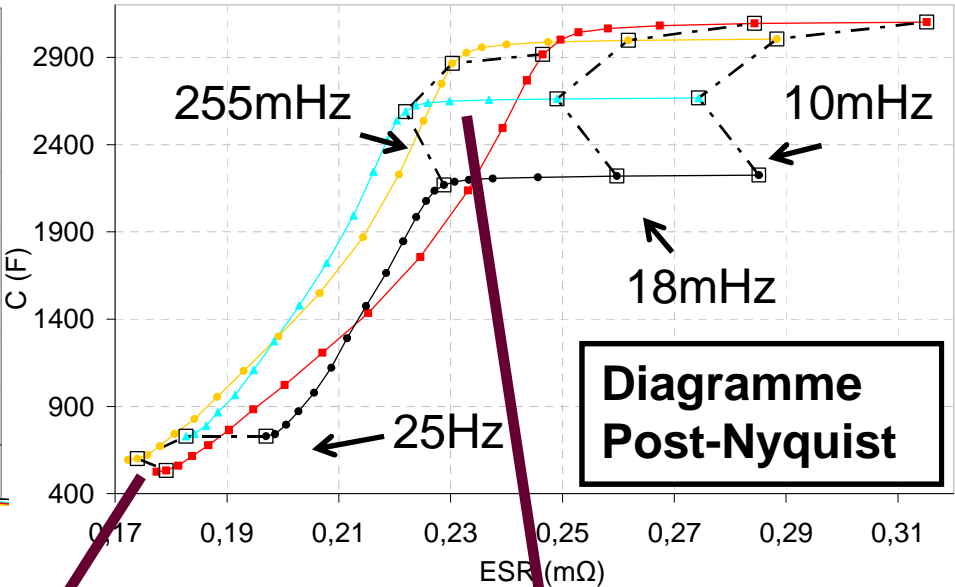
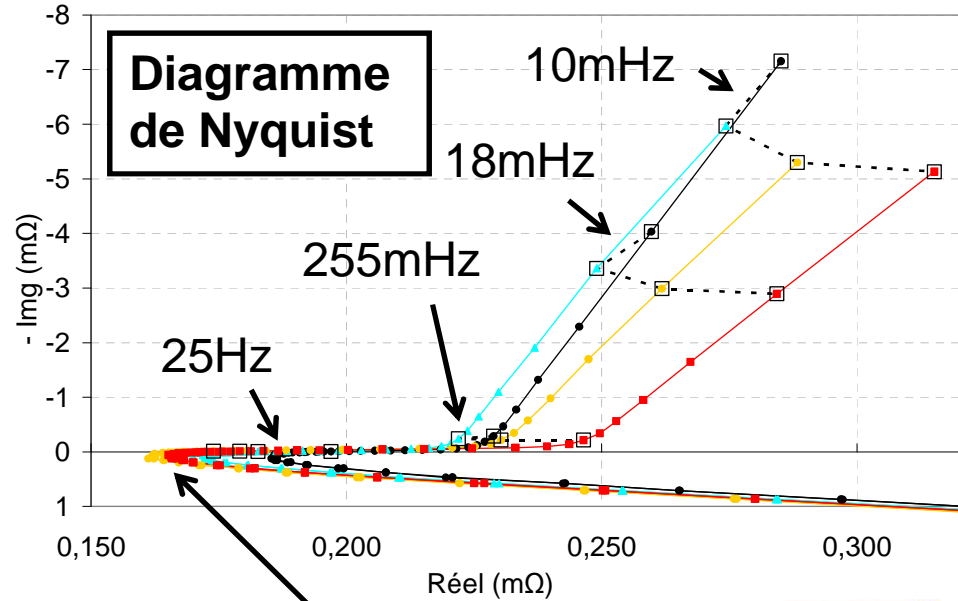
Identification de l'impédance sur un modèle RC :



⇒ Spectroscopie complète

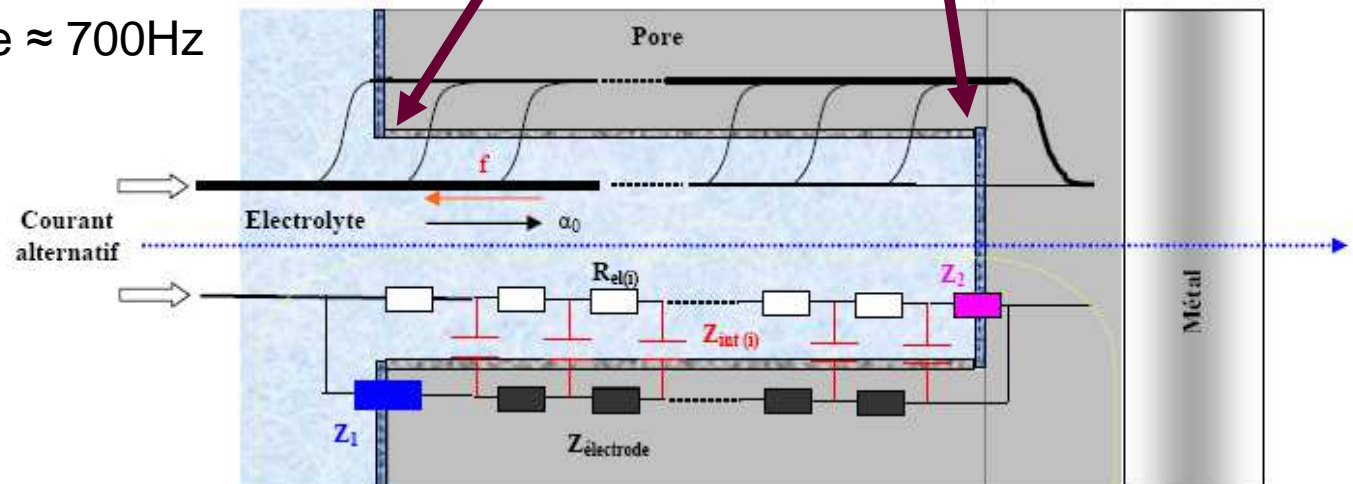
# Résultat d'une caractérisation « fréquentielle »

Tension considérée : ● 0,00 ▲ 1,08 ● 2,16 ■ 2,70



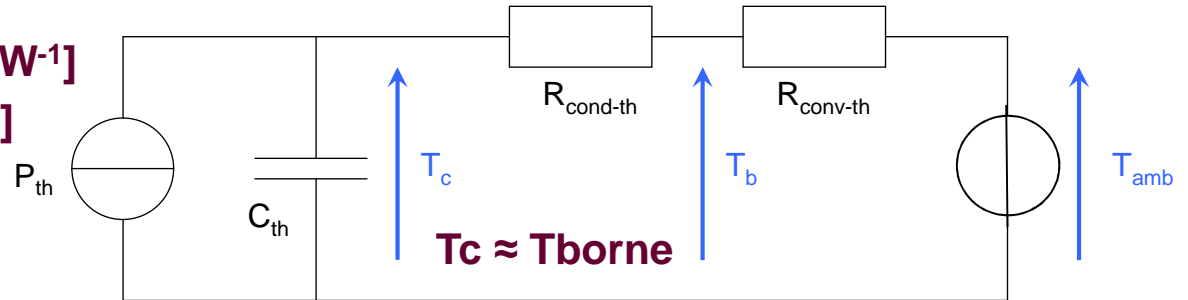
Fréquence de résonance  $\approx 700\text{Hz}$

**Méthode constructeur :**  
 $C_c = 2955 \text{ F}$   
 $C_d = 2957 \text{ F}$   
 $R_c = 0,256\text{m}\Omega$   
 $R_d = 0,244\text{m}\Omega$   
 $R_e = 0,250\text{m}\Omega$

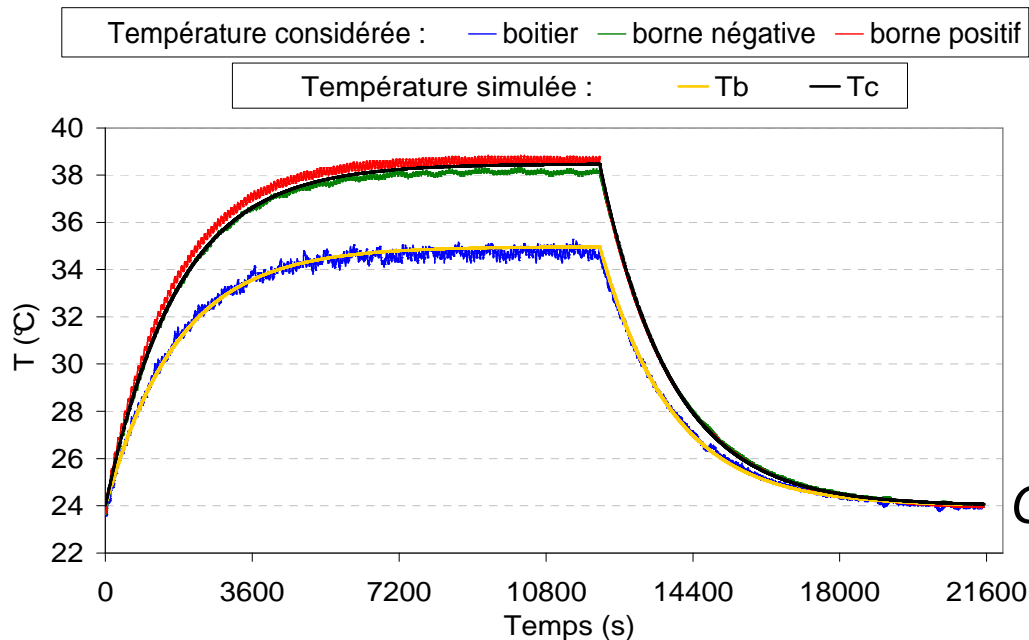


## Modèle thermique utilisé

- $R_{th}$  : Résistance thermique [ $K.W^{-1}$ ]
- $C_{th}$  : Capacité thermique [ $J.K^{-1}$ ]
- $P_{th}$  : Source thermique [ $W$ ]



## Relevés en température utilisés pour l'identification



### Régime permanent lors du cyclage

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

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

### Lors du repos

$$C_{th} = \frac{\tau_{th}}{R_{conv-th} + R_{cond-th}} \approx \frac{1750}{2,34} = 748 \text{ [J.K}^{-1}\text{]}$$

**Principe**

**Vieillissement calendaire**

- Température constante maîtrisée à l'aide d'une enceinte climatique
- Tension constante maintenue à l'aide d'une alimentation stabilisée

**Objectifs**

**Identifier l'influence de la température**

- Réalisation de plusieurs vieillissements à températures différentes et tension identique

