THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE EEA

DIPLOME DE DOCTORAT

(Arrêté du 7 août 2006)

Soutenue publiquement le 10/12/2013

par

GERMAN Ronan, Louis

ETUDE DU VIEILLISSEMENT CALENDAIRE DES SUPERCONDENSATEURS ET IMPACT DES ONDULATIONS DE COURANT HAUTE FREQUENCE

JURY

BARRADE Philipe, Senior Scientist*, EPFL Lausanne*, Rapporteur

BRIAT Olivier, MCF, *Université Bordeaux 1, Encadrant*

COQUERY Gérard, Directeur de recherches, *LTN IFSTTAR Satory*

FORGEZ Christophe, PR, *Université de technologie de Compiègne*

RAEL Stéphane, PR, *Université de Lorraine*, Rapporteur

SARI Ali, MCF, *Université Lyon 1, Encadrant*

VENET Pascal, PR, *Université Lyon, Directeur de thèse*

VINASSA Jean-Michel, PR, *Université Bordeaux, Co-directeur de thèse*

INVITES

ADES Claude, *MTA Plateforme d'essais*

CAUMONT Olivier, *Blue Solutions*

LAJNEF Walid, *PSA Peugeot-Citroën*

OUATTARA-BRIGAUDET Mathilde, *Valeo*

Remerciements

Les travaux de recherches présentés dans ce manuscrit ont été effectués au laboratoire Ampère et à l'Institut d'Intégration du Matériau au Systèmes (IMS Bordeaux). Je tiens tout d'abord à remercier les deux structures pour leur accueil. Je remercie également le Laboratoire des Technologies Nouvelles (LTN) de l'Institut Français des Sciences et Technologies des Transports (IFSTTAR Satory) pour leurs travaux expérimentaux.

Je remercie toute l'équipe du projet SUPERCAL dont le pôle MTA plateforme d'essais et les entreprises associées au projet ANR (Blue-solutions, Peugeot-Citroën, Valeo) pour leur conseils et leur implication dans la partie organisationnelle du projet. Merci à l'Agence Nationale pour la Recherche d'avoir financé le projet.

Je remercie tout particulièrement l'équipe encadrante de ma thèse : Pascal Venet (directeur de thèse, Ampère), Jean-Michel Vinassa (co-directeur de thèse, IMS Bordeaux), Ali sari (co-encadrant, Ampère) et Olivier Briat (co-encadrant, IMS) pour leur précieux conseils et leur expérience dans le domaine du vieillissement pour les systèmes de stockage d'énergie. Je félicite et souhaite bon courage à Mohamed Ayadi, mon collègue doctorant pour le projet SUPERCAL, pour son application et sa rigueur expérimentale. J'ai été très bien accueilli dans les deux entités de recherches et j'ai pu bénéficier de deux environnements de travail différents. A titre personnel je remercie Pascal Venet de m'avoir fait confiance et de m'avoir embauché pour cette belle aventure (c'était le 07/07/2010). Merci également à Jean-Michel Vinassa d'avoir trouvé un financement pour les trois premiers mois du projet.

Les équipes techniques du laboratoire Ampère et de l'IMS Bordeaux sont à mettre à l'honneur pour leur participation active et indispensable dans la réalisation expérimentale du projet. Younes Zitouni (Ampère) et Jean-Yves Deletage (IMS Bordeaux) ont grandement participé au montage et à la conception des bancs de tests. Chapeaux bas pour les personnels administratifs en particulier Michelle Santini (Ampère) pour son efficacité dans le traitement des commandes de matériels scientifiques et techniques, Selda Demiral (IMS Bordeaux) pour ses ordres de mission dans des temps records et à Olivier Garrigues (Ampère) pour le suivi informatique du matériel de test.

Je tiens à souligner l'importance de l'amitié que nous avons développée non seulement entre doctorants mais également entre collègues, les soirées à travailler ensemble mais aussi les jours de fêtes (qui furent nombreux). Quand je regarderais en arrière je repenserai aux éclats de rire sortant des bureaux. Mes dernières années d'étude seront les meilleures !

Je remercie en dernier lieu ma famille et tout particulièrement mon père pour m'avoir inculqué le gout des études. Je remercie ma femme pour le soutien qu'elle m'a apporté ainsi que ses précieuses compétences techniques qui ont été un atout décisif dans la réalisation de cette thèse. Enfin je remercie ma maman et ma sœur d'avoir organisé un inoubliable pot de thèse.

Merci enfin à ceux, collègues d'Ampère et de L'IMS, qui n'ont pas été cités nommément mais qui se reconnaîtrons sans doute à travers ces remerciements.

Sommaire

Introduction Générale 5

1 Introduction aux supercondensateurs 7
1.1 Les supercondensateurs une technologie récente et adaptée à l'électrification des véhicules 7
1.1.1 Historique 7
1.1.2 L'électrification des véhicules 8
1.1.3 Présentation des différents systèmes de stockage (SSE) et de production d'énergie électrique utilisés dans le domaine des transports 12
1.2 Les constituants des supercondensateurs 17
1.2.1 Structure générale 17
1.2.2 Matériaux constitutifs des électrodes 18
1.2.3 Les différents électrolytes 23
1.3 Impacts de la porosité sur le fonctionnement des supercondensateurs 26
1.3.1 Influence de la porosité sur le stockage des ions 26
1.3.2 Les différents phénomènes d'adsorption 31
1.4 Etat de l'art du vieillissement des supercondensateurs 33
1.4.1 Définitions 33
1.4.2 Les processus chimiques à l'origine du vieillissement des supercondensateurs 34
1.4.3 Les différents essais de vieillissement et leurs impacts spécifiques 36
2 Caractérisation et modélisation 38
2.1 Plan d'expérience et présentation des essais 38
2.1.1 Objet d'étude 38
2.1.2 Présentation des éléments testés 39
2.1.3 Présentation des essais de vieillissement 39
2.1.4 Présentation des différents types de caractérisations 41
2.2 La modélisation temporelle et fréquentielle 47
2.3 Evolution de l'impédance du supercondensateur en fonction de la fréquence 47
2.3.1 Analyse fréquentielle de l'impédance 47
2.3.2 Calcul des paramètres d'un modèle équivalent macroscopique 49
2.3.3 Le modèle double branche 50
2.3.4 Le modèle simple pore (SP) 53
2.3.5 Le modèle à élément à constante de phase (CPE) 60
2.3.6 Le modèle multipore (MP) 62
2.4 Analyse de la précision fréquentielle des différents modèles 66
2.5 Réponse temporelle des différents modèles 68
3 Evolution de la structure poreuse au cours du vieillissement calendaire simple 69
3.1 Présentation 69
3.2 Interprétation des caractérisations initiales (CI) et finales (CF) 70
3.2.1 Caractérisations métrique et massique 70
3.2.2 Interprétation de l'évolution de la dépendance en tension de la capacité 70
3.2.3 Interprétation de l'évolution de la symétrie de fonctionnement des SC (en charge et en décharge) 72
3.3 Interprétation des CP EIS 75
3.3.1 Suivi à l'aide du modèle CPE 75
3.3.2 Suivi du vieillissement à l'aide du modèle multipore (MP) 79
3.4 Récapitulatif 87

4 Lois de vieillissement calendaire et impact des ondulations de courant HF 90
4.1 Introduction 90
4.2 Lois de vieillissement calendaire 90
4.2.1 Définitions utiles 90
4.2.2 Comparaison des résultats de vieillissement calendaire simple entre laboratoires 92
4.2.3 Approche d'Eyring 98
4.2.4 Approche par isotherme de Langmuir [82] 100
4.2.5 Modèle de vieillissement utilisant la croissance d'interface électrode/ électrolyte 107
4.2.6 Validation du modèle de vieillissement utilisant la croissance de la SEI pour l'ensemble des fabricants 109
4.2.7 Loi de suivi pour un vieillissement calendaire simple 111
4.3 Impacts des ondulations de courant et des arrêts de vieillissement sur le vieillissement des supercondensateurs et interprétations 112
4.3.1 Impacts de la fréquence des ondulations de courant sur le vieillissement des supercondensateurs 112
4.3.2 Etude de l'influence de l'amplitude des ondulations de courant à 1 kHz et conclusion 114
4.3.3 Etude de l'influence des arrêts de vieillissement calendaire 115
Liste des références 123
Liste des illustrations 130
Liste des tableaux 135
Annexes 136
Annexe 1 Impact de la tension sur l'évolution de C_{100mHz} et de R_{100Hz} en vieillissement CS pour le fabricant A 137
Annexe 2 Impact de la tension sur l'évolution de C_{100mHz} et de R_{100Hz} en vieillissement CS pour le fabricant B 138
Annexe 3 Impact de la tension sur l'évolution de C_{100mHz} et de R_{100Hz} en vieillissement CS pour le fabricant C 139

Liste des tableaux……135

Annexes……..136

Introduction générale

Dans un souci de confort et d'économie de carburant le développement actuel des véhicules de transport est majoritairement axé sur une électrification toujours plus conséquente. Les équipements électriques (climatisation, GPS intégré, motorisations des accessoires…) sont par exemple toujours plus nombreux. Depuis une quinzaine d'années et la commercialisation de la première génération de Toyota Prius, les applications de motorisations électriques d'appoint font également leur apparition dans le domaine des véhicules pour particulier. Il s'agit d'assurer des phases de déplacement transitoires à l'aide d'un moteur électrique. On parle d'hybridation. Certains constructeurs proposent des modèles de véhicules utilisant une traction 100% électrique. Cependant le prix des systèmes de stockage d'énergie et une faible autonomie restent un frein à leur développement. Les systèmes de stockage d'énergie sont classiquement des réservoirs électrochimiques de charges électriques. On peut par exemple citer les supercondensateurs et les batteries qui sont susceptibles d'être utilisés dans les applications automobiles. Chaque système de stockage d'énergie est dédié à une application selon ses caractéristiques électriques et énergétiques. Les supercondensateurs sont un système intermédiaire entre les batteries (utilisées pour leur très forte énergie massique) et les condensateurs (utilisés majoritairement pour le filtrage haute fréquence). Ils remplissent complètement des tâches intermédiaires en énergie et en puissance d'une durée de l'ordre de quelques secondes telles que l'alimentation transitoire de la motorisation électrique, la récupération de l'énergie de freinage ou le démarrage du moteur thermique via un alterno-démarreur électrique (par exemple pour le système stop and start).

Dans l'environnement des transports, les supercondensateurs sont soumis à des contraintes diverses (appel de courant, charges/décharges, ondulations de courant haute fréquence….) ce qui provoque la dégradation de leurs performances. Des études de vieillissement sur les supercondensateurs ont déjà été réalisées. Il en ressort que les facteurs de vieillissement des supercondensateurs sont majoritairement la tension, la température et le niveau de courant. Cependant les types de vieillissement étudiés ne prennent souvent pas en compte les effets cumulés de plusieurs contraintes. Par exemple, on trouve une littérature abondante concernant le vieillissement calendaire (vieillissement à température et à tension constantes) ou le vieillissement par cyclage (vieillissement faisant intervenir des cycles de charge et de décharge à fort niveau de courant). D'un point de vue applicatif, la dégradation des supercondensateurs liée aux contraintes à fort courant apparait en phase d'utilisation active du véhicule. Cependant l'utilisation active des véhicules ne représente que 5 % de leur durée de vie. Le temps de stationnement est en effet prépondérant durant la vie d'un véhicule. Si le vieillissement calendaire semble intéressant d'un point de vue applicatif, il ne prend néanmoins pas en compte l'environnement électrique du supercondensateur. Ce dernier est en effet placé sur un réseau électrique faisant intervenir des convertisseurs statiques d'énergie. Ces convertisseurs génèrent des ondulations de courant haute fréquence. Les supercondensateurs sont donc soumis à une contrainte supplémentaire de vieillissement par rapport aux vieillissements étudiés dans la littérature. Le projet SUPERCAL qui a permis le financement de cette thèse de doctorat a pour but d'étudier le vieillissement calendaire des

supercondensateurs en reproduisant les conditions de stockage de ceux-ci dans l'environnement des transports. Ce projet regroupe un consortium de plusieurs partenaires académiques (Ampère, LTN de l'IFSTTAR, IMS) et industriels du secteur automobile (Blue Solutions, PSA Peugeot Citroën, Valeo). La thèse est consacrée au vieillissement calendaire des supercondensateurs en particulier dans un environnement soumis à des ondulations de courant haute fréquence (ce qui est le cas dans les réseaux embarqués des véhicules hybrides). Elle aborde également l'effet d'une baisse de la tension aux bornes du supercondensateur lors d'une phase de vieillissement calendaire Les supercondensateurs testés sont des éléments commerciaux basée sur la même technologie électrode/électrolyte (ACN/ ET_4NBF_4) provenant de trois fabricants différents.

Le chapitre 1 constitue un tour d'horizon introduisant l'ensemble des principes nécessaires pour comprendre le mode de fonctionnement et le vieillissement des supercondensateurs. Les différents constituants technologiques sont présentés (électrodes, électrolytes) afin d'avoir une idée précise des mécanismes de vieillissement pouvant avoir lieu lors d'un vieillissement calendaire. Une étude bibliographique sur le vieillissement des supercondensateurs est également exposée.

Le chapitre 2 est consacré aux modèles d'impédance utiles au suivi du vieillissement des supercondensateurs. Nous nous intéressons en particulier à la modélisation électrique des supercondensateurs grâce à un modèle récent permettant de grouper les pores des électrodes du supercondensateur selon leur constante de temps électriques.

Ce modèle est ensuite appliqué aux résultats de vieillissement calendaire que nous présentons dans le chapitre 3. Nous pouvons ainsi analyser le vieillissement en fonction des catégories de pore du supercondensateur. Une représentation du vieillissement calendaire prenant en compte la taille des pores est ensuite proposée.

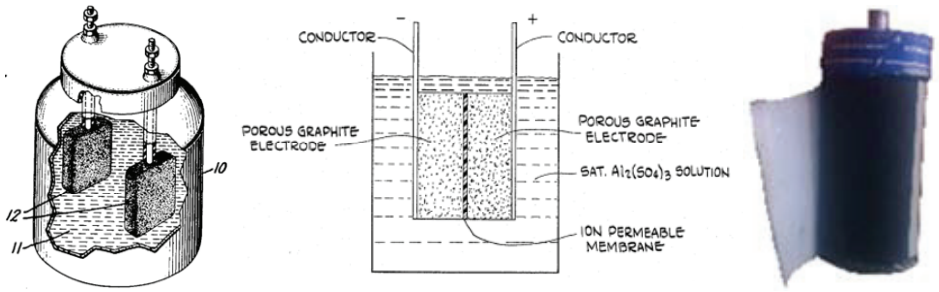
Dans le chapitre 4 nous étudions le modèle de vieillissement de la capacité en fonction du temps dans le cadre des vieillissements calendaires. Nous avons comparé deux types d'expression mathématique liées entre autre aux pertes de surfaces actives. Une des expressions se base sur la perte de surface par adsorption de gaz et la deuxième sur la croissance d'une couche adhérente dans le réseau poreux du supercondensateur. Enfin nous présentons les résultats comparés du vieillissement calendaire et du vieillissement calendaire superposé avec des ondulations HF. L'impact d'arrêts de vieillissement réguliers est également étudié et analysé.

1 Introduction aux supercondensateurs

1.1 Les supercondensateurs une technologie récente et adaptée à l'électrification des véhicules

1.1.1 Historique

Les supercondensateurs (SC) également appelés ultracondensateurs ou EDLC [1] (Electrochemical Double Layer Capacitors) sont des systèmes de stockage d'énergie électrique utilisant le phénomène de double couche (un ion maintenu face à une charge électronique) (voir § 1.1.3.2). Le concept de stockage d'énergie à l'interface électrode/ électrolyte a été découvert et interprété [2] à la fin du 19ème siècle. Il a néanmoins fallu attendre 1957 et le brevet de General Electric (US 2,800,616) pour voir le premier système de stockage d'énergie s'apparentant aux supercondensateurs. Malheureusement ce système n'était pas utilisable en pratique du fait qu'il nécessitait que les électrodes soient plongées dans un bain de solution et éloignées pour éviter tout court-circuit électrique ce qui créait un encombrement spectaculaire en regard de la faible quantité d'énergie stockée. Le système ne fut jamais commercialisé. Néanmoins les grandes valeurs de capacité obtenues ouvraient le champ des possibles. C'est ainsi qu'en 1962 les recherches de Becker furent reprises par Robert A Rightmire, un chimiste de la Standard Oil Company of Ohio (SOHIO). L'utilisation d'un séparateur papier entre les électrode donna leur forme actuelle aux SC (US patent 3,288,641). La figure 1.1 reprend les grandes étapes du premier brevet à la constitution actuelle des SC commerciaux.



(a) (b) (c)

Figure 1.1 Histoire des supercondensateurs depuis le premier brevet [3] (a) jusqu'à l'introduction du séparateur poreux (b) [4] et l'architecture moderne bobinée (c)

En 1978 l'introduction commerciale des premiers supercondensateurs NEC et Panasonic Goldcap marque un tournant. L'invention de la fin du 19ème siècle est devenue aujourd'hui une industrie pesant plusieurs centaines de millions de dollars [5] comme le montre la Figure 1.2. Il s'en suit, à partir des années 80, une rapide évolution de la capacité nominale maximale des éléments jusqu'à arriver aux capacités actuelles pouvant atteindre 9000 F.

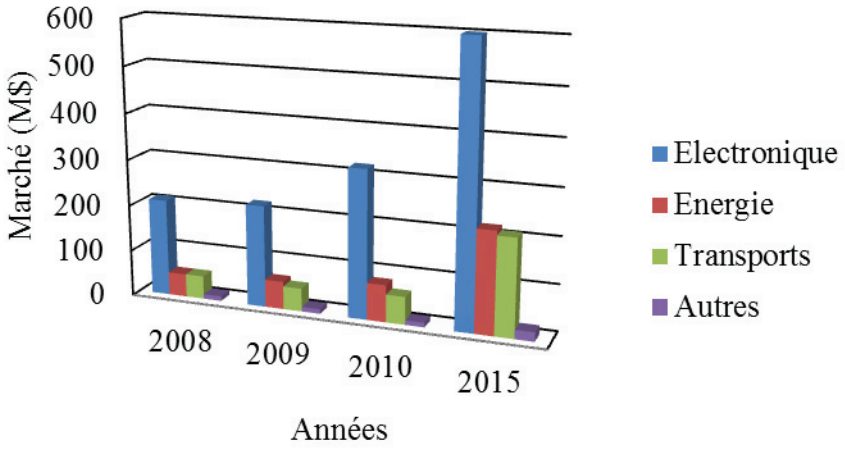


Figure 1.2 Evolution du marché des supercondensateurs (d'après les données de BCC Research [6])

1.1.2 L'électrification des véhicules

1.1.2.1 Le véhicule thermique

La majorité des véhicules individuels utilisent encore aujourd'hui le moteur à explosion seul pour assurer la fonction motrice. Les carburants les plus répandus sont le diesel et l'essence. Le gaz de pétrole liquéfié (GPL) et l'éthanol sont plus marginaux même si ils ont une implantation forte selon le pays (par exemple au Brésil les plantations de canne à sucre produisent 17.6 % du carburant utilisé dans les transports [7]). Le réseau électrique de ce type de véhicule est alimenté par une batterie plomb de 12 V d'une capacité de l'ordre de la cinquantaine d'Ampère.heure. Le réseau sert à assurer le fonctionnement d'équipements auxiliaires non liés au déplacement (climatisation, radio, etc…). Le démarrage du moteur thermique est réalisé en quelque secondes à l'aide d'un moteur électrique de faible puissance appelé démarreur. La batterie est ensuite rechargée à l'aide d'un générateur triphasé, à savoir un alternateur, convertissant une partie de l'énergie mécanique du moteur thermique en énergie électrique. Si cette technologie de propulsion est arrivée à une maturité exceptionnelle en un siècle plusieurs questions sont soulevées de nos jours. La première concerne l'amenuisement et donc le prix des carburants. Si en effet un baril de pétrole coutait 17 $ en juin 1993 il coûte aujourd'hui plus de 107 $ [8]. Le prix du baril est une donnée capable de déstabiliser l'économie par ses variations de valeur comme en 2008 (voir Figure 1.3). Les recherches ont consisté pendant 40 ans à optimiser les consommations en carburants des véhicules. Grâce à l'arrivée de nouvelles pièces (p. ex. remplacement du carburateur par l'injection) ou de nouvelles technologies de gestion de consommation (p. ex. calculateur) les puissances des moteurs ont considérablement augmentées tout en réduisant leur consommation. Néanmoins le rendement thermique d'un moteur à explosion n'excèdera pas les 30 % [9]. On se tourne donc actuellement vers les technologies de propulsion électrique qui possèdent des rendements de l'ordre de 80 % pour réaliser les futures ruptures technologiques en termes de consommation.



Figure 1.3 Evolution du prix du pétrole depuis 1993 [10]

1.1.2.2 Le véhicule électrique (VE)

Le véhicule électrique est une technologie faisant son entrée sur le marché des transports individuels [11]. L'énergie servant à la motorisation du véhicule et au fonctionnement des accessoires est stockée exclusivement sous forme électrochimique (c'est-à-dire à l'aide d'ions et de charges). Les véhicules électriques profitent du développement des batteries lithium [12] qui permettent un stockage d'énergie toujours plus important. Cependant le dimensionnement des systèmes de stockage d'énergie reste un point critique au vue du prix des composants. Ainsi, pour l'instant, le marché cible concerne les berlines légères moins consommatrices d'énergie. La Figure 1.4 présente différents modèles électriques proposés par les constructeurs français accompagnés des caractéristiques utilisateurs. Les véhicules sont standardisés autour de 70 ch (50 kW) et peuvent proposer des autonomies en cycle mixte à 200 km ce qui est relativement conséquent. Le point négatif reste cependant le prix des VE. Si Peugeot Citroën PSA par exemple propose un achat direct aux alentours de 30 k€, Renault et Batscap propose des véhicules moins cher à l'achat mais avec une location mensuelle de la batterie ce qui alourdi le coût sur la durée mais qui permet une assistance et une garantie supplémentaire.



Citroën C-Zero
Poids: 1120kg Autonomie $_{mixte}$: 150km
Puissance : 67ch Prix : 30 k€*



Peugeot Ion
Poids: 1120kg Autonomie $_{mixte}$: 150km
Puissance : 67ch Prix : 30 k€ *



Batscap Bluecar
Poids: 1120 kg Autonomie $_{mixte}$: 200km
Puissance : 67ch Prix : 12 k€ * +80 € /mois**



Renault Zoe
Poids: 1468kg Autonomie $_{mixte}$: 210km
Puissance : 88ch Prix : 14 k€* +79 € /mois**

* Prix à l'achat incluant le bonus écologique
(possibilité de financement sur 5 ans pour Peugeot et citroën via un loyer de 500 €/mois)

** Prix de la location mensuelle de la batterie soumise à conditions

Figure 1.4 Caractéristiques techniques de modèles de véhicules électriques

1.1.2.3 Le véhicule hybride (VEH)

La difficulté concernant l'électrification totale des véhicules est le prix et l'encombrement des éléments de stockage d'énergie. De nos jours, la solution privilégiée consiste à conserver un moteur thermique tout en utilisant des machines électriques destinées à suppléer le moteur thermique dans certaines phases de conduite. Cette solution appelée « véhicule hybride » est aujourd'hui très rentable pour obtenir un gain de consommation conséquent. La Figure 1.5 présente les différentes architectures et taux (ou niveaux) d'hybridation relativement au véhicule à moteur à combustion interne (a).

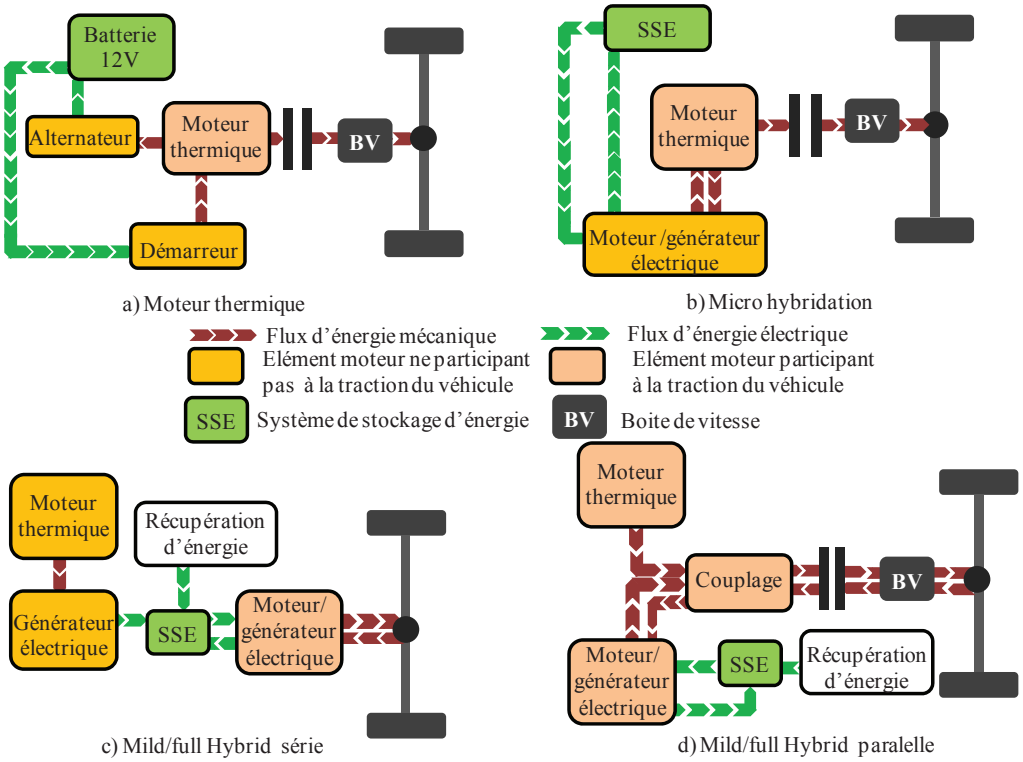


Figure 1.5 Les différents niveaux et architectures d'hybridation

Le premier niveau d'hybridation est le micro-hybride (Figure 1.5 b). Ce concept consiste à garder la chaine de traction d'un véhicule thermique tout en limitant les phases de gaspillage que l'on peut observer lors de la conduite d'un véhicule classique. Le premier élément de réflexion concerne les phases d'arrêt ou le moteur thermique fonctionne à vide sans faire avancer le véhicule. Il est estimé que ces phases à rendement nul peuvent représenter 30 % de la consommation des véhicules en zone urbaine encombrée. Le deuxième élément concerne les pertes d'énergie au freinage. L'énergie cinétique du véhicule est évacuée thermiquement par l'échauffement des disques de frein donc définitivement perdue. La batterie plomb n'est plus le seul composant capable d'emmagasiner l'énergie électrique. Cette dernière est incluse dans le Système de Stockage d'Energie (SSE) qui peut également comporter des batteries lithium ou des supercondensateurs ([13], [14]). L'alternateur et le démarreur sont remplacés par un ensemble de composants dont un alterno-démarreur qui se comporte en tant que moteur (démarrage) ou éventuellement en tant que générateur (lorsque le moteur thermique l'entraine). La puissance de ces machines est plus conséquente que les démarreurs classiques et permet de démarrer le moteur thermique dans un délai inférieur à la

seconde compatible avec des arrêts-redémarrages fréquents du moteur thermique. Le système StARS de Valeo combine une machine électrique de 2.5 kW associée à un onduleur pour assurer la fonction alterno-démarreur. Les performances de ce système permettent un démarrage du moteur thermique transparent pour l'utilisateur (en 0.350 s) [14]. L'alterno-démarreur peut éventuellement être alimenté directement ou indirectement par des supercondensateurs (par exemple pour la gamme e-Hdi de PSA Peugeot Citroën les supercondensateurs supportent la batterie plomb). Les supercondensateurs peuvent être rechargés par l'alternateur lors des phases de freinage si l'architecture du réseau permet la récupération d'énergie au freinage (par exemple l'architecture E-loop de Mazda). Les tests normalisés en usage mixte (urbain + périurbain) montrent un gain de consommation de 6 % pour une utilisation du système StARS seul et de 12.5 % pour une association du système StARS avec une récupération des énergies de freinage [14]. C'est actuellement une des solutions préférée des constructeurs pour sa maturité et le rapport efficacité-coût qu'elle apporte. Le deuxième niveau d'électrification des véhicules est le mild-hybrid. Le mild-hybrid inclus une motorisation électrique capable de propulser le véhicule sur de courtes distances [15]. La faculté du moteur électrique de très peu consommer en phase de démarrage est utilisée. Ainsi le mild-hybrid utilise la machine électrique en tant que moteur dans les phases d'accélération post démarrage et en tant que générateur dans les phases de décélération (récupération d'énergie). Deux architectures possibles existent pour ce système. La configuration série utilise une traction purement électrique. Le moteur thermique est utilisé comme un groupe électrogène pour alimenter via la machine électrique le SSE. Le SSE fournit l'énergie au moteur électrique de traction qui peut également fonctionner en générateur pour alimenter le SSE lors des phases de freinage. Cette technique est aujourd'hui quelquefois controversée à cause de la conversion thermique/électrique qui réduit le rendement global du système. L'avantage est tout de même de ne pas faire appel à une boite de vitesses. La configuration parallèle règle le problème de rendement en utilisant séparément le moteur électrique et le moteur thermique. Enfin le dernier niveau est le full-hybrid. Il se différencie du mild-hybrid par une plus grande capacité de stockage d'énergie qui lui permet d'assurer la motricité du véhicule à bas régime pendant quelques minutes voir une vingtaine de minutes dans le cas de la Toyota Prius hybride rechargeable de 3ème génération. La Figure 1.6 récapitule les fonctionnalités électriques que le SSE doit remplir en fonction du niveau d'électrification du véhicule.

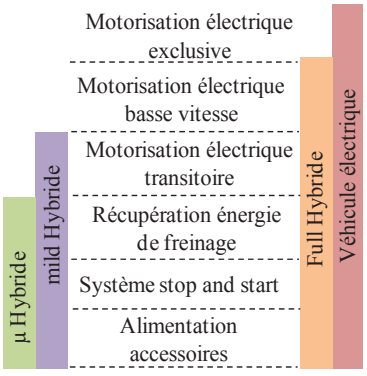


Figure 1.6 Récapitulatif des fonctionnalités électriques pour les différents types de véhicules

1.1.3 Présentation des différents systèmes de stockage (SSE) et de production d'énergie électrique utilisés dans le domaine des transports

Les véhicules utilisent, quel que soit leur niveau d'électrification, des systèmes de stockage d'énergie électrique d'encombrement réduit. Les 3 types de SSE majoritaires dans le domaine des transports sont les batteries, les supercondensateurs et les condensateurs. Les piles à combustible sortent de la catégorie des SSE car il s'agit d'avantage d'un module de production d'énergie électrique à partir de combustible que d'un élément de stockage électrochimique.

1.1.3.1 Les batteries

Les batteries utilisent des réactions d'oxydoréduction quasi réversibles permettant de réaliser un stockage électrochimique de l'énergie. Un transfert de charge est donc opéré entre les porteurs de charges ioniques et les électrodes. Pour donner un exemple nous présentons les batteries lithium ion (Li-ion) qui constituent une des technologies les plus prometteuses dans le domaine des véhicules hybrides [16]. Une batterie Li-ion est composée à partir de l'association de deux électrodes. A l'état chargé l'anode est composée de feuilles de graphite entre lesquelles sont insérés des atomes de lithium. La cathode est quant à elle composée d'un oxyde métallique dont la structure peut accueillir un atome de lithium. Lors d'une décharge, un flux d'électrons est libéré de l'électrode négative et se dirige vers l'électrode positive via le circuit électrique externe comme montré sur la Figure 1.7. Au niveau chimique l'électrode négative est oxydée et un ion Li+ en est extrait. Cet ion se diffuse progressivement à travers l'électrolyte jusqu'à arriver à l'électrode positive. Cette migration est appelée transport de matière et se fait sous l'effet des mécanismes de convection et de diffusion. C'est un phénomène relativement lent qui dépend de plusieurs paramètres tels que la température et la viscosité de l'électrolyte. La cinétique de transfert de matière est en général l'élément limitant la puissance maximale admissible par les batteries lithium ion [16].

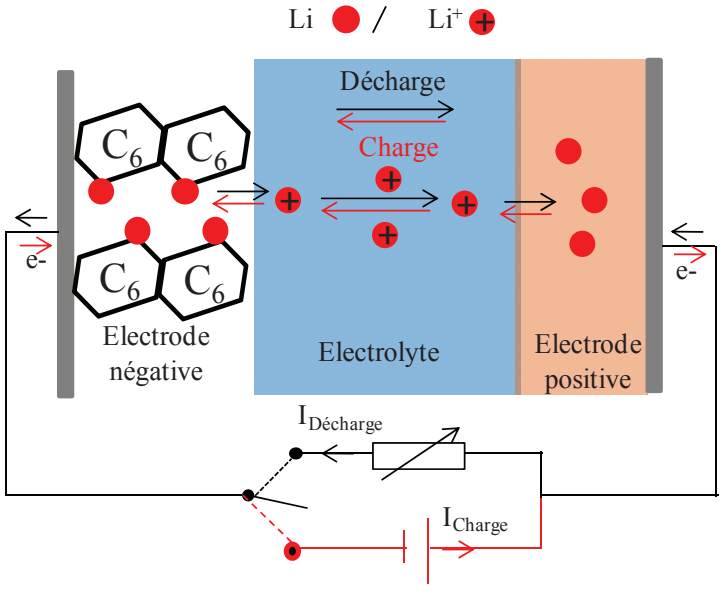


Figure 1.7 Principe de fonctionnement d'une batterie Li-ion en charge et en décharge

Afin d'étudier les réactions à l'anode et à la cathode, prenons à titre d'exemple la batterie Li-ion à base de cobalt. L'électrode positive est composée d'oxyde de lithium de cobalt ($LiCoO_2$) et l'électrode négative est composée de carbone [17]. Lors de la décharge les ions lithium emprisonnés dans l'électrode de graphite gagnent l'électrode positive et sont réduits en oxyde de cobalt lithium à la cathode.

- A l'électrode positive la réaction suivante a lieu :

$$Li_{1-x}CoO_2 + xLi^+ + xe^- \underset{charge}{\overset{décharge}{\rightleftharpoons}} LiCoO_2 \qquad (1.1)$$

- A l'électrode négative la réaction suivante à lieu :

$$CLi_x \underset{charge}{\overset{décharge}{\rightleftharpoons}} xLi^+ + xe^- + C \qquad (1.2)$$

- La réaction globale est décrite par l'équation (1.3) :

$$LiCoO_2 + C \underset{charge}{\overset{décharge}{\rightleftharpoons}} Li_{1-x}CoO_2 + CLi_x \qquad (1.3)$$

1.1.3.2 Les Supercondensateurs

Grâce à l'importante surface développée par les électrodes poreuses (voir § 1.2) et la finesse de la double couche, des capacités impensables pour les condensateurs à diélectrique peuvent être atteintes. Il s'agit également d'un composant possédant une bien meilleure cyclabilité que les batteries [18] du fait qu'aucune ou du moins très peu de réactions chimiques (sauf dans le cas particulier des SC faradiques) ne sont utilisées pour stocker les charges [16]. La tension limite par cellule est de 1V à 3V dépendant de la nature de l'électrolyte ce qui limite néanmoins l'énergie maximum stockable [19]. Le supercondensateur utilise le mécanisme de double couche électrique pour stocker l'énergie. La vision que nous avons actuellement de cette double couche électrique est une combinaison des travaux de Helmholtz [2] et Gouy-Chapman [20] connue sous le nom de modèle de Stern [21]. Helmholtz a été le premier à modéliser le stockage d'énergie en double couche à l'interface électrode/électrolyte comme étant composé de charges électroniques en regard de charges ioniques. Helmholtz posa comme hypothèse que les charges ioniques sont situées de manière organisée et compacte à une distance *d* de l'électrode (la distance *d* étant assimilable à l'épaisseur de la couche de solvatation de l'ion en regard de la couche électronique). La couche de solvatation est formée par les molécules de solvant entourant immédiatement les ions. L'expression de la capacité de double couche résultante selon Helmholtz (C_{dlH}) s'exprime alors simplement à l'aide de la distance entre les charges ioniques et électroniques en regard (*d*), de la surface d'électrode utilisée (*S*) et de la permittivité diélectrique du solvant ε ($\varepsilon = \varepsilon_R.\varepsilon_0$ avec $\varepsilon_R = 37.5$ dans le cas de l'acétonitrile qui est le solvant principalement utilisé pour les SC organiques [22] et ε_0 la permittivité diélectrique du vide).

$$C_{dlH} = \frac{\varepsilon_R \cdot \varepsilon_0 \cdot S}{d} \qquad (1.4)$$

Cependant, il s'avéra que le modèle donnait des résultats biaisés car ne tenait pas compte des paramètres thermodynamiques de l'électrolyte notamment la concentration en

porteurs de charges ou l'agitation thermique. Gouy et Chapman [20] proposèrent alors un modèle prenant en compte l'agitation thermique et la concentration grâce à la statistique de Boltzmann à savoir la probabilité qu'un ion de valence *z* se trouve en un point précis de l'espace. La répartition des charges est alors vue comme un nuage statistique (c'est à dire que la distance entre chaque ion et l'électrode obéit à une loi de probabilité). La capacité dépend alors (1.5) de la valence *z* des ions, de la concentration des anions ou des cations dans la solution n_0, de la charge élémentaire *q*, de la permittivité diélectrique du solvant ε, de l'unité de potentiel thermodynamique U_T et du potentiel surfacique Ψ_0 entre l'électrode et l'électrolyte. L'unité de potentiel thermodynamique U_T est définie à l'aide de la température *T* en °K, de la constante de Boltzmann *k* et de la charge élémentaire *q* (1.6) :

$$U_T = \frac{kT}{q} \qquad (1.5)$$

$$C_{dlGC} = z \cdot \left(\frac{2 \cdot q \cdot n_0 \cdot \varepsilon}{U_T} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot ch\left(\frac{z \cdot \psi_0}{2 \cdot U_T}\right) \qquad (1.6)$$

Le défaut majeur de ce modèle est que les ions sont traités comme des données statistiques sans réalité physique. Ils n'ont donc pas de dimensions et peuvent par conséquent se trouver infiniment près de la surface de l'électrode. En résultent des valeurs de capacité surestimées notamment pour de faibles valeurs de concentrations de l'électrolyte en ions. En 1924, Stern démontra que la double couche électrique était composée de deux zones. La zone directement située à l'interface électrode/électrolyte est assimilable à la couche compacte décrite par Helmholtz. La taille des ions et de la couche de solvatation est alors prise en compte. A une distance plus importante de l'interface, la double couche diffuse décrite par Gouy et Chapman peut alors être observée. Tout se passe alors comme si nous étions en présence de deux condensateurs mis en série. La Figure 1.8 présente ce modèle.

$$\frac{1}{C_{dl}} = \frac{1}{C_{dlH}} + \frac{1}{C_{dlGC}} \qquad (1.7)$$

On remarque que les épaisseurs des deux couches (compacte et diffuse) n'excèdent pas quelques dizaines de nanomètres. De plus la constante diélectrique des solvants liquides (en particulier les solvants liquides polaires comme l'eau (ε_r=80) ou l'acetonitrile (ε_r=37.5)) est très importante. L'extrême finesse de la double couche électrique associée à la grande permittivité diélectrique des solvants utilisés et à la grande surface des matériaux d'électrode permet aux SC d'atteindre des valeurs de capacités de l'ordre du kiloFarad.