**Identifier l'influence de la tension**

- Plusieurs vieillissements à tensions différentes et température identique



**Essais menés sur des lots de 3 supercondensateurs**

Lot 1 vieilli à  
2,7V ; 70°C

←→  
Ecart de 5°C

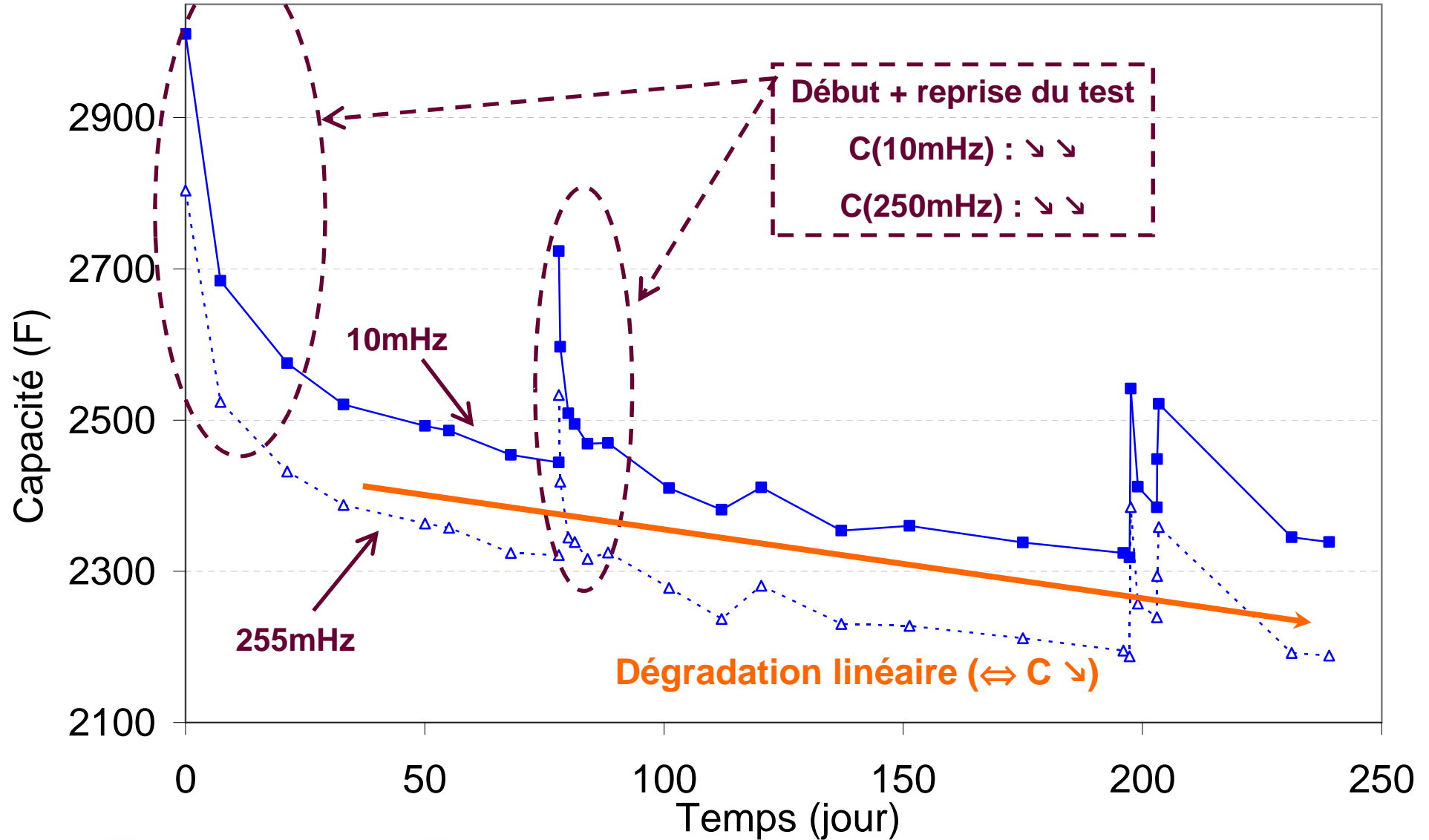
Lot 2 vieilli à  
2,7V ; 65°C

←→  
Ecart de 0,2V

Lot 3 vieilli à  
2,5V ; 65°C

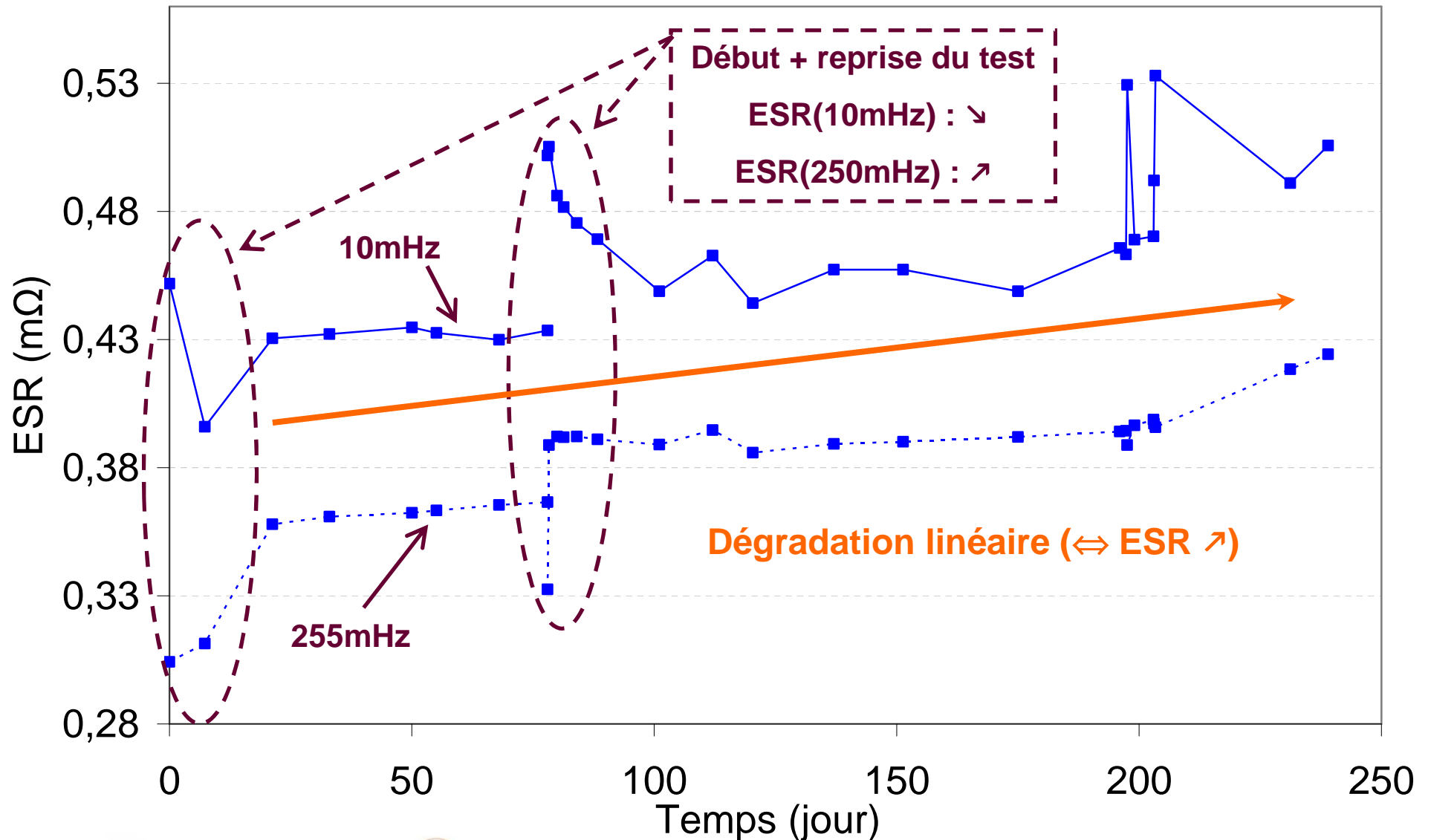


# Résultats obtenus sur la capacité en cours de vieillissement (scP07 ∈ Lot3 : 2,5V ; 65°C)





# Résultats obtenus sur l'ESR en cours de vieillissement (scP07 ∈ Lot3 : 2,5V ; 65°C)





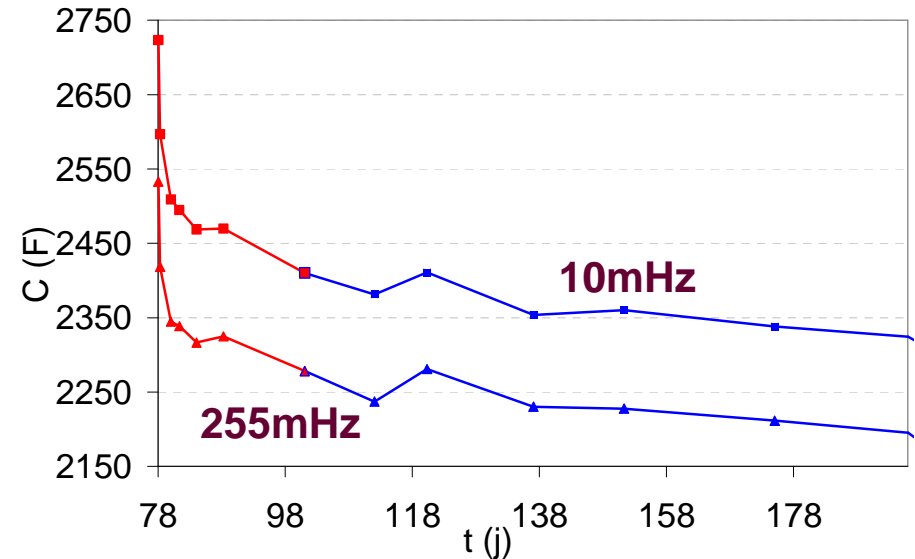
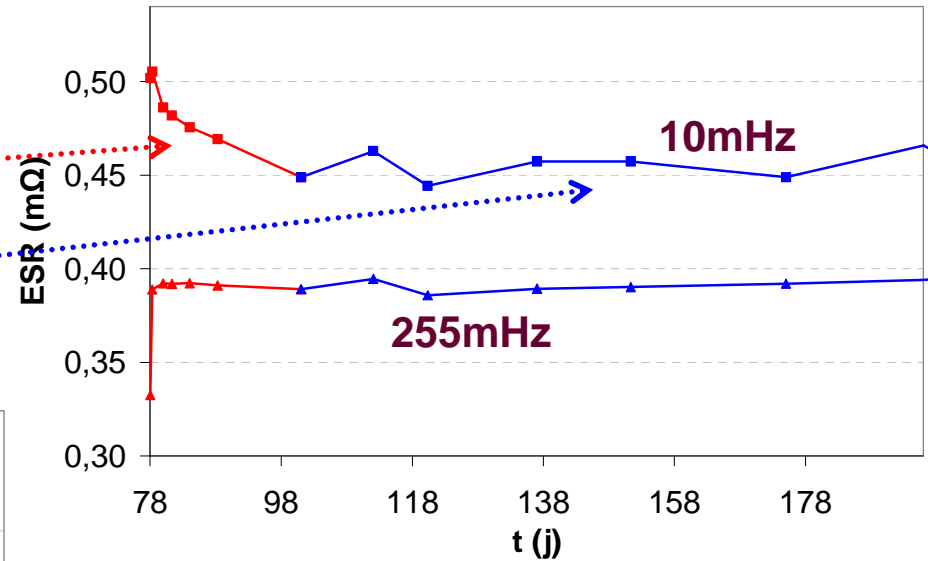
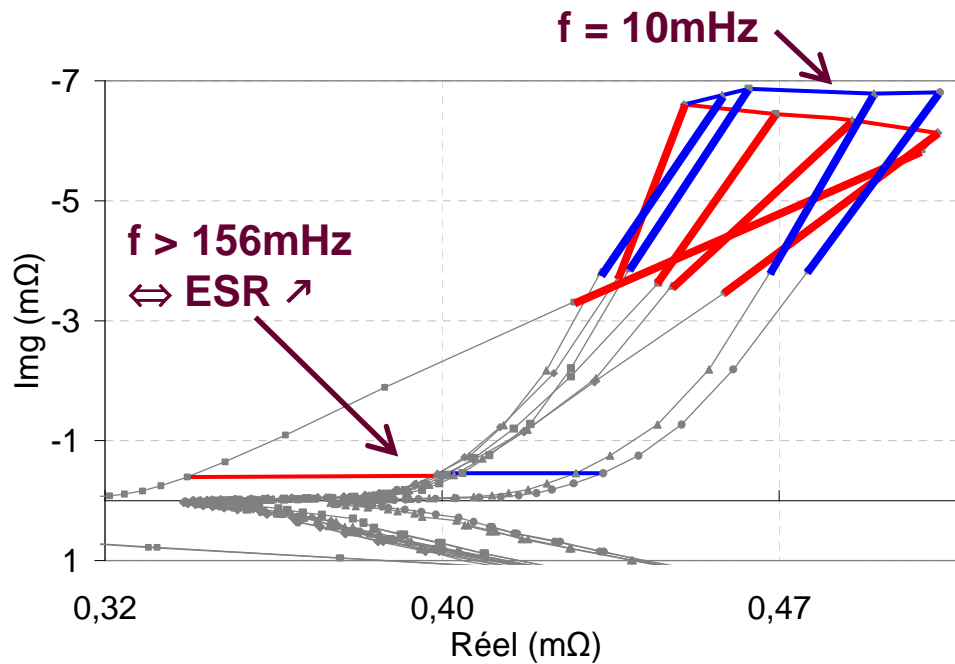
# Résultats obtenus au cours de vieillissement (scP07 : 2,5V ; 65°C)