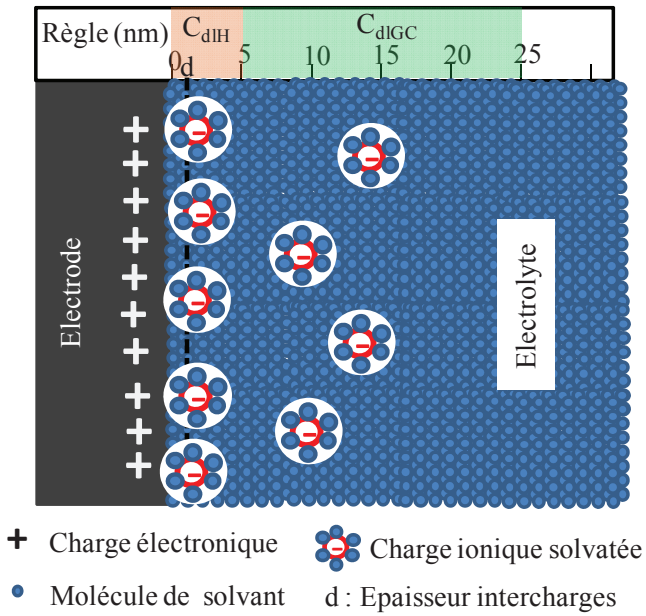


Figure 1.8 Principe du stockage d'énergie en double couche électrique

1.1.3.3 Les piles à combustible (PAC) [23]

La pile à combustible utilise la réaction entre le dihydrogène H_2 et le dioxygène O_2 donnant naissance à la molécule d'eau :

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_20 \qquad (1.8)$$

Il ne s'agit pas d'un système de stockage d'énergie à proprement parler car il n'y a pas de réservoir de charges internes comme pour les supercondensateurs (double couche électrique), les condensateurs (charges électrostatiques) ou les batteries (réactifs d'oxydoréductions). Il s'agit plutôt d'un système de production d'électricité à partir d'un réservoir de gaz externe. De fait la densité énergétique de ce système est seulement limitée par la contenance du réservoir de dihydrogène H_2. La Figure 1.9 présente le principe de fonctionnement d'une pile à combustible.

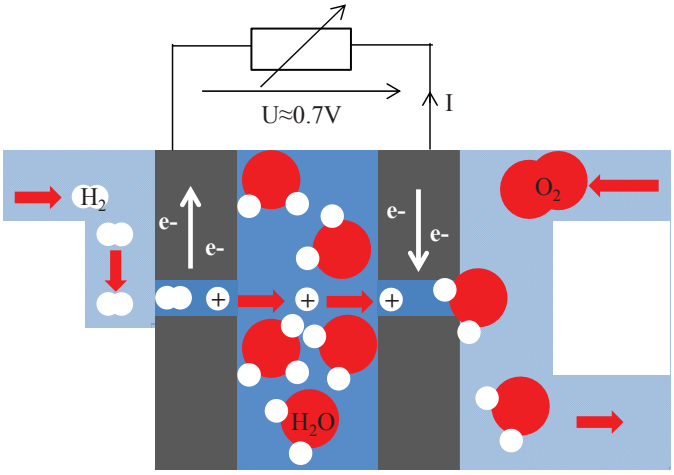


Figure 1.9 Principe de fonctionnement des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (cas particulier d'un électrolyte aqueux)

La PAC peut se comporter comme un générateur de tension ou de courant dépendant du flux de dihydrogène H_2. Le dihydrogène est amené sous pression vers l'anode poreuse de la PAC. La pression force le dihydrogène à traverser l'électrode négative. Durant cette traversé le H_2 est oxydé en ion H^+. Les ions H^+ traversent ensuite l'électrolyte jusqu'à arriver à la cathode où ils réagissent avec le dioxygène de l'air et se transforment en eau. L'avantage de ce système est sa grande énergie massique. Cependant la tension de sortie par cellule reste relativement faible par rapport aux autres systèmes de stockage d'énergie utilisés dans le domaine du véhicule hybride. Elles sont ainsi souvent présentées en piles de dizaines de cellules.

1.1.3.4 Comparatif des différents éléments de stockage utilisés dans le véhicule hybride

La Figure 1.10 présente un comparatif des systèmes de stockage (SSE) et de production (SPE) d'énergie électrique utilisés dans le domaine du véhicule hybride.

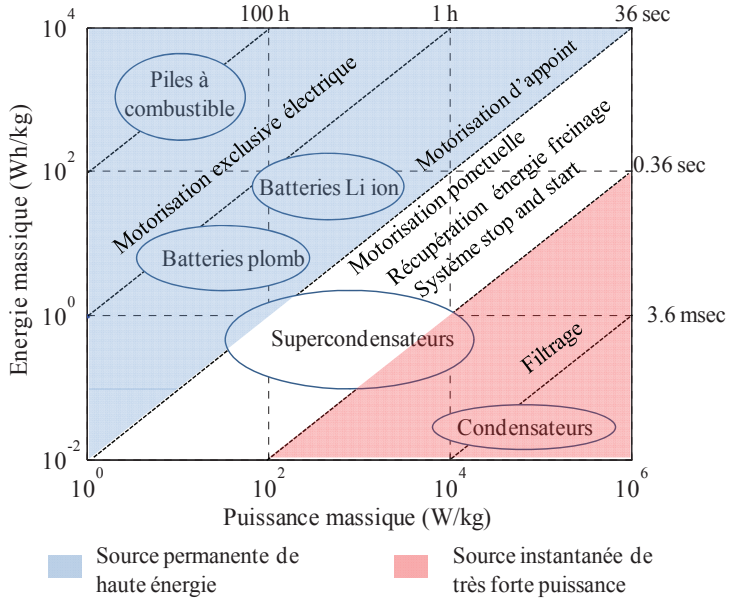


Figure 1.10 Comparatif des différents SSE dans le plan de Ragone

Le diagramme de Ragone représente l'énergie massique stockée par un SSE en fonction de la puissance massique que celui-ci est capable de délivrer. Les lignes pointillées diagonales représentent les durées de décharge à puissance constante. On observe trois grandes zones correspondant à différents types d'applications. La première zone (zone bleue) concerne l'alimentation du moteur électrique en régime permanent. On retrouve ces applications sur les véhicules tout électriques ou sur les full hybrides lors d'un usage à basse vitesse (urbain). Elles nécessitent une densité énergétique importante de la part du système de stockage. Cependant puisqu'elles sont de type permanent, elles ne nécessitent pas d'apports massifs de courant. La puissance massique n'est donc pas un critère limitant. La zone rouge concerne les applications de filtrage (condensateurs utilisés en entrée ou sortie de convertisseur statiques d'énergie tels que les onduleurs [24]). Les fréquences de travail étant généralement hautes les éléments de stockage électrostatiques tels que les condensateurs électrolytiques, films ou céramiques sont privilégiés. Les supercondensateurs sont quant à eux indiqués pour la plupart des applications hybrides. Ils peuvent en effet être utilisés pour des applications allant des

systèmes stop and start à une motorisation d'appoint dans les phases d'accélérations du véhicule.

1.2 Les constituants des supercondensateurs

1.2.1 Structure générale

Les supercondensateurs sont constitués de deux électrodes en carbone activé. Le carbone activé est un matériau poreux. Utiliser un matériau poreux permet de développer une surface de contact maximale entre l'électrode et l'électrolyte. La capacité de double couche est en effet dépendante de cette surface qui sert de zone de stockage à la couche ionique (voir § 1.1.3.2). Le carbone activé se présente dans le commerce sous forme de poudre dont les grains présentent eux même une porosité interne allant du nanomètre au micromètre selon les applications souhaitées (Figure 1.11).

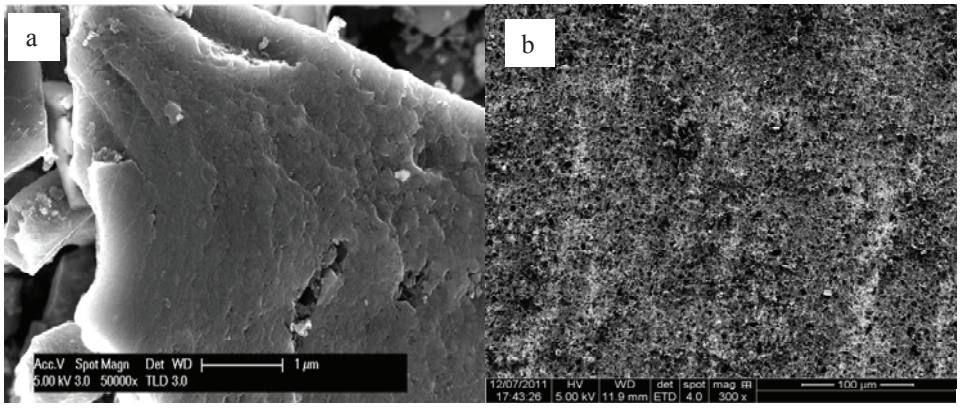


Figure 1.11 Photographies MEB d'un grain de carbone activé (a) et de la surface de l'électrode contenant les grains de carbone liés (b)

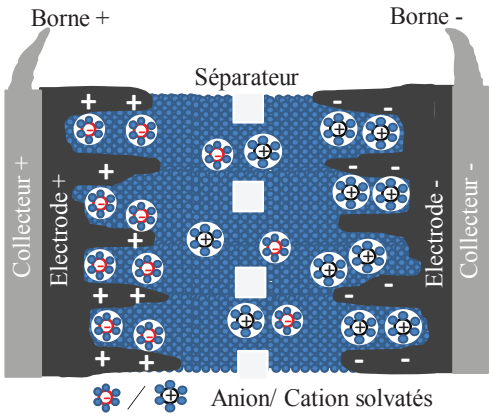


Figure 1.12 Constituants des supercondensateurs



Figure 1.13 Bobinage des constituants du supercondensateur

La Figure 1.11(a) montre le détail d'un grain de carbone activé. La porosité recherchée pour les SC est extrêmement fine (< 20nm) ce qui explique que l'on n'arrive pas à la

distinguer sur cette Figure (nous n'avons pas pu métalliser les éléments pour obtenir une meilleure résolution). Les grains de carbones sont déposés sur des feuilles d'aluminium et agglomérés (voir Figure 1.11 (b)) grâce à une colle appelée agent liant.

La Figure 1.12 représente les différents constituants du supercondensateur. Les feuilles d'aluminium (collecteurs) servent de conducteurs électriques jusqu'aux bornes du supercondensateur. Enfin les électrodes sont protégées d'un court-circuit par un séparateur. Le séparateur est un matériau isolant possédant une structure poreuse de taille très importante vis-à-vis des ions de l'électrolyte. Il se conduit donc comme un isolant électrique et un conducteur ionique. Le supercondensateur est alors obtenu par bobinage de la structure précédemment montrée sur la Figure 1.13.

1.2.2 Matériaux constitutifs des électrodes

1.2.2.1 Les collecteurs

Les collecteurs sont en charge d'assurer la connexion des électrodes avec l'environnement extérieur (charge, alimentation, etc…) du supercondensateur. Ils sont donc exclusivement traversés par des charges électroniques. Ils doivent en premier lieu, être de très bons conducteurs électriques de façon à affecter le moins possible la puissance maximale délivrable par le SC. Ils doivent de plus être souples (enroulement), légers et chimiquement neutres avec l'électrolyte dans les conditions d'utilisation nominales du supercondensateur (tension, température). L'aluminium est par exemple apprécié pour les supercondensateurs à électrolyte organique.

1.2.2.2 Le charbon actif

Le terme charbon actif ou carbone activé regroupe plusieurs matériaux hautement poreux à base de carbone. On les connait notamment pour leur pouvoir adsorbant et filtrant sur les particules biologiques telles que les bactéries ou les impuretés. L'avantage de ce matériau est de pouvoir être fabriqué à base de déchets de l'industrie pétrolière ou d'activités agricoles (coques de fruits secs et de noix de coco [25] [26] [27]).

La première étape de fabrication du charbon actif consiste à calciner la matière première afin d'obtenir du charbon. Il en résulte une structure amorphe riche ou les atomes de graphite sont organisés en feuillets de graphite disposés aléatoirement les uns par rapports aux autres. Ainsi le matériau obtenu ne possède quasiment aucune porosité si ce n'est accidentelle. De fait, une étape supplémentaire s'impose pour pouvoir obtenir la porosité souhaitée, c'est ce que l'on appelle le processus d'activation. Ce processus permet de creuser des pores de diamètre suffisamment important pour pouvoir stocker les ions nécessaires à la formation de la double couche électrique. La distribution de la taille des pores et la surface massique du charbon actif sont très fortement influencées par la technique d'activation mais également par le précurseur utilisé (c'est-à-dire la matière première avant carbonisation) comme le montre la Figure 1.14. On peut également voir que la technique de chauffe utilisée pour l'activation est également importante comme le montre les disparités entre les porosités obtenues pour la même activation dans le cas d'une chauffe conventionnelle ou dans le cas d'une chauffe utilisant des micro-ondes [28]. L'avantage d'un chauffage par micro-ondes est de demander

nettement moins d'énergie qu'une carbonisation classique et de nécessiter un temps d'activation moindre (le temps d'activation est alors divisé jusqu'à trois fois [26] [29]).

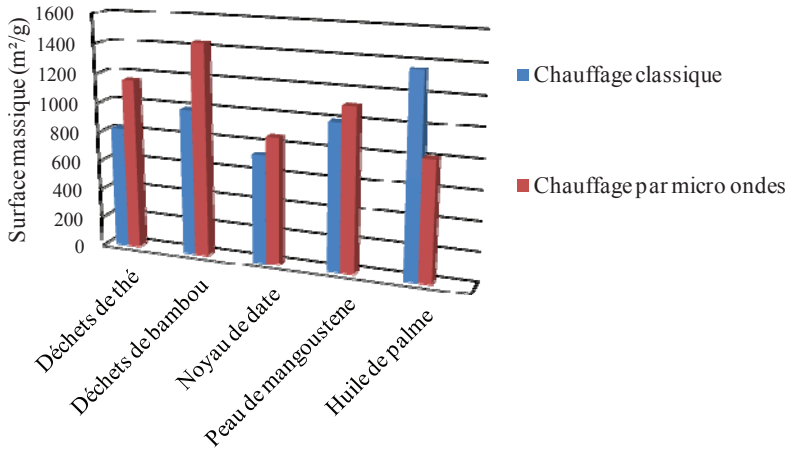


Figure 1.14 Dépendance de la surface massique du charbon actif en fonction de la matière première et de la technique de carbonisation [28]

On distingue deux types d'activation à savoir l'activation chimique et l'activation physique.

Pour réaliser l'activation physique il faut oxyder le charbon à haute température (750-1000 °C) à l'aide d'un gaz (oxygène, vapeur d'eau ou dioxyde de carbone) pendant une période relativement longue pouvant aller jusqu'à 3 jours. La porosité se développe suivant la direction des tunnels creusés par les gaz. Ce procédé d'activation est cependant limité par la progression des gaz au sein du matériau. Comme pour toute réaction d'oxydation la température est un facteur cinétique déterminant. Si celle-ci est trop basse la réaction sera trop lente. Cependant au-delà d'une certaine limite la température est aussi un paramètre destructif.

L'activation chimique consiste à imprégner les matières premières à l'aide de produits chimiques qui vont agir comme des catalyseurs d'oxydation durant la carbonisation. La gamme de températures d'activation est nettement inférieure à celle de l'activation physique (400-600 °C) [30]. Il s'agit en général de produits corrosifs tels que des acides (p. ex. l'acide phosphorique), des bases (l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde de sodium) ou des sels (chlorure de zinc ou de calcium) [31]. La taille des pores et leur nombre dépendent du degré d'imprégnation du précurseur. La structure poreuse contient alors des micropores mais également des mésopores. Elle est préférée à l'activation physique car elle ne nécessite qu'une seule étape de fabrication (la carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément) et produit une porosité débouchante qui est adapté au stockage des ions de l'électrolyte.

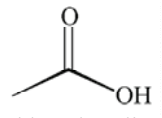
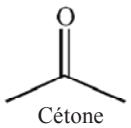
Il faut noter que la surface du carbone obtenue n'est pas composée uniquement de carbone. Des résidus d'activation ou résultant d'une carbonisation importante restent à l'intérieur de la porosité modifiant le diamètre interne des pores. Le carbone activé est composé en grande majorité de carbone pure auquel viennent s'ajouter des éléments tels que

le souffre, l'hydrogène et l'oxygène [32]. La composition d'un carbone activé classique est 88 % de carbone, 0.5 % d'hydrogène (H), 0.5 % d'azote (N), 1 % de soufre (S) ainsi que 6 à 7 % d'oxygène (O) [33]. Les éléments sont organisés en groupes fonctionnels directement liés chimiquement avec la structure cristalline (C_6 hexagonale) du carbone. Au vu de la proportion d'oxygène présente dans le carbone activé, les groupes fonctionnels sont en majorité oxygénés. Le Tableau 1.1 présente les concentrations des différents groupes oxygénés en surface de deux types de charbons actifs (Maxsorb et OPTI) [34]. L'OPTI est un charbon activé sous l'effet de la vapeur d'eau. Le Maxsorb est quant à lui activé chimiquement grâce à l'hydroxyde de potassium. L'unité de concentration est le mequiv.g^{-1}. Le mequiv (milli équivalent) est une unité de matière liée à la valence des groupes fonctionnels (Z_f) et leur masse molaire M_f exprimée en g/mol (cf. (1.9)). mg représente la masse des groupes fonctionnels présents en surface d'électrodes (exprimée en milligrammes). La valence d'un groupe fonctionnel est définie comme le nombre d'atomes d'hydrogène substitués sur le carbone par des hétéroatomes (O, N, F, Cl…). Ainsi le groupe acide carboxylique qui remplace 3 liaisons carbone hydrogène (2 pour l'oxygène et 1 pour l'hydrogène) a une valence Z_f de 3. La conversion d'une masse en mg à une quantité de matière en mequiv s'effectue grâce à la formule suivante :

$$mequiv = \frac{mg \cdot Z_f}{M_f} \qquad (1.9)$$

Si l'on applique la formule de conversion (1.9) cela veut dire qu'en termes de masse les groupes acides carboxyliques sont présents dans un rapport 1% par rapport à la masse de carbone.

Tableau 1.1 Concentration (mequiv.g^{-1}) des groupes de surface oxygénés pour deux charbons actifs (titrage effectué par Böehm [34])

	 Acide carboxylique Z_f=3	 Alcool Z_f=1	 Cétone Z_f=2	Autres (bases) Zf = non renseigné
OPTI	0.04	0.88	0.1	0.33
Maxorb	0.60	2.17	0	0.12

Des traitements de surface peuvent être entrepris pour modifier la nature des groupes fonctionnels de surface [32]. La Figure 1.15 montre les différents groupes de surface azotés pouvant se développer en surface du carbone activé après un traitement d'ammonisation.

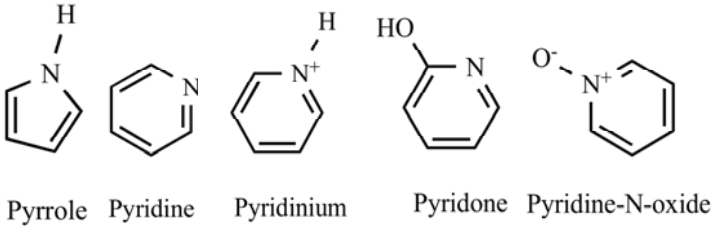


Figure 1.15 Groupes de surface azotés présents en surface du carbone activé [32]

Les groupes oxygénés de surface sont très présents en surface des carbones activés et sont liés aux mécanismes de dégradation durant le vieillissement des supercondensateurs [35] du fait de leur réactivité avec les sels et les molécules de solvant aux conditions de tension et de température nominales des supercondensateurs. Le Tableau 1.2 présente les différentes caractéristiques de différents charbons actifs industriels produits par l'entreprise Pica [36].

Tableau 1.2 Caractéristiques de plusieurs carbones activés (PICA) en poudre et en électrodes [36]

	Surface Spécifique (m^2/g)	Diamètre médian des pores (Å)	Volume des micropores (D_{pore}<20Å) (cm^3 /g)	Volume des mésopores (20<D_{pore}<500Å) (cm^3 /g)	Volume des macropores (D_{pore}>500Å) (cm^3 /g)
Pica A (Poudre)	2315	22.1	0.77	0.86	1.63
Pica A (Electrode)	1937	24.2	0.70	0.87	1.57
Pica B (Poudre)	2094	13.9	0.74	0.38	1.12
Pica B (Electrode)	1960	19.6	0.65	0.44	1.09
Pica C (Poudre)	1498	9.3	0.55	0.16	0.71
Pica C (Electrode)	1170	10.8	0.43	0.16	0.59

On note que la porosité des poudres est légèrement supérieure à celle des électrodes à cause notamment de la perte de porosité due à la présence de liant et au regroupement des grains .Le charbon actif présente classiquement une surface spécifique allant de 1000 à 2500 m² par gramme. Le diamètre des pores (D_{pore}) couvre une gamme allant de l'ordre du nanomètre à la centaine de nanomètres. L'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), a proposé une classification des pores en fonction de leur taille en trois catégories (nous redéfinirons plus tard ces catégories de pores en fonction de la taille des porteurs de charges électrolytique) [37] :

- les micropores lorsque D_{pore}<2 nm
- les mésopores lorsque 2 nm<D_{pore}<50 nm
- les macropores lorsque D_{pore} <50 nm.

Les micropores représentent 95 % de la surface totale du carbone activé alors que les mésopores ne représentent qu'un peu moins de 5 %, le reste étant attribué aux macropores [38]. Cependant au niveau des volumes de pores spécifiques (en cm^3/g) les macropores prennent à peu près 50 % du volume massique de l'électrode, le reste des catégories se partageant dans des volumes équivalents.

1.2.2.3 Autre types de matériaux

Les matériaux auxquels nous allons nous intéresser dans cette partie sont moins usités que les carbones activés chimiquement. Ils présentent néanmoins des caractéristiques

intéressantes par rapport aux charbons actifs présents sur les séries commerciales de supercondensateurs.

Une des manières d'augmenter la capacité consiste, par exemple, à produire ce que l'on appelle des électrodes faradiques à partir d'oxydes métalliques tels que le dioxyde de ruthénium (RuO_2) [39] ou le dioxyde de magnésium (MnO_2) [40]. La charge et la décharge du composant font alors intervenir des réactions d'oxydo-réduction à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte. Ainsi pour les supercondensateurs utilisant le dioxyde de ruthénium celui-ci est transformé en en hydroxyde de ruthénium durant la phase de charge du composant.

Des nanotubes de carbone peuvent être utilisés à la place du carbone activé afin de permettre une augmentation de la puissance maximale de ceux-ci [41]. Les nanotubes de carbone peuvent eux-mêmes être recouverts d'oxydes, comme montré sur la Figure 1.16, afin d'augmenter leur capacité massique [19] [42].

Enfin la dispersion de taille des pores observée sur les charbons chimiquement activés peut être largement réduite grâce à la technique des carbones dérivés carbures (CDC) [43]. Cette technique permet, à partir de carbures (tels que le carbure de silicium SiC ou de titane TiC) et d'un traitement thermique au Cl_2 (chlorination), d'obtenir une porosité avec une taille à la demande. La valeur de la porosité est une fonction du carbure précurseur et de la température de chlorination (voir le Tableau 1.3 extrait des travaux de Largeot et al. [43]). L'équation (1.10) présente la réaction à l'origine de la création d'une structure poreuse CDC à partir de carbure de silicium. On peut voir que la matrice carbure de silicium est dépossédée du silicium par le flux gazeux de Cl_2. Il ne reste ensuite plus que le carbone à l'état solide.

$$SiC_{(solide)} + 2 \cdot Cl_{2(gaz)} \rightarrow C_{poreux} + SiCl_{4(gaz)} \qquad (1.10)$$

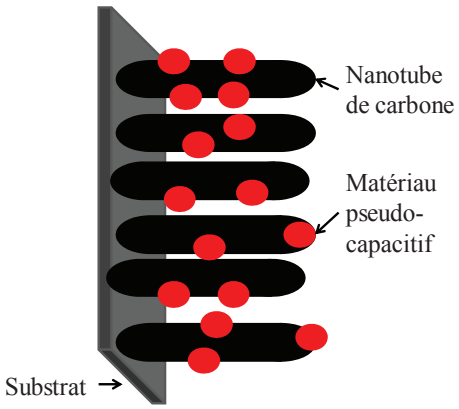


Figure 1.16 Habillage des nanotubes de carbone à l'aide de matériaux pseudo capacitifs dans le but de maximiser la capacité de l'électrode

Tableau 1.3 Caractéristiques de la distribution des tailles de pores pour un CDC à base de carbure de titane TiC en fonction de la température de chlorination (données extraites à partir de [43]])

Température de chlorination (°C)	Surface Spécifique (m^2/g)	Volume des pores (cm^3/g)	D_{pore} moyen (nm)	D_{pore} maximum (nm)
400	1113	0.51	0.65	1.12
500	1140	0.50	0.68	1.18
550	1202	0.51	0.72	1.29
600	1269	0.60	0.74	1.23
700	1401	0.66	0.76	1.41
800	1595	0.79	0.81	1.54
1000	1625	0.81	1.10	2.80

1.2.3 Les différents électrolytes

L'électrolyte est un ensemble solvant/ soluté dans lequel le soluté est un sel ionique (voir § 1.1.3.2). L'ensemble ion/solvant détermine un grand nombre de paramètres de fonctionnement du supercondensateur.

Le premier paramètre affecté est la température limite de fonctionnement du composant. En effet comme de nombreux composés organiques l'électrolyte est susceptible d'être modifié au cours du temps en cas de température trop importante. Typiquement les supercondensateurs organiques utilisant le couple solvant / sel acétonitrile (ACN) / tetraethylammonium tetrafuoroborate (Et_4N^+ BF_4^-) ont une température limite de 65 °C [22].

L'électrolyte influe également sur la tension maximale d'utilisation des supercondensateurs. Le solvant possède en effet une tension limite d'électrolyse. Passé la fenêtre de potentiel dans laquelle l'électrolyte est stable, le solvant se décompose spontanément en sous molécules (pouvant être à l'état gazeux, solide ou liquide). Le plus célèbre exemple d'électrolyse est la décomposition de la molécule d'eau en dihydrogène et en dioxygène pour un potentiel d'électrode de 1.21 V. Il existe donc des tensions limites d'utilisation pour les supercondensateurs qui sont directement dictées par l'électrolyte.

La viscosité de l'électrolyte est également un paramètre important qui influe sur la mobilité des charges ioniques. Cette viscosité est elle-même dépendante de la température d'électrolyte. La Figure 1.17 montre l'influence de la température d'électrolyte sur le spectre d'impédance d'un supercondensateur. Celle-ci a été obtenue au laboratoire avec le protocole suivant. Un supercondensateur du commerce a été placé en étuve à 40 °C et sa tension a été maintenue à 2.8 V pendant 48 h. Ensuite une spectroscopie d'impédance (technique consistant à acquérir le spectre d'impédance du supercondensateur en fonction de la fréquence) a été réalisée pour les conditions 40 °C/2.8 V. Puis plusieurs paliers de température de 1 h chacun

ont été entrepris, le dernier quart d'heure du palier servant à effectuer la spectroscopie d'impédance. On remarque que la température a très peu d'influence sur le fonctionnement du supercondensateur tant que celle-ci est supérieure à 25 °C. Pour des températures faibles l'électrolyte commence à devenir de plus en plus visqueux. Les ions ont donc beaucoup plus de mal à se déplacer dans l'électrolyte. En conséquence la puissance maximale admissible d'un supercondensateur décroit avec la température. L'électrolyte doit donc permettre une bonne circulation des ions et être relativement fluide sur une grande gamme de températures. Notons que les ions sont des particules se déplaçant relativement lentement dans l'électrolyte par rapport aux charges électriques dans le conducteur métallique. Lors de la mesure du spectre en haute fréquence les ions n'ont plus le temps de se déplacer sous l'effet du champ alternatif produit par l'ondulation de courant. C'est donc la partie basse fréquence (BF) qui est affectée par la viscosité de l'électrolyte. En haute fréquence (HF) les ions ne sont pas sollicités expliquant l'absence d'effet de la température pour des fréquences supérieures à 1 kHz.

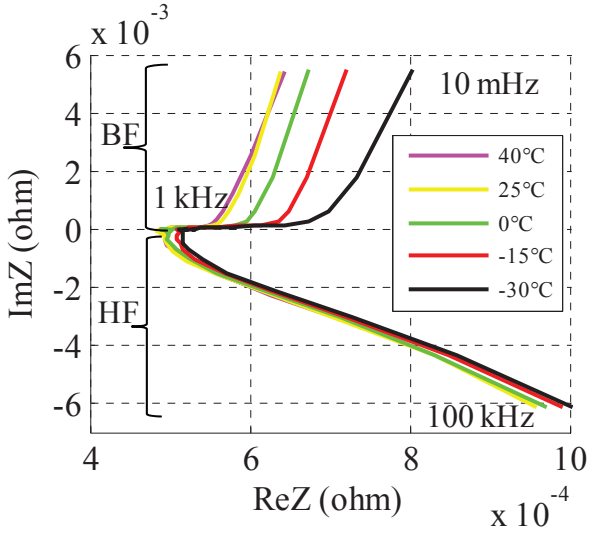


Figure 1.17 Effet de la température sur le spectre d'impédance d'un supercondensateur (dû à la viscosité du solvant)

La conductivité du système est fonction de la concentration ionique. En effet les ions doivent être en quantité suffisante pour ne pas limiter la quantité d'énergie stockée ni la cinétique de stockage. De plus la taille des ions a une importance car ceux-ci doivent être suffisamment petits pour rentrer dans le maximum de micropores.

Les deux grands types d'électrolytes liquides sont les électrolytes aqueux et les électrolytes organiques.

Les électrolytes organiques sont les plus usités dans les applications courantes des supercondensateurs (véhicule hybrides, sauvegarde de mémoire…). Du fait de leur plus haute fenêtre de potentiel que les composants à électrolyte aqueux, ils permettent à capacité égale d'accumuler plus d'énergie que ces derniers. Les couples solvant/ion sont choisis en fonction de l'application à laquelle les supercondensateurs sont destinés. On distingue deux variables importantes qui sont la permittivité diélectrique (stockage d'énergie et capacité) et la conductivité de l'électrolyte (mobilité des charges et puissance).

Les solvants présentent des constantes diélectriques extrêmement variables. Les solvants de forte constante diélectrique présentent typiquement des permittivités relatives ε_R supérieures à 40 telles que le carbonate d'éthylène (EC) le γ-butyrolactone ou le carbonate de propylène (PC) et les solvants de faible constante diélectrique de permittivité relative de l'ordre de 1. L'acétonitrile est apprécié pour sa forte valeur de permittivité diélectrique (ε_R = 37.5), qui produit de fortes valeurs de capacités, associées à une conductivité de 49.6 mS/cm, qui permet l'utilisation du solvant dans des applications de forte puissance. Sa fenêtre d'utilisation en tension est comprise entre -2.8 V et 3.3 V ce qui permet une quantité d'énergie stockée plus importante que pour les supercondensateurs aqueux. Cependant si l'acétonitrile permet d'obtenir des supercondensateurs performants, il pâtit de défauts liés à bon nombres de solvants organiques (nocivité à long terme, inflammabilité…). Certains industriels se tournent ainsi vers des solvants à base de carbonate de propylène moins nocifs. Cependant si ces derniers possèdent des fenêtres de potentiels (comprises entre -3 V et 3.6 V) plus importantes que l'acétonitrile leur conductivité σ est moindre (σ<13 mS/cm). Dans la catégorie des solvants de faible conductivité, le γ-butyrolactone (σ = 14 mS/cm) peut également être utilisé pour ses caractéristiques de tension (-3 V/5.2 V), sa grande constante diélectrique (ε_R=42) [44]. Le sel le plus couramment utilisé est le Et_4NBF_4. Le sel est dissocié dans le solvant formant ainsi des cations Et_4N^+ et des anions BF_4^-. L'intérêt porté sur ce sel est dû à la taille des ions. Les cations ont un diamètre de 6.8 Å et les anions ont un diamètre de 4.8 Å [45], ce qui leur permet d'accéder aux réseaux microporeux des électrodes en carbone activé. Enfin, on note que lorsque les sels sont dissous, une couche de solvatation se met en place autour des anions et des cations ce qui crée des structures appelées ions solvatés. La taille finale de l'ion solvaté est définie par l'ion et le solvant associé comme montré sur le Tableau 1.4 (les valeurs sont extraites des travaux de Lin et al. [45]).

Tableau 1.4 Valeurs caractéristiques d'électrolyte obtenues en dissolvant le sel ionique Et_4NBF_4 dans de l'acétonitrile (ACN) ou du carbonate de propylène (PC) [45].

Sel (concentration en mol/L M)	Solvant	Diamètre ion (nm)				Conductivité (mS/cm)
		Désolvaté		Solvaté		
		Cation	Anion	Cation	Anion	
$ET4N^+$ BF_4^- (1.5 M)	ACN	0.67	0.48	1.30	1.16	60
$ET4N^+$ BF_4^- (1.0 M)	PC			1.35	1.40	13

Les liquides ioniques [46] correspondent à un autre type d'électrolyte utilisable dans le domaine des supercondensateurs. Ils sont composés uniquement de sels ioniques dont le point de fusion est inférieur à la température ambiante. L'ion est ainsi son propre solvant. Ces électrolytes particuliers possèdent une viscosité plus importante que les électrolytes aqueux ou organiques. De fait la conductivité ionique d'un liquide ionique est très fortement réduite par rapport à la conductivité d'un électrolyte aqueux ou organique. Il en résulte une résistance

interne nettement supérieure pour les supercondensateurs utilisant cette technologie [47]. La viscosité du liquide impacte également la capacité. En effet, du fait de la lenteur de déplacement des ions, la structure poreuse n'est pas explorée en totalité ce qui réduit la capacité aux fréquences d'utilisation des applications hybrides. Actuellement, la tension limite d'utilisation des gels ioniques est inférieure à 2 V [47]. L'avantage de ce type d'électrolyte est de ne pas avoir besoin de solvant. Cependant, cette technologie reste actuellement au stade expérimental.

1.3 Impacts de la porosité sur le fonctionnement des supercondensateurs

Les supercondensateurs de par les caractéristiques de leurs électrodes présentent une porosité nanométrique (voir § 1.2.2.2). Les conséquences sur le fonctionnement des supercondensateurs sont doubles :

Les ions et les pores sont de dimensions semblables. De très fortes interactions vont alors avoir lieu entre les pores et les ions qui y entrent pour assurer le stockage de l'énergie. Différents cas de Figures peuvent alors apparaitre selon les dimensions relatives des ions et des pores.

La surface développée par l'électrode étant extrêmement importante, ceci favorise les phénomènes d'adsorption.

Nous présenterons dans un premier temps les différents modèles de stockage des ions dans les pores en fonction de leurs tailles relatives. Ensuite, nous présenterons les différents phénomènes d'adsorption existants.

1.3.1 Influence de la porosité sur le stockage des ions

1.3.1.1 Les différentes catégories de pores

Des études [48] [49] [50], montrent que le mode de stockage des ions dans les pores est dépendant non seulement de la taille des ions, de celle des pores, mais également de la couche de solvatation de l'ion. Définissons ainsi la variable R_{ion} correspondant au rayon de l'ion dans le pore sans couche de solvatation, et la variable $R_{ion\ solvaté}$ correspondant au rayon global de l'ion et de sa couche de solvatation. R_{ion} est légèrement différent de la valeur théorique du rayon de l'ion à cause de l'interaction de l'ion avec les parois des pores [50]. En effet, lorsque les rayons des ions et des pores sont du même ordre de grandeur, c'est-à-dire de l'ordre du nm, il en résulte une légère déformation du nuage électronique de l'ion due aux forces d'attraction/répulsion à proximité de la surface du pore. Les études précédemment citées et en particulier les travaux de P. Simon [49] montrent qu'il existe deux types de stockage ioniques à l'intérieur du pore à savoir le stockage avec désolvatation et le stockage sans désolvatation. Cette division est à l'origine de la classification des pores. Si le rayon du pore $R_{pore} > R_{ion\ solvaté}$ le pore peut stocker les ions sans que ceux-ci n'aient à modifier leur couche de solvatation. On parle alors de mésopores. Le cas extrême des mésopores apparait lorsque $R_{pore} >> R_{ion\ solvaté.}$ Les pores sont alors appelés macropores. Enfin si $R_{ion} < R_{pore} < R_{ion\ solvaté}$, le stockage de l'ion dans le pore suppose une désolvatation partielle de celui-ci. Ces pores sont appelés micropores. La figure 1.18 récapitule cette catégorisation des pores.

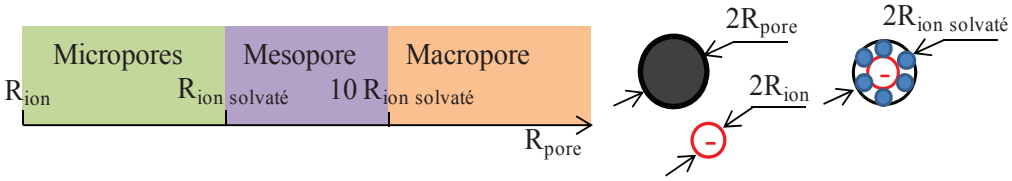


Figure 1.18 Catégorisation d'un pore en fonction des dimensions des charges ioniques

1.3.1.2 Stockage des ions dans les macropores

Les macropores dont le rayon est très supérieur au rayon de l'ion solvaté offrent suffisamment d'espace pour la création de la couche compacte d'Helmhotz et de la couche diffuse de Gouy Chapman. La capacité résultante observée est donc un effet conjugué de ces deux couches (voir § 1.1.3.2) matérialisée par une épaisseur de couche intermédiaire *d'* comme le montre la figure 1.19. Du fait du diamètre important des macropores par rapport à l'épaisseur moyenne de la double couche d', le rayon de courbure intérieur des pores n'a que peu d'impact sur le stockage énergétique. Dans ces conditions, tout se passe comme si l'électrode était plane. De ce fait, la capacité surfacique C_{dlpore}/S_{pore} d'un pore peut être exprimée par l'équation (1.11). On note que cette capacité surfacique est une constante ne dépendant pas du rayon du pore.

$$\frac{C_{dlpore}}{S_{pore}} = \frac{\varepsilon}{d'} \qquad (1.11)$$

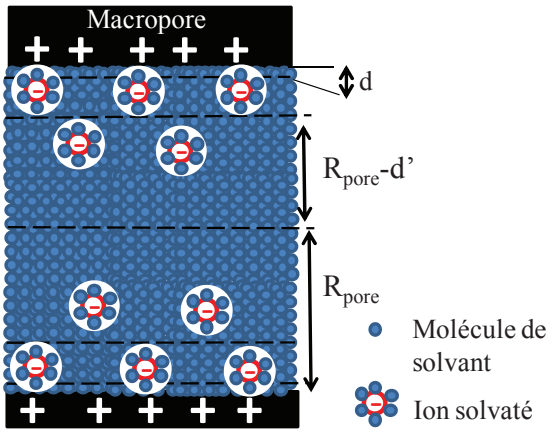


Figure 1.19 Stockage ionique dans un macropore

1.3.1.3 Stockage des ions dans les mésopores

Dans les mésopores, le rayon de l'ion solvaté n'est pas négligeable devant le rayon du pore. Il en résulte premièrement un stockage quasi exclusif sous forme de couche compacte située à la distance d des charges électroniques. En faisant l'hypothèse d'un mésopore de forme cylindrique, les couronnes de charges électroniques et ioniques sont alors organisées en deux cylindres. Le cylindre externe est constitué par les charges électroniques (considérées infiniment prêt de la surface de l'électrode) et le cylindre interne par les charges ioniques. Ainsi, la capacité surfacique du pore C_{dlpore}/S_{pore} correspond à celle d'un condensateur

cylindrique définie par l'équation (1.12). Cette capacité surfacique n'est plus indépendante du rayon du pore contrairement au cas des macropores.

$$\frac{C_{dlpore}}{S_{pore}} = \frac{\varepsilon}{R_{pore}\, ln(\frac{R_{pore}}{R_{pore}-d})} \qquad (1.12)$$

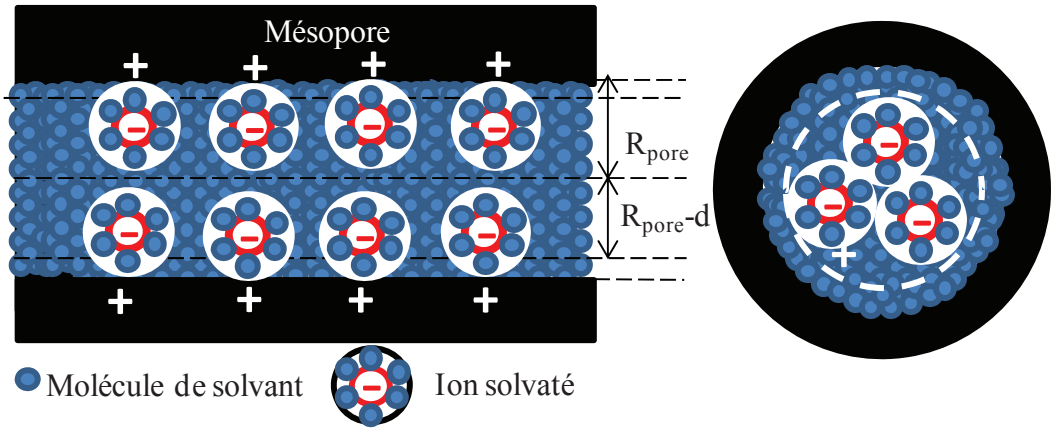


Figure 1.20 Stockage ionique dans un mésopore (vue de côté et de face)

1.3.1.4 Stockage des ions dans les micropores

En 2000, Salitra et son équipe [51] ont mis en évidence que les pores dont le rayon était compris entre celui de l'ion désolvaté et celui de l'ion solvaté participaient de manière significative au stockage d'énergie. Patrick Simon [19] [52] et son équipe [43] ont avancé l'hypothèse de phénomènes de réorganisation de la couche de solvatation [48] pour que les ions puissent pénétrer dans le pore (voir Figure 1.21).

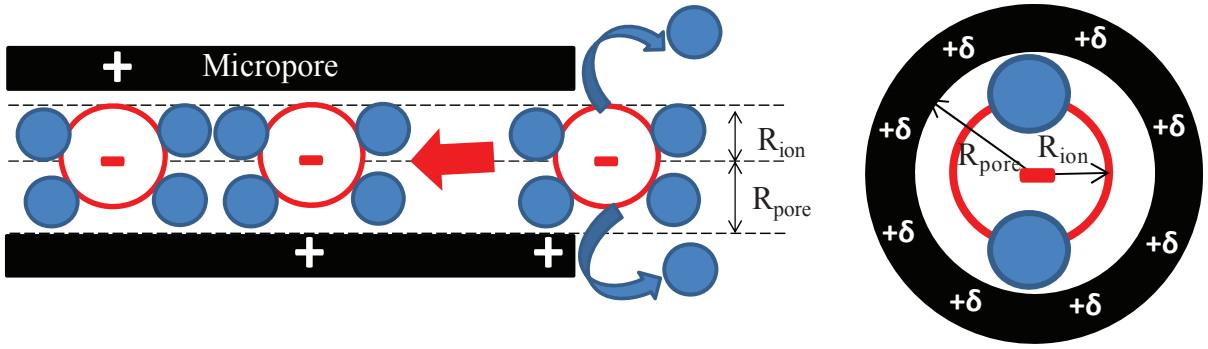


Figure 1.21 Stockage des ions dans un micropore (vue de côté et de face)

La distorsion de la couche de solvatation apparait lorsque le rayon du pore est très légèrement inférieur à celui de l'ion solvaté dans le volume libre de l'électrolyte. La couche de solvatation se comprime alors pour permettre un passage à travers le pore. Dans le cas d'un pore dont la dimension est supérieure à celle de l'ion nu mais notablement inférieur à celle de l'ion solvaté, les ions ont même la possibilité de perdre une ou plusieurs molécules de la couche de solvatation, c'est ce que l'on appelle la désolvatation partielle. La modification de la couche de solvatation est accompagnée par une modification de sa permittivité diélectrique (avec la désolvatation la permittivité se rapproche de celle du vide). Nous appellerons la

permittivité de la couche partiellement désolvatée ε*. Le stockage d'énergie est alors effectué dans une structure de type « fil dans cylindre » (appelée Wire in Cylinder Capacitor en anglais [50]). Le fil est constitué par la pile d'ions désolvatés.

La capacité surfacique C_{dlpore}/S_{pore} des micropores est exprimée par l'équation 1.13. Il est important de noter qu'il existe une limite inférieure à la taille des pores qui est la taille de l'ion désolvaté. En effet des études réalisées sur le stockage d'énergie en fonction de la taille des pores montrent que les pores dont la dimension est inférieure à celle de l'ion solvaté ne participent pas au stockage de l'énergie [43] [48].

$$\frac{C_{dlpore}}{S_{pore}} = \frac{\varepsilon^*}{R_{pore}\, ln(\frac{R_{pore}}{R_{ion}})} \qquad (1.13)$$

1.3.1.5 Récapitulatif du stockage ionique : Exemple concret

Les électrodes utilisées dans les études sont réalisées en carbone dérivé de carbure (CDC). Cette technique permet d'obtenir des pores de tailles régulières. La mesure de la porosité est effectuée à l'aide d'une technique d'adsorption de chlorure de méthyle gazeux sous pression à différentes températures. La Figure 1.22 extraite de l'étude de Gogotsi [53] représente la distribution volumique des pores en fonction de leur diamètre. Cette distribution est calculée selon la méthode d'Horwath-Kavazzoe [54]. La présence de trois courbes différentes s'explique par le fait que les phénomènes d'adsorption dépendent de la température d'où les différences de mesures de la distribution de taille des pores à différentes températures. On retiendra cependant que le volume poreux est occupé par des pores de tailles quasi identiques dans le cas d'une électrode CDC. L'utilisation d'une électrode CDC permet alors de travailler avec une taille de pore unique.

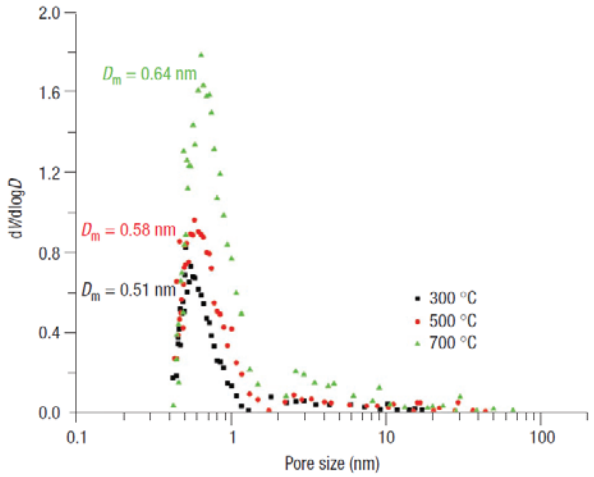


Figure 1.22 Distribution volumique des tailles de pores pour électrode poreuse faite en CDC [53] (technique de mesure par adsorption de chlorure de méthyle à différentes températures)

Pour les électrodes CDC la taille moyenne des pores est fonction de la température de chlorination comme montré sur la Figure 1.22. La figure 1.23 illustre les tailles de pores moyennes obtenues à l'aide de plusieurs méthodes de caractérisations (Small Angle Xray Scattering (SAXS), l'adsorption de CH_3CI, et l'adsorption d'Argon). Des différences

apparaissent entre les deux méthodes mais leur moyenne permet d'extraire une valeur moyenne significative de la taille des pores. On conclut donc que les électrodes CDC sont assez bien adaptées pour étudier l'influence de la taille des pores sur le stockage ionique.

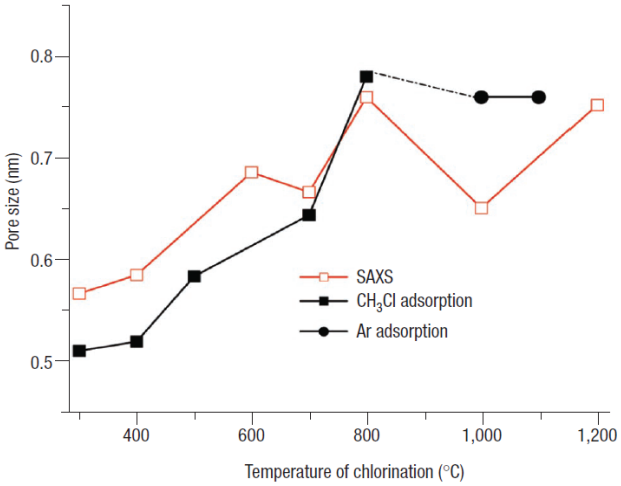


Figure 1.23 Evolution de la taille des pores en fonction de la température de chlorination [53]

La figure 1.24 résume les résultats de recherches effectuées sur le stockage des ions en fonction de la taille des pores. Elle présente la capacité surfacique d'une électrode poreuse en fonction de la taille des pores de l'électrode. Ces résultats ont été obtenus grâce aux valeurs caractéristiques des ions TEA^+ dans une solution d'acétonitrile (ACN) avec des électrodes CDC en carbone (la permittivité diélectrique relative de l'ion TEA^+partiellement solvaté est de ε_R*=2.23 (ε*=1.97 10^{-11} F/m), la permittivité diélectrique relative de l'ion solvaté est de ε_r=9.8 (ε=8.6 10^{-11} F/m)et le rayon de l'ion est de Ri_{on}=0.297 nm). Chaque électrode possède une taille de pore très peu dispersée (CDC). Ces valeurs ont été extraites et interpolées par Huang [50] à partir de résultats expérimentaux de la littérature. Sur la base de ces différentes études, le stockage des ions dans les pores peut être divisé en 4 zones. La zone 1 correspond à une porosité dont la taille d'ouverture est inférieure au rayon des ions désolvatés. Les ions ne peuvent pas, dans ce cas, avoir accès à la profondeur du pore. La capacité surfacique est de fait extrêmement faible. Dans la zone 2 les pores ont un diamètre légèrement supérieur à l'ion désolvaté et légèrement inférieur à celui de l'ion solvaté. L'entrée dans le pore est alors conditionnée par une désolvatation partielle de l'ion qui a pour effet un amincissement de la double couche électrique et un accroissement de la capacité avec le rétrécissement du pore [49] [55]. En zone 3, les ions solvatés ont des dimensions notablement inférieures aux pores. Le stockage d'énergie s'effectue alors sous la forme d'un condensateur cylindrique. Finalement, lorsque le diamètre du pore est très supérieur au diamètre de l'ion, la courbure du pore n'influe plus sur le stockage des charges ce qui permet de faire l'hypothèse d'une électrode plane. Dans ces conditions, la capacité surfacique est constante avec l'augmentation du rayon du pore.

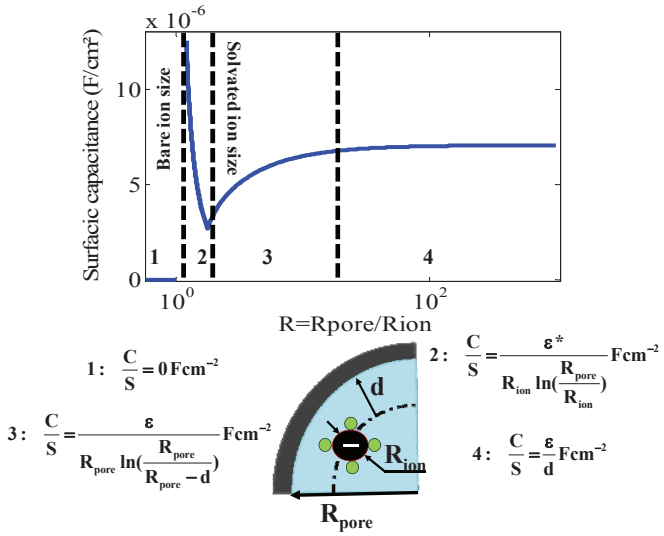


Figure 1.24 Evolution de la capacité surfacique en fonction de la taille des pores [49] [50]

Il faut noter que les supercondensateurs sont composés de deux électrodes et que la taille des anions diffère souvent de manière notable de la taille des cations. De fait, les paramètres caractéristiques de la capacité du supercondensateur (permittivité des ions solvatés, permittivité des ions partiellement solvatés, surface d'électrode, rayon des ions) prennent en compte les caractéristiques aux deux électrodes (donc avec deux types d'ions différents).

1.3.2 Les différents phénomènes d'adsorption

1.3.2.1 Généralités sur l'adsorption

Si l'on considère un gaz obéissant à la loi des gaz parfaits les molécules se déplacent avec une énergie cinétique donnée par l'équation suivante. k est la constante de Boltzmann et T est la température en Kelvin.

$$E_c = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T \qquad (1.14)$$

L'impact des molécules de gaz sur une surface solide donne lieu au phénomène de pression. La formule donnant ν la fréquence de choc par unité de surface en basse pression pour un gaz parfait est donnée par l'équation suivante ou P est la pression en Pascal, m est la masse d'une molécule de gaz.

$$\nu = \frac{P}{\sqrt{2\pi \cdot m \cdot k \cdot T}} \qquad (1.15)$$

Prenons le cas d'un volume d'argon sur une surface de carbone à pression atmosphérique (10^5 Pa) et à température ambiante (298 °K). L'argon a une masse atomique de 39 unités de masse atomique soit 4.1 10^{-26} kg. La fréquence de chocs sera donc de 2.45 10^{27} $s^{-1}m^2$. La distance interatomique de deux atomes de carbone (le double du rayon de covalence du carbone) est approximativement de 1.4 10^{-10} m. Cela veut dire qu'une surface de 1 m^2 de carbone amorphe contient 5 10^{19} atomes (les structures cristallines du carbone telles que le diamant ou le graphite possèdent des distances interatomiques différentes). Chaque atome de carbone reçoit en moyenne dans ces conditions 3.0 10^6 chocs par seconde.

Considérons maintenant une molécule de gaz s'approchant d'une surface solide (cf. Figure 1.25). La distance entre la molécule et la surface est représentée par la variable z.

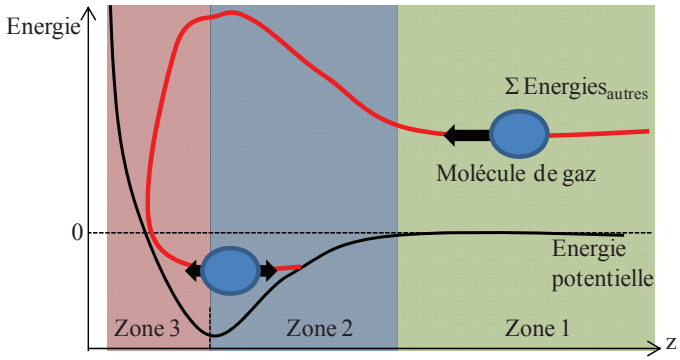


Figure 1.25 Principe de l'adsorption d'un gaz à la surface d'un solide

Lorsque la molécule est à une distance z importante de la surface (zone 1) celle-ci n'est pas influencée par la surface. La seule énergie qu'elle possède est l'énergie cinétique définie par l'équation (1.14). A proximité de la surface, deux types de forces s'opposent. La force d'attraction qui fait accélérer la molécule (zone 2) et la force de répulsion qui correspond à l'interaction entre les nuages électroniques de la molécule gazeuse et du solide provoquant un arrêt de la molécule gazeuse incidente (zone 3). L'énergie potentielle est définie comme étant une énergie de mouvement en réserve. Elle est définie comme étant l'opposé du travail des forces s'appliquant sur le solide en mouvement. Ainsi en zone 1 aucune force ne s'exerce sur la molécule en approche, l'énergie potentielle est donc nulle. En zone 2 les forces d'attraction sont motrices. Elles fournissent donc un travail positif. L'énergie potentielle passe donc en négatif. En zone 3 les forces de répulsion s'opposent au mouvement. L'énergie potentielle augmente donc brutalement. Le résultat est la création d'un puit de potentiel entre la zone 2 et la zone 3. En zone 3 la molécule de gaz transmet alors de l'énergie à la molécule de solide sous forme d'onde de choc mais aussi d'excitation électronique (l'interaction entre les nuages électroniques peut modifier les niveaux d'énergie des nuages ioniques). La molécule de gaz peut transmettre une énergie supérieure à son énergie cinétique sous forme de phonons aboutissant à une énergie négative [56] après choc.

- Si la molécule perd une énergie inférieure à son énergie cinétique, elle repart dans la direction opposée avec une énergie cinétique moindre.
- Si la molécule perd une énergie supérieure à son énergie cinétique, elle reste prisonnière dans le puit de potentiel. Cet état n'est cependant pas figé. En effet par simple agitation thermique les molécules de gaz à l'état gazeux peuvent venir frapper les molécules déjà adsorbées, les désorber et prendre leur place.

On note que les molécules adsorbées se retrouvent dans un état différent de l'état gazeux. Les molécules adsorbées sont fixes entre elles et développent des interactions latérales entre elles. Il s'agit donc d'un état condensé et ordonné qui n'obéit pas aux lois des gaz parfaits. De fait les molécules adsorbées ne participent pas aux phénomènes de pression. De plus à quantité de matière égale les molécules adsorbées occupent un volume négligeable comparé à celui qu'elles occuperaient à l'état gazeux [57].

1.3.2.2 Physisorption, chimisorption et électrosorption

La physisorption est bien décrite par la partie précédente et la figure 1.25. Elle résulte d'une interaction faible entre la surface et la molécule de gaz de type force de Van der Walls. La création de cette interaction se produit avec n'importe quelle surface et est exothermique [33].On note que plusieurs couches d'adsorbat peuvent se former. Ce type de liaison est réversible et est favorisé par les températures basses. En effet, plus la température est haute et plus l'agitation thermique augmente. Les particules gazeuses possèdent alors une énergie plus conséquente et ne tombent plus aussi facilement dans les puits de potentiel. Une augmentation de la température permet aussi la désorption de gaz physisorbés du fait de l'augmentation de l'énergie lors des chocs.

La chimisorption met en jeu des liaisons chimiques entre l'adsorbant (la surface) et l'adsorbat (le gaz) à l'aide de liaisons électroniques. Elle est nécessairement précédée par une étape de physisorption et nécessite une énergie d'activation supplémentaire pour pouvoir franchir la seconde barrière d'énergie potentielle (on parle d'énergie d'activation) comme présenté sur la Figure 1.26.

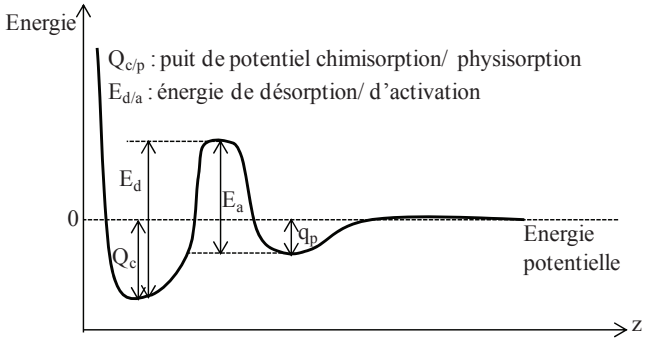


Figure 1.26 Principe de la chimisorption [57]

L'enthalpie de ce type de réaction est dans l'ordre de grandeur des enthalpies de réactions chimiques (de 40 kJ/mol à 250 kJ/mol) et dépend fortement des espèces composant l'adsorbat et l'adsorbant [33]. La température est une donnée fondamentale de la chimisorption dans le sens où elle fournit la chaleur nécessaire aux réactions en jeux. Plus elle est élevée et plus la chimisorption est rapide. Les règles de la chimie concernant la création de liaisons covalentes s'appliquent. Ainsi, à la différence de la physisorption, la chimisorption peut seulement avoir lieu entre un adsorbat et un adsorbant pouvant partager des électrons. Dans le cas d'un solide non homogène, on parle de sites d'adsorption pour désigner les parties du solide dont la composition chimique fait que la chimisorption puisse se dérouler avec l'adsorbat. On note enfin qu'il existe un type particulier de chimisorption dans le cas d'une interface solide /électrolyte ionique. Les ions peuvent être chimisorbés par le solide. Dans ce cas uniquement on parle d'électrosorption [33].

1.4 Etat de l'art du vieillissement des supercondensateurs

1.4.1 Définitions

On appelle vieillissement le résultat de l'ensemble des phénomènes de dégradation d'un matériau, d'un composant ou d'un système. Il en résulte une diminution de performances

au cours du temps jusqu'à la fin de vie [58]. Les grandeurs choisies pour le suivi du vieillissement sont appelées des variables de suivi. Le vieillissement est par définition provoqué par des contraintes de vieillissement. Le niveau de ces contraintes définit alors la rapidité des processus de dégradation. On parle alors de cinétique de vieillissement. La littérature reconnait actuellement trois contraintes majoritaires pour le vieillissement des supercondensateurs. Il s'agit de la tension, de la température et du niveau de courant traversant l'élément [58]. Les variables de suivi du vieillissement sont généralement des données de nature électrique pouvant être extraites du spectre d'impédance du supercondensateur [1], de réponse en tension ou en courant à des signaux d'excitation non périodiques ou bien à l'aide de données mesurables telles que l'évolution du courant de maintien par exemple. D'autres données de type mécanique telles que la pression interne du composant peuvent être également utilisées. Des critères de fin de vie sont souvent arbitrairement utilisés (-20 % de capacité ou +100 % de résistance série). Cependant la plupart des composants sont encore fonctionnels après avoir dépassé les critères [44]. Il s'agit plutôt de critères de dimensionnement réservés aux utilisateurs.

1.4.2 Les processus chimiques à l'origine du vieillissement des supercondensateurs

Les supercondensateurs possèdent en majorité des groupes de surface oxygénés tels que les groupes acide carboxyliques ou hydroxyle. Ces groupes sont des reliquats provenant des opérations d'activation chimiques du carbone (voir § 1.2.2.2). Ils sont considérés comme très réactifs dans les conditions de tension et de température nominales du supercondensateur. Le carbone pur quant à lui ne réagit pas avec les espèces présentes dans l'électrolyte (solvant et sels), on dit qu'il est chimiquement neutre. La Figure 1.27 présentent les phénomènes à l'origine du vieillissement des supercondensateurs. Sous des contraintes de vieillissement en tension et en température (V *et* θ) les molécules de l'électrolyte et les groupes fonctionnels réagissent entre eux.

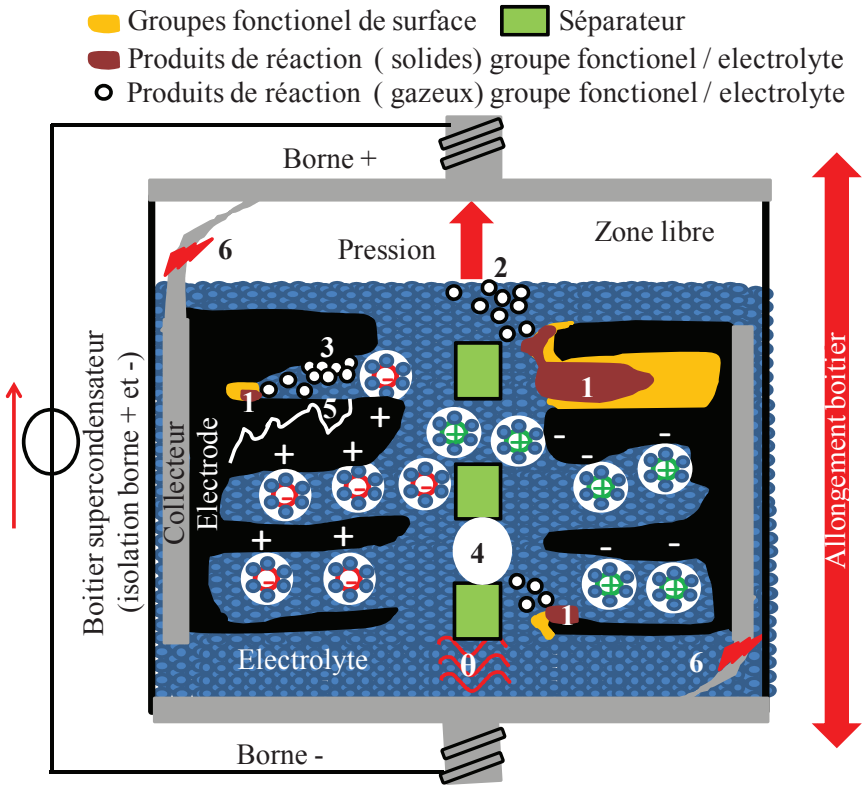


Figure 1.27 Illustration des mécanismes de vieillissement d'un supercondensateur

Les produits de réactions peuvent être soit solides ((1) sur la Figure 1.27), soit gazeux. Les dépôts solides bouchent alors les pores et la capacité décroit car la surface de stockage diminue [35]. Les molécules de gaz errent quant à elles à travers les différents composants du supercondensateur. Dans le cas où le dégagement gazeux se passe dans une zone poreuse proche du séparateur, le gaz transite en direction de la zone libre du supercondensateur. Par zone libre, nous entendons la zone où en dehors du bobinage des électrodes et du séparateur, c'est-à-dire entre les bornes du composant et les électrodes (cf. Figure 1.27). Cette zone existe pour les deux bornes du supercondensateur mais, comme nous avons représenté sur la Figure 1.27 un supercondensateur en position verticale, on peut admettre que cette zone se trouve dans la zone supérieure. Dans le cas où les molécules de gaz arrivent dans la zone libre (2), elles sont libérées dans un volume gazeux. Elles font donc monter la pression sur la borne du supercondensateur ce qui peut produire un étirement du boîtier [59] [44]. L'électrode qui ne possède pas d'élasticité peut se fissurer (5) ce qui peut altérer les contacts avec les collecteurs. Ainsi, la résistance globale du système augmente. En fin de vie, les collecteurs peuvent eux-mêmes être endommagés sous les contraintes en traction (6) ce qui peut conduire à une augmentation brutale de la résistance. Les molécules de gaz peuvent également être absorbées dans la structure du séparateur (4) ce qui peut produire un ralentissement du transfert ionique et par conséquent une augmentation de la résistance du composant [35]. Enfin, si la libération de gaz a lieu dans des zones reculées de la porosité, le gaz a de fortes chances d'être adsorbé (3) puisque le charbon actif possède d'excellentes propriétés adsorbantes [57]. Tant que ce gaz n'est pas désorbé et conduit à la zone libre, il ne participe pas à la montée en pression du système. Nous pouvons ainsi remarquer que les phénomènes de vieillissement d'un supercondensateur affectent majoritairement sa capacité et sa résistance série. Ces deux

paramètres étant reliés à l'impédance de l'élément, nous utiliserons cette grandeur comme grandeur de suivi du vieillissement. La figure 1.28 présente l'évolution de l'impédance d'un supercondensateur dans des conditions de vieillissement à 2.8 V et 60 °C. On constate l'évolution de la résistance à l'aide de l'augmentation de la partie réelle de l'impédance au cours du vieillissement et la baisse de capacité grâce à l'augmentation de la partie imaginaire de l'impédance en basse fréquence.

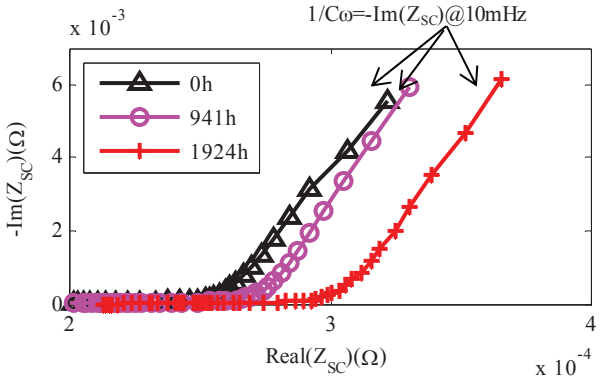


Figure 1.28 Evolution du spectre d'impédance d'un supercondensateur en vieillissement à 2.8 V 60 °C

1.4.3 Les différents essais de vieillissement et leurs impacts spécifiques

Du fait de la nature électrostatique du stockage des charges dans la double couche électrique (voir § 1.1.3.2) les supercondensateurs sont des composants de stockage d'énergie disposant d'une durée de vie très importante [60]. En effet, contrairement aux batteries, aucune transformation de matière n'est impliquée ce qui exclue les dégradations dues à la réversibilité partielle des transformations chimiques. Les supercondensateurs ont une durée de vie annoncée à tension nominale et température ambiante de 10 ans [22]. Il est donc nécessaire de réaliser des tests de vieillissement accélérés pour obtenir des résultats exploitables dans un laps de temps compatible avec un projet de recherche.

Pratiquement, deux types de vieillissement accélérés sont usuellement mis en œuvre. Le premier est le vieillissement par cyclage [61]. Il s'agit de faire une alternance de cycles de charge et de décharge, par exemple proches des conditions d'utilisation du composant en augmentant la température pour augmenter la cinétique de vieillissement. Les cycles correspondent en général à de forts niveaux de courant car les supercondensateurs sont utilisés majoritairement comme composants de puissance destinés par exemple à assurer la récupération d'énergie de freinage d'un véhicule hybride. Dans ce type d'essai, la température ambiante doit tenir compte de l'échauffement du composant pendant le vieillissement afin de ne pas dépasser les limites en température susceptibles de conduire à de nouveaux mécanismes de vieillissement.

Le deuxième type de vieillissement accéléré consiste à maintenir une tension et une température constante et à maintenir ces contraintes de vieillissement [61]. On parle alors de vieillissement calendaire. Dans ce cas aussi les températures et tensions doivent respecter certaines limites pour ne pas créer de nouveaux mécanismes de vieillissement.

La figure 1.29 présente les résultats obtenus par Hassan el Brouji en 2009 en vieillissement calendaire et par cyclage [44].