**Reprise**

⇔  $t \in [0;23]$  jours : ESR(10mHz) ↓

longtemps après la reprise

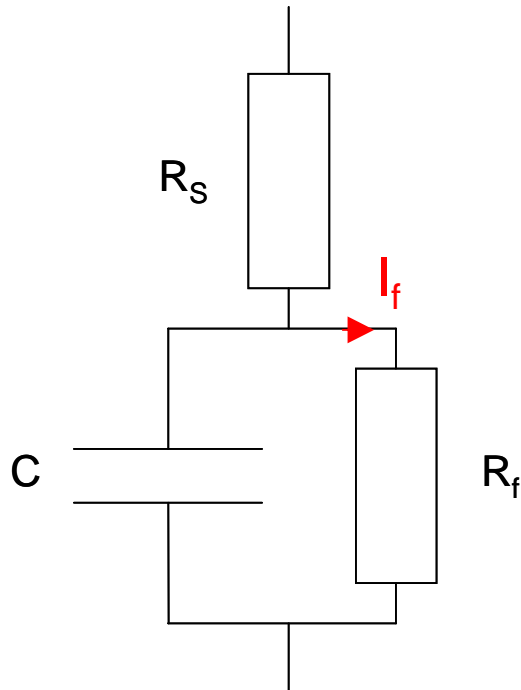
⇔  $t > 23$  j : ESR(10mHz) ↑



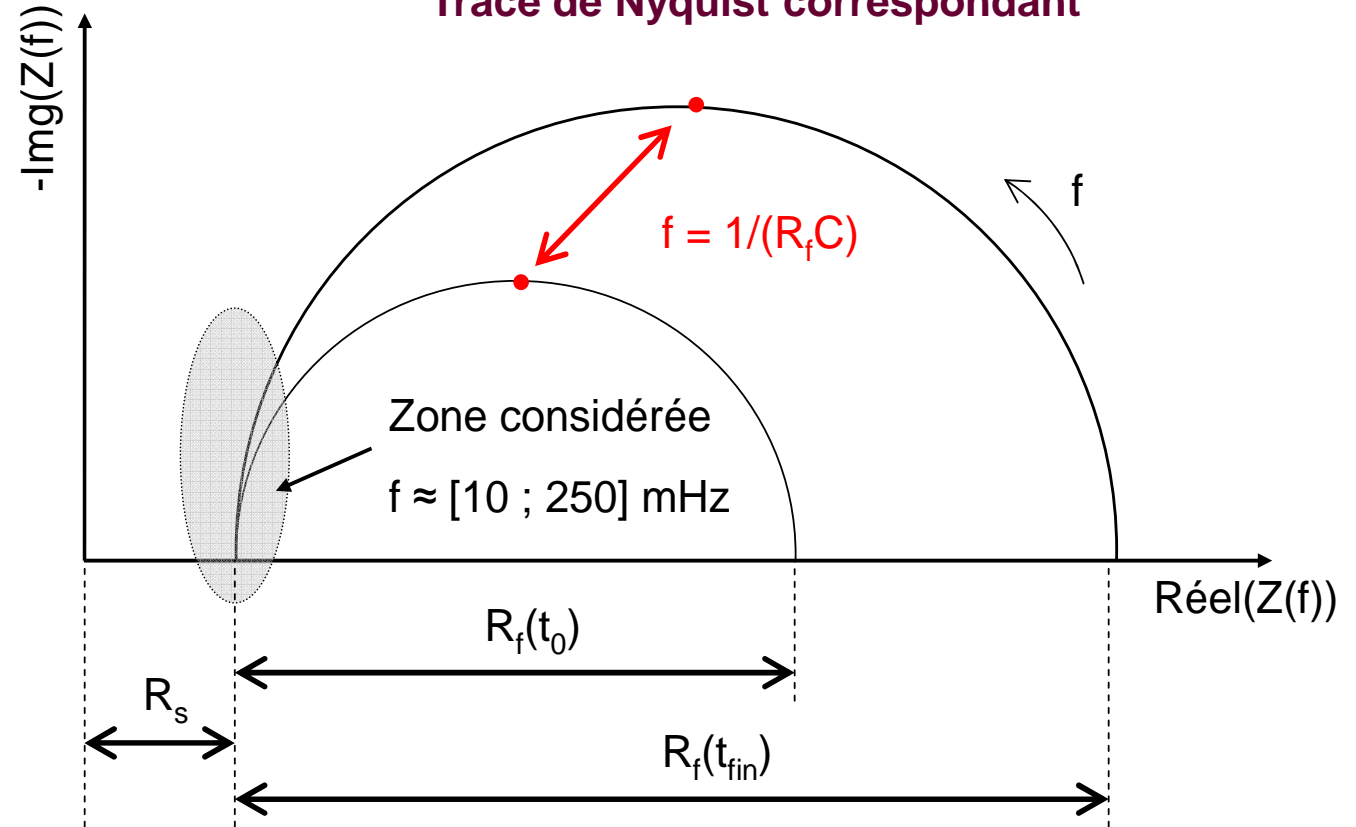
Reprise du test à 78 jours



Modèle simple



Tracé de Nyquist correspondant



$I_f \searrow \Rightarrow R_f \nearrow \Rightarrow \text{ESR}(10\text{mHz}) \searrow$

Augmentation de la résistance de fuite ( $R_f$ ) au cours du vieillissement calendaire

# Bilan sur les résultats du vieillissement calendaire

Température	Expérimental		Constructeur	
	2,5V	2,7V	2,5V	2,7V
70°C	211 jours	43 jours	216 jours	107 jours
65°C	318 jours	64,6 jours	305 jours	153 jours
60°C	478 jours	97 jours	433 jours	215 jours
55°C	718 jours	146 jours	613 jours	305 jours

Publication G. Alcicek

+10°C ⇔ Vie / 2,25

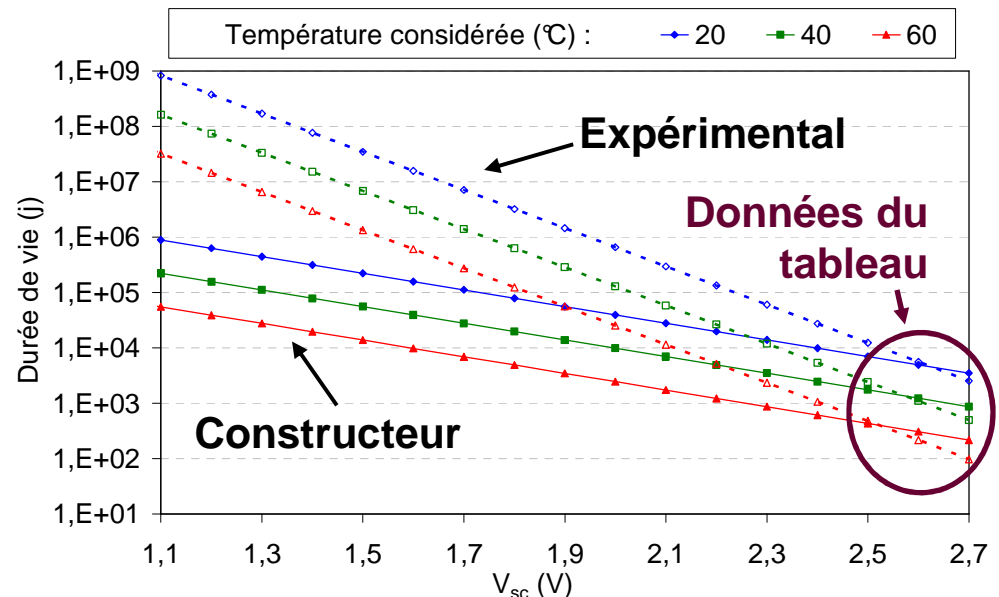
+0,2V ⇔ Vie / 4,9

+0,2V ⇔ Vie / 2

+10°C ⇔ Vie / 2

Equation de la durée de vie pour des contraintes ( $U_i$  ;  $\theta_i$ ) constantes :

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



$$\tau_s(U_i, \theta_i) = \tau_0 \exp\left(-\frac{U_i}{U_0} - \frac{\theta_i}{\theta_0}\right) \quad \text{Vieillessement calendaire} \\ \Leftrightarrow U_i \text{ et } \theta_i \text{ constantes}$$

## ↪ Hypothèses (nécessaires pour des contraintes variables)

- Vitesse de dégradation constante (Vieillessement calendaire  $\Leftrightarrow$  Dégradation linéaire)  
 $\Rightarrow$  La durée de vie est inversement proportionnelle à la vitesse de dégradation
- Les deux critères de fin de vie sont atteints simultanément  
 (-20% de la capacité ; +100% de l'ESR)

$\Rightarrow$  Les dégradations et donc la durée de vie peuvent se calculer à l'aide de la vitesse moyenne de dégradation

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

Durée de vie estimée sur la vitesse moyenne

$$\tau_d(U_i, \theta_i, t) = \frac{1}{\langle v(U_i, \theta_i, t) \rangle}$$

Pentes de dégradation « instantanées »

$$p_C(\tau_s) = \frac{-20\% \times C_0}{\tau_s} \quad p_r(\tau_s) = \frac{+100\% \times ESR_0}{\tau_s}$$

## Principe

### Stockage + transfert d'énergie

- Charge/Décharge de packs entre  $V_n$  et  $V_n/2$  (4 supercondensateurs en série)
- Temps de pause entre charge et décharge ( $\Rightarrow$  température  $< 65^\circ\text{C}$ )

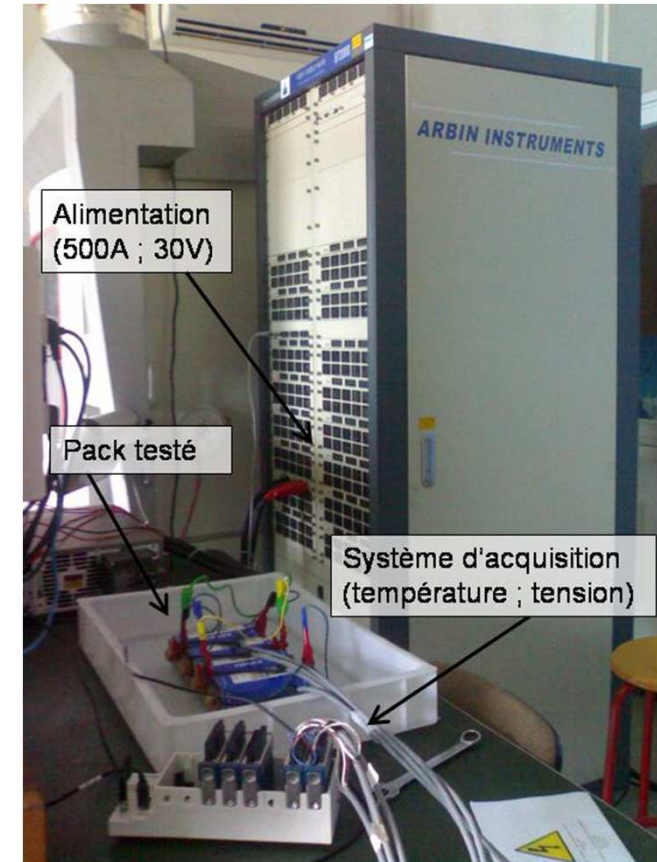
## Objectifs

### Déterminer si la charge/décharge du supercondensateur influence son vieillissement

- Comparaison entre les dégradations observées en cours de cyclage et celles estimées par la loi calendaire

### Quantifier l'impact du cyclage sur les dégradations et la durée de vie des composants

- Réalisation de plusieurs cyclages afin d'extraire l'impact des contraintes influentes



# Cyclages effectués

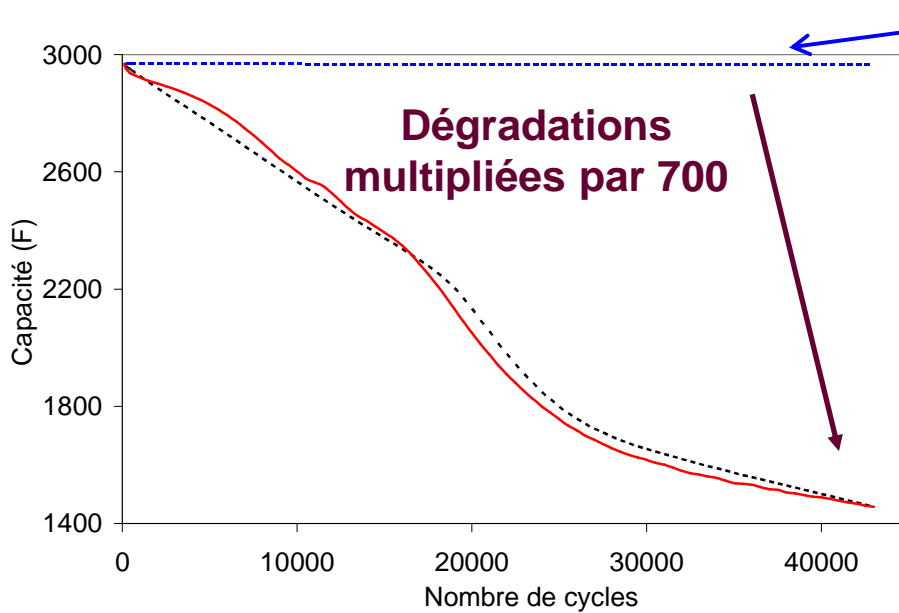
6 packs ont été cyclés :