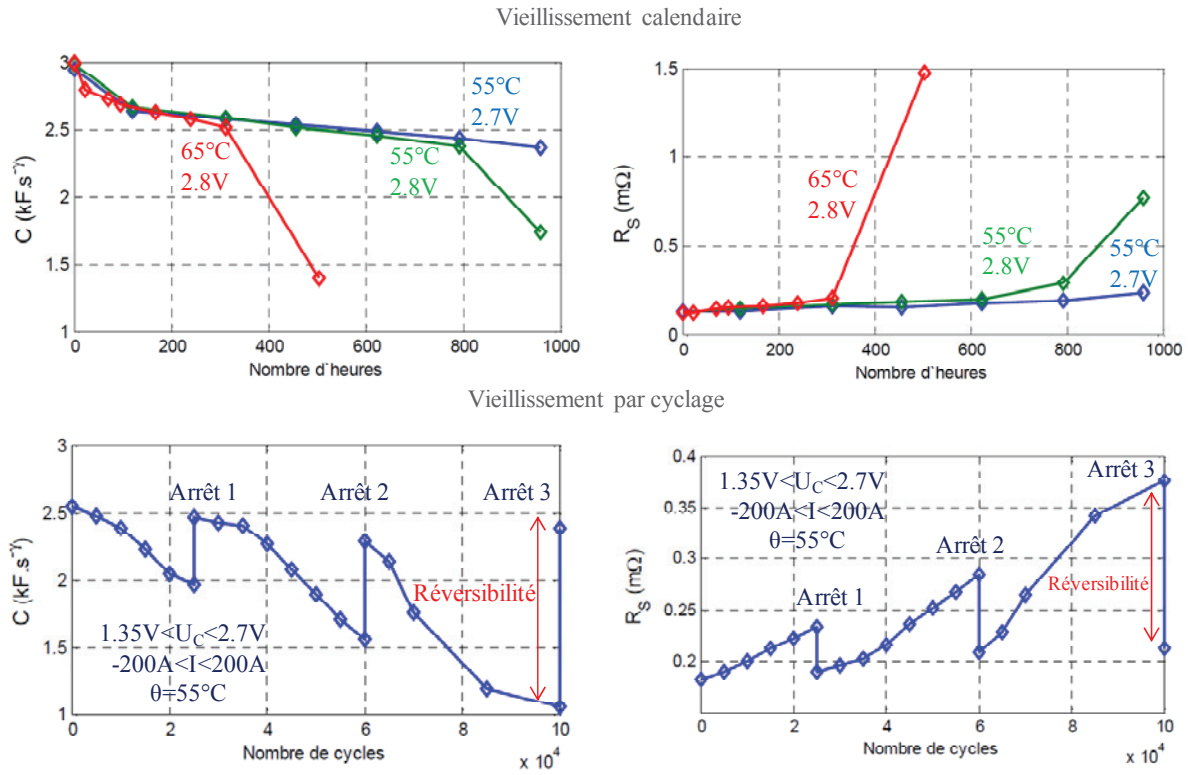


Figure 1.29 Vieillissement d'éléments SC en mode calendaire et en cyclage [59]

On constate premièrement que le vieillissement par cyclage est rapide au niveau des variations de paramètres de capacité et de résistance. Ce mécanisme de vieillissement possède également la propriété d'être partiellement réversible. On peut ainsi voir que lors des arrêts de cyclage la capacité et la résistance ont la propriété de se régénérer [58]. Le vieillissement calendaire est quant à lui lent et irréversible. Les travaux de Kowal et al. [62] expliquent la différence des deux mécanismes de vieillissement par la différence de localisation des charges dans la structure poreuse. En effet lors du vieillissement en cyclage les charges n'ont pas le temps de parcourir l'ensemble de la porosité. Les phénomènes de vieillissement sont donc localisés en entrée de pore (là où il y a les charges en regard les champs électriques sont maximaux). Lors d'un arrêt de vieillissement les produits de réaction bouchant les pores sont donc d'autant plus facilement libérés qu'ils sont proches de la sortie des pores. Ceci explique la régénération conséquente de capacité et de résistance basse fréquence après un arrêt prolongé du vieillissement par cyclage. Dans le cas d'un vieillissement calendaire, le vieillissement a lieu en profondeur au niveau de la porosité, la surface d'électrode affectée est donc plus importante que pour le vieillissement par cyclage. La surface affectée par le vieillissement calendaire ne varie pas car l'état de charge du supercondensateur est constant. Ceci crée un effet d'encrassement de la porosité (les charges n'ayant pas de mouvement n'entraînent pas les impuretés vers la sortie des pores). De ce fait, la réversibilité du vieillissement calendaire est donc quasi nulle.

2 Caractérisation et modélisation

2.1 Plan d'expérience et présentation des essais

2.1.1 Objet d'étude

De nombreuses études ont déjà été réalisées concernant le vieillissement des supercondensateurs à contraintes de températures et de tensions constantes, ou bien en cyclage [61] [44] [58] [63]. L'originalité du projet est de considérer des contraintes de vieillissement combinées particulières au domaine des transports. De plus les supercondensateurs de trois différents fabricants sont étudiés pour avoir une vision élargie de la production existante. Le but de l'étude est de produire des lois de dégradation temporelle des paramètres électriques des supercondensateurs en fonction des contraintes de vieillissement appliquées (et non des lois prédisant seulement la fin de vie des éléments comme souvent dans les études bibliographiques [44] [58]).

Durant sa durée de vie le véhicule est en phase de conduite active (ce qui correspond à un vieillissement en cyclage avec charge et décharge des éléments de stockage) seulement 5% du temps. Le reste du temps les systèmes de stockage d'énergie sont laissés généralement en circuit ouvert ce qui correspond à un vieillissement à état de charge constant (à l'autodécharge près).Le vieillissement calendaire constitue donc une part importante du vieillissement global des supercondensateurs embarqués. La deuxième remarque est que les supercondensateurs sont des composants embarqués et insérés dans le réseau électrique de la voiture. Ils sont de fait soumis à des contraintes électriques liées au réseau du véhicule hybride. La Figure 2.1 présente un exemple d'intégration du pack de supercondensateurs pour réaliser une fonction microhybride « stop and start ». D'après la position du pack celui-ci est soumis à des contraintes électriques en haute fréquence (à cause de la présence de convertisseurs statiques d'énergie destinées à maintenir la tension sur le réseau DC de la voiture à la valeur adéquate).

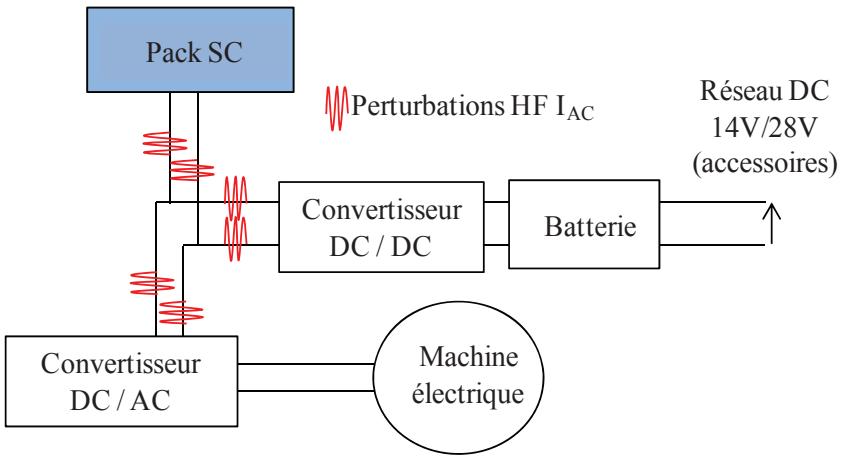


Figure 2.1 Positionnement possible du pack de supercondensateurs dans un réseau de puissance d'un véhicule hybride

Un autre objectif de la présente thèse est donc d'étudier l'effet qu'auront les ondulations de courant HF sur le vieillissement calendaire des supercondensateurs.

2.1.2 Présentation des éléments testés

Les supercondensateurs, support de notre étude, sont des éléments commercialisés à fortes capacités susceptibles d'être utilisés dans les applications relatives aux véhicules hybrides. Le Tableau 2.1 reprend les caractéristiques affichées par les constructeurs des composants étudiés. La constitution des composants (électrode, électrolyte) est identique pour chaque constructeur de manière à s'affranchir, autant que possible, des paramètres technologiques. Du fait de l'utilisation d'un solvant (l'acétonitrile) les tensions nominales d'utilisation des éléments sont très proches (de 2.7 V à 2.8 V). Les matériaux poreux utilisés sont à base de charbon actif. Les composants possèdent des capacités identiques (3000 F). Il n'est donc pas étonnant que les performances (énergie massique, puissance massique) de ces composants soient sensiblement les mêmes. Le but des essais de vieillissement est, entre autre, de vérifier si des lois de vieillissements générales peuvent être appliquées à des supercondensateurs similaires (même constitution, capacité et tension nominale).

Tableau 2.1 Présentation des éléments testés et de leurs caractéristiques constructeurs

Electrode	Charbon actif		
Electrolyte	Acétonitrile		
Capacité constructeur	3000F		
Fabricant	A	B	C
Résistance série R_S	0.20 mΩ < R_S< 0.29 mΩ		
Tension nominale U_{SCn} (V)	2.7 V < U_{SCn}< 2.8 V		
Courant impulsionnel <1s	≈2000A		
Température max d'utilisation T_{Max}	60 °C <T_{max}< 65 °C		
Masse moyenne M	510 g < M< 650 g		
Energie massique W_m	17.8 kJ/kg < W_m < 21.5 kJ/kg		
Puissance massique impulsionnelle <1s P_{imp}	8.60 kW/kg < P_{imp}<10.6 kW/kg		

2.1.3 Présentation des essais de vieillissement

2.1.3.1 Les essais calendaires simples (CS)

Le but de l'étude est de constituer dans un premier temps une base de données sur le vieillissement calendaire des supercondensateurs des trois fabricants. Les impacts d'une température et d'une tension constantes sont alors étudiés sur l'ensemble des composants. Dans la suite, ce type d'essais sera dénommé CS. Pour ne pas induire de phénomènes de vieillissements nouveaux par rapport à une utilisation standard, les gammes de tensions et de températures ont été choisies proches des valeurs nominales de tension et des températures limites de fonctionnement (voir Tableau 2.1). Le Tableau 2.2 récapitule l'ensemble des essais effectués. La gamme de température étudiée va de 25 °C à 60 °C et la gamme de tension de 2.3 V à 2.8 V. Pour chaque couple tension-température sont vieillis 3 éléments par fabricant afin de limiter les désagréments dus à un composant présentant des défauts de fabrications.

Un essai témoin en CS à température de fonctionnement non-contraignant (25 °C) et sous une tension de 2,7 V a également été lancé par les trois laboratoires.

Tableau 2.2 Plan d'expérience CS

Signification	Courant DC (A)	Température (°C)	Tension (V)	Elements vieillis			Laboratoire
				A	B	C	
Calendaire Simple	$i_{maintient}$	60°C	2.8	3	3	3	Ampère
			2.7	3	3	3	
			2.3	3	3	3	
		50°C	2.8	3	3	3	IMS
			2.7	3	3	3	
			2.5	3	3	3	
		40°C	2.8	3	3	3	IFSTTAR
			2.7	3	3	3	
			2.5	3	3	3	
		25°C	2.7	1	1	1	Ampère
				1	1	1	IMS
				1	1	1	IFSTTAR

De manière pratique, le vieillissement calendaire des supercondensateurs est réalisé en enceinte thermique avec un dispositif de maintien en tension.

2.1.3.2 Les essais de vieillissement avec ondulation de courant (OC)

Le deuxième type d'essais consiste à étudier l'influence des ondulations de courant haute fréquence (c'est à dire de 100 Hz à 10 kHz) sur le vieillissement calendaire des supercondensateurs. Le supercondensateur est en effet soumis à des ondulations de courant haute fréquence lorsqu'il est intégré au réseau électrique automobile du fait de la présence de convertisseurs statiques de puissance. L'ensemble des partenaires du projet ont estimés les caractéristiques maximales de cette contrainte grâce au courant maximum susceptible de transiter sur le réseau embarqué et les ondulations de courant habituellement présentes pour des convertisseurs d'énergie utilisés dans les applications visées. L'ordre de grandeur de l'ondulation de courant en fréquence est la dizaine de kilo Hertz et sa valeur efficace est de l'ordre de la dizaine d'ampères. Pour des raisons de simplicité (analyse fréquentielle) les ondulations de vieillissement que nous avons retenu sont de forme sinusoïdale. Des contraintes CS (tension, température) sont également appliquées pour accélérer le vieillissement. Afin d'observer des résultats dans des délais raisonnables, il a été choisi d'appliquer les contraintes calendaires maximales (2.8 V, 60 °C). Le Tableau 2.3 présente l'ensemble des essais OC. Une première série d'essais a pour objectif d'étudier l'effet de la fréquence des ondulations de courant sur une gamme allant de 100 Hz à 10kHz (avec une amplitude d'ondulation de courant de 12 A efficace). L'effet de l'amplitude des ondulations de courant est également étudié avec un essai 1 kHz 6 A efficace. Enfin l'effet des ondulations de courant seules est étudié grâce à un essai à tension réduite (0.1 V).

Tableau 2.3 Plan d'expérience OC

Essai	Courant DC (A)	Température (°C)	Tension (V)	Courant AC (A)	Eléments vieillis			Laboratoire
					A	B	C	
Ondulation de courant (OC)	$I_{maintient}$	60°C	2.8	10kHz 12Aeff	2	2	2	IMS
				1kHz 12Aeff	2	2	2	Ampère
				100Hz 12Aeff	2	2	2	IMS
				1kHz 6Aeff	2	2	2	IFSTTAR
			0.1	1kHz 12Aeff	2	2	2	Ampère

L'ondulation de courant est générée par une source courant/tension haute fréquence capable de générer des ondulations de courant de d'amplitude 20 A sous +/-20 V dans une gamme de fréquence allant de 0.01 Hz à 100 kHz. La valeur de la tension de vieillissement est maintenue par un ensemble de sources de tension DC protégées de l'ondulation de courant par des bobines. Chaque essai OC comporte 6 supercondensateurs montés en série (deux par fabricant) (Figure 2.2).

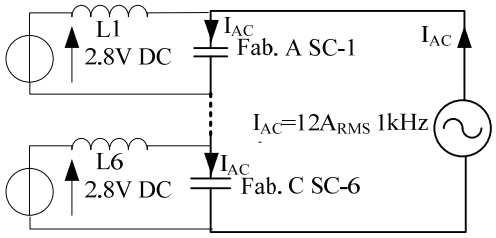


Figure 2.2 Schéma électrique des supercondensateurs pour les vieillissements OC

2.1.4 Présentation des différents types de caractérisations

2.1.4.1 Les caractérisations initiales et finales (CI/CF)

Avant tout vieillissement les supercondensateurs sont caractérisés selon la méthode décrite par la Figure 2.3. Les caractérisations initiales (CI) sont destinées à mesurer les dimensions, les caractéristiques et les performances des supercondensateurs à température ambiante. Les caractérisations initiales et finales CI/CF sont effectuées à une température ambiante de 25°C (+/- 2°C). D'après la Figure 1.17, ce léger écart de température n'a qu'une influence négligeable sur les résultats des caractérisations. Après vieillissement, la même série de tests que ceux effectués lors de caractérisations initiales est réalisée dans les conditions de température , on parle alors de caractérisations finales (CF). La Figure 2.3 représente la séquence des étapes de caractérisations mis en œuvre en dehors du vieillissement.

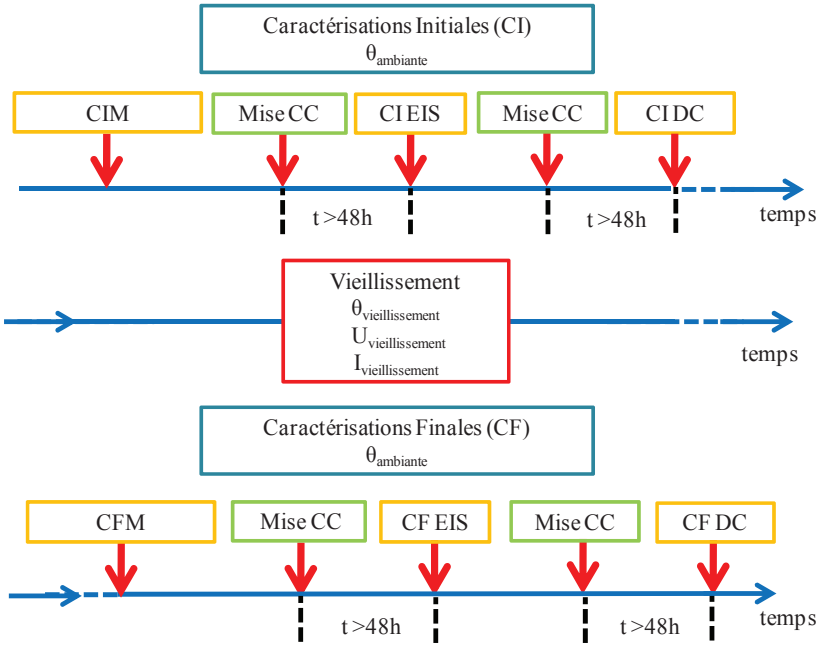


Figure 2.3 Organigramme des caractérisations initiales et finales (CI/CF)

La première caractérisation effectuée est appelée caractérisation métrique (CIM ou CFM). Elle consiste à de la masse et les dimensions des supercondensateurs. En effet des articles de la littérature [44] [58] montrent que le vieillissement des supercondensateurs entraine des phénomènes de dégagements gazeux influant notablement sur les dimensions des boitiers. En cas de fuite d'électrolyte, la masse des éléments est également affectée. Il est donc nécessaire d'acquérir l'ensemble de ces informations à l'état neuf. Les éléments sont ensuite maintenus pendant une durée supérieure à 48 h en court-circuit (CC) afin de s'assurer qu'ils soient dans un état thermodynamiquement stable à 0V.

Fabricant	Type	Masse (g)	D1 (mm)	D2 (mm)	D3 (mm)	H (mm)
B	3000F	500,67	60,23	60,23	60,24	138,56
B	3000F	513,70	60,21	60,26	60,25	138,20
B	3000F	511,89	60,19	60,16	60,20	138,03
B	3000F	512,94	60,28	60,22	60,29	138,01
B	3000F	504,52	60,18	60,19	60,21	138,38
B	3000F	512,51	60,23	60,25	60,24	138,24
B	3000F	515,14	60,06	60,01	60,29	138,06
B	3000F	513,13	60,03	60,10	60,21	138,11
B	3000F	507,62	60,19	60,18	60,20	138,20
		max	60,28	60,26	60,29	138,56
		min	60,03	60,01	60,20	138,01
		moyenne	60,17	60,17	60,24	138,22

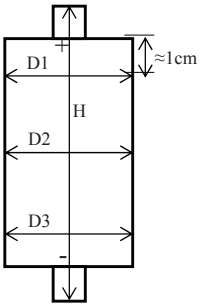


Figure 2.4 Protocole et résultats de caractérisation CIM

Une caractérisation fréquentielle à différents potentiels (0 V, 1.35 V, 2.7 V) est ensuite réalisée. Le terme EIS fait référence à l'acronyme anglais electrochemical impedance spectroscopy. Il s'agit en pratique de mesurer l'impédance des supercondensateurs sur une bande de fréquence allant de 10 kHz à 10 mHz pour chaque tension de polarisation à l'aide d'un courant d'excitation sinusoïdal. L'amplitude du courant d'excitation est de 5 A. A la fin de la caractérisation initiale fréquentielle (CI EIS) l'élément est ramené à 0V et laissé en

court-circuit (CC). La Figure 2.5 représente l'enchainement des 3 tensions de polarisation et des phases de caractérisation fréquentielle réalisées lors des caractérisations CI /CF EIS.

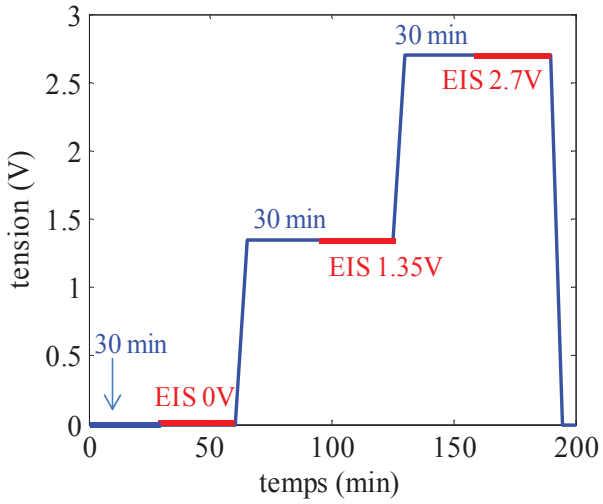


Figure 2.5 Protocole de caractérisation CI/CF EIS

La caractérisation temporelle (CI/CF DC) est, ensuite, effectuée. Cette caractérisation vient en complément de la CI/CF EIS. Elle permet en effet de déduire la capacité et la résistance équivalente série des supercondensateurs pour des valeurs de courants d'excitation fortes (de l'ordre de la centaine d'Ampère). Ces essais donnent des valeurs complémentaires des CI/CF EIS qui se font à potentiel fixe et à faible courant d'excitation. Les CI/CF DC sont particulièrement importantes car elles permettent de réaliser des caractérisations proches des conditions d'utilisation des supercondensateurs. La Figure 2.7 présente le protocole de caractérisation adopté pour les CI/CF DC. Ce protocole s'inspire de la norme IEC 62576 de 2009 relative aux mesures des caractéristiques électriques des supercondensateurs utilisés dans les véhicules hybrides [64]. Le supercondensateur originalement à 0 V est chargé sous 200 A jusqu'à sa tension nominale (U_n=2.7 V). Après 5 min de maintien à 2.7 V, il est déchargé sous -200 A. La capacité en charge (C_{ch}) est calculée entre 0.7U_n et 0.9Un lors de la première charge grâce à l'énergie électrique W_{ch} emmagasinée dans cet intervalle.

$$C_{ch} = \frac{2 \cdot W_{ch}}{(0.9U_n)^2 - (0.7U_n)^2} \qquad (2.1)$$

La résistance équivalente série R_s est quant à elle mesurée en début de décharge grâce à la chute de tension initiale (ΔU_{RS}) et à la valeur du courant de décharge I_{dch}.

$$R_S = \frac{\Delta U_{RS}}{I_{dch}} \qquad (2.2)$$

La capacité (C_{dch}) en décharge qui est la variable la plus importante est calculée grâce à l'énergie restituée (W_{dch}) par le supercondensateur en décharge entre 0.9Un et 0.7Un.

$$C_{dch} = \frac{2 \cdot W_{dch}}{(0.9U_n)^2 - (0.7U_n)^2} \qquad (2.3)$$

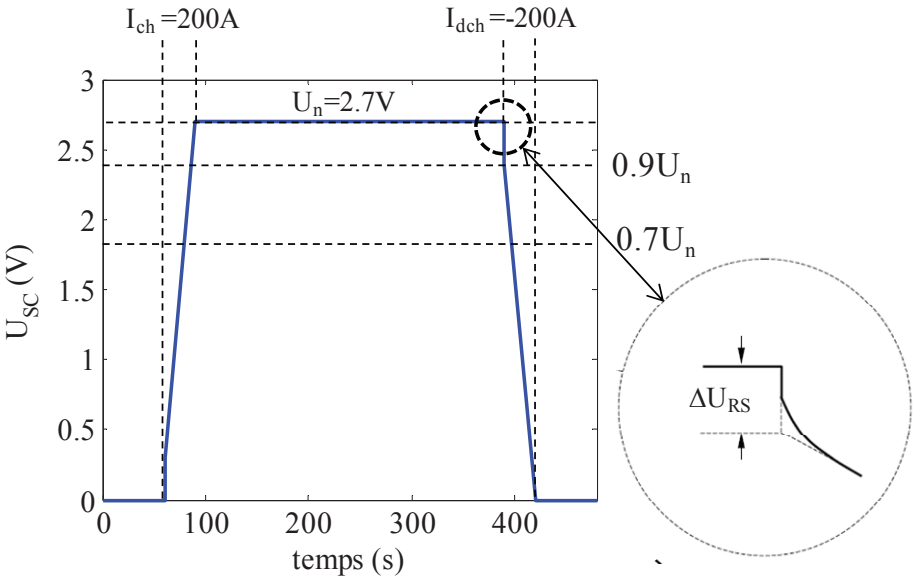


Figure 2.6 Protocole de caractérisation CI/CF DC

2.1.4.2 Les caractérisations périodiques (CP)

Les caractérisations périodiques (CP) sont des caractérisations électriques effectuées durant le vieillissement du supercondensateur. Le but est d'obtenir l'évolution des performances des supercondensateurs en fonction du temps. La première CP est effectuée immédiatement après un protocole de vieillissement commun aux trois laboratoires. Par la suite, l'intervalle de temps entre deux caractérisations (ΔT_{carac}) varie selon la cinétique de vieillissement du composant en fonction de la cinétique de vieillissement. La Figure 2.7 et la Figure 2.8 représentent les organigrammes des CP respectivement pour les vieillissements CS et OC. On note que pour obtenir des caractérisations fréquentielles correctes les ondulations de courant haute fréquence doivent être stoppées durant les CP afin de ne pas perturber les mesures. On choisit de les arrêter la veille des CP pour effectuer ces dernières dans un état stable aussi semblable que possible à ceux des vieillissements CS. Les OC sont relancées immédiatement après les CP.

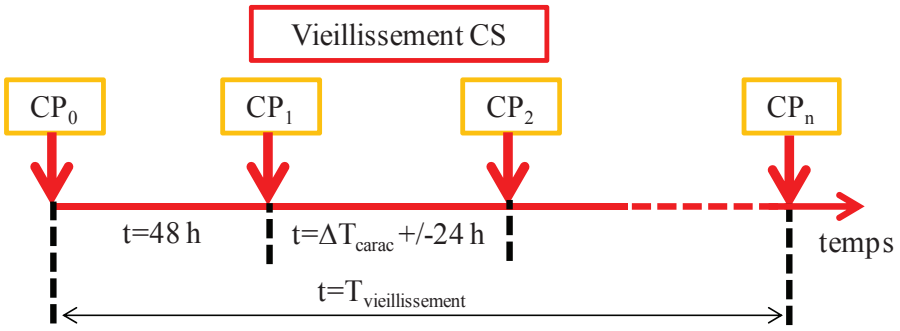


Figure 2.7 Organigramme des caractérisations périodiques durant les vieillissements CS

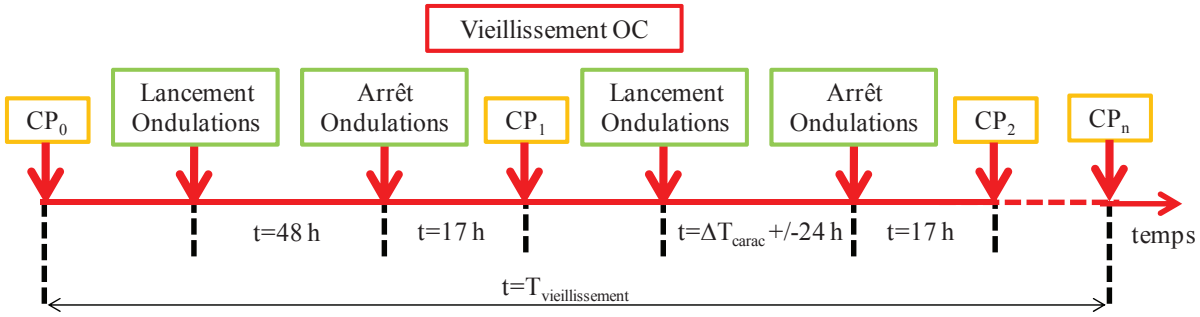


Figure 2.8 Organigramme des caractérisations périodiques durant les vieillissements OC

Les caractérisations communes aux trois laboratoires sont les caractérisations périodiques fréquentielles (CP EIS). Celles-ci sont réalisées aux tensions de vieillissement sur la bande de fréquence 10 mHz - 10 kHz avec une amplitude de signal d'excitation de 5A. Un exemple de spectre résultant d'une CP EIS peut être observé § 2.3.

Des caractérisations périodiques temporelles (CP DC) peuvent également être ajoutées à la suite des CP EIS. L'IMS Bordeaux est le seul partenaire à avoir entrepris ces essais. La Figure 2.9 présente le protocole de caractérisation CP DC. Il s'agit d'un ensemble d'étapes de charge et de décharge à courant constant et d'étapes de maintien en tension. On note que toutes les charges et les décharges sont réalisées à une valeur de courant de 200A (Ich = 200 A, Idch = -200 A). Lors du vieillissement le composant est à une tension qui peut être différente de la tension nominale de l'élément (2.8 V par exemple). Une première décharge jusqu'à 1.30 V est effectuée. Un cycle quasi identique au CI/CF DC est alors effectué à la différence que le condensateur n'est pas déchargé jusqu'à 0V. Le composant est ensuite remis à tension de vieillissement. La Figure 2.9 présente l'effet du protocole de caractérisation sur la tension aux bornes du supercondensateur (U_{SC}) ainsi que l'ensemble des paramètres pouvant être extraits. Les capacités en charge (C_{ch}) et en décharge (C_{dch}) sont calculées grâce aux mêmes équations [(2.1), (2.3)] que lors des caractérisations CI/CF DC. Le Tableau 2.4 présente les différents paramètres résistifs pouvant être extraits lors des CP DC. La méthode de calcul de la résistance diffère selon les parties du spectre. La méthode de la tangente a précédemment été décrite (voir équation (2.2) et Figure 2.7). Le calcul de la résistance à l'aide de la méthode des 5 s est décrit sur la Figure 2.9 dans les zones 1, 3 et 5. Il s'agit d'attendre 5s après la charge ou la décharge afin de pouvoir relever la tension U_{SC}. Le ΔU_{R5s} est alors mesuré. Ainsi, à l'aide de la valeur du courant de charge ou de décharge la valeur de la résistance peut être calculée grâce à l'équation suivante.

$$R_S = \frac{\Delta U_{R5s}}{I_{dch}} \qquad (2.4)$$

Tableau 2.4 Les différents paramètres résistifs pouvant être extraits des CP DC

N°	Nom	code	Méthode de calcul
1	Resistance série à 1.35V en décharge 1	$Rs_{1.35dch1}$	5s
2	Résistance série à 1.35V en charge	$Rs_{1.35ch}$	Tangente
3	Résistance série à 2.7V en charge	$Rs_{2.7ch}$	5s
4	Résistance série à 2.7V en décharge	$Rs_{2.7dch}$	Tangente
5	Résistance série à 1.35V en décharge 2	$Rs_{1.35dch2}$	5s

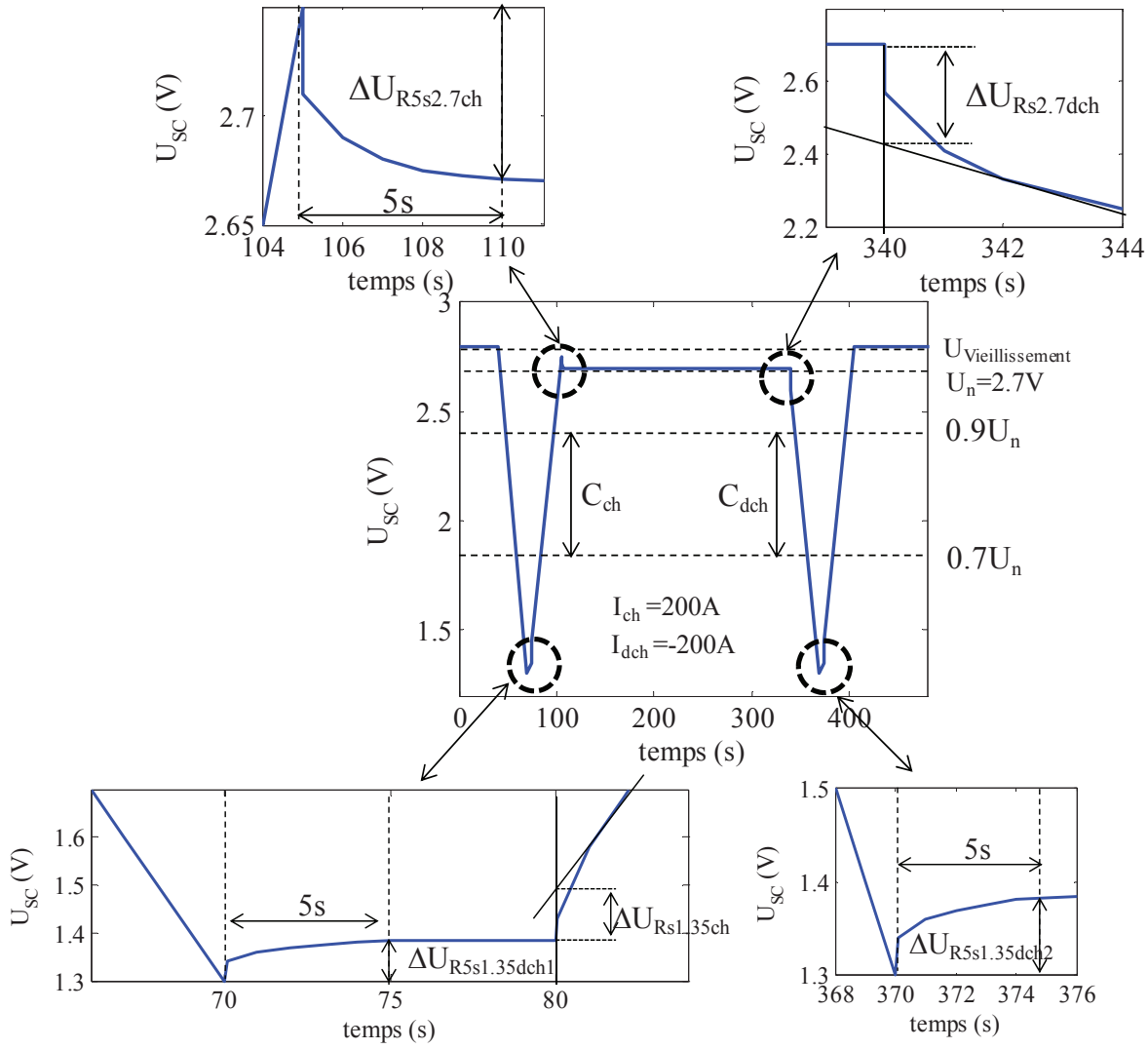


Figure 2.9 Protocole de caractérisation CP DC

2.2 La modélisation temporelle et fréquentielle

2.3 Evolution de l'impédance du supercondensateur en fonction de la fréquence

2.3.1 Analyse fréquentielle de l'impédance

L'impédance du supercondensateur Z_{SC} peut être divisée en deux parties. La première partie de l'impédance (Z_s) est en relation avec la constitution du composant hors porosité [1] (bobinage, qualité des contacts, nature du séparateur et de l'électrolyte (voir Figure 1.12, Figure 1.13),…) et la deuxième partie est en relation avec les phénomènes de stockage ioniques à l'intérieur de la structure poreuse ($Z_{\text{structure poreuse}}$) [65].

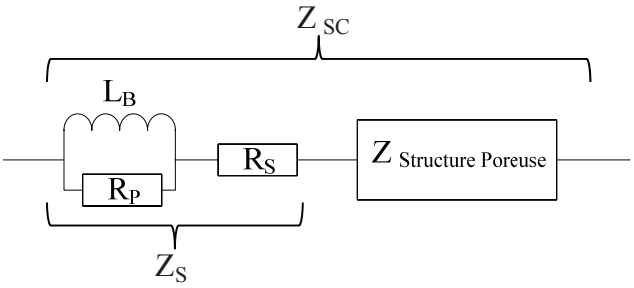


Figure 2.10 Schéma équivalent de Z_{SC}

Sur un diagramme de Nyquist de l'impédance Z_{SC}, les deux parties du schéma équivalent de l'impédance d'un supercondensateur sont visibles dans deux zones fréquentielles distinctes. La Figure 2.11 représente Z_{SC} sous la forme d'un diagramme de Nyquist inversé. Il s'agit de représenter l'opposé de la partie imaginaire de Z_{SC} en fonction de la partie réelle de celle-ci. Le spectre révèle deux zones. Dans la zone 1, la partie imaginaire de Z_{SC} est négative ce qui indique un stockage d'énergie de type capacitif. La zone 1 est donc celle qui présente le plus d'intérêt pour notre étude. La zone 2 présente une partie imaginaire en majorité positive. Cet effet correspond principalement à l'inductance engendrée par les enroulements d'électrodes (voir Figure 1.13) et à la connectique des composants. La pente non infinie de la partie imaginaire de Z_{SC} en haute fréquence est caractéristique d'une résistance parallèle parasite agissant en haute fréquence. Cette résistance nommée R_P sur la Figure 2.10 est liée principalement à l'effet de peau. La résistance R_S est plutôt représentative quant à elle de la qualité des contacts et agit par conséquent dans toute la gamme de fréquence.

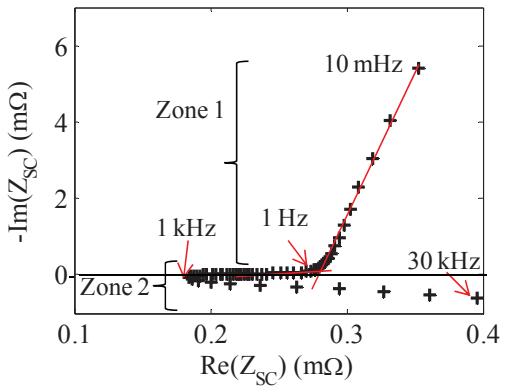


Figure 2.11 Diagramme de Nyquist de Z_{SC} de 10 mHz à 30 kHz

La zone 1 est la zone dans laquelle le stockage d'énergie capacitive a lieu. Nous pouvons donc nous réduire à cette zone pour l'étude de l'évolution des paramètres liés au stockage d'énergie durant le processus de vieillissement. La Figure 2.12 représente le détail de la zone 1.

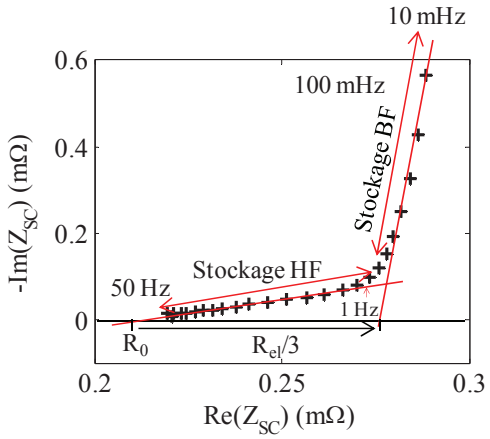


Figure 2.12 Présentation de la zone 1 de Z_{SC} correspondant au stockage d'énergie dans la structure poreuse

Cette zone est elle-même subdivisée en deux sections de courbe présentant des pentes différentes. La zone de stockage haute fréquence correspond à l'entrée progressive des ions à l'intérieur des pores. Les ions ont en effet en majorité des dimensions du même ordre de grandeur que celles des pores (voir § 1.2.2.2 et 1.3). L'interaction entre les ions et les parois des pores est donc conséquente. Lorsque la fréquence diminue les ions parcourent une distance de plus en plus importante à l'intérieur des pores ce qui augmente le chemin résistif parcourus par les ions (voir Figure 2.13). Ainsi dans la zone de stockage HF la partie résistive de Z_{SC} augmente avec la diminution de fréquence. La deuxième zone de stockage d'énergie est appelée zone de stockage basse fréquence.

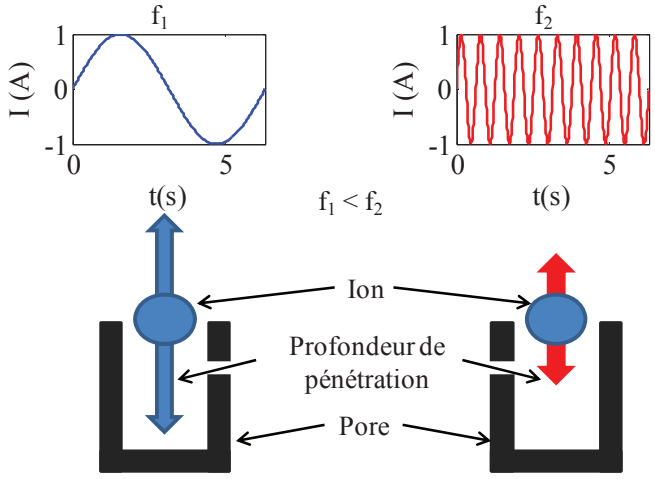


Figure 2.13 Evolution de la profondeur de pénétration des ions en fonction de la fréquence

Pour les fréquences les plus faibles, les ions ont parcouru l'intégralité de la longueur des pores. Ils s'accumulent donc à l'intérieur de la structure poreuse. Ce phénomène s'accompagne donc d'une augmentation drastique de la partie imaginaire de Z_{SC}. On note

enfin que la pente de la zone de stockage BF n'est pas infinie (ce qui serait le cas pour une capacité parfaite). Cela vient du fait qu'il existe plusieurs tailles de pores sur une même électrode à cause des procédés d'activation du carbone (voir § 1.2.2). La dispersion de tailles des pores s'accompagne de phénomènes lents de redistribution de charges entre pores plus ou moins accessibles. Ces phénomènes entrainent une dépendance de la capacité en fréquence et une augmentation de la résistance de l'électrode dans la zone de stockage BF (d'où la pente non infinie du spectre de Z_{SC} en BF [66]).

Pour la Zone 1, l'ensemble des phénomènes parasites observés en haute fréquence peut être remplacée par une simple résistance série R_0 qui matérialise les phénomènes résistifs extérieurs à la porosité (transport de matière, qualité des contacts, propriétés des collecteurs…).

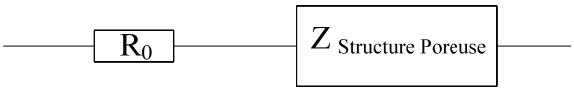


Figure 2.14 Schéma équivalent de Z_{SC} dans la gamme de fréquence de stockage d'énergie de la structure poreuse

2.3.2 Calcul des paramètres d'un modèle équivalent macroscopique

Le calcul direct des paramètres consiste à extraire des valeurs de capacités et de résistances du supercondensateur à partir d'un spectre d'impédance obtenu lors des caractérisations EIS. En zone BF, l'impédance de la structure poreuse peut être considérée comme une capacité montée en série avec une résistance. Toutes deux sont variables en fonction de la fréquence. La Figure 2.14 est alors simplifiée comme montré sur la Figure 2.15.

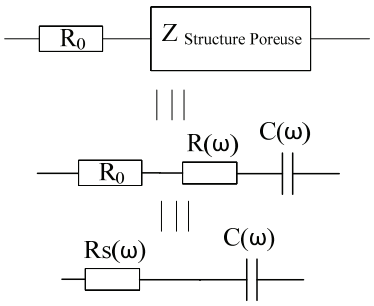


Figure 2.15 Représentation de Z_{SC} pour le calcul de paramètres équivalents

La valeur de C(ω) et la valeur de Rs(ω) sont alors déduites à partir des équations suivantes.

$$\mathrm{Rs}(\omega) = \mathrm{Re}(Z_{SC}(\omega)) \qquad (2.5)$$

$$\mathrm{C}(\omega) = \frac{-1}{\mathrm{Im}(Z_{SC}(\omega)) \cdot \omega} \qquad (2.6)$$

Les courbes de la Figure 2.16 présentent les résultats de calcul directs en fonction de la fréquence d'excitation EIS. Les zones de stockage BF et HF déduites de la Figure 2.12 y sont reportées. On remarque que la zone de BF est caractérisée par une capacité quasi constante montrant l'accumulation des charges dans toute la zone poreuse accessible du charbon actif.

La brusque variation de la résistance montre l'influence des phénomènes de redistribution des charges en très basse fréquence. La zone de stockage HF se caractérise quant à elle par une diminution brutale de C(ω) et de Rs(ω) montrant la difficulté croissante des pores à entrer dans la structure poreuse avec l'augmentation de la fréquence. La fréquence de 100 mHz semble intéressante car elle donne une capacité très proche de la valeur maximum et elle est située après la décroissance brutale de résistance.

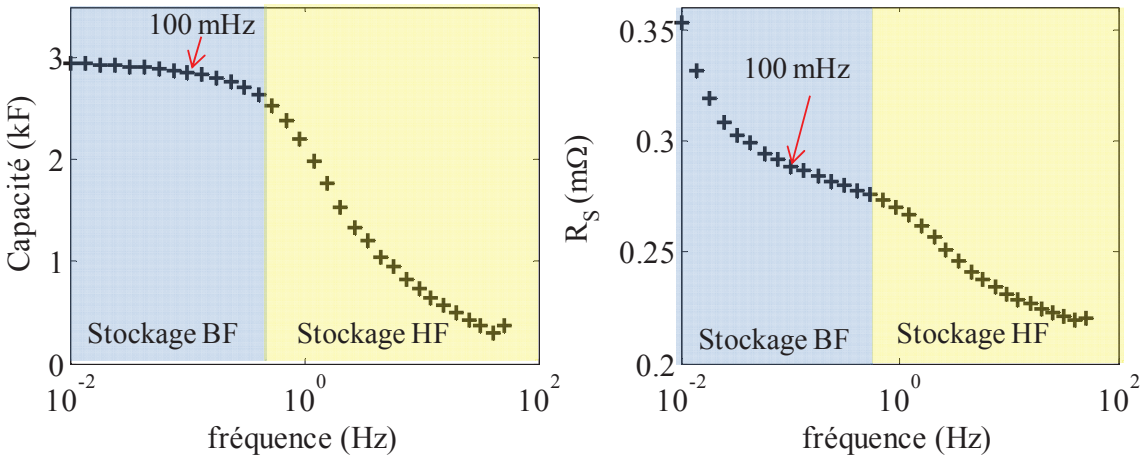


Figure 2.16 Calcul direct de la capacité et de la partie résistive de l'impédance du supercondensateur en fonction de la fréquence (supercondensateur neuf)

2.3.3 Le modèle double branche

Du fait de leur structure nanoporeuse et de leur mode de stockage d'énergie faisant intervenir deux doubles couches électriques les supercondensateurs ne peuvent pas être modélisés par un simple circuit RC série. La capacité du supercondensateur montre par exemple une dépendance à la tension sous forme d'une fonction croissante [67], [68]. Cette dépendance est le fait de la participation de la partie diffuse de la double couche à la capacité. De plus la dispersion des tailles de pores implique des mécanismes de redistribution des charges qui affecte le comportement électrique temporel du composant. Ces deux phénomènes ont amené Zubietta à développer un modèle électrique équivalent du supercondensateur faisant intervenir ces deux caractéristiques [68]. La variation de capacité est représentée par une branche dite rapide qui fait intervenir une capacité dépendante de la tension ($C_1=C_U+C_0$). Les branches parallèles possèdent des constantes de temps importantes ($\tau_i=R_i C_i$) et sont là pour prendre en compte les phénomènes de redistribution entre pores. La Figure 2.17 présente le modèle de Zubietta avec une seule branche de redistribution (qui est suffisante pour modéliser les phénomènes de redistribution de l'ordre de la minute).

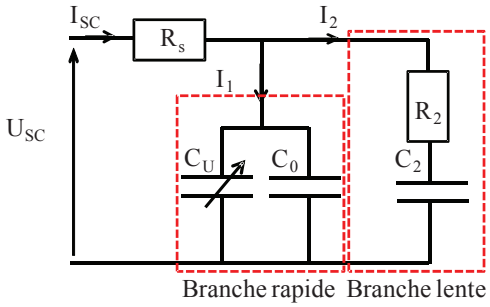


Figure 2.17 Schéma électrique équivalent du modèle double branche

Les résultats expérimentaux montrent qu'une approximation linéaire de la dépendance de la capacité en fonction de la tension donne de bons résultats de simulation [68].

$$C_1 = C_0 + k \times U_{SC} \qquad (2.7)$$

k est le facteur de dépendance en tension (U_{SC}) de la capacité et C_0 est la capacité fixe à 0 V.

Afin d'analyser le comportement de ce modèle, nous avons effectué l'expérience décrite ci-dessous. Quelques jours avant la caractérisation, les supercondensateurs sont stockés en court-circuit afin d'être totalement déchargés au départ du test de caractérisation. La Figure 2.18 présente le cycle de caractérisation temporelle utilisé. L'élément est tout d'abord chargé de 0 V à sa tension nominale (U_{max}) grâce à un courant constant de 500 A (ce qui correspond à une intensité relative de 166 mA/F étant donné que nous utilisons des éléments de 3000 F) Le composant est ensuite laissé en circuit ouvert pour observer les effets de la redistribution sur la tension du supercondensateur. Durant la charge la branche de redistribution agit comme un circuit ouvert par rapport à la branche rapide. De ce fait le courant charge seulement le condensateur variable C_1. Lorsque U_{SC} atteint U_{max} le supercondensateur est laissé en circuit ouvert pour un temps très long devant le temps de charge t_C afin de calculer les paramètres équivalents de la redistribution. Durant la redistribution la capacité C_1 se décharge dans la branche R_2C_2.

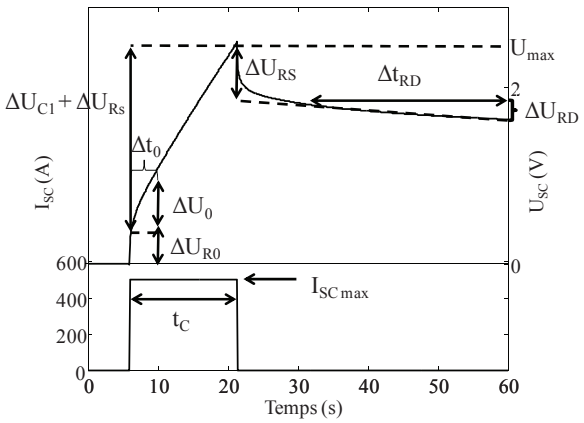


Figure 2.18 Cycle de caractérisation temporelle pour le modèle de Zubietta

Pendant la charge le circuit équivalent du modèle double branche est composé d'une simple résistance R_S en série avec un condensateur C_1. Pendant les tous premiers moments de

la charge (Δt_0), C_1 peut être approximée par C_0 car la tension à ses bornes est très faible. I_{SCmax} représente le courant constant assurant la charge du supercondensateur, ΔU_0 l'augmentation de la tension aux bornes de C_1 pendant les premiers moments de la charge (cf. Figure 2.19). La résistance série est déterminée grâce à la chute de potentiel ohmique ΔU_{RS} après la fin de la charge (c'est-à-dire quand $U_{SC} = U_{SCmax}$). La valeur ΔU_{C1} représente la tension accumulée aux bornes de C_1 durant le temps t_C de la charge. Q_t est la charge électrique délivrée au supercondensateur durant la charge et k le facteur de dépendance de la capacité C_1 en fonction de la tension. L'étape de charge permet de calculer l'ensemble des paramètres de la branche rapide.

$$C_0 = \frac{I_{SC\,max} \times \Delta t_0}{\Delta U_0} \qquad (2.7)$$

$$R_S = \frac{\Delta U_{RS}}{I_{SC\,max}} \qquad (2.8)$$

$$\Delta U_{C1} = U_{SC} - R_S \times I_{SC} \qquad (2.9)$$

$$Qt = t_C \times I_{SC\,max} = C_0 \times \Delta U_{C1} + \frac{1}{2} \times k \times \Delta U_{C1}^{\,2} \qquad (2.10)$$

$$k = 2 \times \frac{I_{SC\,max} \times t_C - C_0 \times \Delta U_{C1}}{U_{C1}^{\,2}} \qquad (2.11)$$

Après la charge le supercondensateur est laissé en circuit ouvert. Le courant apporté au supercondensateur est donc nul. De fait la charge à l'intérieur du supercondensateur est donc constante. La charge sera alors partagée entre la branche rapide et la branche lente. Le temps de redistribution (Δt_{RD}) choisi pour estimer les paramètres de la branche lente doit être suffisamment grand pour permettre d'obtenir une chute de tension en redistribution (ΔU_{RD}) conséquente. D'après la loi de la conservation des charges nous pouvons extraire C_2 de l'équation ci-dessous :

$$C_1 \times \Delta U_{C1} = (C_2 + C_1) \times (\Delta U_{C1} - \Delta U_{RD}) \qquad (2.12)$$

La dernière valeur à calculer est R_2. Pour cela nous avons besoin de définir la valeur médiane de la tension (U_{Med}) pendant la redistribution.

$$U_{Med} = \frac{2(U_{max} - \Delta U_{RS}) - \Delta U_{RD}}{2} \qquad (2.13)$$

En approximant la décroissance de la tension durant le temps de redistribution par une droite nous pouvons calculer R_2 de la façon suivante.

$$R_2 = \frac{U_{Med}}{C_1(U_{Med})} \times \frac{\Delta t_{RD}}{\Delta U_{RD}} \qquad (2.14)$$

La Figure 2.19 représente la réponse temporelle expérimentale du supercondensateur comparée à celle du modèle double branche. L'identification des paramètres a été faite selon

la méthode décrite précédemment [68]. On note une très bonne adéquation du modèle à la courbe expérimentale en charge et en redistribution (voir également la Figure 2.36) ce qui démontre la pertinence des hypothèses retenues. Ce modèle est très adapté pour la simulation temporelle du supercondensateur (par exemple dans un logiciel de type circuit). On parle de modèle comportemental. Cependant il ne permet pas de représenter avec précision les phénomènes physiques à l'intérieur du supercondensateur.

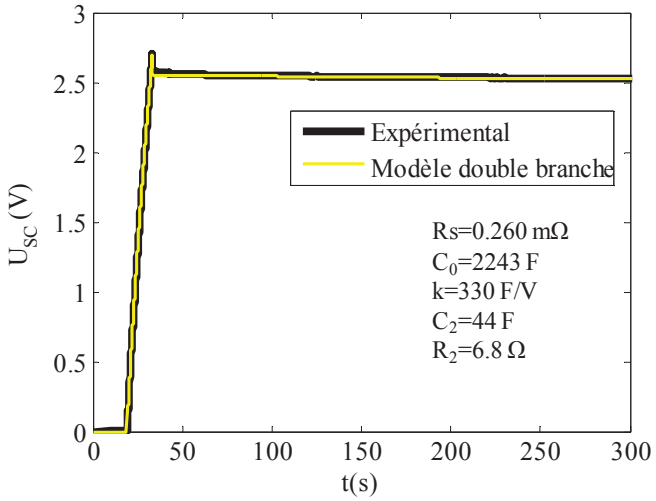


Figure 2.19 Réponse temporelle expérimentale du supercondensateur et simulation par modèle double branche

2.3.4 Le modèle simple pore (SP)

Un pore peut être divisé en longueurs élémentaires dx (voir Figure 2.20). Chaque longueur élémentaire possède une capacité linéique (dC_{dlpore}/dx) et une résistance linéique (dR/dx). Les capacités élémentaires dC_{dlpore} et les résistances élémentaires dR correspondant aux longueurs dx sont connectées entre elles sous la forme d'un réseau échelle (appelé ladder en anglais) [69, 70] (voir Figure 2.20). dR/dx est influencé par le rapport entre le rayon du pore et celui de l'ion solvaté. Plus le pore est petit et plus l'ion a des difficultés à progresser sur la longueur dx en direction du fond du pore. Les équations (2.15) à (2.17) dérivent du § 1.3. ε_0 et ε_R représentent respectivement la permittivité diélectrique du vide et la permittivité diélectrique relative de l'électrolyte.

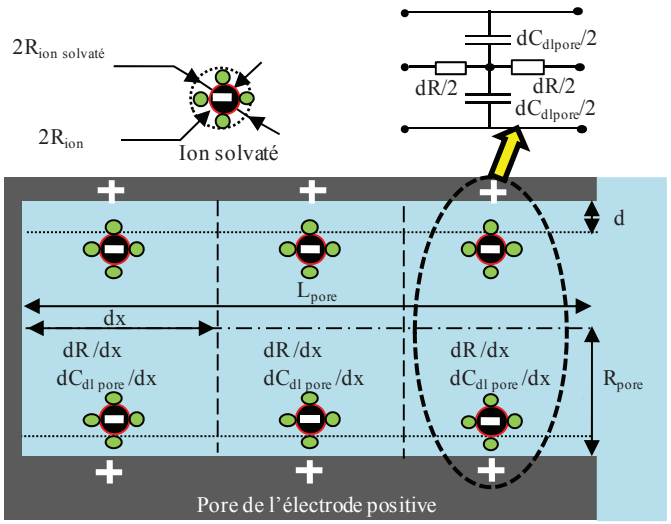


Figure 2.20. Découpage d'un pore et schéma électrique équivalent

Pour les mésopores ($R_{pore} > R_{ion\ solvaté}$), leur structure en terme de stockage d'énergie est similaire à un condensateur cylindrique. L'équation (2.15) montre une augmentation de $dC_{dl\ pore}/dx$ avec l'augmentation du rayon du pore [50]. Les macropores qui sont un cas particulier des mésopores ($R_{pore} >> R_{ion\ solvaté}$ et épaisseur de la double couche $d << R_{pore}$) montrent également la même tendance. Pour les micropores la capacité linéique augmente drastiquement sous l'effet de la désolvatation partielle des ions lorsque la taille du pore se situe entre la taille de l'ion et la taille de l'ion solvaté [52].

$$\frac{dC_{dl\,Pore}}{dx} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_R (2\pi R_{Pore})}{R_{pore} \times \ln\left(\frac{R_{pore}}{R_{pore} - d}\right)} \qquad \text{si } R_{pore} > R_{ion\ solvaté} \qquad (2.15)$$

$$\frac{dC_{dl\,Pore}}{dx} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_R (2\pi R_{Pore})}{d} \qquad \text{si } R_{pore} >> R_{ion\ solvaté} \ \&(R_{pore} >> d) \qquad (2.16)$$

$$\frac{dC_{dl\,Pore}}{dx} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_R (2\pi R_{Pore})}{R_{ion} \times \ln\left(\frac{R_{Pore}}{R_{ion}}\right)} \qquad \text{si } R_{ion} < R_{pore} < R_{ion\ solvaté} \qquad (2.17)$$

En 1967, De Levie développa un modèle d'impédance pour une structure poreuse parfaite pour laquelle [71] :

- Les pores sont cylindriques et tous de même taille.
- Les pores ont une longueur très supérieure à leur diamètre.
- Il n'y a pas de gradient de concentration des ions dans la structure poreuse.

Il s'agit d'une autre façon d'exprimer le réseau ladder représenté sur la Figure 2.20. Le schéma électrique équivalent d'un modèle simple pore est présenté à la Figure 2.21 [72]. Le réseau ladder est remplacé par une série infinie de circuits RC parallèles :

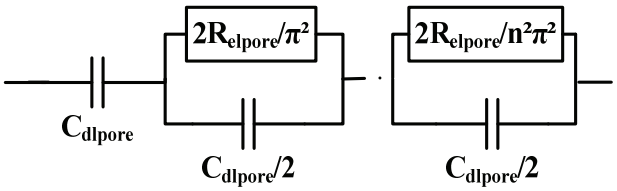


Figure 2.21 Schéma électrique équivalent du modèle simple pore

L'expression de l'impédance du modèle est donnée par l'équation suivante :

$$Z_{Pore} = \sqrt{\frac{R_{el\ Pore}}{j\omega \cdot C_{dl\ Pore}}} \times \coth\left(\sqrt{j\omega \cdot C_{dl\ Pore} \cdot R_{el\ Pore}}\right) \qquad (2.18)$$

$R_{el\ Pore}$ et $C_{dl\ Pore}$ représentent respectivement la résistance d'accessibilité au pore par les ions de l'électrolyte et la capacité de double couche du pore. L'énergie est stockée grâce au phénomène de double couche [73]. La valeur de la capacité de double couche et la résistance d'accessibilité au pore par les ions de l'électrolyte sont obtenues en intégrant les valeurs des capacités élémentaires $dC_{dl\ pore}/dx$ et des résistances élémentaires dR/dx sur la longueur totale du pore. De ce fait plus le pore est long et plus $C_{dl\ Pore}$ and $R_{el\ Pore}$ deviennent importants. La valeur $\tau = C_{dl\ Pore}.R_{el\ Pore}$ est appelée constante de temps du pore. Si nous considérons une structure poreuse exclusivement composée de n pores parallèles et de taille identique. Cette structure est baignée par un électrolyte. L'équation (2.19) donne l'expression de l'impédance d'une structure simple pore :

$$Z_{Structure\ simple\ pore} = \sqrt{\frac{R_{el}}{j\omega C_{dl}}} \times \coth\left(\sqrt{j\omega C_{dl} R_{el}}\right) \qquad (2.19)$$

Où R_{el}, C_{dl} sont respectivement la résistance d'accessibilité au pore par les ions de l'électrolyte et la capacité de double couche de la structure poreuse contenant n pores identiques

$$R_{el} = \frac{R_{el\ Pore}}{n} \qquad (2.20)$$

$$C_{dl} = n \times C_{dl\ Pore} \qquad (2.21)$$

$$\tau = R_{el} \times C_{dl} = R_{el\ Pore} \times C_{dl\ Pore} \qquad (2.22)$$

La fréquence de coupure de la structure poreuse simple pore est alors définie grâce à l'inverse de sa constante de temps.

$$f_c = \frac{1}{2\pi \cdot \tau} = \frac{1}{2\pi \cdot R_{el} \cdot C_{dl}} \qquad (2.23)$$

L'équation (2.22) montre que la valeur de τ dépend seulement des caractéristiques du pore et est indépendant du nombre de pores en parallèle. Si nous nous intéressons à l'expression mathématique de l'équation (2.19) nous remarquons que celle-ci possède deux asymptotes en basse et en haute fréquence. Etudions le cas limite où ω tend vers 0 (BF) et où ω tend vers l'infini (HF) :

$$\lim_{x\to\infty} \coth(x) = 1 \qquad (2.24)$$

$$\lim_{x\to 0} \coth(x) = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} \qquad (2.25)$$

Ce qui, appliqué à la partie structure poreuse de l'équation (2.19), donne pour les HF :

$$\lim_{\omega\to\infty} \sqrt{\frac{R_{el}}{j\omega C_{dl}}} \times \coth\left(\sqrt{j\omega C_{dl} R_{el}}\right) = \sqrt{\frac{R_{el}}{j\omega C_{dl}}} = \frac{1}{\sqrt{j}} \sqrt{\frac{R_{el}}{\omega C_{dl}}} \qquad (2.26)$$

d'où

$$\lim_{\omega\to\infty} \sqrt{\frac{R_{el}}{j\omega C_{dl}}} \times \coth\left(\sqrt{j\omega C_{dl} R_{el}}\right) = e^{-j\frac{\pi}{4}} \sqrt{\frac{R_{el}}{\omega C_{dl}}} = \frac{\sqrt{2}}{2} \sqrt{\frac{R_{el}}{\omega C_{dl}}} - j \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} \sqrt{\frac{R_{el}}{\omega C_{dl}}} \qquad (2.27)$$

En haute fréquence, l'impédance d'une structure poreuse simple pore possède une partie imaginaire et une partie réelle identiques. Ceci implique une pente unitaire de l'asymptote HF sur le diagramme inversé de Nyquist. Plus la fréquence augmente et moins les ions pénètrent profondément à l'intérieur de la structure poreuse. Le chemin des ions devient donc de moins en moins long ce qui explique la baisse de la partie résistive de l'impédance du supercondensateur avec l'augmentation de la fréquence.

$$\frac{d(-\mathrm{Im}(Z_{structure\ simple\ pore}))}{d(\mathrm{Re}(Z_{structure\ simple\ pore}))} = 1 \qquad (2.28)$$

Lorsque nous sommes dans la zone basse fréquence, les ions ont la possibilité de pénétrer en profondeur dans la porosité de la structure simple pore. La structure poreuse se comporte alors comme un condensateur en série avec une résistance.

$$\lim_{\omega\to 0} \sqrt{\frac{R_{el}}{j\omega C_{dl}}} \cdot \coth\left(\sqrt{j\omega C_{dl} R_{el}}\right) = \sqrt{\frac{R_{el}}{j\omega C_{dl}}} \left(\frac{1}{\sqrt{j\omega C_{dl} R_{el}}} + \frac{\sqrt{j\omega C_{dl} R_{el}}}{3}\right) \qquad (2.29)$$

d'où

$$\lim_{\omega\to 0} \sqrt{\frac{R_{el}}{j\omega C_{dl}}} \cdot \coth\left(\sqrt{j\omega C_{dl} R_{el}}\right) = \left(\frac{1}{j\omega C_{dl}} + \frac{R_{el}}{3}\right) \qquad (2.30)$$

La Figure 2.22 montre le spectre d'impédance d'une structure poreuse simple pore parfaite dont nous avons imposé les valeurs de C_{dl} et de R_{el}.

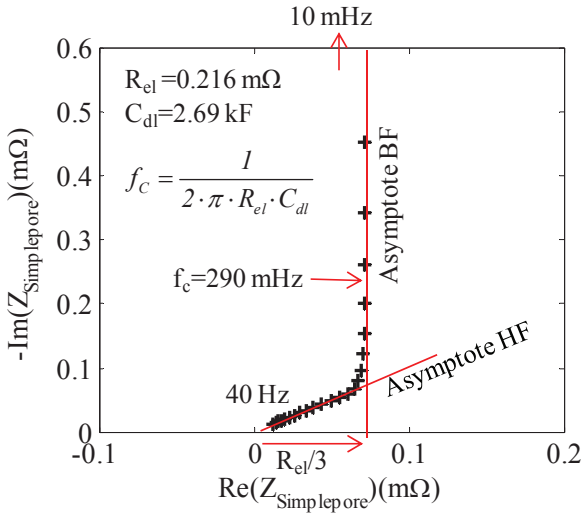


Figure 2.22 Spectre d'impédance d'une structure simple pore et position de la fréquence coupure

On observe bien les deux zones de comportement asymptotiques de l'impédance de cette dernière (en haute fréquence et en basse fréquence) comme l'avaient prédit les équations (2.27) et (2.30). La fréquence de coupure f_c calculée à partir de l'équation (2.23) est reportée sur le spectre d'impédance de la structure poreuse. On remarque que pour les fréquences inférieures à f_c le comportement de l'impédance de la structure poreuse est celui d'un groupe RC série.

Pour réaliser l'identification des paramètres du modèle simple pore (R_{el} et C_{dl}) nous allons considérer que la structure poreuse est composée d'une capacité et d'une résistance variables en fonction de la fréquence. Le schéma équivalent du modèle simple pore devient alors :

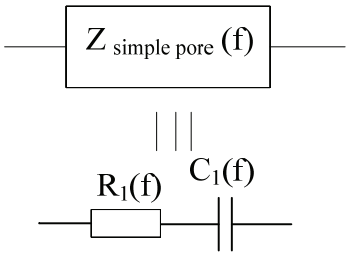


Figure 2.23 Simplification d'écriture du modèle simple pore

Les variables représentant la résistance et la capacité de la structure poreuse en fonction de la fréquence sont définies comme suit :

$$R_1(f) = \mathrm{Re}(Z_{Structure\ Simple\ Pore}(f)) \qquad (2.31)$$

$$C_1(f) = \frac{-1}{\mathrm{Im}(Z_{Structure\ Simple\ Pore}(f)) \cdot 2\pi \cdot f} \qquad (2.32)$$

En très basse fréquence (c'est-à-dire par exemple pour une fréquence d'excitation égale à la fréquence de coupure f_c), nous avons :

$$R_1(f_c) \approx \frac{R_{el}}{3} \qquad (2.33)$$

$$C_1(f_c) \approx C_{dl} \qquad (2.34)$$

d'où

$$f_c = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot R_{el} \cdot C_{dl}} \Leftrightarrow f_c \approx \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot 3 \cdot R_1(f_c) \cdot C_1(f_c)} \qquad (2.35)$$

La Figure 2.24 représente de manière graphique la résolution de l'équation (2.35). Le point d'intersection entre la fréquence de coupure expérimentale calculée à l'aide de R_1 et de C_1 et la fréquence d'excitation du signal électrique se fait à la fréquence de coupure f_c. Les valeurs de R_{el} et de C_{dl} sont alors extraites à partir des valeurs de $R_1(f_c)$ et de $C_1(f_c)$ conformément aux équations (2.31) et (2.32). On observe une adéquation de l'ordre du pourcent entre les caractéristiques imposées et extraites ce qui valide notre méthode d'identification.

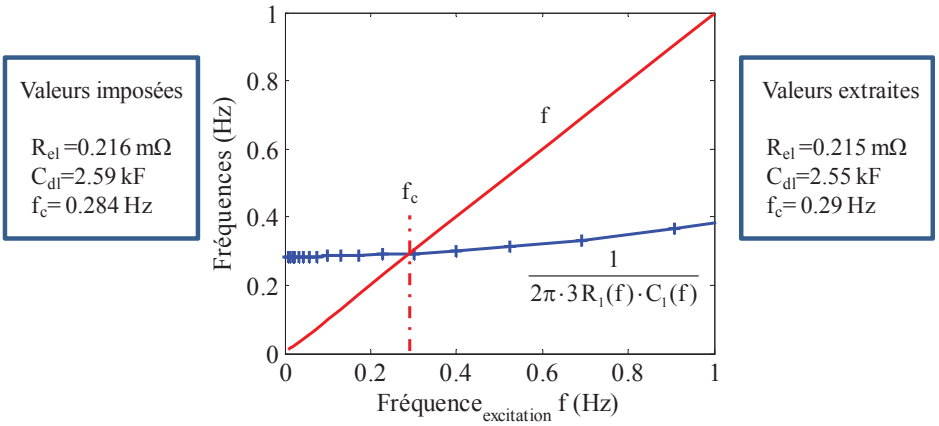


Figure 2.24 Représentation graphique de la méthode d'extraction de la fréquence coupure f_c pour un modèle simple pore et comparaison entre les caractéristiques imposées et extraites

Dans le cas réel, des phénomènes hors porosité (résistivité des contacts, viscosité d'électrolyte…) ajoutent une résistance série que l'on nomme R_0. Ainsi l'impédance d'un supercondensateur modélisée par le modèle simple pore s'écrit de la façon suivante :

$$Z_{Modèle\ simple\ pore} = R_0 + \sqrt{\frac{R_{el}}{j\omega C_{dl}}} \times \coth\left(\sqrt{j\omega C_{dl} R_{el}}\right) \qquad (2.36)$$

La méthode d'indentification de la fréquence de coupure est celle proposée à la Figure 2.24. Elle utilise les mesures expérimentales d'impédance du supercondensateur ($Z_{SC\ Exp}$).

$$R_1(f) = \mathrm{Re}(Z_{SC\ Exp}(f) - R_0) \qquad (2.37)$$

$$C_1(f) = \frac{-1}{\mathrm{Im}(Z_{SC\ Exp}(f) - R_0) \cdot 2\pi \cdot f} \qquad (2.38)$$

Une fois que la fréquence de coupure est estimée, les paramètres R_{el} et C_{dl} du modèle simple pore peuvent être extraits :

$$R_{el} = \mathrm{Re}(Z_{SC\,Exp}(fc_1) - R_0) \cdot 3 \qquad (2.39)$$

$$C_{dl} = \frac{-1}{\mathrm{Im}(Z_{SC\,Exp}(fc_1) - R_0) \cdot 2\pi \cdot fc_1} \qquad (2.40)$$

La Figure 2.25 représente le spectre d'impédance du supercondensateur et du modèle simple branche que nous avons identifié. La méthode d'identification de R_0 est donnée sur la Figure 2.26.

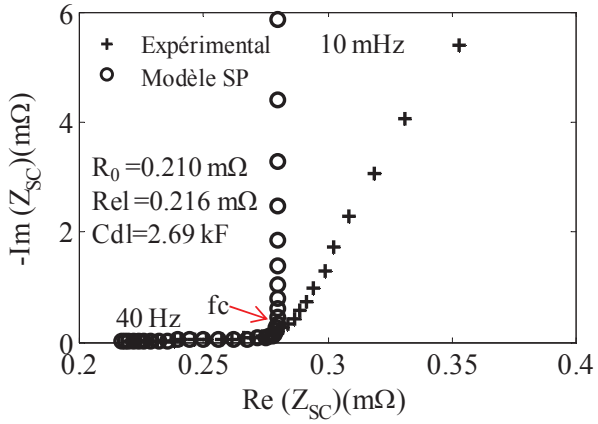


Figure 2.25. Impédance expérimentale du supercondensateur et simulation par le modèle simple pore (SP)

Nous observons en basse fréquence une séparation des deux spectres. En effet le modèle simple pore prend comme hypothèse qu'il existe une seule et unique taille de pore. Or les électrodes en charbon actif possèdent une dispersion de la taille des pores (voir § 1.2.2.2). L'effet de cette dispersion agit en basse fréquence par des mécanismes de redistribution de charges entre pores de différentes tailles [44] [66]. Il est donc logique que les spectres s'éloignent en BF lorsque la fréquence diminue. La Figure 2.26 représente le détail de la partie haute fréquence du spectre d'impédance du supercondensateur et du modèle simple pore.

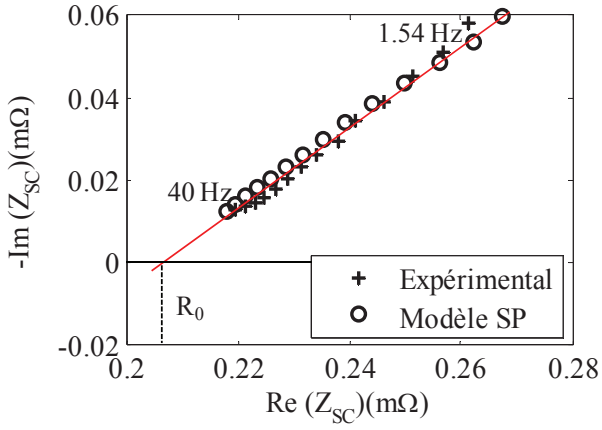


Figure 2.26 Détail de la partie haute fréquence du spectre d'impédance et méthode d'identification de R_0

A l'observation de cette Figure, nous pouvons voir que le modèle simple pore modélise très bien le comportement haute fréquence du supercondensateur. Les écarts pouvant être observés sont en effet de l'ordre du µΩ ce qui correspond à la précision de notre appareil de mesure. Autrement dit, en haute fréquence une seule taille de pore influe sur le comportement du supercondensateur.