Pack considéré	Entrées			Sorties			
	Charge Décharge	Temps pause	T amb	T boîtier	$I_{\text{eff}}$	Nb cycles	Temps (jours)
Pack 1	2600W	22,5 s	24°C	<u>63 °C</u>	158 A	<u>1500</u>	1,04
Pack2	2600W	40,7 s	24°C	42 °C	122 A	40000	44,3
Pack3	2600W	31,1 s	24°C	42 °C	148 A	25500	23,4
Pack4	<u>2000W</u>	17,6 s	24°C	45 °C	159 A	57500	38,1
Pack5	2600W	12,4 s	<u>10°C</u>	22 °C	197 A	31500	14,7
Pack6	<u>300A</u>	12,4 s	<u>10°C</u>	21 °C	171 A	43000	18,8



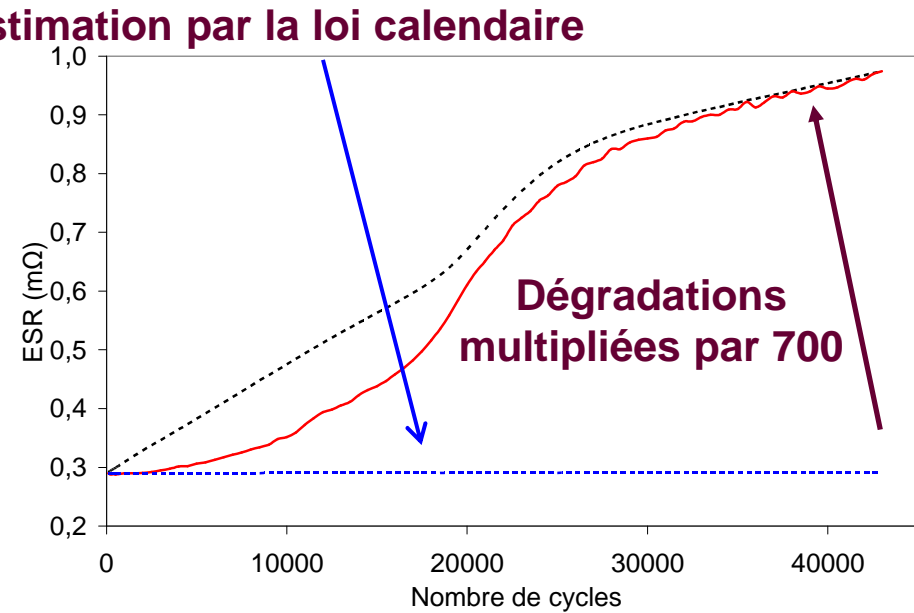
# Observations de dégradation plus importantes lors du cyclage

Dégradation moyenne en cours de cyclage du pack6  
(  $I_{SC}=300A$  ;  $T_{boitier}=21^{\circ}C$  ;  $t_{pause}=12,4s$  ; 43000 cycles  $\Leftrightarrow$  18,8 jours)



Capacité calculée par la méthode constructeur (moyenne de  $C_c$  et  $C_d$ )

-20%  $C_0 \Leftrightarrow$  15000 cycles  $\Leftrightarrow$  7,8 jours



ESR calculée par la méthode constructeur (moyenne de  $R_c$  ;  $R_d$  et  $R_e$ )

+100%  $ESR_0 \Leftrightarrow$  19500 cycles  $\Leftrightarrow$  10 jours

Estimations par la loi calendaire multipliées par 700  $\Leftrightarrow$  dégradations observées

$\Rightarrow$  Influence de la charge/décharge sur le vieillissement



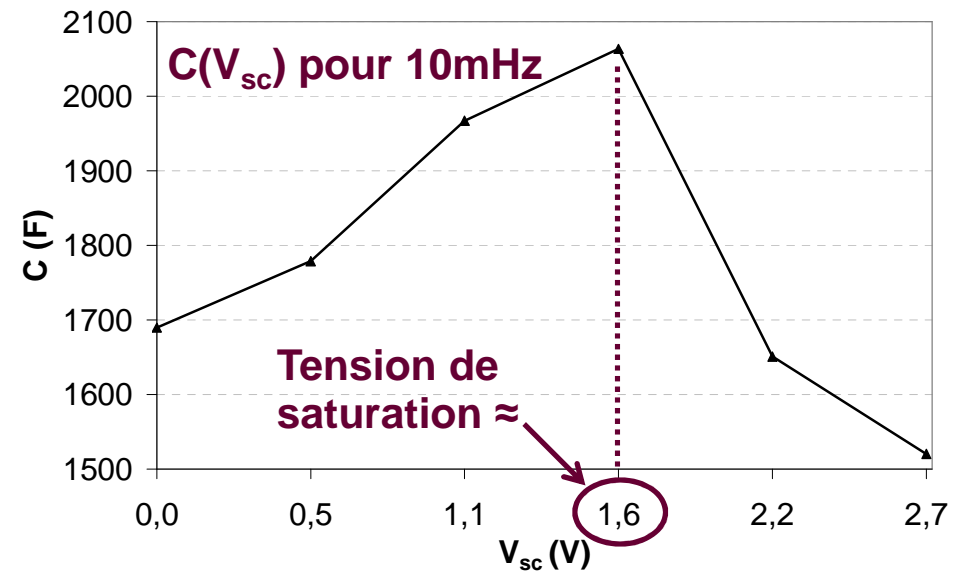
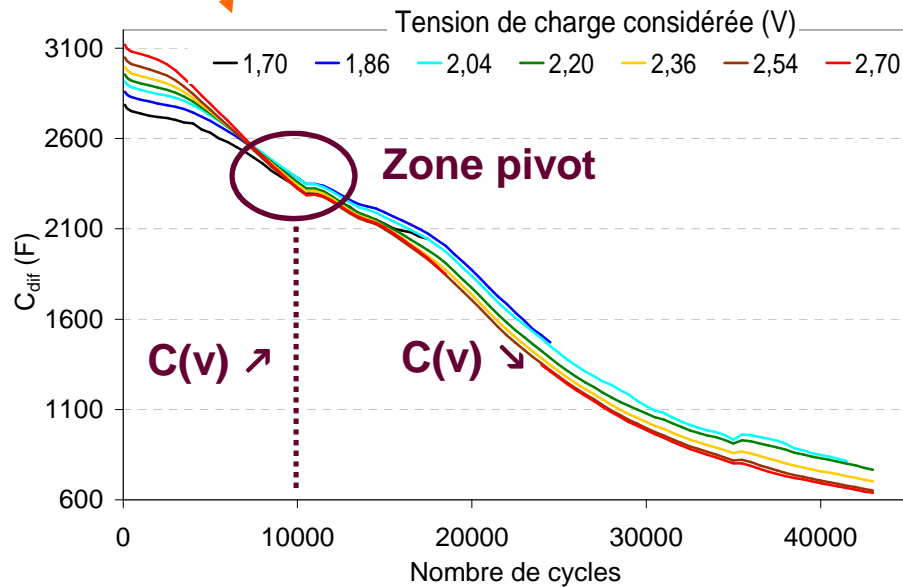
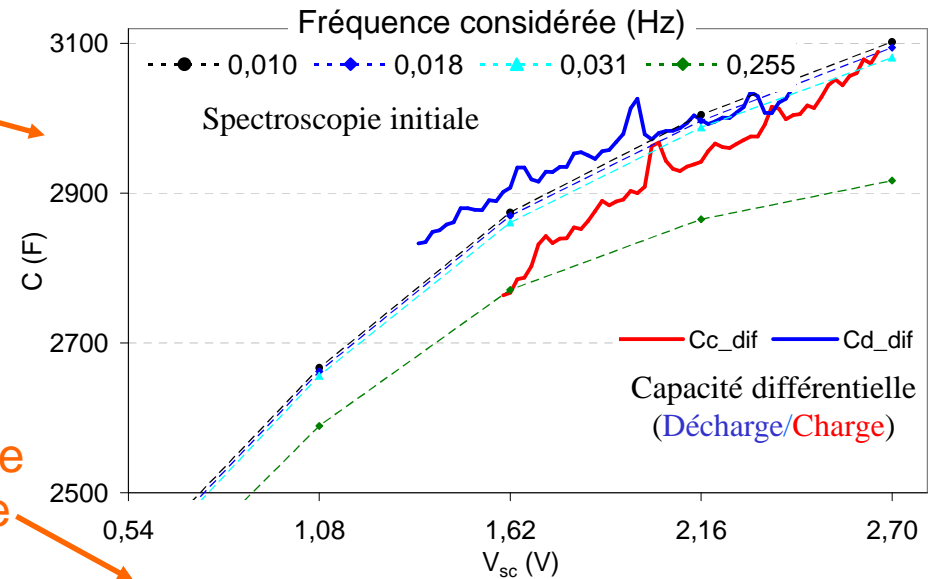


# Inversion de la tendance initiale de $C(V_{sc})$

Initialement  $C(v) \nearrow$

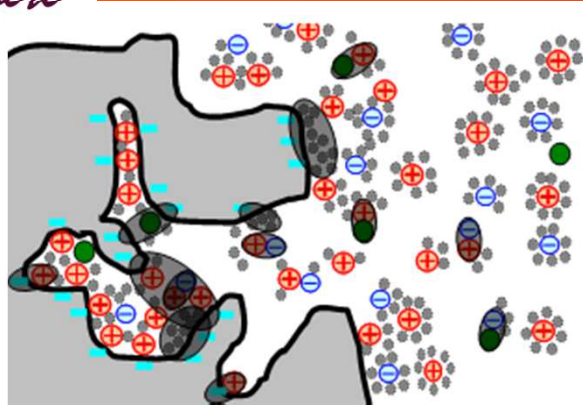
Puis une inversion s'opère sur la plage de tensions de cyclage

Confirmée (pour les tensions élevées) par une mesure de spectroscopie

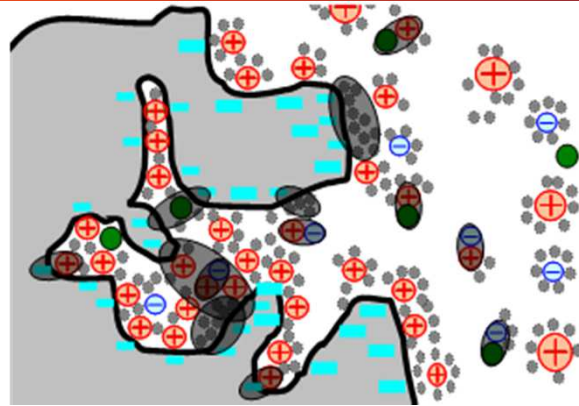


Spectroscopie (1,3 jour après l'arrêt du cyclage)

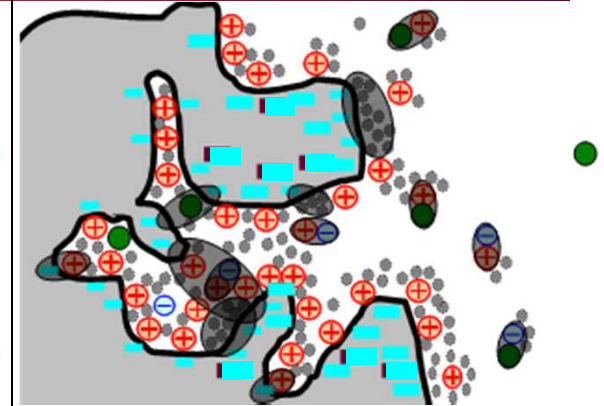
# Illustration d'un supercondensateur fortement vieilli pour interpréter la tension de saturation