2.3.5 Le modèle à élément à constante de phase (CPE)

Les éléments CPE sont très utilisés pour décrire le comportement fréquentiel des structures poreuses distribuées [66] [74]. Dans le cas particulier des supercondensateurs, l'élément CPE a été intégré aux travaux de De Levie concernant les structures poreuses simple pore [66]. En effet, l'hypothèse de De Levie concernant la taille unique pour les pores n'était pas adaptée à la structure poreuse distribuée du carbone activé (la dispersion de la taille des pores jouant un rôle majeur en BF [66]). La pente BF est de fait affectée par les mécanismes d'échange de charges entre les pores de tailles différentes ($\alpha_{BF} \neq 90°$ sur la Figure 2.27). De ce fait, le modèle simple pore est incapable de prendre en compte l'évolution basse fréquence de l'impédance du supercondensateur. Afin de prendre en compte l'impact de la dispersion de la taille des pores sur la partie BF de Z_{SC}, Kötz et al. proposent de remplacer l'élément capacitif C_{dl} du modèle simple pore de De Levie par un élément CPE (C_{dl}, 1-γ) [75].

$$Z_{CPEModel} = R_0 + \sqrt{\frac{R_{el}}{(j\omega)^{1-\gamma} C_{dl}}} \times \coth\left(\sqrt{(j\omega)^{1-\gamma} C_{dl} R_{el}}\right) \qquad (2.41)$$

γ est le terme représentant la dispersion de taille des pores (γ=0 pour une structure simple pore ; plus la structure poreuse présente une dispersion importante et plus γ est proche de 1). R_{el}, $C_{dl,}$ et ω représentent les mêmes grandeurs que dans le modèle simple pore. La Figure 2.27 représente la méthode graphique d'identification des paramètres du modèle CPE. Cette méthode est proposée en détail par Hassan el Brouji dans ses travaux de thèse [44].

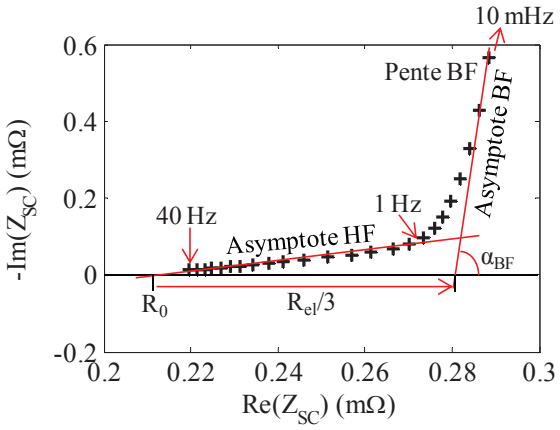


Figure 2.27 Méthode d'identification des paramètres du modèle CPE

R_0 est la résistance série hors porosité du supercondensateur. Elle est définie comme étant le point d'intersection de l'asymptote HF avec l'axe des réels. On calcule ensuite la pente BF comme étant le coefficient directeur de l'asymptote BF. Ce coefficient directeur permet de calculer le facteur de dispersion γ.

$$Pente_{BF} = \left[\tan(\gamma \frac{\pi}{2}) \right]^{-1} \qquad (2.42)$$

La capacité de double couche (C_{dl}) est calculée à partir du facteur de dispersion et de la pente à la fréquence minimale (10 mHz) en résolvant l'équation proposée ci- dessous [18]. C_{dl} représente l'énergie pouvant être stockée dans le supercondensateur à tension fixe.

$$\mathrm{Im}(Z_{SC}(f)) = \mathrm{Im}\left(\frac{1}{C_{dl}(j\times 2\pi f)^{1-\gamma}}\right)\Big|_{f=10mHz} \qquad (2.43)$$

R_{el} est enfin calculé grâce à la valeur de R_0 et de la pente basse fréquence. Cette valeur est représentative du chemin résistif des ions lorsqu'ils explorent l'intégralité de la longueur du pore. La Figure 2.28 montre une bonne adéquation entre le spectre expérimental de Z_{SC} et le modèle CPE sur plus de 4 décades en fréquence. Cette Figure valide l'utilisation du modèle CPE sur l'ensemble de la gamme d'utilisation du supercondensateur (HF et BF).

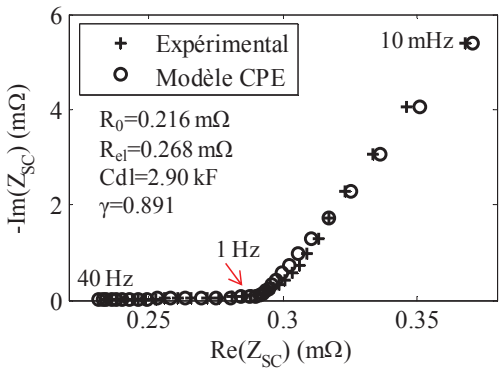


Figure 2.28 Comparaison entre l'impédance expérimentale du supercondensateur et le modèle CPE

Le circuit équivalent du modèle CPE est obtenu en remplaçant les capacités C_{dl} dans la Figure 2.29 par des CPE.

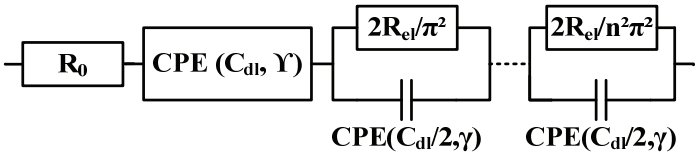


Figure 2.29 Schéma équivalent du modèle CPE

2.3.6 Le modèle multipore (MP)

Les précédents résultats expérimentaux ont montré que le modèle simple pore était incapable de représenter fidèlement le comportement basse fréquence du supercondensateur à cause des phénomènes de redistribution des charges entre les pores de différentes tailles. Le modèle CPE pourvoit à ce manque en introduisant le facteur γ représentatif de l'état de dispersion des pores. Cependant le paramètre γ ne donne pas d'information sur l'évolution des différents types de pores avec le vieillissement. L'idée présenté dans les travaux de thèse de Hammar [72] [76] est donc de grouper les n_i pores présentant des accessibilités individuelles similaires ($\tau_i=n_i.R_{eli}.C_{dli}/n_i$), dans une structure poreuse avec des tailles de pores variées, dans i modèles simples pores appelés branches représentés par les caractéristiques (R_{eli}, C_{dli}). Tous les pores d'accessibilité similaires sont ainsi rangés dans la même branche. L'impédance globale est obtenue en mettant en parallèle les différentes structures simples pores (voir Figure 2.30 et Figure 2.31). Si l'on considère que les pores sont de longueur constante et débouchant alors seul le diamètre des pores constitue un facteur d'accessibilité des ions. Plus la branche i est composée de pores de faible diamètre et plus sa constance de temps τ_i est grande.

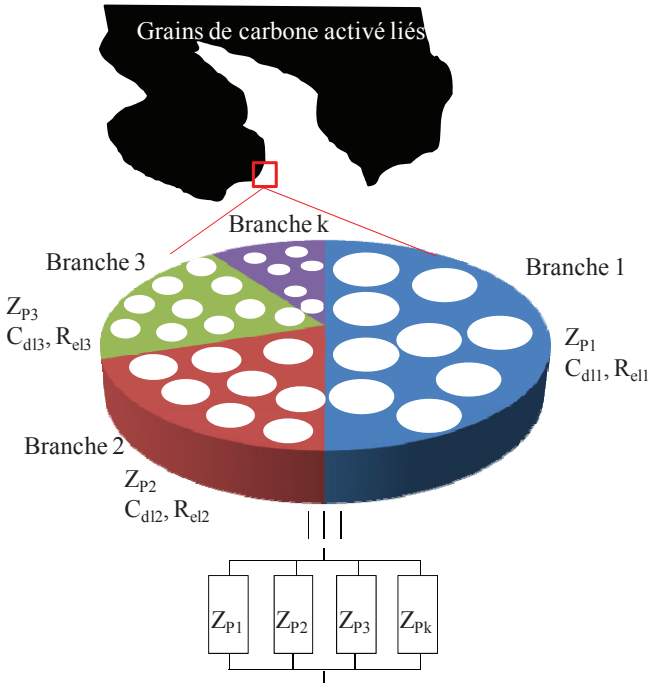


Figure 2.30 Principe du modèle multipore

La Figure 2.31 montre le schéma électrique équivalent du modèle multipore composé

de différentes structures simples pores en parallèle les unes des autres (les branches).

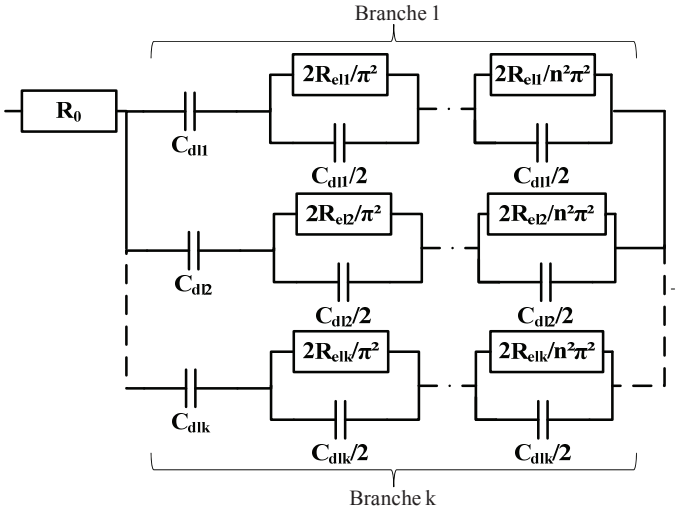


Figure 2.31 Schéma électrique équivalent du modèle MP

Par convention, nous classons les branches selon les constantes de temps associées Ainsi plus l'accessibilité de la branche est faible plus le numéro associé à la branche est grand. On suppose également que les catégories de pores sont suffisamment distinctes. On a donc la relation suivante :

$$\tau_1 \ll \tau_2 \ll \tau_3 \qquad (2.44)$$

De fait, on constate que les branches agissent dans des zones de fréquences qui leurs sont propres. Plus on va vers la basse fréquence et plus le nombre de branches agissant sur l'impédance du supercondensateur est important. Cette observation est cohérente avec la § 2.3.4 où nous avons montré qu'en haute fréquence une seule branche est suffisante pour modéliser le comportement fréquentiel du supercondensateur (voir Figure 2.26). En haute fréquence, seuls les plus gros pores ont des accessibilités suffisamment hautes pour pouvoir stocker les ions.

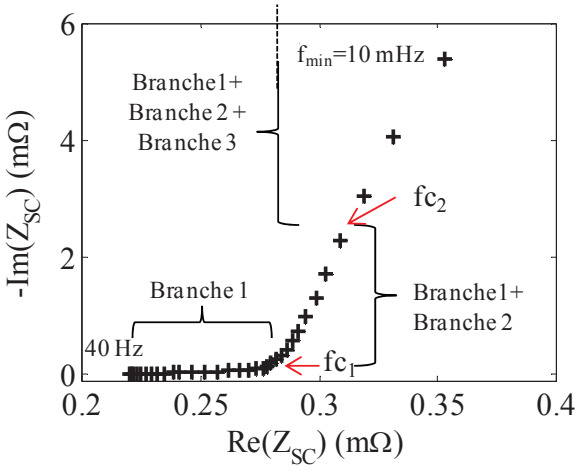


Figure 2.32 Zone d'influence des différentes branches

La méthode d'identification des paramètres des branches consiste à rechercher les fréquences de coupure fc_i de chaque branche pour séparer les zones d'influence des différentes branches (voir Figure 2.32). Nous partons systématiquement de la haute fréquence vers la basse fréquence pour identifier les branches les unes après les autres. Les paramètres d'impédance de la première branche (R_{el1}, C_{dl1}) et sa zone d'influence exclusive (HF=>fc_1) sont identifiés grâce à la méthode décrite dans le § 2.3.4, au spectre expérimental du supercondensateur ($Z_{SC\ Exp}$) et à la valeur de R_0 extraite à partir de la Figure 2.12.

Pour extraire les paramètres de la branche 2, nous prenons le spectre d'impédance expérimental du supercondensateur de fc_1 à la fréquence minimale de mesure f_{min}. Dans la partie haute fréquence de cette zone (de fc_1 à f_{C2}) seules la première et la deuxième branche vont influencer l'impédance du supercondensateur. Pour identifier les caractéristiques de la seconde branche, simplifions tout d'abord l'expression des résultats expérimentaux ($Z_{SC\ Exp}$) et du modèle comportant deux branches de la façon suivante :

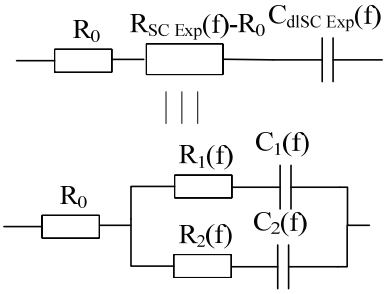


Figure 2.33 Equivalence entre les résultats expérimentaux d'impédance et le modèle multipore deux branches dans la zone correspondant à l'effet combiné des branches 1 et 2

Nous pouvons donc écrire :

$$\cancel{R_0} + (R_{SCExp}(f) - R_0) + \frac{1}{jC_{dl\,SCExp}(f)\cdot 2\pi f} = \cancel{R_0} + (R_1(f) + \frac{1}{jC_1(f)\cdot 2\pi f}) // (R_2(f) + \frac{1}{jC_2(f)\cdot 2\pi f}) \qquad (2.45)$$

soit :

$$\frac{1}{(R_{SCExp}(f) - R_0) + \frac{1}{jC_{dl\,SCExp}(f)\cdot 2\pi f}} = \frac{1}{R_1(f) + \frac{1}{jC_1(f)\cdot 2\pi f}} + \frac{1}{R_2(f) + \frac{1}{jC_2(f)\cdot 2\pi f}} \qquad (2.46)$$

$$\frac{1}{R_2(f) + \frac{1}{jC_2(f)\cdot 2\pi f}} = \frac{1}{(R_{SCExp}(f) - R_0) + \frac{1}{jC_{dl\,SCExp}(f)\cdot 2\pi f}} - \frac{1}{R_1(f) + \frac{1}{jC_1(f)\cdot 2\pi f}} \qquad (2.47)$$

Or pour des variables R(f) et C(f) quelconques nous pouvons écrire :

$$\frac{1}{R(f) + \frac{1}{jC(f)\cdot 2\pi f}} = \frac{R(f)\cdot C(f)^2 \cdot 2\pi \cdot f}{1 + (C(f)\cdot R(f)\cdot 2\pi \cdot f)^2} + \frac{j\cdot C(f)\cdot 2\pi \cdot f}{1 + (C(f)\cdot R(f)\cdot 2\pi \cdot f)^2} \qquad (2.48)$$

En transformant l'équation (2.47) à l'aide de l'équation (2.48) nous obtenons la double égalité suivante (parties réelle et imaginaire) :

$$\frac{R_2(f)\cdot C_2(f)^2}{1+(C_2(f)\cdot R_2(f)\cdot 2\pi\cdot f)^2}=\frac{R_{SC\ Exp}(f)\cdot C_{SC\ Exp}(f)^2}{1+(C_{dl\,SC\ Exp}(f)\cdot R_{SC\ Exp}(f)\cdot 2\pi\cdot f)^2}-\frac{R_1(f)\cdot C_1(f)^2}{1+(C_1(f)\cdot R_1(f)\cdot 2\pi\cdot f)^2}=k_1 \quad (2.49)$$

$$\frac{C_2(f)}{1+(C_2(f)\cdot R_2(f)\cdot 2\pi\cdot f)^2}=\frac{C_{SCExp}(f)}{1+(C_{SC\ Exp}(f)\cdot R_{SC\ Exp}(f)\cdot 2\pi\cdot f)^2}-\frac{C_1(f)}{1+(C_1(f)\cdot R_1(f)\cdot 2\pi\cdot f)^2}=k_2 \quad (2.50)$$

d'où nous pouvons calculer le produit $R_2(f).C_2(f)$:

$$R_2(f)\cdot C_2(f)=\frac{k_1}{k_2} \quad (2.51)$$

Nous extrayons alors la fréquence de coupure fc_2 en recherchant le point d'intersection entre f et $\frac{1}{2\pi\cdot 3R_2(f)C_2(f)}$ selon la méthode d'identification d'une structure simple pore (cf § 2.3.4).

A ce stade de calcul la variable τ_2 possède différentes écritures possibles :

Par définition :

$$\tau_2=R_{el2}\cdot C_{dl2} \quad (2.52)$$

or comme le montre la Figure 2.22 :

$$R_{eli}=3\cdot R_i(fc_i) \quad (2.53)$$

La capacité à la fréquence de coupure de la branche i est très proche de la valeur de C_{dli} (comportement asymptotique BF établi) :

$$C_{dli}(fc_i)\approx C_{dli} \quad (2.54)$$

L'équation de k_2 devient alors :

$$k_2(fc_2)=\frac{C_2(fc_2)}{1+(\frac{\tau_2}{3}\cdot 2\pi\cdot fc_2)^2} \quad (2.55)$$

On peut alors calculer C_{dl2} de la façon suivante

$$C_{dl2}=k_2(fc_2)\cdot\left[1+(\frac{\tau_2}{3}\cdot 2\pi\cdot fc_2)^2\right] \quad (2.56)$$

Nous connaissons à ce stade l'ensemble des termes nécessaires au calcul de C_{dl2}. fc_2 a été extrait graphiquement, $k_2(fc_2)$ est obtenu grâce au spectre expérimental d'impédance du supercondensateur et la valeur de τ_2 est connu grâce à la recherche graphique effectuée comme indiqué sur la Figure 2.24 qui définit τ_2 de la façon suivante :

$$\tau_2=\frac{1}{2\pi\cdot fc_2} \quad (2.57)$$

La résistance d'électrolyte de la seconde branche est alors extraite de la façon suivante :

$$\tau_2 = \mathrm{Re}l_2 \cdot Cdl_2 \text{ d'où } \mathrm{Re}l_2 = \frac{1}{\tau_2 \cdot C_{dl2}} \qquad (2.58)$$

L'opération d'identification successive des branches peut ainsi se poursuivre ainsi à l'infini en fonction de la fréquence minimum de mesure de Z_{SCExp}. Dans notre cas nous arriverons à acquérir seulement les fréquences de coupurefc_1 et fc_2. L'identification des paramètres de la troisième branche pourra être réalisée par « fitting » (en minimisant l'erreur quadratique entre les points expérimentaux de l'impédance du supercondensateur et du modèle simulé). La fréquence de coupure de la troisième branche obtenue et bien en dehors du spectre d'acquisition (dont la fréquence minimale est de 10 mHz) ce qui ne nous permettait pas de l'identifier graphiquement.

$$fc_3 = \frac{1}{2\pi \cdot \mathrm{R}_{el3} \cdot C_{dl3}} = 4.7\ mHz \qquad (2.59)$$

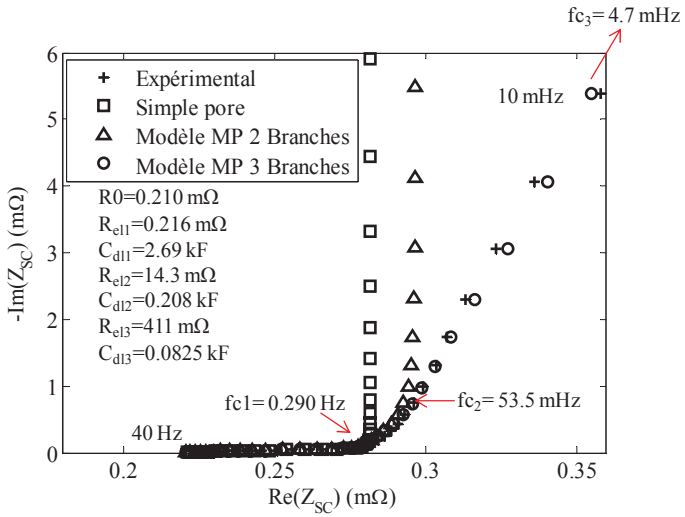


Fig. 2.34. Performances du modèle multipore selon le nombre de branches

En conclusion, nous pouvons dire que le modèle MP est un modèle permettant de représenter avec une grande fidélité le comportement fréquentiel du supercondensateur. Il s'identifie de manière simple à partir du spectre d'impédance expérimental du supercondensateur. Seule la dernière branche a besoin d'un algorithme de minimisation (si sa fréquence de coupure est inférieure à la fréquence minimale du signal d'excitation). On remarque également, que pour suivre l'évolution de l'impédance du supercondensateur sur plus de 4 décades de fréquences, 3 branches suffisent. Le modèle MP permet de diviser les pores en catégories liées à leurs accessibilités (donc directement aux diamètres des pores). L'étude du vieillissement de chaque catégorie les unes par rapport aux autres pourra donc nous fournir de précieux indices sur le vieillissement de la structure poreuse du supercondensateur.

2.4 Analyse de la précision fréquentielle des différents modèles

Pour avoir une vision claire des performances des modèles concernant la précision en basse fréquence, nous avons testé un panel de 6 supercondensateur des fabricants A et B (3 éléments par fabricant). Les fréquences de mesures du spectre d'impédance vont en

décroissant de 30kHz à 10mHz. Pour chaque modèle, l'impédance simulée est comparée avec l'impédance expérimentale du supercondensateur sur la partie basse fréquence du spectre (là où des différences notables apparaissaient entre les différents modèles) c'est-à-dire de 100 mHz à 10 mHz. Les amplitudes des parties réels et imaginaires étant très différentes, afin d'éviter une surpondération de l'une par rapport à l'autre, nous étudions les erreurs, entre les données expérimentales et les résultats de simulations, indépendamment pour chaque partie (voir Figure 2.35).

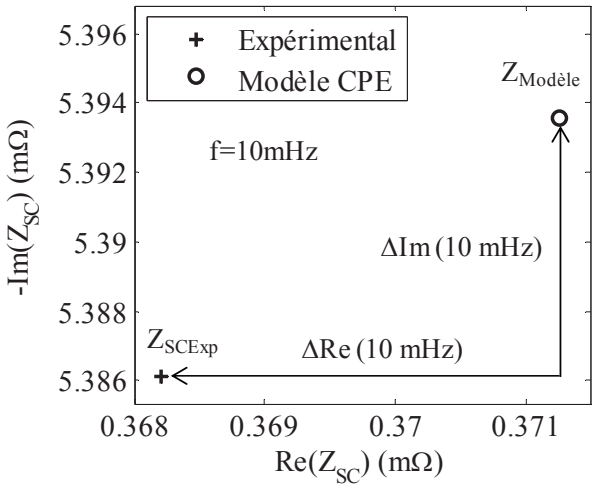


Figure 2.35 Méthode de calcul des erreurs sur les parties réelle et imaginaire de l'impédance entre les points expérimentaux et le modèle

Pour chaque fréquence de la plage [100 mHz - 10 mHz], les erreurs relatives entre le spectre d'impédance expériementale Z_{SCExp} et les modèles (ΔIm(ω)%, ΔRe(ω)%) sont calculées. Finalement, nous obtenons deux erreurs moyennes sur la zone de fréquence 100 mHz-10 mHz grâce aux expressions suivantes.

$$\Delta \mathrm{Im}\,\% = \frac{\sum_{f_1=100mHz}^{f_n=10mHz} \Delta \mathrm{Im}(\omega)\%}{n}, \Delta \mathrm{Re}\,\% = \frac{\sum_{f_1=100mHz}^{f_n=10mHz} \Delta \mathrm{Re}(\omega)\%}{n} \qquad (2.60)$$

Les erreurs moyennées par fabricant et par modèle sont données dans le Tableau 2.5.

Tableau 2.5 Erreurs moyennes en BF par fabricant selon le modèle d'impédance utilisé

ΔIm%	Double branche	Single Pore	Modèle CPE	Modèle MP
Fab A	16.3	5.97	0.219	0.200
Fab B	15.2	3.98	0.28	0.098
ΔRe%	Double branche	Single Pore	Modèle CPE	Modèle MP
Fab A	8.67	27.3	0.61	0.43
Fab B	8.01	25.3	0.16	0.16

Comme montré dans les parties précédentes, la précision du modèle CPE et du modèle MP sont excellentes (et du même ordre de grandeur) en BF que ce soit pour la composante imaginaire ou pour la composante réelle.

2.5 Réponse temporelle des différents modèles

Une caractérisation temporelle a été réalisée sur les supercondensateurs neufs. Cette caractérisation utilise des niveaux de courants proches de ceux qui sont utilisés dans les dans les véhicules hybrides (récupération d'énergie de freinage, source de puissance transitoire…). Dans ce contexte, le supercondensateur est connecté à une alimentation programmable. La tension aux bornes du supercondensateur est appelée U_{SC} et le courant le traversant est dénommé I_{SC}. Le supercondensateur de 3000 F est chargé à une intensité constante de 500 A (ce qui correspond à 0.166 A/F) jusqu'à ce que la tension U_{SC} atteigne la tension nominale de l'élément (ici cette tension est de 2.7 V pour les fabricants A et B et de 2.8 V pour le fabricant C). Cela nous a permis d'identifier les paramètres des modèles équivalents d'impédance obtenus dans des conditions de fort courant et avec variation importante de U_{SC} (ce qui n'est pas le cas pour les caractérisations fréquentielles à tension constante). La dépendance linéaire de la capacité en fonction de la tension du modèle double branche (proposée par Zubietta [68]) a été intégrée sur la branche la plus accessible de nos modèles (c'est-à-dire sur Cdl pour le modèle CPE et C_{dl1} pour le modèle multipore). On observe alors que les modèles équivalents d'impédance sont capables de représenter avec fidélité la charge du supercondensateur (Figure 2.37 (a)) ainsi que les phénomènes de redistribution des charges (Figure 2.37 (b)). Les modèles d'impédance constituent donc des outils de simulation puissants que ce soit dans le domaine fréquentiel ou temporel.

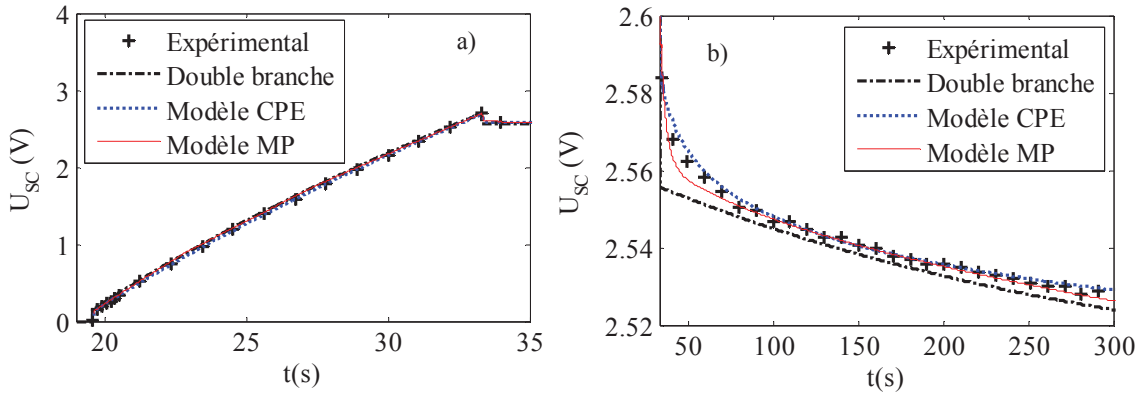


Figure 2.36 Exemples de réponses temporelles en tension d'un supercondensateur et des différents modèles d'impédance le représentant en charge (a), en circuit ouvert post-charge (b)

3 Evolution de la structure poreuse au cours du vieillissement calendaire simple

3.1 Présentation

Cette partie étudie l'impact du vieillissement calendaire sur la structure poreuse du supercondensateur. Elle comprend l'exploitation des caractérisations initiales, finales et périodiques durant le vieillissement. Nous utiliserons l'ensemble des résultats de vieillissement en calendaire simple (CS) à 60°C obtenus au laboratoire Ampère qui ont été conduits jusqu'à leur terme. Ce chapitre est en effet dédié à l'explication des mécanismes de vieillissement des supercondensateurs (il n'est donc pas nécessaire de présenter l'ensemble des résultats de vieillissement pour l'ensemble des contraintes). Les autres résultats concernant le vieillissement calendaire simple à d'autres températures et l'exploitation de l'impact spécifique des ondulations de courant (OC) sont exploités dans le chapitre 4. Les essais CS consistent à maintenir en tension et en température des supercondensateurs et à observer l'évolution de leurs paramètres électriques en fonction du temps. Des études antérieures présentent l'effet des vieillissements calendaires [61] [44] sur le comportement des supercondensateurs. Il résulte de ces études les 5 conclusions suivantes :

- Le vieillissement calendaire se caractérise par une diminution de la capacité globale et une augmentation de la résistance équivalente série du supercondensateur [35] [44] [77].
- Les facteurs influençant la cinétique de vieillissement sont la tension et la température [58].
- Le vieillissement calendaire est irréversible. Les phénomènes de régénération des performances observés après les arrêts de vieillissement en cyclage actif ne se produisent pas dans le cas du CS [44].
- Des analyses physico-chimiques [35] révèlent une modification des électrodes en charbon actif lors du vieillissement CS. Celles-ci présentent des traces de produits de décomposition des espèces porteuses de charges et des groupes fonctionnels présents en surface des électrodes (voir § 1.2.2.2). Des réactions d'oxydoréduction dues à la température et à la tension des électrodes sont très fortement suspectées.
- L'augmentation de la partie réelle de l'impédance du supercondensateur est due à un phénomène de montée en pression interne du composant causé par les produits gazeux des susdites réactions de décompositions.

Le paragraphe suivant s'intéresse plus précisément à l'impact qu'a le vieillissement CS sur la structure poreuse des supercondensateurs.

3.2 Interprétation des caractérisations initiales (CI) et finales (CF)

3.2.1 Caractérisations métrique et massique

Les caractérisations métriques et massiques consistent à mesurer et à peser les SC avant et après vieillissement. Les conclusions de ces essais sont les suivantes :

- La perte de masse des éléments est nulle (dans le cas d'un vieillissement sans fuite) et de l'ordre de quelques grammes dans le cas d'une fuite d'électrolyte.
- La surpression évoquée dans la littérature se manifeste par très léger allongement du boitier pouvant aller jusqu'à deux pourcents de la longueur de celui-ci selon l'état de vieillissement et l'ingénierie du boitier.

3.2.2 Interprétation de l'évolution de la dépendance en tension de la capacité

La capacité de double couche d'un supercondensateur est une fonction croissante de la tension de polarisation des électrodes. Cette dépendance est influencée par la formation d'une couche diffuse (voir § 1.1.3.2) dépendante de la tension.

$$\frac{1}{C_{dl}} = \frac{1}{C_0} + \frac{1}{C_{diff} \cdot ch(\frac{U}{u_k})} \qquad (3.1)$$

c_{diff} et u_K sont des coefficients liés aux caractéristiques physico-chimiques et électriques de l'électrolyte pour une température donnée [78]. La Figure 3.1 présente l'adéquation de la relation de dépendance de la capacité en tension avec les points de mesure. Elle provient des travaux de recherche de Pascal Venet [79]. Elle a été obtenue pour un élément de 2600 F à 25°C. Les valeurs extraites sont (C_0=2130 F, C_{diff}=6600 F, u_K=0.74 V).

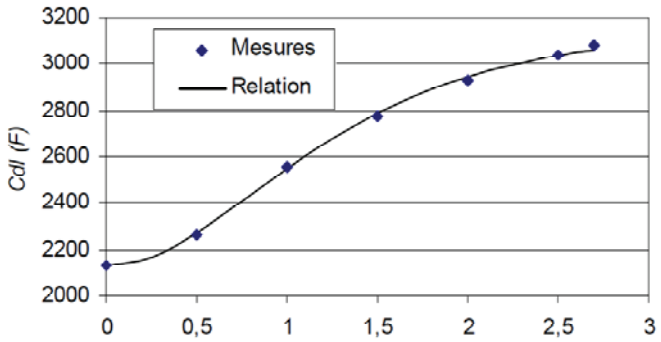


Figure 3.1 Dépendance de la capacité de double couche C_{dl} en fonction de la tension [79]

Etant donné que nous ne prenons seulement 3 tensions de mesure (0V, 1.35V, 2.7V) lors des caractérisation initiales et finales en spectroscopie d'impédance (CI/CF EIS) l'identification des paramètres du modèle n'aurait pas été précise. C'est pourquoi nous traiterons par la suite la dépendance en tension d'une manière différente en utilisant le pourcentage de différence entre la capacité à 0V et celle à 2.7V dans le Tableau 3.1. La Figure ci-dessous présente l'évolution de la capacité de double couche mesurée à 100 mHz (normalisée par rapport à la capacité à 100mHz pour une tension de 2.7 V) pour l'ensemble des fabricants avant tout vieillissement.

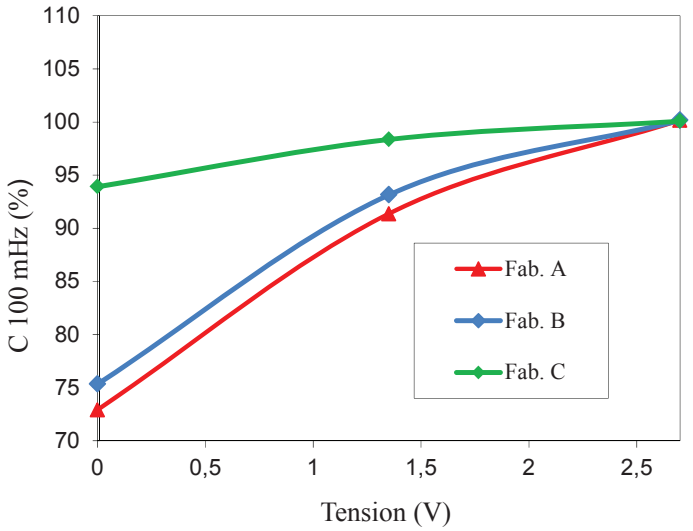


Figure 3.2 Evolution de la capacité normalisée à 2.7 V en fonction de la tension pour les trois fabricants (CI EIS)

La capacité est calculée pour une excitation de 5 A à 100 mHz grâce à la méthode décrite dans le § 2.3.2 pour chaque tension de polarisation. On remarque instantanément un comportement particulier du fabricant C. En effet, la dépendance en tension de sa capacité est nettement inférieure aux deux autres marques. Sachant que la dépendance en tension de la capacité est liée à la formation de la double couche électrique, on peut avancer que les électrodes du fabricant C possèdent une porosité de diamètre inférieur aux deux autres marques. Ainsi pour les éléments du fabricant C à l'état neuf, les nanopores doivent être plus nombreux et dans les mésopores la couche diffuse doit bénéficier de moins d'espace pour se former car les pores ont un diamètre trop faible pour permettre la formation de la couche diffuse.

Si nous nous intéressons maintenant à l'effet du vieillissement sur la dépendance en tension de la capacité nous observons le phénomène suivant.

Tableau 3.1 Evolution du pourcentage de dépendance en tension de la capacité à 100 mHz avant et après vieillissement (CI/CF EIS) (mesures à 25°C)

		$\frac{\Delta C_{Uc}}{C_{100mHz}(0V)}(\%) = \frac{C_{100mHz}(2.7V) - C_{100mHz}(0V)}{C_{100mHz}(0V)} \cdot 100$		
		Fab. A	Fab. B	Fab. C
Neuf		37%	32%	8%
Vieilli	60°C 2.3V	34%	32%	14%
	60°C 2.7V	32%	28%	12%
	60°C 2.8V	37%	30%	14%

La dépendance relative en tension de C_{100mHz} apparait comme très stable avant et après vieillissement pour le fabricant A et le fabricant B. Cela semble indiquer que la proportion de mésopores (les pores où se forme principalement la couche diffuse) reste relativement

constante au cours du vieillissement pour les fabricants A et B. On note cependant une augmentation significative de la dépendance relative pour le fabricant C.Pour le fabricant C, les micropores sont tres présents à l'état neuf (peu de dépendance en tension de la capacité). L'augmentation de la dépendance en tension de la capacité après vieillissement renvoi à une augmentation de la proportion de gros pores (mésopores voir macropores) sur l'ensemble des pores de l'électrode. Cela semble indiquer que les micropores (très présents à l'état neuf chez le fabricant C) sont plus affectés que les autres lors du vieillissement des supercondensateurs (d'où la modification de proportion des différents types de pores au cours du vieillissement).

3.2.3 Interprétation de l'évolution de la symétrie de fonctionnement des SC (en charge et en décharge)

Les exploitations des résultats que nous allons évoquer ci-dessous sont liées à des caractérisations très différentes des CI EIS. En effet, il s'agit d'une charge et d'une décharge complète du supercondensateur à très fort courant (+/-200A) (voir § 2.1.4.1). La tension n'est pas une tension de polarisation stabilisée et évolue en une dizaine de seconde de 0 V à 2.7 V. La capacité est calculée en charge et en décharge entre $0.9U_n$ et $0.7U_n$ soit entre 2.43 V et 1.89 V. Il s'agit des recommandations de la norme IEC 62576 relative aux tests des caractéristiques électriques des supercondensateurs utilisés dans les véhicules hybrides. Dans ces conditions de test, les supercondensateurs sont des éléments asymétriques en charge et en décharge. Cela veut dire que la capacité de charge est supérieure à celle en décharge (Figure 3.3).