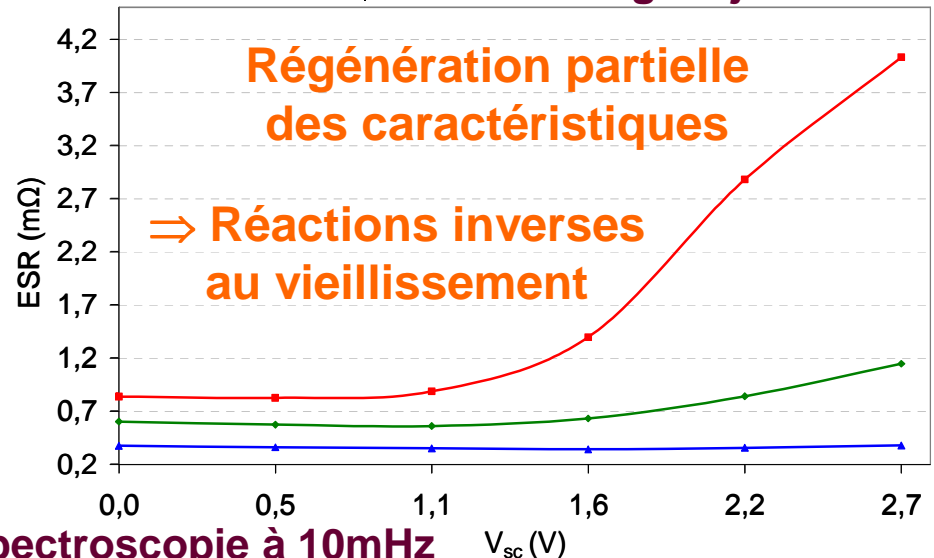
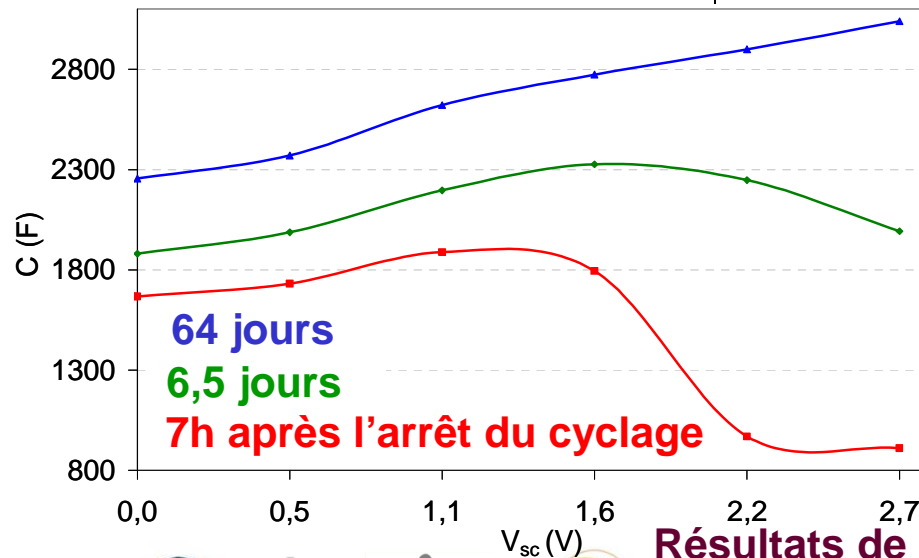
a) Etat fortement vieilli et déchargé  
 ⇔ Peu de porteurs mais tous disponibles pour le stockage



b)  $V_{charge} < V_{saturation}$   
 ⇔ Les porteurs peuvent sans « difficulté » compenser la charge injectée



c)  $V_{charge} > V_{saturation}$   
 ⇔ Les porteurs étant déjà à l'interface, ils peuvent « difficilement » compenser la charge injectée



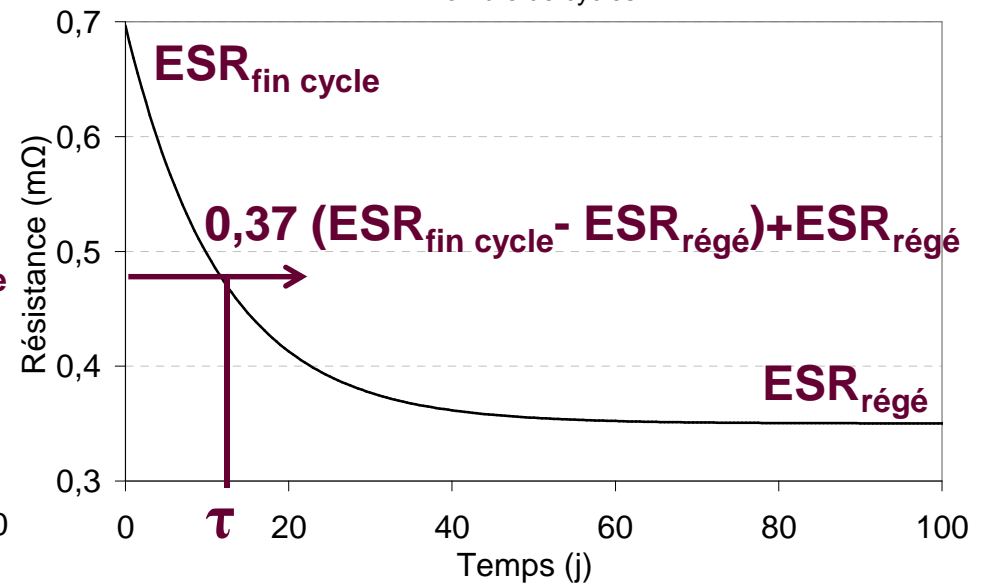
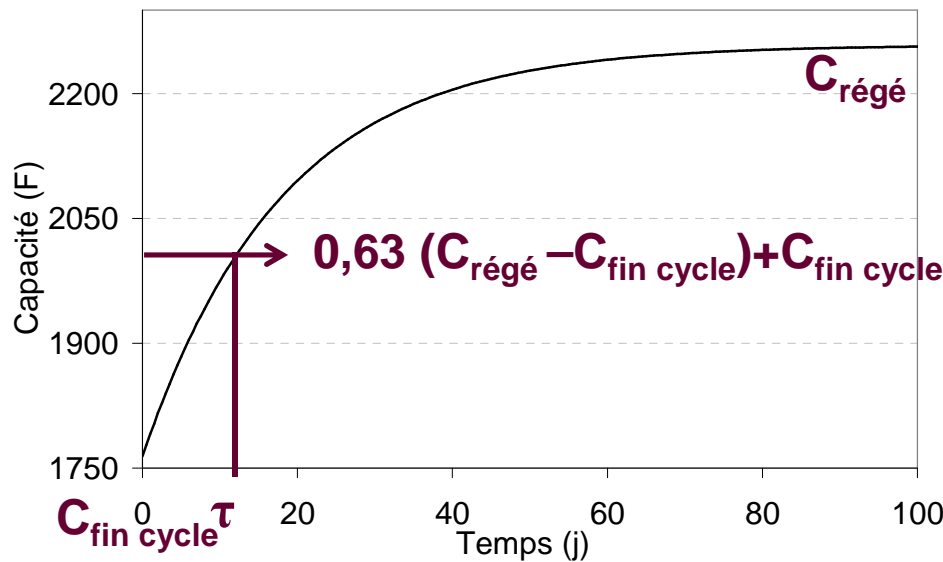
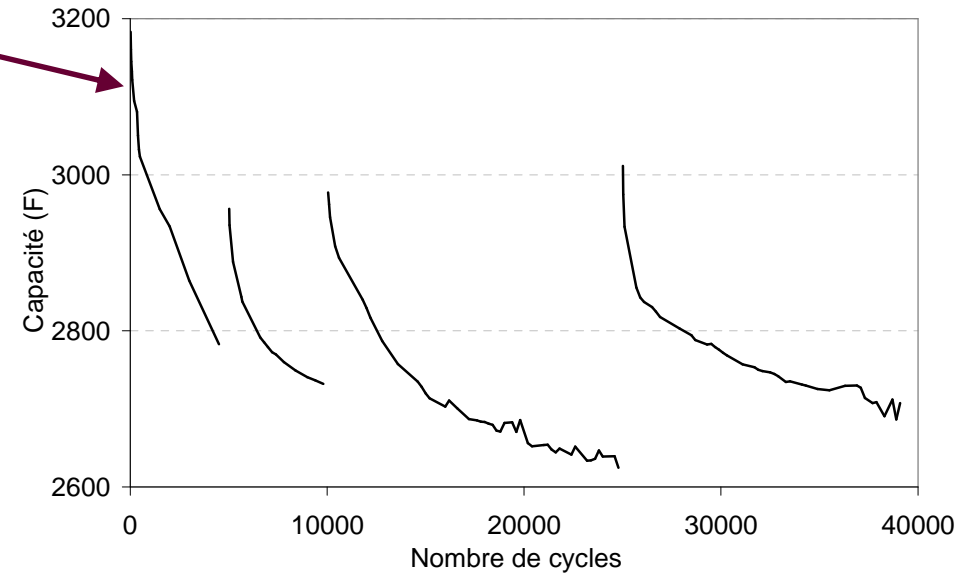
Résultats de spectroscopie à 10mHz



# Importance de la régénération et caractérisation de sa dynamique

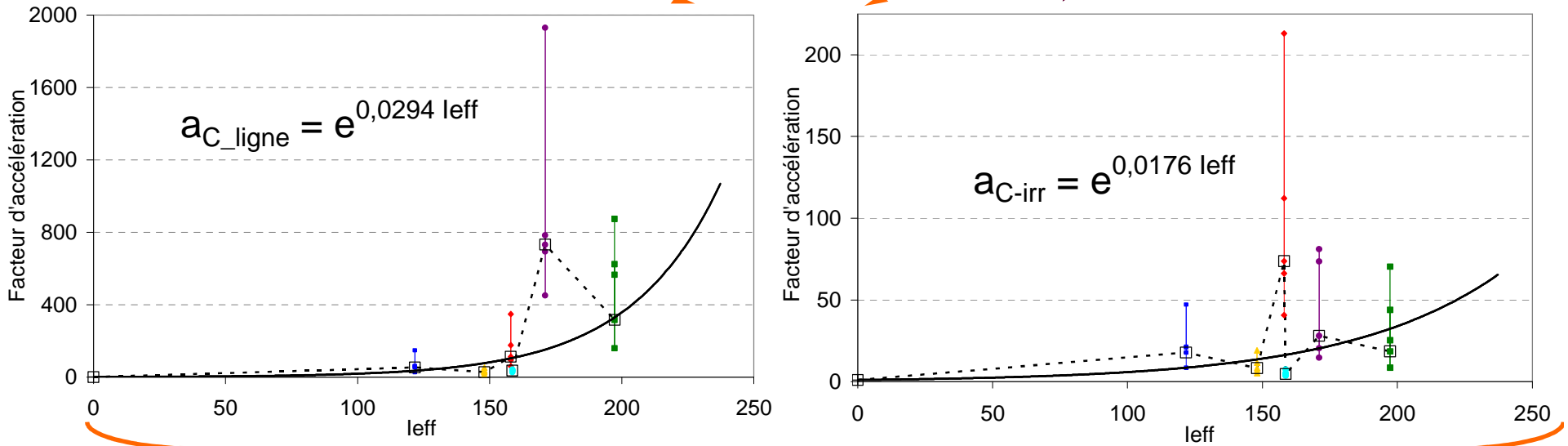
Régénération viable et répétitive  
(pack2  $\Rightarrow$  2600W ;  $T_{amb} = 24^{\circ}\text{C}$  ;  $t_{pause} = 12,4\text{s}$ )

Constante moyenne observée  
pour la régénération  $\tau \approx 13$  jours  
(observation faite sur les packs 5 et 6)



L'utilisation de l'énergie ( $\Leftrightarrow$  charge décharge) impacte le vieillissement