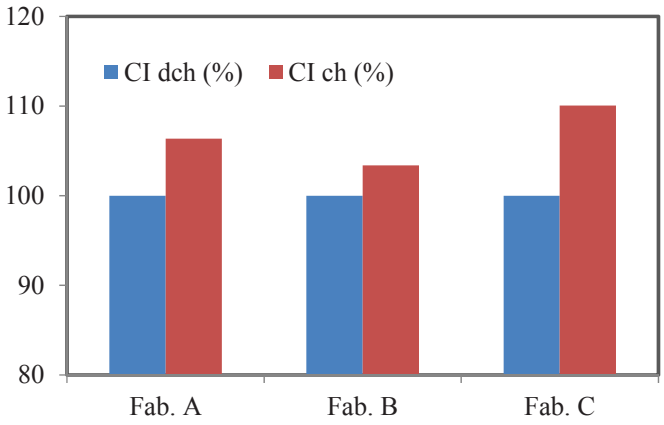


Figure 3.3 Capacités en décharge et en charge (normalisées par rapport à la capacité en décharge) à l'état initial classées par fabricants

Dans un cas idéal il est possible d'écrire en charge :

$$C_{ch} = \frac{I_{ch} \cdot \Delta t_{ch}}{\Delta U_{ch}} \qquad (3.2)$$

où I_{ch} est le courant de charge imposé et constant, Δt_{ch} est le temps nécessaire à une augmentation de tension ΔU_{ch} de $0.7U_n$ à $0.9U_n$. Dans le cas d'une charge forcée à courant constant, le flux de charges électroniques est imposé et ce quel que soit l'état des charges ioniques disponibles à proximité de l'électrode. Les charges électroniques vont en priorité vers les pores les plus accessibles afin de se mettre en regard de charges ioniques. Le premier

effet est l'existence d'un déséquilibre de charges entre les pores de différentes accessibilités. Les charges sont alors redistribuées entre les pores pour équilibrer la charge sur la surface de l'électrode [58]. De plus les supercondensateurs sont des éléments comportant des charges ioniques qui ont des vitesses de déplacement nettement moindres comparées aux charges électroniques. Or la source impose un courant de très forte valeur donc un flux de charges électroniques qui ne trouvent pas nécessairement une charge ionique disponible pour se mettre en regard. Ainsi on obtient des zones de très forte valeur de champ électrique entre les deux électrodes. Les charges transitent alors probablement entre les deux électrodes en se recombinant avec des espèces présentes dans l'électrolyte. C'est ce que l'on appelle les navettes électrochimiques [58]. Ces charges sont alors perdues et ne participent pas à la montée en tension du supercondensateur. On peut alors modéliser en première approximation les pertes en charge par une résistance prenant en compte les phénomènes de navette et de redistribution (cf. Figure 3.4).

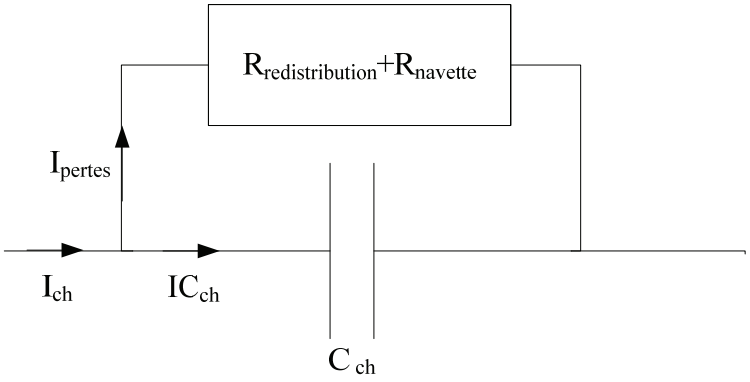


Figure 3.4 Schéma électrique équivalent du SC lors d'une charge à fort courant

On a donc :

$$C_{ch\text{Réelle}} = \frac{IC_{ch} \cdot \Delta t_{ch}}{\Delta U_{ch}} \qquad (3.3)$$

Comme nous n'avons accès qu'à la variable I_{ch}, pour calculer $C_{chmesurée}$ nous effectuons l'opération suivante :

$$C_{ch\,mesurée} = \frac{I_{ch} \cdot \Delta t_{ch}}{\Delta U_{ch}} = \frac{(I_{Cch} + I_{pertes}) \cdot \Delta t_{ch}}{\Delta U_{ch}} = C_{ch\text{Réelle}} + \varepsilon \qquad (3.4)$$

ce qui montre que la capacité mesurée est différente de la capacité réelle.

Pour la capacité en décharge les deux phénomènes sont beaucoup plus limités. En effet :

- la capacité en décharge est calculée au début de la décharge. Les phénomènes de redistribution dont les constantes de temps sont élevées ont donc un effet négligeable.
- à l'état chargé, toutes les charges électroniques ont un vis-à-vis ionique. Il n'y a donc pas un excès de charges électroniques à évacuer par navettes.

En termes de suivi de vieillissement, la dissymétrie de la capacité en charge/décharge devient alors un marqueur :

- de l'évolution de la dispersion de la taille des pores.
- de l'évolution de la qualité de l'électrolyte. En effet les navettes électrochimiques sont d'autant plus favorisées que l'électrolyte contient des impuretés capables de se combiner avec les charges électroniques. La pureté du solvant est en particulier un élément capital du fonctionnement. La présence de quelques molécules d'eau dans l'électrolyte modifie par exemple drastiquement la constante diélectrique du solvant.

Les études de voltampérométrie cycliques [33] [80] (charge et décharge du supercondensateur à dU/dt constant) montre que la dissymétrie charge/décharge devient de plus en plus faible lorsque le dU/dt (donc le courant d'alimentation) est réduit. Ceci accrédite nos interprétations concernant l'effet de la dispersion de taille des pores et des navettes électrochimiques. En effet, plus le courant de charge est faible plus la charge du supercondensateur est lente. Au bout de quelques dizaines de secondes de charge les phénomènes de redistribution atteignent leurs valeurs limites et influent de manière moins drastique sur le comportement du supercondensateur. Enfin lorsque le courant imposé est plus faible, les charges électroniques arrivant en surface d'électrode ont le temps de trouver des charges ioniques en vis-à-vis. Le phénomène de navette est donc réduit pour les faibles courants.

Sur la Figure 3.3, on observe que la dissymétrie de capacités charge/décharge est relativement faible (de l'ordre de 5% pour les fabricants A et B et de l'ordre de 10% pour le fabricant C). Le fabricant C confirme ses particularités. Nous avons vu dans la partie précédente que celui-ci possédait très probablement moins de mésopores que les composants des fabricants A et B. Grâce à l'analyse des dissymétries de fonctionnement charge/décharge, on aussi légitimement se poser des questions sur la qualité de l'électrolyte employée.

La Figure 3.5 présente les pertes relatives de la capacité en charge et en décharge avant et après vieillissement. Les résultats sont présentés par fabricant et par conditions de vieillissement. Le vieillissement à 60°C 2.3V produit une perte de capacité en décharge de l'ordre de 10%, il s'agit du stade du début de vieillissement. La chute des 10 premiers pourcents de capacité est très rapide et correspond en effet au début du vieillissement [22]. Pour les tensions de vieillissement de 2.7V et de 2.8V, les pertes de capacité en décharge (de 25% à 30%) correspondent à des états avancés à très avancés de vieillissement. Pour des questions de dimensionnement et de marges de sécurité, les fabricants recommandent en effet de ne pas dépasser les 20% de perte de capacité [22]. On remarque que la perte de capacité en décharge est nettement supérieure à la perte de capacité en charge quel que soit l'état du vieillissement. Ainsi pendant le vieillissement la dissymétrie en charge et en décharge des supercondensateurs est accentuée.

Cette accentuation de la dissymétrie de fonctionnement peut indiquer :

- une augmentation de la dispersion de la taille des pores. Cette augmentation est confirmée dans le § 3.3.1 avec l'augmentation du facteur de dispersion en phase de vieillissement lente.

- une détérioration progressive de l'électrolyte. En effet si le vieillissement est dû à des réactions électrochimiques qui bouchent lentement les pores [35], une partie des produits de réactions peut dégrader la pureté de l'électrolyte lors du vieillissement.

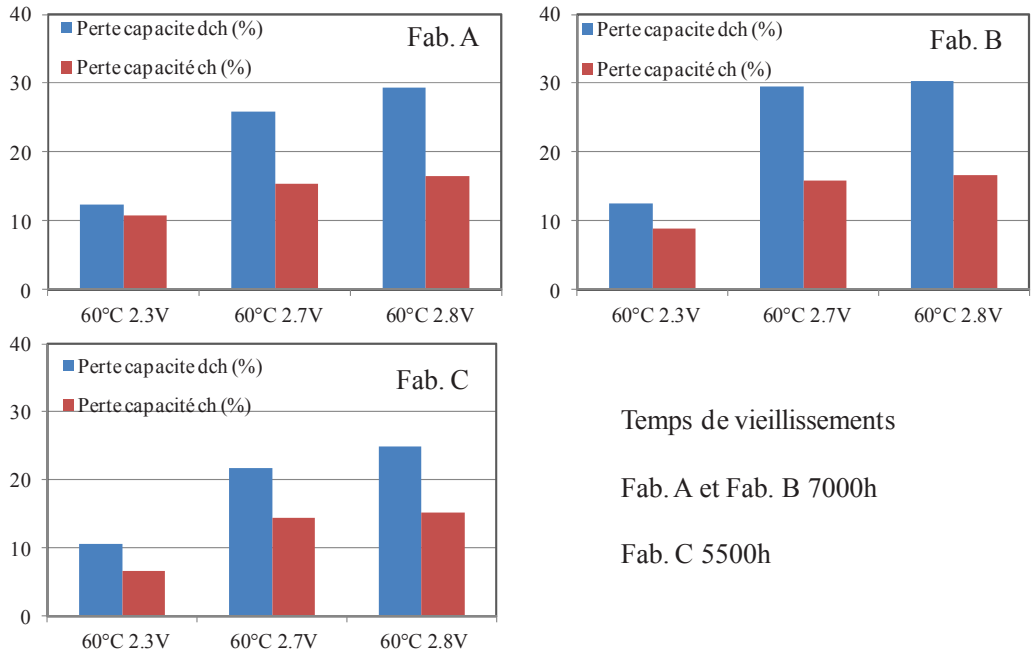


Figure 3.5 Pourcentage d'évolution de la capacité en charge et en décharge après vieillissement (CI/CF DC) (mesures à 25°C)

3.3 Interprétation des CP EIS

3.3.1 Suivi à l'aide du modèle CPE

La Figure 3.6 présente l'effet du vieillissement calendaire sur l'ensemble des paramètres du modèle CPE (présentés en pourcents par rapport à leurs valeurs initiales). Les résultats présentés sont une moyenne des résultats obtenus par fabricant pour des conditions de vieillissement CS de 60 °C et 2.8 V. Les résultats de vieillissement sont présentés jusqu'à 5000 h pour le fabricant A et B et 3500 h pour le fabricant C. Les essais ont continué après ces durées de vieillissement mais l'arrêt du vieillissement pour cause de fermeture du laboratoire durant des périodes de congés et la reprise des essais ont perturbés les résultats ultérieurs. L'influence de ces arrêts sera discutée dans le chapitre 4. L'identification détaillée des paramètres du modèle CPE est disponible au § 2.3.5. On repère premièrement une décroissance de la capacité C_{dl} en fonction du temps. Cette décroissance est composée de deux phases quel que soit le fabricant. En première phase (décroissance exponentielle da la capacité) la capacité chute extrêmement rapidement. Cette phase est appelée brûlage (burning time en anglais). Ensuite, la décroissance devient moins rapide et prend une allure pseudo linéaire (deuxième phase). Nous appellerons t_A, t_B et t_C les temps de brûlage propres à chaque fabricant. Pour chaque fabricant le temps de brûlage est une variable séparant les deux phases de vieillissement (rapide et lente).

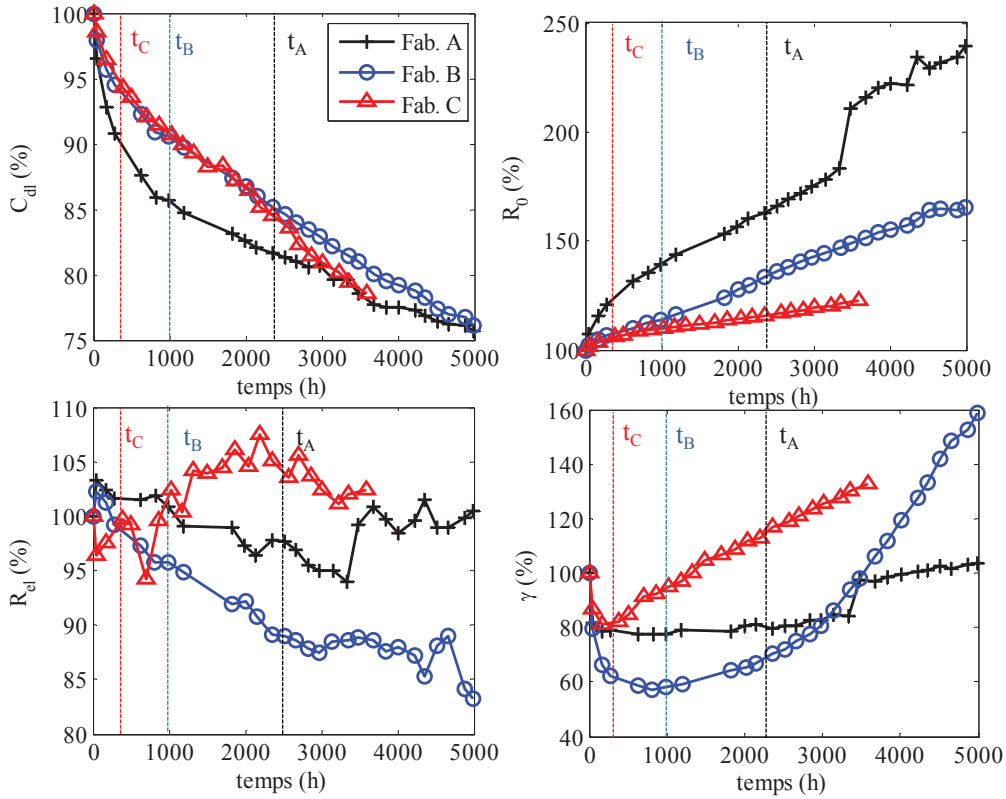


Figure 3.6 Evolution relative des paramètres du modèle CPE pour un vieillissement CS 60°C 2.8V

Le tableau ci-dessous présente les temps de brûlage pour chacun des fabricants pour un vieillissement CS 2.8V 60°.

Tableau 3.2 Temps moyens de brûlage par fabricant pour un vieillissement CS 2.8V 60°C

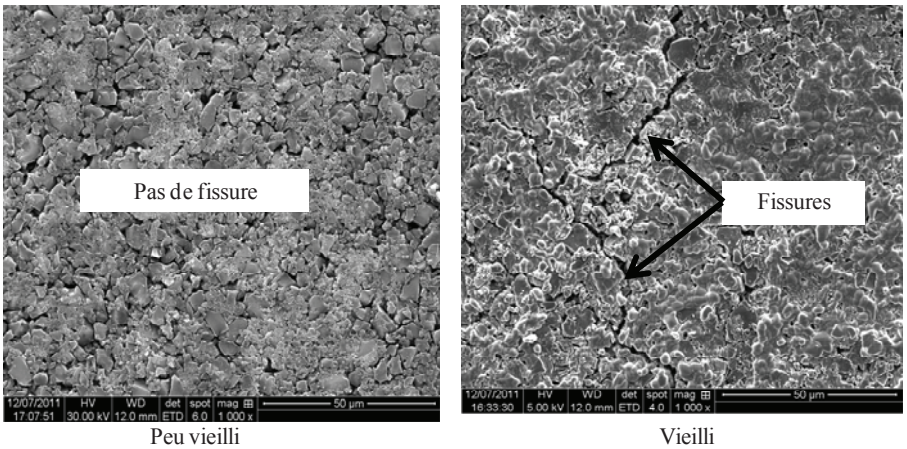
	t_A (h)	t_B (h)	t_C (h)
2.8V, 60°C	2200	1000	300

On repère des temps de brûlage très différents pour chaque fabricant. Le brûlage est associé à la consommation rapide d'espèces très réactives présentes en surface des électrodes du supercondensateur. Ces espèces appelées groupes fonctionnels (voir § 1.2.2.2) possèdent en effet des fenêtres de potentiel très inférieures au carbone pur [81] (qui constitue théoriquement entièrement l'électrode) et à l'électrolyte ce qui engendre des potentielles réactions de décomposition dans les conditions de tension et de température nominales du supercondensateur. Les valeurs de temps de brûlage sont reportées sur chacun des graphiques de vieillissement (Figure 3.6) pour distinguer les différentes phases plus aisément. Ces groupes fonctionnels sont en majorité des restes d'espèces chimiques utilisées pour activer le charbon (acides, oxydants…). Des techniques de traitement des groupes fonctionnels peuvent être appliquées pour jouer sur la phase de brûlage [32]. De même cette phase peut être artificiellement réduite par le constructeur en faisant subir une phase de déverminage au composant. La durée de la phase de brûlage est donc une conséquence des procédés de fabrication des électrodes. Les supercondensateurs étant des composants relativement récents et donc pas encore complètement technologiquement matures, les différences de

comportements entre fabricants peuvent être relativement importante (voir § 3.2). On peut interpréter les différences de temps de brûlage entre les fabricants de la façon suivante :

- Les éléments du fabricant A possèdent une phase de brûlage très longue, ce qui aboutit à une chute de capacité importante (Figure 3.6). La surface des électrodes est donc potentiellement riche en groupes fonctionnels de surface (perte de capacité importante) peu réactifs (phases de brûlage longue). Il ne semble pas y avoir de déverminage effectué en usine.
- Les éléments du fabricant B possèdent une phase de brûlage plus courte et moins importante que les éléments du fabricant A. Un déverminage est peut-être réalisé par le constructeur.
- Enfin, les éléments du fabricant C ont une phase de brûlage moins significative en termes de perte de capacité et surtout beaucoup plus rapide que les autres fabricants. La présence de groupes fonctionnels semble donc moins importante que pour les éléments des autres fabricants.

Un des paramètres d'analyse des modèles équivalents d'impédance (voir § 2.3) est la résistance R_0 qui est associée aux phénomènes résistifs hors porosité. Cette résistance est significative de la qualité des contacts entre les collecteurs et les électrodes ainsi que, indirectement, de l'état du séparateur et de la qualité de l'électrolyte. La valeur de la résistance R_0 peut évoluer avec l'augmentation de la pression interne du supercondensateur qui peut induire un phénomène de compression des électrodes (et d'allongement du boitier dans le cas du fabricant A par exemple) créant ainsi des microfissurations de l'électrode et, de fait, une altération des contacts électrode/collecteurs. Une des causes menant à l'augmentation de la pression interne est un dégagement gazeux associé aux réactions d'oxydoréduction entre les groupes fonctionnels présents en surface d'électrode. Le liant subit également des réactions de décomposition [35] entraînant un dégagement gazeux et des fissurations des électrodes (voir Figure 3.7).



Peu vieilli Vieilli

Figure 3.7 Etat d'une électrode du fabricant B en début et en fin de vieillissement

Comme pour la capacité, la phase de brûlage induit une variation rapide de R_0 ce qui montre qu'une partie des produits de décompositions des groupes fonctionnels sont des gaz

non adsorbés par la structure poreuse. Durant la phase de vieillissement lent, la résistance R_0 évolue de manière pseudo linéaire de la même façon que la capacité.

La résistance d'électrolyte (R_{el}) qui correspond à la résistance matérialisant la difficulté des ions à parcourir l'intégralité de la longueur des pores varie très peu durant le vieillissement. Elle est légèrement décroissante pour les fabricants A et B et très stable pour le fabricant C. On ajoute que le fabricant C se démarque des autres par une valeur de R_{el} extrêmement faible (facteur de division de 4) par rapport aux autres fabricants. (Ce facteur n'est pas visible sur la Figure 3.6 qui présente les évolutions relatives des paramètres et non les valeurs absolues). La valeur de R_{el} associée à un pore est reliée à plusieurs paramètres concernant la géométrie du pore et la taille des charges ioniques. Le pore peut être effectivement divisé dans sa longueur en volumes élémentaires de profondeur dx comme montré sur la Figure 3.8. Chaque volume élémentaire possède une capacité élémentaire dC_{dlpore} et une résistance élémentaire dR. La valeur de R_{el} est obtenue en intégrant les résistances élémentaires sur l'ensemble de la longueur du pore (L_{pore}). La résistance élémentaire dR matérialise la difficulté pour un ion de parcourir la distance dx en direction de la profondeur du pore. Cette valeur est influencée par le diamètre du pore (D_{pore}) et celui de l'ion solvaté ($D_{ion\ solvaté}$). D'une manière générale plus le pore a un petit diamètre et plus la résistance dR est grande. Lorsque nous sommes dans le cas d'un micropore ($D_{ion} < D_{pore} < D_{ion\ solvaté}$) la résistance élémentaire dR augmente brutalement à cause des phénomènes de désolvatations partielles entraînant des interactions fortes entre les ions et les parois du pore (voir Figure 3.9).

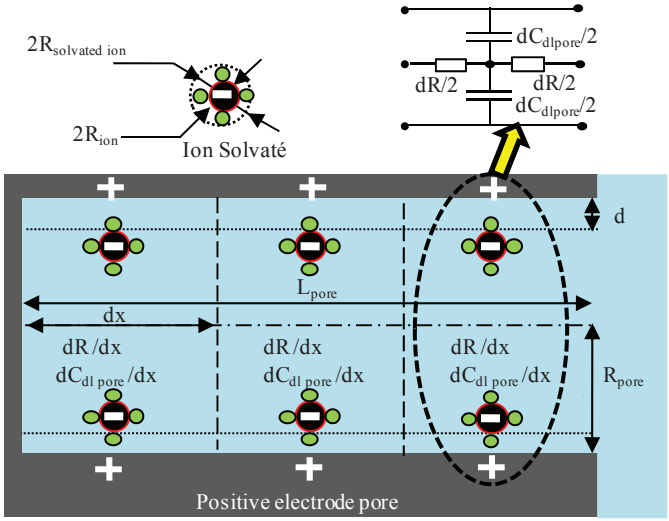


Figure 3.8 Impédances élémentaires à l'intérieur d'un mésopore

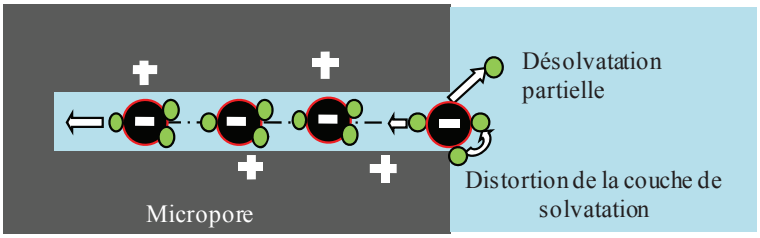


Figure 3.9 Phénomènes de désolvatation partielle pour un micropore

La valeur de la résistance d'électrolyte du pore R_{elpore} dépend alors :

- de la résistance élémentaire dR. Plus le pore a un petit diamètre et plus sa résistance d'électrolyte globale (R_{elpore}) augmente (à longueur de pore constante).
- de la longueur du pore. En effet, plus le pore est long et plus le nombre de longueur élémentaires dx à traverser pour atteindre le fond du pore est important[71]. De fait, la résistance d'électrolyte du pore R_{elpore} augmente avec la longueur des pores.

Dans le cas du modèle CPE (où l'électrode est composée de plusieurs tailles de pores), R_{el} correspond à peu près à la partie réelle de l'impédance de la structure poreuse multipore à la limite entre la zone de stockage d'énergie haute fréquence et basse fréquence du supercondensateur (cf. Figure 2.12). R_{el} est principalement représentatif de la difficulté des ions à rentrer dans les pores de diamètre important (mésopores et macropores). Les pores de plus petits diamètres (les micropores) influencent quant à eux le comportement du supercondensateur à des fréquences beaucoup plus basses. Les micropores sont principalement impliqués dans les phénomènes de redistribution des charges, qui sont quantifiés dans le modèle CPE par le paramètre γ. La résistance R_{el} varie peu avec le vieillissement car c'est surtout les micropores qui sont affectés par les mécanismes de vieillissement par obturation des pores. Le fabricant C possède une valeur de R_{el} très inférieure à celles des fabricants A et B. Or nous avions conclu d'après l'analyse de la dépendance de la capacité en tension lors des caractérisations initiales DC que les pores du fabricant C possédaient un diamètre moyen inférieur aux pores des fabricants A et B (voir § 3.2.2). Si la résistance R_{el} des éléments du fabricant C est beaucoup plus faible que pour les éléments des fabricants A et B, cela signifie donc qu'ils ont une profondeur très faible en comparaison des deux autres marques.

Enfin l'analyse de l'évolution du paramètre de dispersion de taille des pores (γ) montre une différence de comportement notable entre la phase de brûlage et la phase de vieillissement lent. Durant la phase de brûlage, la dispersion de la taille des pores est en effet en nette décroissance. Ensuite lors du vieillissement lent une augmentation continue de la dispersion de la taille des pores est observée. On peut penser à un vieillissement plus marqué des micropores durant le début du vieillissement. Ceux-ci peuvent se boucher et devenir inopérant à l'issue de la phase de brûlage. Ainsi la dispersion de taille des pores peut être réduite. Lors de la phase lente du vieillissement l'augmentation de la dispersion de taille des pores peut s'expliquer par le bouchage des mésopores de petite taille qui tendent alors vers les dimensions des micropores. Ceci fait alors augmenter à nouveau la dispersion de la taille des pores. On pourrait également penser à un décrassage des micropores, bouchés durant la phase de brûlage, se libérant sous l'effet prolongé de l'agitation thermique dans la phase de vieillissement lente (désorption de produits de réactions de vieillissement).

3.3.2 Suivi du vieillissement à l'aide du modèle multipore (MP)

3.3.2.1 Domaine de validité du modèle multipore

Nous allons identifier les paramètres du modèle multipore grâce à la méthode décrite dans le § 2.3.6. La méthode d'identification repose sur l'identification successive des branches de la haute fréquence vers la basse fréquence (voir Figure 2.32). Cela suppose donc que le supercondensateur se comporte comme un modèle simple pore en haute fréquence (voir § 2.3.6). La Figure 3.10 représente l'adéquation entre le modèle simple pore et les spectres

expérimentaux des supercondensateurs en haute fréquence. La représentation que nous avons choisie présente la dérivée de l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance du supercondensateur Z_{SC} en fonction de sa partie réelle pour une gamme de fréquence allant de 1 Hz à 20 Hz (gamme de fonctionnement HF du supercondensateur). Cela permet sur un même graphique de tenir compte de la partie réelle de l'impédance, de sa partie imaginaire et de la fréquence. Si l'adéquation entre mesures et modèle est bonne pour le fabricant A et le fabricant B ce n'est pas le cas pour le fabricant C. En effet la pente haute fréquence du diagramme de Nyquist dont la valeur théorique est de 1 (voir § 2.3.4) est supérieure à 1. Comme l'identification du modèle MP est lié à cette condition, nous ne pourrons l'effectuer correctement pour les composants du fabricant C. Nous étudierons donc les variations des paramètres du modèle multipore seulement pour les fabricants A et B.

Au vu des résultats de caractérisations précédents, la non adéquation du fabricant C avec un modèle simple pore en haute fréquence n'est pas surprenante. En effet une des conditions d'identification du modèle simple pore est que les pores doivent posséder une profondeur très importante devant leur diamètre [71]. Or nous avons constaté précédemment que les pores d'électrodes du fabricant C étaient de faible diamètre (partie 3.2.2) mais très courts (partie 3.3.1). Ils ne respectent donc probablement pas la condition susmentionnée.

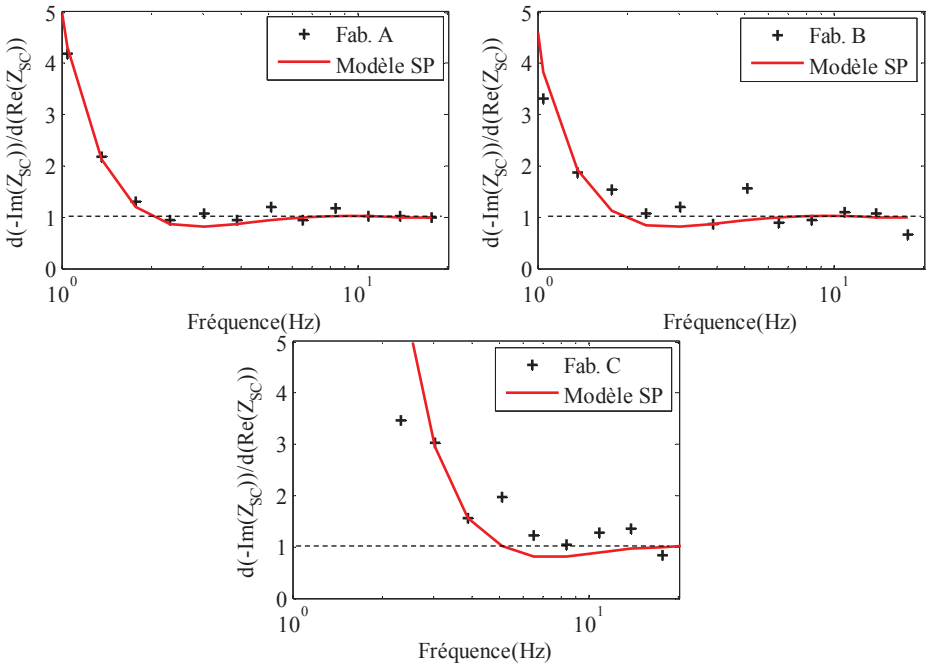


Figure 3.10 Adéquation des spectres haute fréquence avec le modèle simple pore

3.3.2.2 Etudes des constantes de temps à l'état neuf

Nous avons effectué des caractérisations CP EIS sur les composants du fabricant A et du fabricant B vieillissant dans les mêmes conditions. Nous avons montré précédemment (voir § 2.3.6) que trois branches étaient suffisantes pour modéliser précisément le comportement du supercondensateur dans toute sa plage fréquentielle d'utilisation (de 50 Hz à 10 mHz). Le

Tableau 3.**3** présente les caractéristiques initiales des différentes branches en début de vie pour deux supercondensateurs appartenant au fabricant A et au fabricant B (pour des raisons de confidentialité les fabricants ne sont pas nommés dans le tableau). Les valeurs des constantes de temps de chaque branche sont obtenues en multipliant la résistance d'électrolyte de la branche par la capacité de double couche de celle-ci ($\tau_i = C_{dli}.R_{eli}$). Comme nous l'avions évoqué dans le § 2.3.6, les valeurs des constantes de temps nous permettent de classer les branches selon leur accessibilité ($\tau_1 << \tau_2 << \tau_3$). La constante de temps de chaque branche peut en effet être interprétée comme la difficulté pour un ion d'accéder et d'être stocké dans cette branche [76]. Plus la constante de temps de la branche est faible et plus la branche est accessible par les ions à une fréquence donnée. La branche 1 représente le groupe de pores le plus accessible (c'est-à-dire les macropores et mésopores dans lequel le stockage ionique haute fréquence peut avoir lieu). Les deux autres branches représentent les pores moins accessibles dont les nanopores impliqués dans les mécanismes de redistribution des charges et le stockage d'énergie basse fréquence.

Tableau 3.3 Caractéristiques moyennes des branches en début de vieillissement (t = 0 h) pour deux supercondensateurs issus de fabricants différents

t=0 h V=2.8 V θ=60°C	**Branche**	**R_{eli} (mΩ)**	**C_{dli} (kF)**	**τ_i (s)**
SC 1	Branche 1	0.216	2.82	0.609
	Branche 2	36.1	0.176	6.35
	Branche 3	913	0.095	86.7
SC 2	Branche 1	0.239	2.48	0.593
	Branche 2	55.0	0.148	8.1
	Branche 3	1320	0.067	88.4

3.3.2.3 Lien entre accessibilité et taille de pores

Rappelons que le charbon actif est obtenu à l'aide d'un traitement chimico-thermique et que les électrodes sont purifiées pour enlever les molécules utilisées pour activer le charbon de l'intérieur des pores. Néanmoins comme aucune technique de purification n'est parfaite, il reste toujours des espèces « parasites » à l'intérieur de la porosité [35]. La technique d'activation du charbon mène également à une structure poreuse distribuée (voir Figure 3.11). Comme les tailles des pores sont de l'ordre du nanomètre, les interactions entre les espèces « parasites » et les parois des pores sont extrêmement dépendantes de leur diamètre. On peut en effet penser que la purification des pores n'a pas le même effet sur des micropores (interaction très fortes) et sur des mésopores (interactions plus faibles). Dans le cas des mésopores, la purification enlève la majeure partie des espèces au centre du pore et sur les parois. Lorsque le diamètre du pore devient plus petit, il y a plus d'interaction entre les parois du pore et les espèces « parasites ». Nous pouvons donc penser que la purification des nanopores sera aussi efficace en leur centre que celle des mésopores (c'est-à-dire qu'elle agira sur la même profondeur) mais qu'elle sera moins efficace au voisinage immédiat des parois

laissant un dépôt d'espèces « parasites » cylindrique. La Figure 3.11 donne une représentation des pores appartenant aux différentes branches après l'étape de purification.

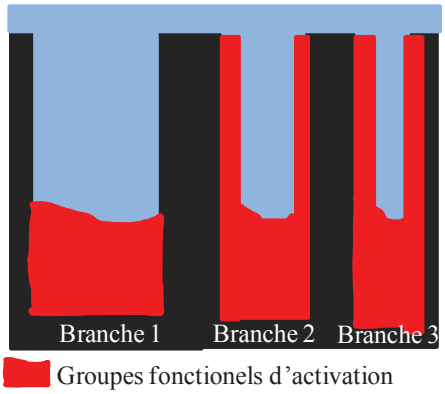


Figure 3.11. Présence des groupes de surface en fonction de la taille des pores après purification

Grâce aux hypothèses précédentes sur la purification des pores, il est possible de relier l'accessibilité des pores à leurs diamètres. La Figure 3.12 est une représentation qualitative de la participation des différentes branches dans la capacité globale du supercondensateur. Les branches sont représentées par des secteurs selon leur importance dans les phénomènes de stockage capacitifs. La taille des pores est représentée par le diamètre des trous. Par exemple la branche 1 qui est la plus accessible possède les plus gros pores et comme elle participe à 90% du stockage énergétique (voir Tableau 3.3), elle a le plus grand secteur. Les autres branches possèdent des pores plus petits (elles sont moins accessibles) et permettent un stockage énergétique moins important.

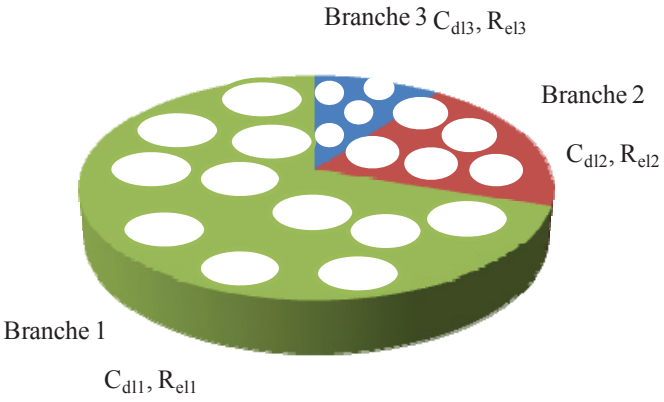


Figure 3.12. Classement des branches selon la taille des pores et la participation relative à la capacité globale du supercondensateur

3.3.2.4 Evolution de l'accessibilité des pores au cours du vieillissement CS

La Figure 3.13 représente l'évolution des constantes de temps τ_i au cours du vieillissement. Les temps de brûlage déduit de la variation des paramètres du modèle CPE sont reportés afin de pouvoir comparer les deux modèles. On remarque premièrement que les constantes de temps décroissent toutes lors du vieillissement. Les deux phases que nous avions repérées grâce au modèle CPE (brûlage et vieillissement lent) correspondent aux

mêmes temps de vieillissement, ce qui permet d'établir une correspondance entre les deux modèles. Lors des phases de brûlage nous observons une décroissance brutale des constantes de temps des pores de faible accessibilité (branche 2 et branche 3) pour les deux fabricants analysés (τ_{2A}, τ_{3A}, τ_{2B}, τ_{3B}). Comme déjà indiqué, les groupes de surfaces sont considérés comme responsables de la phase de brûlage [35]. Pendant la phase de vieillissement lent, les constantes de temps des branches les moins accessibles se stabilisent. Pour la banche 1 le vieillissement reste régulier indiquant un impact plus faible des groupes fonctionnels sur le vieillissement des pores les plus accessibles (les pores larges). Cela confirme l'hypothèse d'une présence d'espèces « parasites » très limitée en périphérie des pores de diamètre important (voir Figure 3.11).