Dégradation « en ligne » = dégradation réversible + dégradation irréversible



Facteur d'accélération à multiplier aux estimations calendaires

$$\langle v_{d\_ligne} \rangle = a_{ligne} \langle v_{d\_calendaire} \rangle$$

$$\langle v_{d\_irr} \rangle = a_{irr} \langle v_{d\_calendaire} \rangle$$

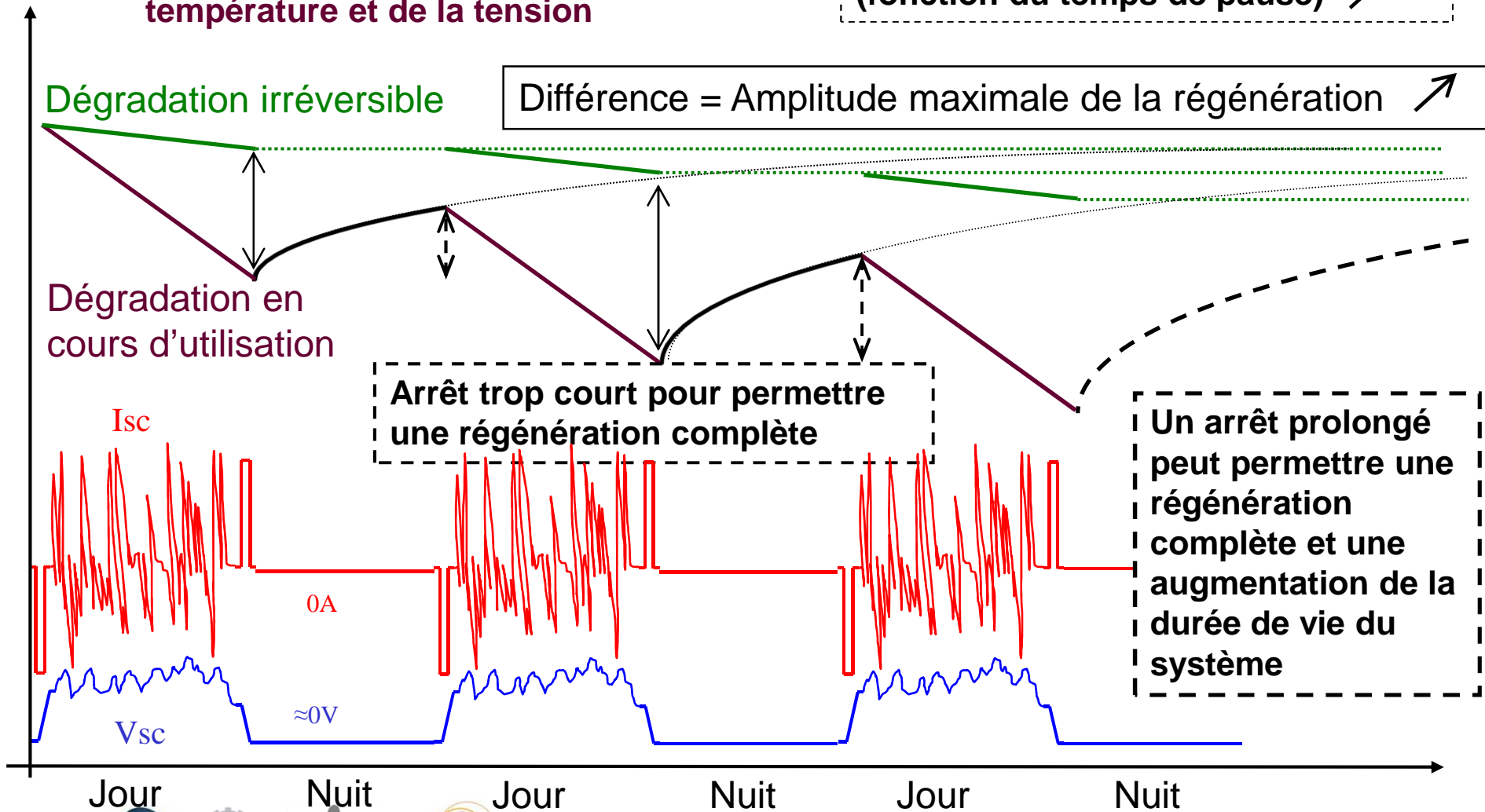
Se déduit de la différence des deux

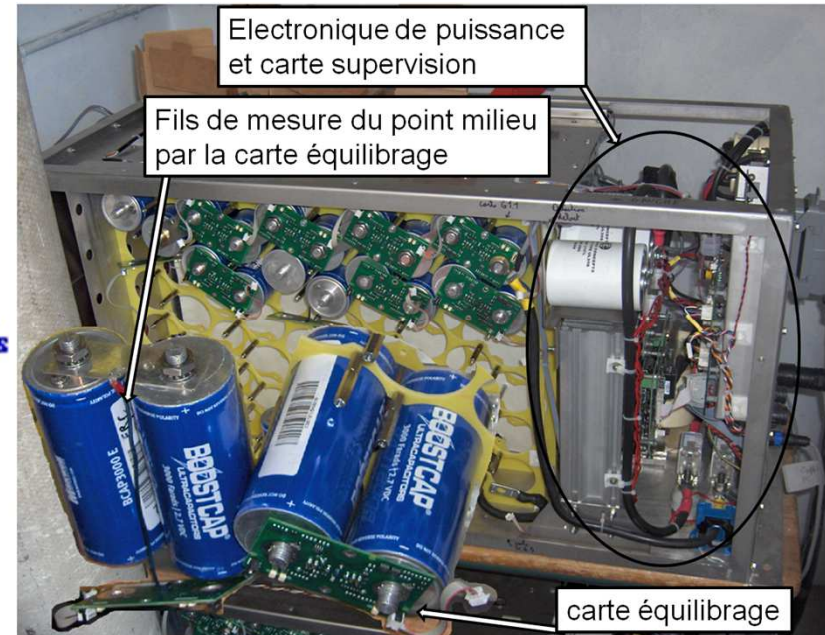
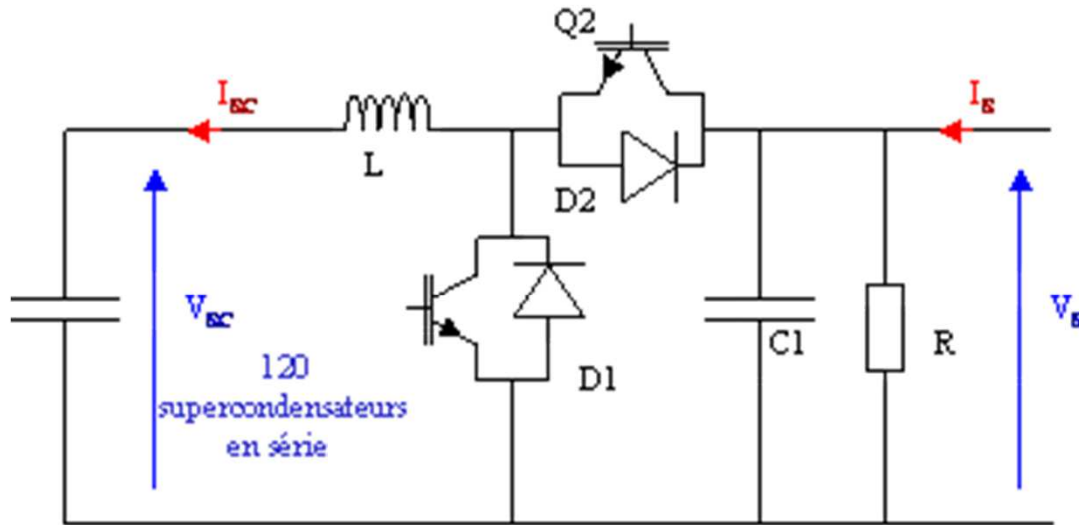


# Estimation de dégradation et de la durée de vie pour un fonctionnement proche de l'application trolleybus

Les dégradations **irréversibles** ou en cours d'utilisation sont fonction du temps d'utilisation, du courant efficace, de la température et de la tension

La régénération correspond à un certain pourcentage de l'amplitude (fonction du temps de pause) ↗





## ↳ Système de stockage considéré

- Coffre de 120 supercondensateurs ( $120\text{ V} < V_{sc} < 300\text{ V}$ )
- Un convertisseur DC/DC
- Puissance maximum 50 kW, énergie stockée 1 MJ

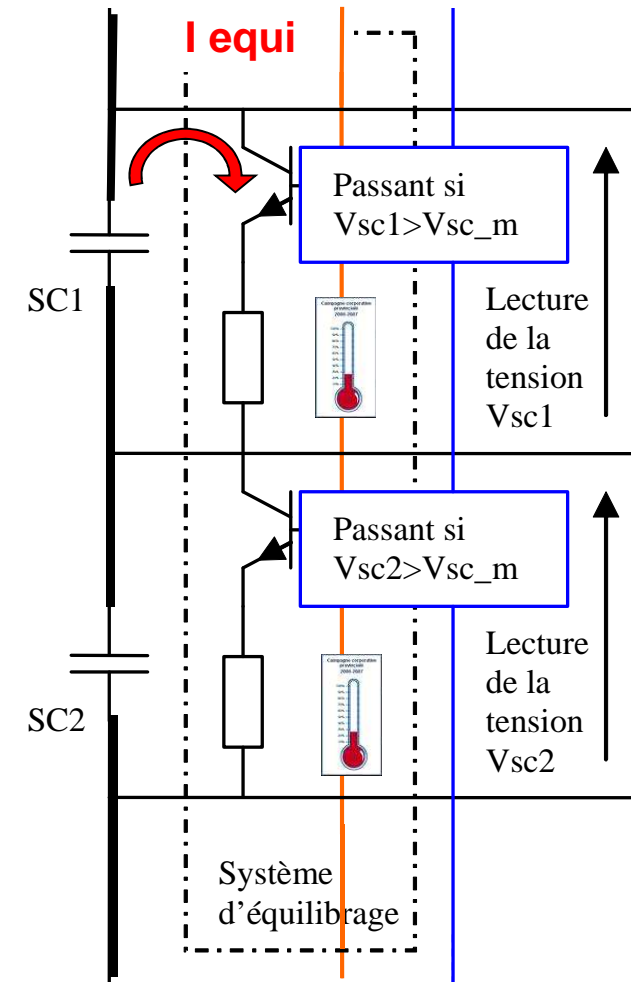
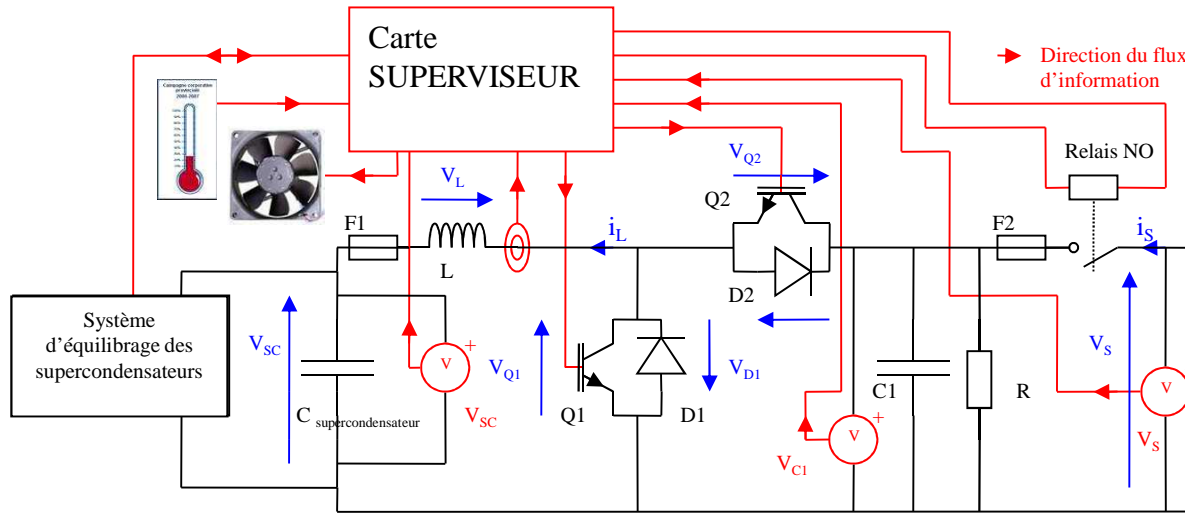


## Difficultés liées à l'utilisation d'un système complet de stockage

- ⇒ **Faible tension nominale**
  - Mise en série d'un nombre important de supercondensateurs
- ⇒ **Dispersion des caractéristiques des supercondensateurs (capacité ; ESR ; courant de fuite)**
  - Tensions différentes aux bornes des supercondensateurs
  - Echauffement inégal des composants
- ⇒ **L'extraction de la chaleur permet d'augmenter les sollicitations du système de stockage**
  - Difficulté d'homogénéiser la température au sein du système de stockage

⇒ **Risque important d'un vieillissement inhomogène des supercondensateurs**

⇒ **Fin de vie du système due essentiellement aux composants les plus vieillis**



- **Mesure (en rouge) ⇒ Fonctionnement et surveillance générale du système**
- **Système proche des composants**
- Surveillance des contraintes appliquées sur les supercondensateurs**

- **Tension**
- **Température**

### Contraintes inhomogènes entre les composants

- **Système d'équilibrage agissant sur les tensions individuelles des supercondensateurs**

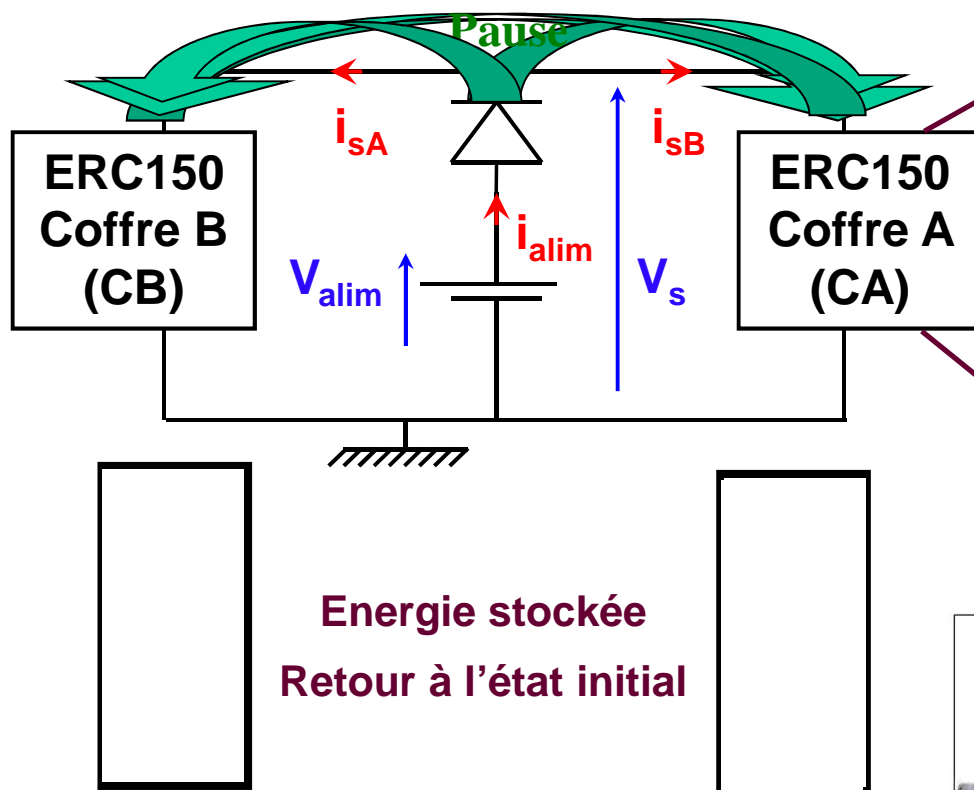
**Surveillance en température**

**Surveillance en tension**

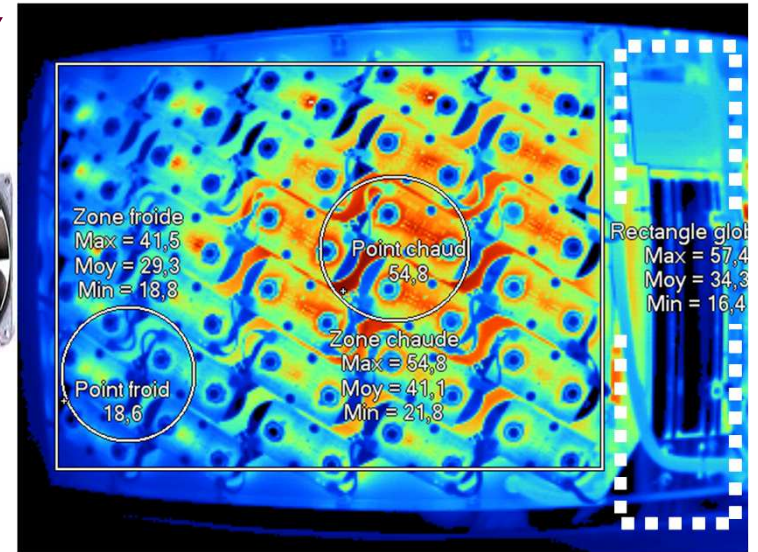


# Test d'endurance : schéma de principe et acquisition

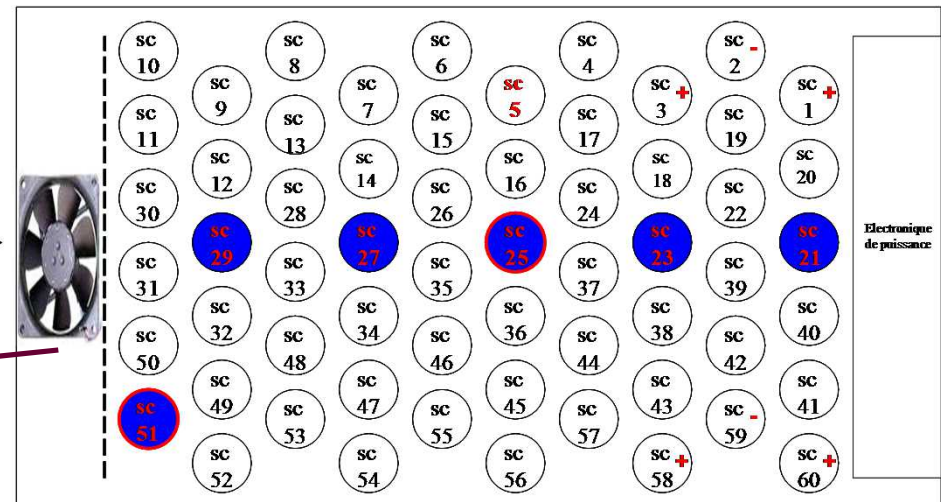
## Fonctionnement global



## Echauffement inhomogène



## Choix de l'acquisition



Permet la prise en compte de la dispersion en température

## Accélération du vieillissement avec la température

$$a_{\text{accélération}} = \frac{\text{Dégradation}}{\text{Dégradation}_{\text{réf}}}$$

Composant le plus froid 

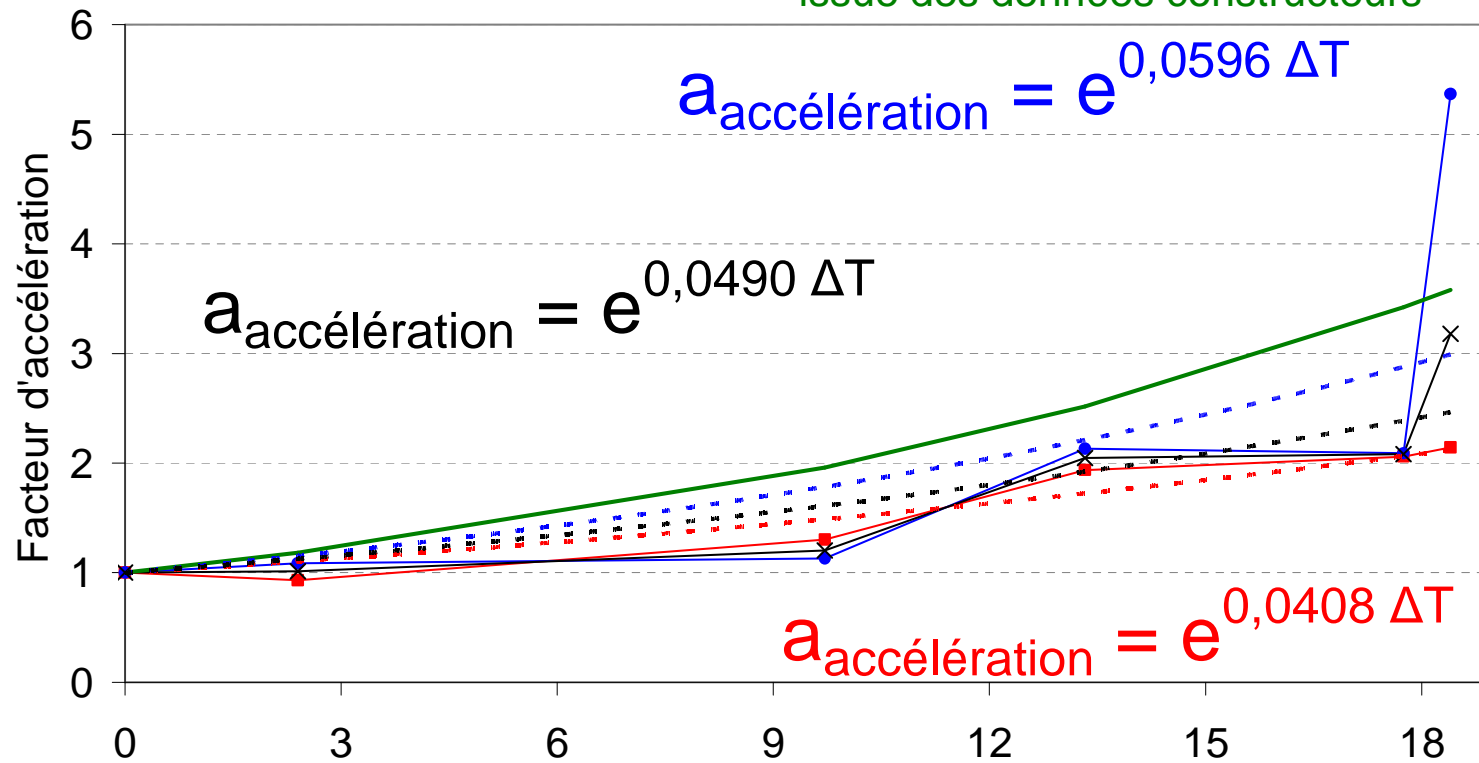
### Légende :

Accélération observée sur la capacité

Accélération observée sur l'ESR

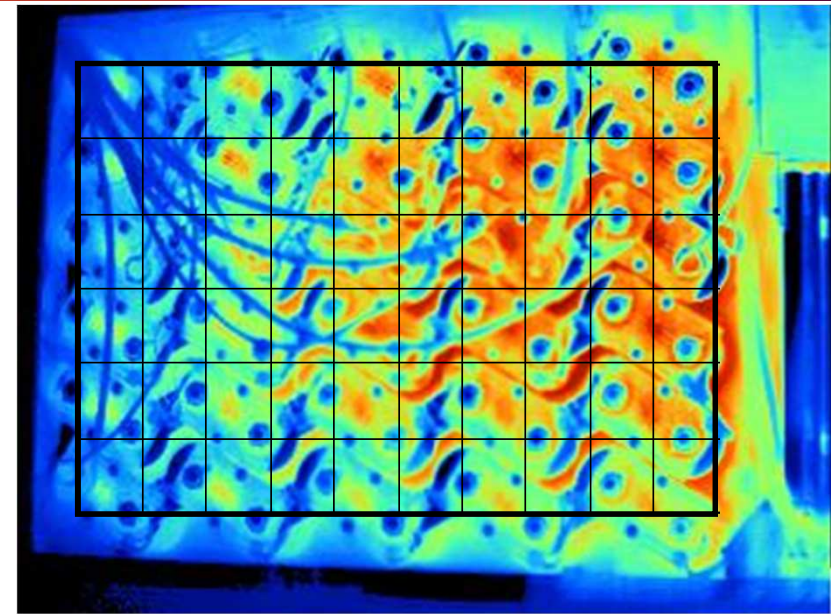
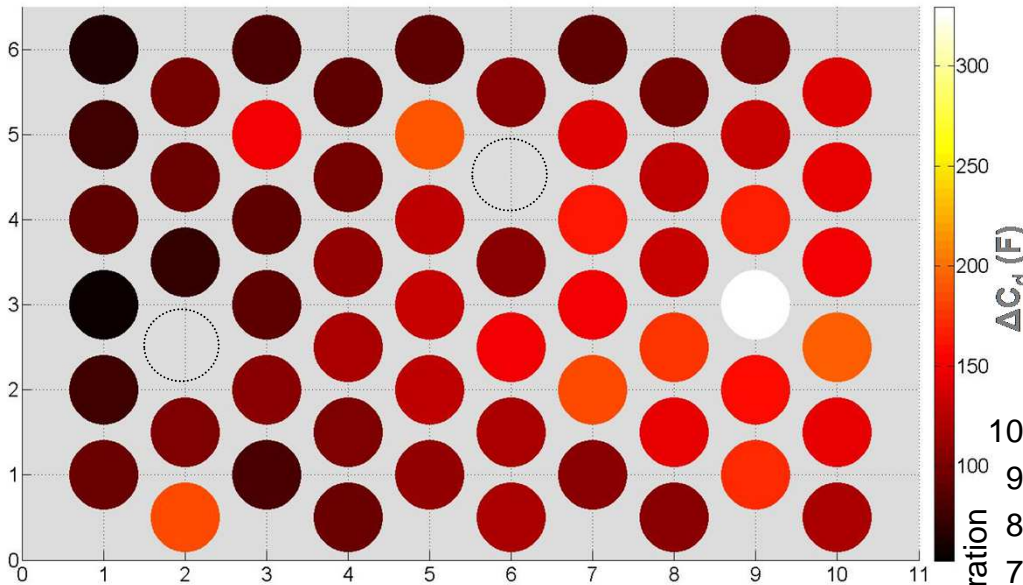
Accélération moyenne

Accélération estimée par la loi calendaire issue des données constructeurs

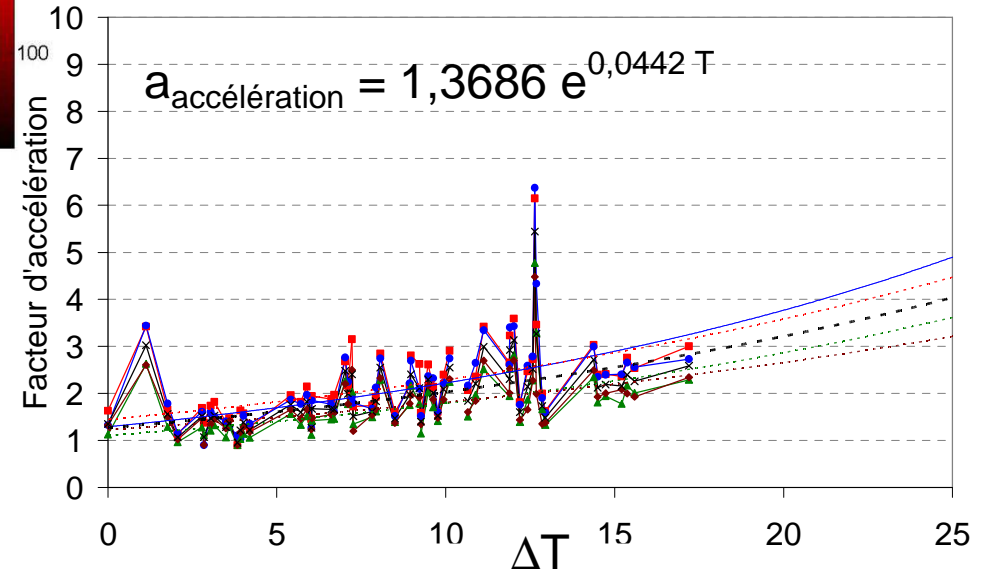


$\Delta T_i$  = Ecart en température équivalent au calendaire (°C)

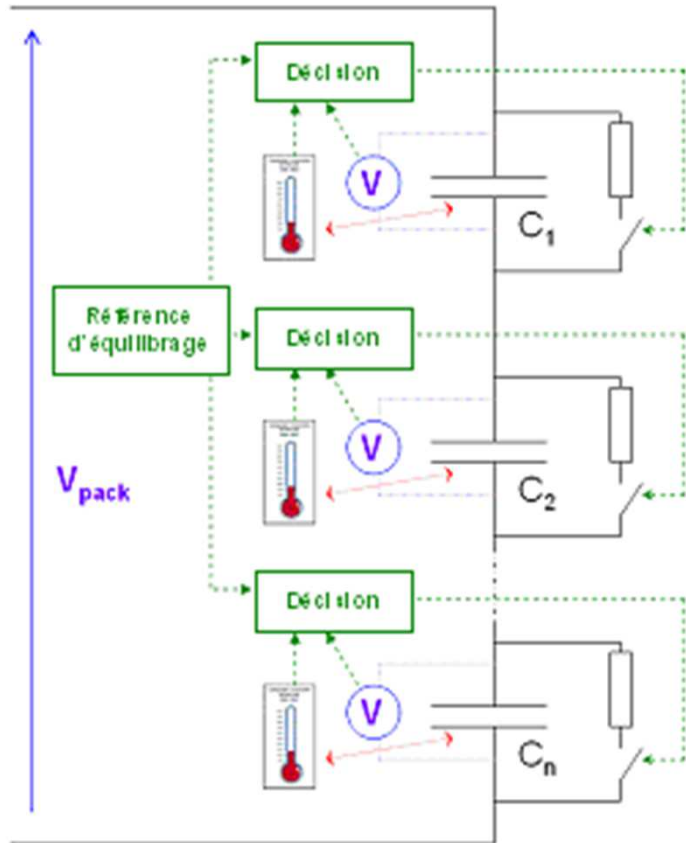
## Perte de capacité en fonction de la température $\leftrightarrow$ positionnement



Accélération du vieillissement avec la température du même ordre de grandeur que précédemment



Problème majeur  $\Leftrightarrow$  Existence de gradients de températures



Prise en compte de la température dans l'équilibrage

Equation de la durée de vie

$$\tau_{id}(U_i, \theta_i) = \int_0^t \frac{1}{\tau_0 \times \exp\left(-\frac{U_i(t)}{U_0} - \frac{\theta_i(t)}{\theta_0}\right)} dt$$

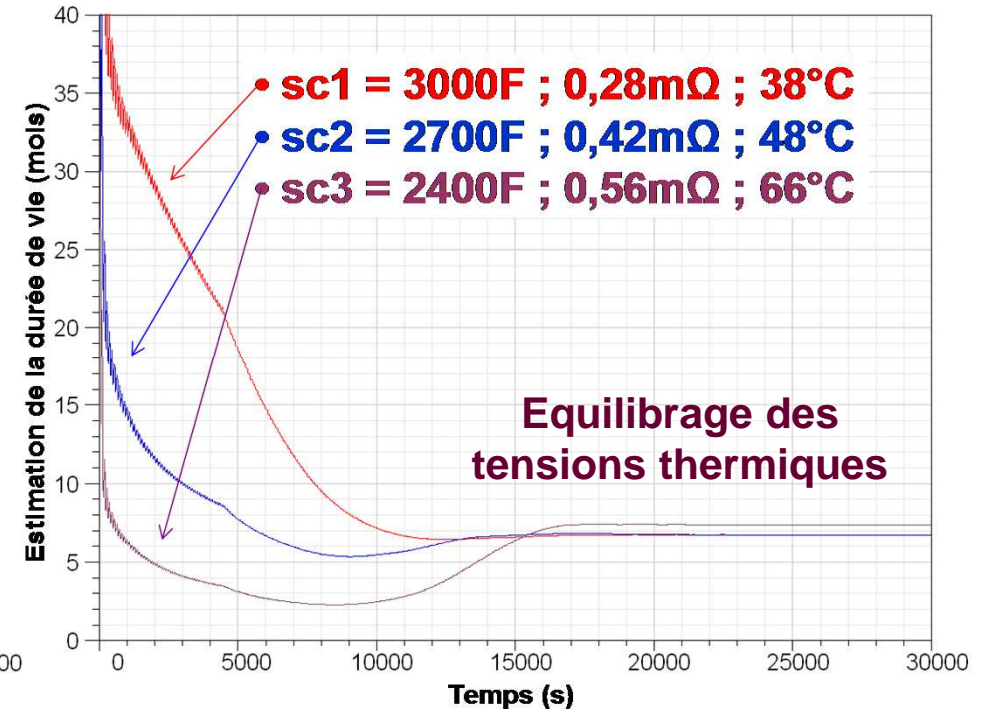
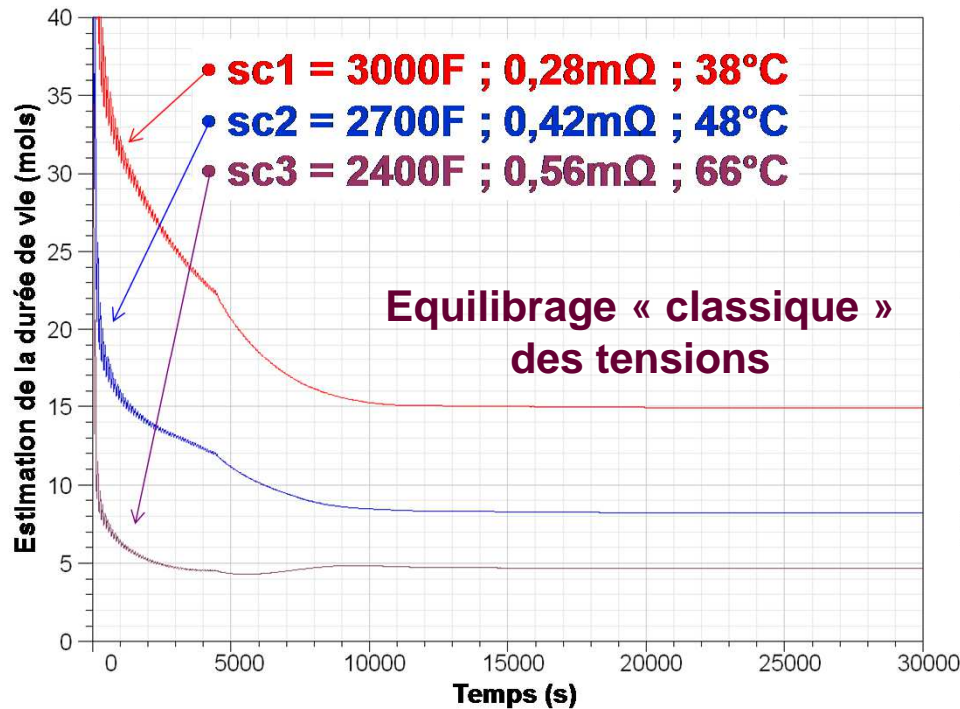
Vitesse moyenne

Equilibrage de la vitesse « instantanée »

$$v_{id}(U_i, \theta_i) = \frac{1}{\tau_0 \times \exp\left(-\frac{U_i}{U_0} - \frac{\theta_i}{\theta_0}\right)}$$

Tension thermique

$$U_{thi}(U_i, \theta_i) = U_i + \frac{U_0}{\theta_0} \theta_i$$



⇒ **Homogénéisation de la durée de vie des composants malgré des températures de fonctionnement différentes**

- Maintenance plus espacée
- Remplacement du système de stockage dans son ensemble

- ⇒ **Proposition de lois permettant l'estimation de la durée de vie**
  - Intégration du courant pour estimer la vitesse de dégradation des supercondensateurs
  - Caractérisation partielle de la régénération s'opérant durant les arrêts de fonctionnement
  - Méthode intégrant les nouveaux facteurs identifiés afin d'estimer l'évolution des supercondensateurs lors d'utilisation proche d'un fonctionnement de type trolleybus
- ⇒ **Les résultats observés lors du cyclage ont montré une limite dans la modélisation de la formation de la double couche**
  - Le modèle de Stern (électrode plane / électrolyte) ne permet pas de décrire les caractéristiques observées pour un supercondensateur vieilli
  - Une interprétation physique a été proposée
- ⇒ **Réalisation d'un test d'endurance du système de stockage complet**
  - La problématique majeure identifiée est l'existence de gradients de températures entraînant un vieillissement inhomogène des supercondensateurs ( $\approx$  prévu par la loi calendaire)
  - Optimisation du système d'équilibrage permettant d'amoindrir l'hétérogénéité du vieillissement

- **Amélioration des tests pour identifier l'impact du cyclage**
  - Effectuer des vieillissements à courant efficace constant afin d'améliorer l'indentification de son impact
  - Etudier l'impact des formes du courant sur le vieillissement
- **Affiner la caractérisation des régénérations**
  - Intégrer les régénérations dans le protocole de vieillissement des supercondensateurs
  - Rechercher les facteurs influençant sa dynamique et son amplitude
- **Interprétation à confirmer à l'aide d'études électrochimiques plus poussées**
  - Analyse post-mortem des supercondensateurs
  - Confirmation de l'interprétation à l'aide de simulation
- **Etude des possibilités permettant d'amoindrir les gradients de températures et leur impact au sein d'un système de stockage**
  - Etudier les solutions existantes pour le refroidissement
  - Etudier, par exemple, l'apport d'une architecture à plusieurs convertisseurs interconnectés



**Merci pour votre attention**