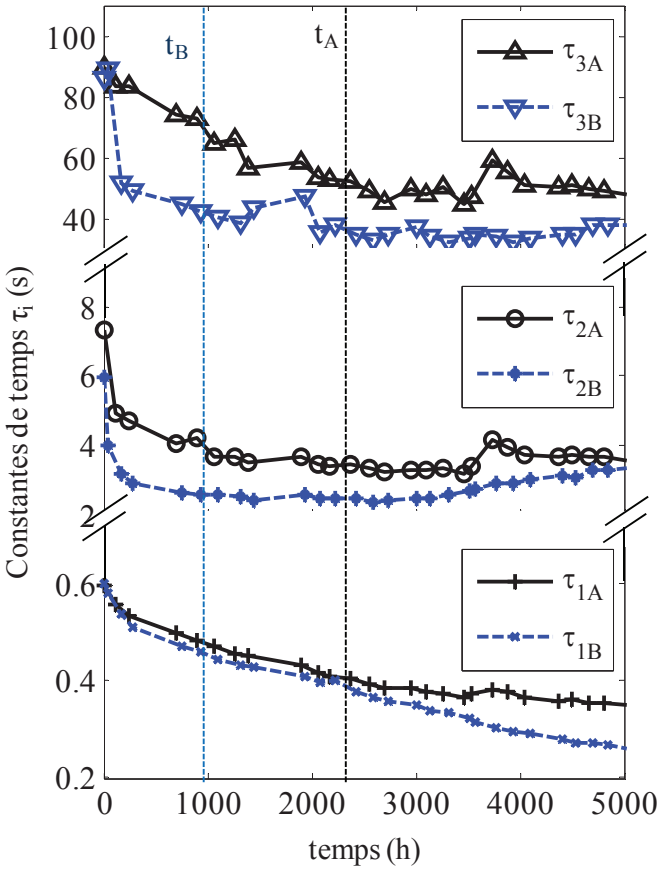


Figure 3.13 Evolution des constantes de temps des trois branches lors du vieillissement CS 60°C 2.8 V

La Figure 3.14 montre l'évolution relative des constantes de temps τ_2 et τ_3 par rapport à la constante de temps τ_1. Les rapports τ_2/τ_1 et τ_3/τ_1 sont exprimés en pourcent par rapport à leur valeur initiale. Les valeurs des temps de brûlage t_A et t_B sont reportés sur la Figure 3.14. Pendant la phase de brûlage, les rapports τ_3/τ_1 et τ_2/τ_1 décroissent drastiquement, ce qui indique que les valeurs des constantes de temps τ_2 et τ_3 se rapprochent de τ_1. De fait, la dispersion entre les constantes de temps (donc la dispersion de la taille des pores) décroit au début du vieillissement. Cette constatation rejoint les conclusions obtenues suite à l'exploitation des résultats de vieillissement grâce au modèle CPE. En effet, le facteur de dispersion de taille des pores γ atteint son minimum à la fin de la phase de brûlage. Après la

phase de brûlage, τ_2/τ_1 commence à augmenter de nouveau indiquant que la dispersion de la taille des pores augmente de nouveau (tout comme γ augmente pour le modèle CPE). Notons que τ_3 est plus difficile à identifier que les autres constantes de temps du fait de sa dépendance avec les valeurs des deux branches précédentes (elle est identifiée en dernier donc est très sensible à la qualité des mesures et à l'identification des paramètres des branches 1 et 2). On peut néanmoins observer un comportement du rapport τ_3/τ_1 analogue au rapport τ_2/τ_1 avec une décroissance brusque en phase de brûlage et une augmentation en phase de vieillissement lent.

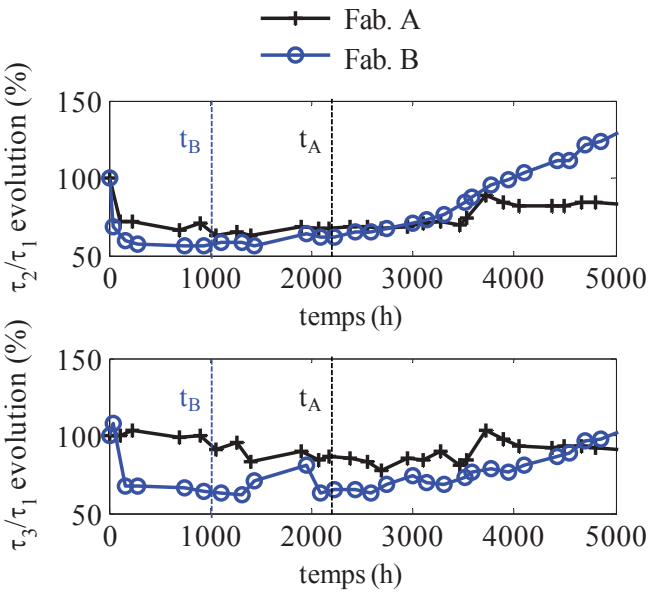


Figure 3.14. Evolution des rapports entre les constantes de temps pour un vieillissement CS 2.8 V 60°C

3.3.2.5 Représentation des phénomènes de vieillissement grâce à l'évolution des paramètres capacitifs et résistifs des différentes branches

Les Figure 3.15 et Figure 3.16 présentent les évolutions relatives des paramètres résistifs et capacitifs du modèle multipore en fonction du temps de vieillissement.

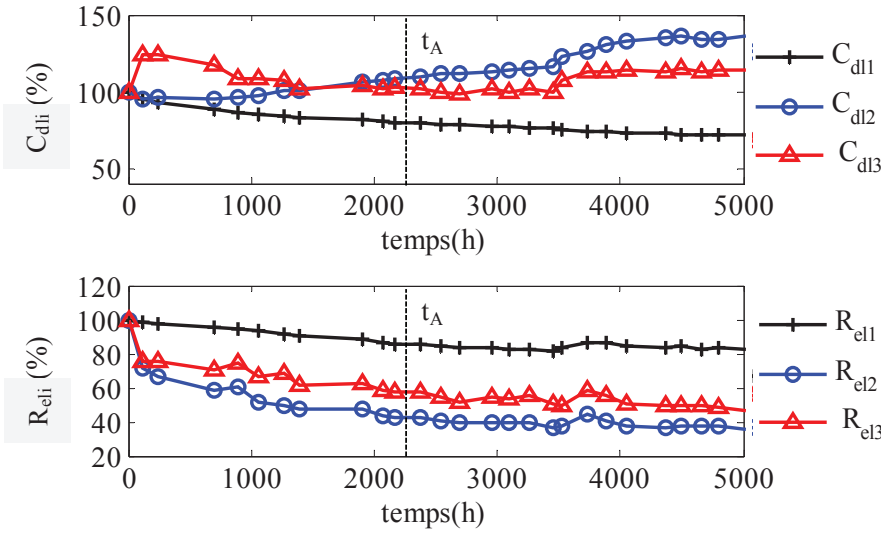


Figure 3.15 Evolution des paramètres du modèle multipore pour le fabricant A

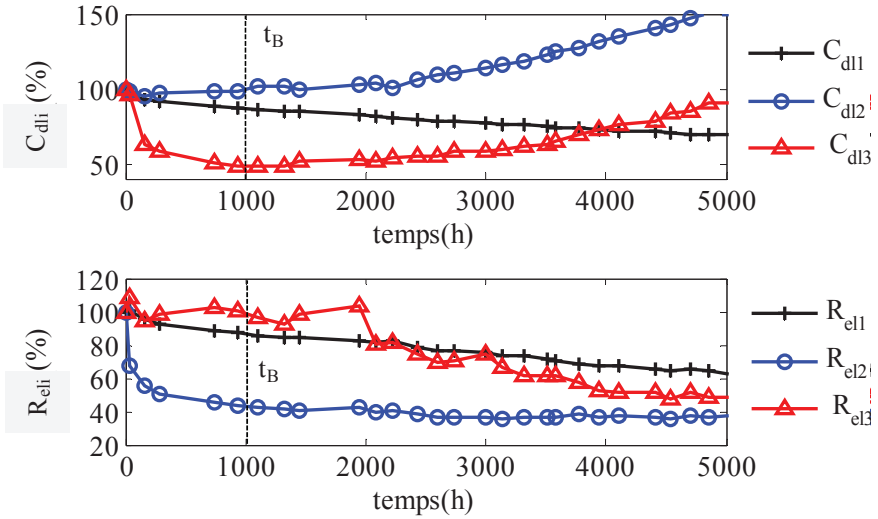


Figure 3.16 Evolution des paramètres du modèle multipore pour le fabricant B

Pour les fabricants A et B, la branche 1 présente une décroissance de la capacité C_{dl1} et de la résistance d'électrolyte R_{el1} durant toutes les phases du vieillissement (brûlage et phase lente). En combinant les causes possibles de la décroissance de C_{dl1} et de R_{el1}, nous pouvons conclure que le vieillissement de la branche 1 implique une diminution de la surface de stockage du pore sans rétrécissement de son diamètre, il s'agirait donc d'un raccourcissement de la longueur des pores de la branche 1. La Figure 3.17 représente donc l'interprétation que nous pouvons faire sur les mécanismes de vieillissement des pores en fonction de la branche à laquelle ils appartiennent. Les parties en noir représentent le carbone activé et les parties rouges les espèces bloquant les pores (groupes de surface restant après l'opération de purification, et produits de réactions d'oxydoréductions intervenant durant le vieillissement entre les groupes fonctionnels et l'électrolyte par exemple). Comme les groupes de surface sont très réactifs ils sont donc enclins à réagir durant la phase de brûlage. Nous pouvons imaginer que les opérations de purifications sont plus efficaces à l'entrée des pores qu'en

grande profondeur. En effet, l'efficacité de la purification devient de plus en plus faible au fur et à mesure de l'avancée dans la structure poreuse du fait des interactions existant entre les parois de pores et les espèces utilisées dans les processus de purification des électrodes. Les pores de la branche 1 possèdent un diamètre supérieur à ceux composant les autres branches. De ce fait, les interactions entre les espèces de surface sont moins importantes que dans les pores plus fins (branche 2 et 3). On peut donc supposer que l'entrée des pores composant la branche 1 est libre de groupes fonctionnels suite aux opérations de purifications et que les groupes fonctionnels sont concentrés au fond du pore. Par conséquence les produits de réaction s'accumulent au fond des pores entraînant un raccourcissement de ceux-ci (voir Figure 3.17). La croissance de la couche d'espèces « parasites » est matérialisée par les flèches blanches sur la Figure 3.17.

La branche 2 (moins accessible que la branche 1) présente, avec le vieillissement, une décroissance de sa résistance d'électrolyte R_{el2} et une augmentation de sa capacité de double couche C_{dl2}. Ces phénomènes ont déjà été observés pour un vieillissement en cyclage des supercondensateurs [76] ce qui confirme nos résultats. La diminution de R_{el2} est symptomatique d'une décroissance de la longueur des pores de la branche 2. L'interprétation de l'évolution de l'accessibilité des pores au cours du vieillissement nous a conduit à déduire que les pores de petite taille étaient très riches en espèces fortement réactives dont les produits de décomposition amènent à un bouchage progressif de la porosité (voir Figure 3.11). La décomposition des espèces fortement réactives crée donc un raccourcissement des pores de la branche 2. Cependant il existe aussi probablement des espèces fortement réactives à la périphérie du pore dont la décomposition conduit aussi à un rétrécissement du diamètre des pores de la branche 2. L'augmentation de la capacité C_{dl2} dans ces conditions indique alors que les pores de la branche 2 sont très probablement des micropores. Les micropores [50] sont des pores dont le diamètre d'ouverture est compris entre le diamètre de l'ion désolvaté et le diamètre de l'ion solvaté (voir Figure 3.9). Dans ce cas, pour entrer à l'intérieur du pore, les ions perdent une partie de leur couche de solvatation (désolvatation partielle). L'épaisseur de la double couche devient alors très fine conduisant ainsi à des valeurs extrêmement hautes en termes de capacité (voir équation (1.13)). On note que, pour les nanopores, la capacité surfacique de l'électrode est une fonction décroissante de la taille des pores (voir Figure 1.24). Ceci expliquerait l'augmentation de C_{dl2} avec le rétrécissement de la taille des pores.

Les paramètres de la troisième branche sont les plus délicats à obtenir donc les plus durs à interpréter. En effet, comme ils sont identifiés en dernier, les erreurs d'estimations (même très légères) sont cumulées avec celles de la première et de la deuxième branche. Le fait que la fréquence de coupure de la troisième branche puisse être en dessous de la dernière fréquence de mesures (10 mHz) nous oblige à utiliser une identification algorithmique sur très peu de points ce qui peut également amplifier l'erreur d'estimation. Néanmoins, une tendance globale peut être extraite avec entre autre une décroissance rapide de R_{el3} et de C_{dl3} durant la phase de brûlage. Les variations très importantes des paramètres de la branche 3 (voir Figure 3.15 et Figure 3.16) en phase de brûlage semblent indiquer que les pores de la branche 3 contiennent beaucoup d'espèces réactives. Leurs accessibilités étant plus faible que ceux de la branche 2, on peut conclure qu'il s'agit aussi de nanopores mais de diamètre encore plus faible. On peut interpréter la perte de capacité de la branche 3 comme un bouchage total des pores de

très faible accessibilité ce qui empêche même les ions désolvatés de les pénétrer (voir Figure 3.17). Durant la phase de vieillissement lent nous observons une augmentation de C_{dl3} et une diminution lente de R_{el3}. Ceci peut être interprété par une libération progressive des pores de très petite taille bloqué par les espèces gazeuses adsorbées dans les pores. En effet, les espèces « parasites » peuvent être de différentes natures. Il peut s'agir entre autre de gaz physisorbés [35] provenant de la décomposition des groupes fonctionnels et de l'électrolyte. Les phénomènes d'adsorptions sont facilités dans les pores de très petits diamètres du fait de l'interaction forte, en raison de la proximité, qu'il existe entre les parois et les pores [33]. Cependant les espèces physisorbées (voir § 1.3.1) ne sont pas pour autant dans un état figé. L'agitation thermique peut leur permettre de se désorber au cours du temps. Ainsi les espèces gazeuses qui ont été adsorbées en masse lors des réactions présentes en phase de brûlage peuvent être désorbées lors de la phase vieillissement lent permettant aux pores de la branche 3 de stocker de l'énergie à nouveau. Ce phénomène pourrait ainsi engendrer l'augmentation de C_{dl3} visible en phase de vieillissement lent.

La Figure 3.17 récapitule l'ensemble des phénomènes mis en évidence lors du vieillissement calendaire simple des supercondensateurs (hormis la désorption des gaz lors de la phase de vieillissement lent).

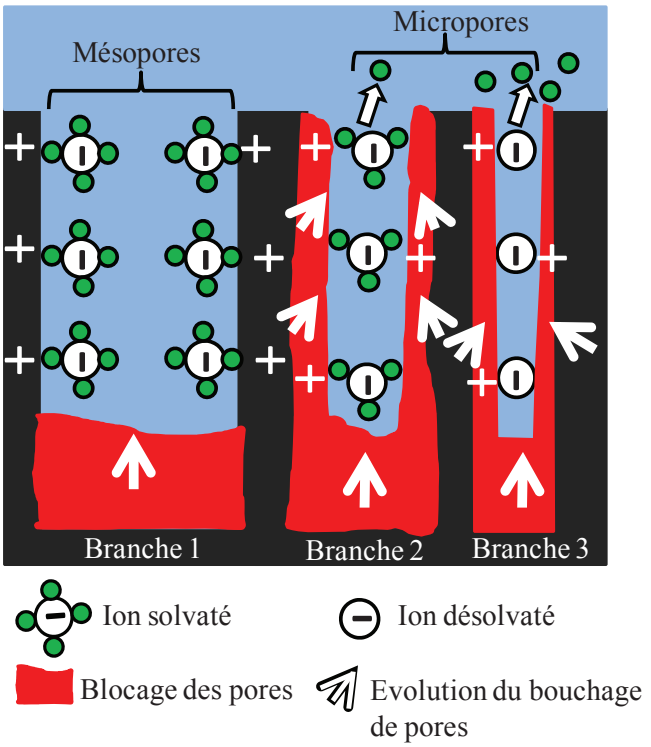


Figure 3.17 Effets du vieillissement en CS selon la taille des pores

3.4 Récapitulatif

Le troisième chapitre a tout d'abord présenté les résultats des caractérisations initiales et finales des supercondensateurs à température ambiante. L'étude de la dépendance de la capacité en fonction de la tension de polarisation et de l'asymétrie de fonctionnement

charge/décharge à fort niveau de courant ont permis d'obtenir des résultats intéressants sur les effets du vieillissement.

On note tout d'abord que le vieillissement affecte la dépendance en tension de la capacité. Ainsi l'écart absolu entre la capacité à 0 V et la capacité à 2.7 V est réduit au cours du vieillissement. Cependant si l'on prend en compte la perte de capacité au cours du vieillissement le rapport entre la capacité à 0 V et à 2.7 V reste constant pour les fabricants A et B ce qui indique que le vieillissement n'engendre pas à un changement de catégories de pores. Cela veut dire également que les mésopores restent des mésopores et les nanopores restent des nanopores même si leur surface de stockage est diminuée par le bouchage progressif des pores). Les éléments du fabricant C possède une dépendance en tension faible avant et après vieillissement. Cela semble indiquer que les pores des électrodes du fabricant C sont différents des pores des électrodes des fabricants A et B, En l'occurrence on peut penser que les mésopores des électrodes du fabricant C sont moins nombreux que pour les autres fabricants. En effet pour qu'il y ait une couche diffuse et donc une dépendance de la capacité en fonction de la tension, il faut que les pores aient un diamètre d'entrée supérieur à deux fois le diamètre de l'ion solvaté.

Lorsque l'on réalise des charges et des décharges à courant constant on remarque que l'asymétrie de fonctionnement en charge/décharge augmente avec le vieillissement. Cela semble indiquer une dégradation progressive de l'électrolyte qui faciliterait au cours du temps le passage et la recombinaison de certaines charges électroniques non associées à des ions lors d'un processus de charge rapide. Cette dégradation peut provenir de l'accumulation de produits de réaction d'oxydoréduction associée au vieillissement. On peut penser en effet que certains des produits de dégradation se trouvent à l'état dissous dans le solvant. Ainsi les propriétés de conduction de l'électrolyte se trouvent modifiées.

Un tour d'horizon de la littérature récapitule les différentes causes connues du vieillissement des supercondensateurs. La dégradation des performances du supercondensateur est principalement causée par des réactions d'oxydoréduction entre des espèces « parasites » présentes en surface des électrodes et l'électrolyte. Les produits de réactions commencent alors à boucher les pores (solides et gaz adsorbés à un degré moindre [35]), à faire monter la pression interne du système (gaz libres) et à dégrader l'électrolyte (produit dissous). Ces phénomènes se traduisent par une diminution de la capacité au cours du temps (perte de surface de stockage et probablement une légère modification de permittivité diélectrique du fait des espèces dissoutes) ainsi qu'une augmentation de la résistance série (dégradation des contacts). De fait, la connaissance de l'impédance du supercondensateur permet de remonter à son état de santé.

Deux modèles d'impédance permettant de représenter précisément le comportement fréquentiel du supercondensateur sont ensuite présentés. Les deux modèles sont conçus pour prendre en compte la dispersion de la taille des pores. Le modèle CPE utilise une variable globale γ pour prendre en compte la dispersion de taille des pores. Le modèle multipore (MP) sépare les différents pores par groupes (appelés branches) à l'aide de leur constante de temps respectives. De fait, le modèle multipore permet de suivre séparément le vieillissement des différents groupes de pores.

Le principe du vieillissement calendaire (température et tension constantes) est ensuite rappelé. Les résultats de vieillissement obtenus sont alors exploités à l'aide des deux modèles (CPE et multipore). L'utilisation du modèle multipore est une première pour l'exploitation des résultats de vieillissement calendaire. En observant l'évolution des constantes de temps des branches, nous avons pu identifier les deux phases de vieillissement observées à l'aide du modèle CPE (phase de brûlage et phase de vieillissement lent). La phase de brûlage possède un impact beaucoup plus marqué sur les pores les moins accessibles par les ions (les pores de petit diamètre d'ouverture, c'est-à-dire les pores de la branche 2 et de la branche 3). L'évolution relative des constantes de temps des différentes branches entre elles montre une réduction de la dispersion de la taille des pores durant la phase de brûlage. Ce phénomène est également identifiable avec la baisse du facteur de dispersion γ du modèle CPE ce qui valide le modèle multipore pour le suivi du vieillissement. Lors de la phase de vieillissement lent la dispersion de la taille des pores augmente comme pour le modèle CPE.

L'analyse séparée des paramètres des branches (R_{eli}, C_{dli}) nous a permis de proposer un modèle de vieillissement pour les différentes tailles de pores. Le vieillissement de l'électrode semble se manifester par une accumulation de produits de réactions parasites obturant les pores depuis le fond vers leur entrée (raccourcissement des pores). Pour les pores de faible accessibilité des phénomènes de réduction du diamètre sont également observés (augmentation de la capacité pour les micropores de la branche 2). Les micropores les moins accessibles (branche 3) sont quasi instantanément bouchés du fait de leur très faible diamètre. Ils semblent cependant se déboucher au cours du vieillissement (désorption d'espèces gazeuse). Le vieillissement des branches de faible accessibilité est très rapide au début. En comparaison, les mésopores (branche 1) vieillissent de manière plus régulière indiquant qu'ils contiennent sans doute moins d'espèces « parasites » hautement réactives.

On signale enfin que les résultats présentés sont tout à fait représentatifs de la vie du supercondensateur car ils couvrent une perte de capacité globale de l'ordre de 30% ce qui est largement supérieurs aux critères d'arrêts des industriels (en général -20% de capacité). Quoi qu'il en soit les supercondensateurs restent des éléments à forte durée de vie comme le montrent les temps de vieillissement en calendaire simple de7000 h soit 10 mois.

4 Lois de vieillissement calendaire et impact des ondulations de courant HF

4.1 Introduction

Les supercondensateurs sont des éléments de stockage d'énergie pouvant être utilisés dans des applications critiques (par exemple ouverture d'urgence des portes d'avions). Il est donc très important de connaitre leur état de santé afin d'éviter les avaries. Celui-ci peut être estimé par exemple en mesurant les caractéristiques électriques du composant. La durée de vie des composants peut également être estimée en fonction des contraintes de vieillissement sans utiliser de mesure. La base de données obtenue suite aux vieillissements calendaires simples nous permet de proposer des lois de vieillissement dont les paramètres sont calculables à partir des valeurs des sollicitations, à savoir la tension et la température. La deuxième partie du chapitre traite de l'impact des ondulations de courant sur le vieillissement des supercondensateurs.

4.2 Lois de vieillissement calendaire

4.2.1 Définitions utiles

La durée de vie d'un composant est une variable associée à l'apparition d'un critère de fin de vie pour un ensemble donné de contraintes de vieillissement. On appellera ce type de variables, des variables événementielles puisqu'elles sont associées à un événement.

Le critère de fin de vie peut être défini de plusieurs manières :

- Il peut l'être à l'aide d'un niveau de dégradation garantissant le fonctionnement des supercondensateurs. Il est par exemple défini arbitrairement par les fabricants de supercondensateurs pour une perte de capacité de 20%. Le critère de fin de vie correspond dans ce cas plus à une plage de fonctionnement garanti qu'à une réelle indication physique sur l'état de santé du composant.
- Le critère de fin de vie peut également être défini à l'aide d'une défaillance observable (fuite d'électrolyte, variation brutale d'un paramètre de suivi,…) témoignant d'un phénomène physique présent à l'intérieur du boîtier (surpression,…).

Une loi de vieillissement est une loi mathématique permettant :

- de prédire la durée de vie du composant (loi évènementielle) en fonction des niveaux de contraintes appliqués,

et/ou

- de modéliser la décroissance des performances au cours du temps (par exemple la décroissance de la capacité en fonction du temps). Ce type de loi sera dénommé loi de suivi dans la suite de ce document.

De manière générale, le taux de défaillance (c'est-à-dire la probabilité d'un composant de connaitre une défaillance à un temps t) obéit à une courbe en baignoire (cf. Figure 4.1) [79]. La courbe en baignoire comporte trois phases :

- La phase n°1 est caractérisée par un taux élevé de défaillance. Ces défaillances sont appelées défaillances précoces et sont souvent dues à des dispersions de procédés de fabrication. Nous avons éliminé, systématiquement, ces phénomènes en ne les considérant pas lors des moyennages réalisés pour la détermination des lois de vieillissement. La Figure 4.2 présente un exemple d'anomalie précoce sur un élément du fabricant B (augmentation très brutale de la résistance série pour l'élément SC 2).
- La deuxième phase correspond à la durée de vie utile durant laquelle le taux de défaillance est très bas et approximativement constant.
- En phase 3, le taux de défaillance augmente brutalement. C'est dans cette phase que les défaillances sont les plus nombreuses. Il s'agit de défaillances dues à l'usure du composant.

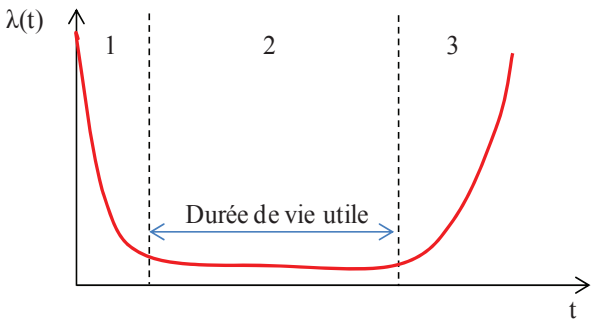


Figure 4.1 Evolution du taux de défaillance en fonction du temps de vieillissement

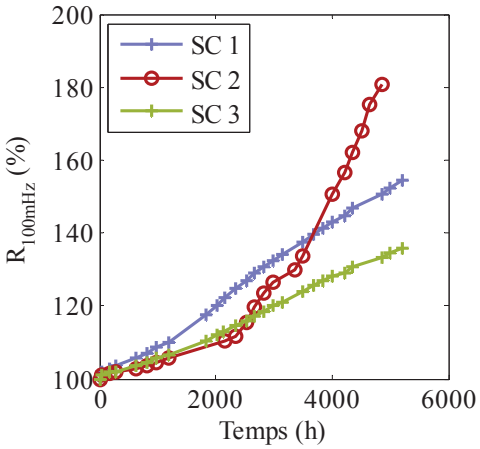


Figure 4.2 Défaillance prématurée d'un élément (conditions de vieillissement CS identiques 2.8 V, 60°C)

Les différentes études réalisées tendent à supposer que les causes du vieillissement sont essentiellement de nature électrochimique [35] [44]. Les phénomènes entrainant la perte de capacité et la croissance de la résistance série sont essentiellement dus à des phénomènes de bouchage des pores et de montée en pression des supercondensateurs (voir Figure 1.27). Nous orientons ainsi nos recherches de modèles de vieillissement sur des lois régissant la cinétique des réactions chimiques.

4.2.2 Comparaison des résultats de vieillissement calendaire simple entre laboratoires

Afin d'éviter toutes approximations dues à l'extraction des paramètres des modèles, l'ensemble des résistances et des capacités présentées dans le chapitre 4 sont calculées à partir du spectre expérimental sans aucun « fitting » selon les équations (4.1) et (4.2) (voir § 2.3.2). $Z_{SC}(f)$ représente l'impédance du supercondensateur mesurée à la fréquence f. Celle-ci se répartit en une partie réelle ($Re(Z_{SC}(f))$) et une partie imaginaire ($Im(Z_{SC}(f))$). La fréquence d'extraction choisie est de 100 mHz. Nous appelons les variables extraites résistance à 100 mHz (R_{100mHz}) et capacité à 100 mHz (C_{100mHz}).

$$R_{100mHz} = Re(Z_{SC}(0.1)) \qquad (4.1)$$

$$C_{100mHz} = \frac{-1}{Im(Z_{SC}(0.1)) \cdot 2\pi \cdot 0.1} \qquad (4.2)$$

Nous aurions pu, dans un cas idéal, prendre la fréquence minimale de mesure pour calculer la capacité (c'est à dire 10 mHz). Cependant les caractérisations ayant été effectuées par différents laboratoires, nous avons pu constater de légères disparités dans l'utilisation des spectromètres d'impédance. Ces disparités ont amené des résultats légèrement différents en ce qui concerne la capacité à 10 mHz (de l'ordre de quelques pourcents). Nous avons remarqué que l'erreur de reproductibilité entre laboratoire était une fonction décroissante de la fréquence du signal de mesure. La valeur à 100 mHz est le meilleur compromis que nous ayons trouvé. Si l'on observe le spectre d'impédance des supercondensateurs (voir Figure 2.16) et les différents modèles utilisés (simple pore, CPE, MP) nous pouvons donner la signification suivante aux paramètres extraits à 100mHz :

- C_{100mHz} représente la capacité globale associée à l'ensemble des pores possédant une accessibilité suffisante pour pouvoir stocker les ions à 100 mHz.
- R_{100mHz} représente la somme des effets de la résistance hors porosité et de la résistance d'électrolyte interne aux pores participant au stockage d'énergie.

La Figure 4.3 montre l'ensemble des résultats concernant les éléments ayant subi des vieillissements calendaires simples (CS) sous des niveaux maximaux de contraintes (2.8 V, 60°C). L'ensemble des résultats sont ici normalisés par rapport aux valeurs initiales (pour 0h de vieillissement).

On remarque une très bonne reproductibilité du vieillissement des composants au niveau de la décroissance de la capacité. Nous pouvons donc annoncer que les 3 supercondensateurs du même fabricant placés dans les mêmes conditions CS vieillissent de façon similaire. Pour ce qui est de la résistance à 100 mHz le vieillissement est très reproductible pour les fabricants A et C. Pour le fabricant B d'importantes dispersions sont constatées sur la valeur de R_{100mHz} et cela dès le début du vieillissement. Cela vient aussi probablement du fait que les éléments du fabricant B ne proviennent pas tous du même lot (contrairement aux composants des fabricants A et C). De plus pour R_{100mHz}, nous observons d'importantes variations (fabricant A) ainsi que des changements brusques de pentes (fabricant B) lors du vieillissement. Rechercher une expression analytique qui permettrait de modéliser ce type de comportement est dès lors très difficile. On se base donc plus sur les

variations de la capacité C_{100mHz} que sur celles de R_{100mHz} pour déterminer les lois de suivi des supercondensateurs (les variations de R_{100mHz} sont néanmoins utilisées à titre de vérification).

Pour C_{100mHz}, la reproductibilité des mesures permet de moyenner les résultats de vieillissement par fabricant et par niveau de contraintes de vieillissement.

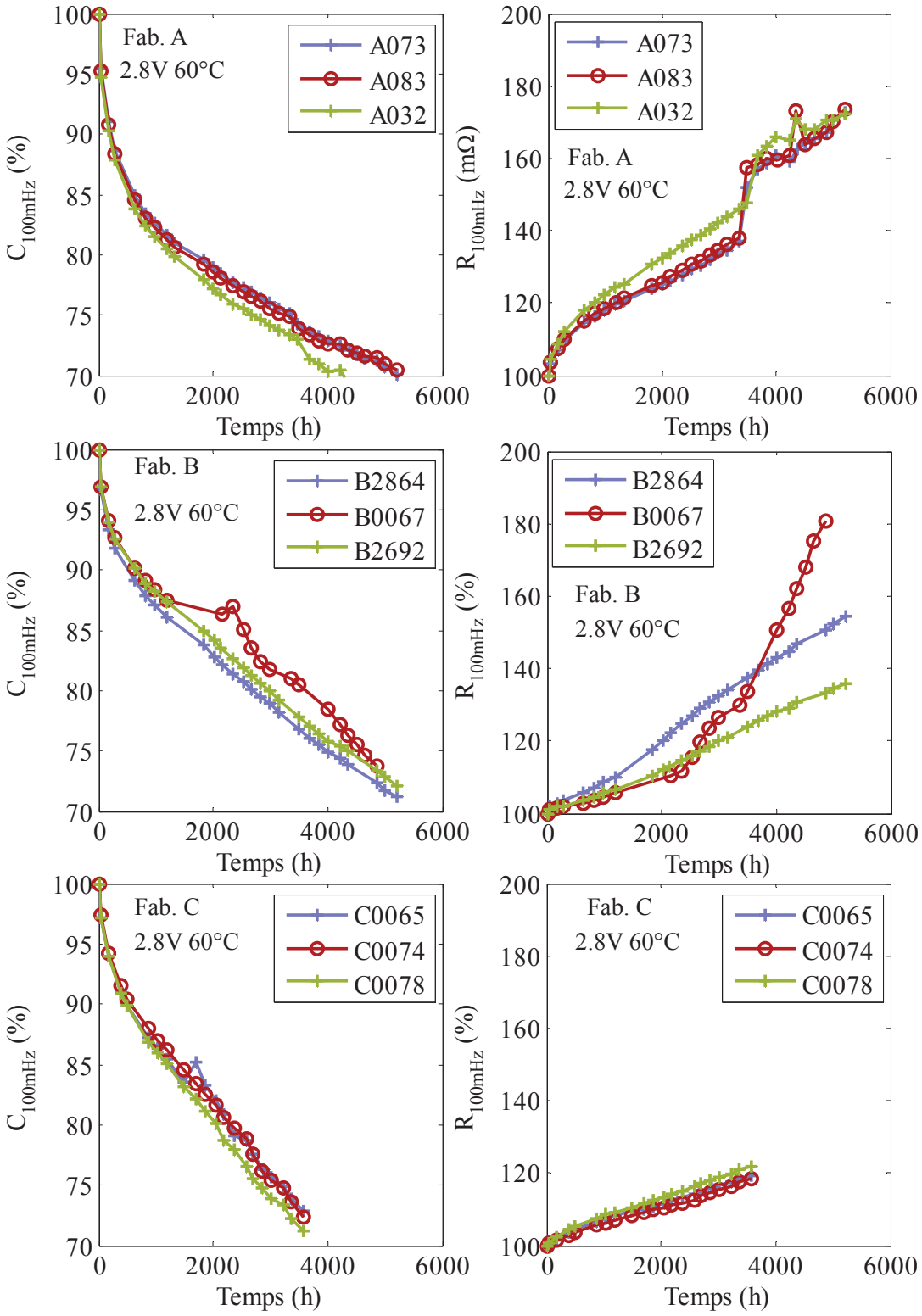


Figure 4.3 Evolution des capacités et des résistances normalisées mesurées à 100 mHz

Les trois figures suivantes (Figure 4.4 à Figure 4.6) présentent l'ensemble des évolutions de C_{100mHz} et de R_{100mHz} en pourcent par rapport à leurs valeurs initiales. Chaque graphique présente pour chaque fabricant l'impact de la température de vieillissement pour une contrainte en tension fixe. Chaque courbe correspond à des résultats moyennés pour des niveaux de contraintes de vieillissement identiques (la moyenne est réalisée sur 3 composants). Les courbes réciproques (influence de la tension pour des conditions de températures identiques) sont présentées dans les annexes 1 à 3. Pour la contrainte de 2.5 V en tension l'essai à 60°C n'a pas été prévu dans le plan d'expériences ce qui explique qu'il y ait seulement deux courbes à cette contrainte particulière (et non trois comme pour les contraintes de 2.8 V et de 2.7 V). Chaque courbe présentée sur un graphique a été obtenue par un laboratoire différent, chaque laboratoire effectuant les essais CS à une température donnée. On note tout d'abord une bonne reproductibilité des résultats entre les laboratoires avec des valeurs initiales, proches pour C_{100mHz} et pour R_{100mHz}.

Les conclusions classiques de la littérature, concernant en particulier l'effet accélérateur de la tension sur le vieillissement des supercondensateurs, sont observées. Cependant l'effet de la température semble nettement moins déterminant que celui de la tension, surtout pour de bas niveau de tension (par exemple à une tension de vieillissement de 2.5 V, les courbes de décroissance de la capacité sont quasi confondues pour des contraintes en température de 40 °C et 50 °C). Nous quantifions les impacts de la tension et de la température selon différentes approches à partir du § 4.2.3.

En ce qui concerne la chute de capacité en fonction du temps, les composants des divers fabricants présentent des courbes de formes semblables ce qui semble montrer des mécanismes communs de dégradations en ce qui concerne la perte de surface accessible quelles que soient les contraintes de vieillissement. Quels que soient le fabricant et les contraintes appliquées, les courbes de décroissance de C_{100mHz} sont divisées en deux parties (phase rapide et phase lente de vieillissement) comme nous l'avons déjà signifié. Nous cherchons dans le § 4.2.4 et le § 4.2.5 à relier la forme de la décroissance à un type de réaction de dégradation.

L'augmentation de la résistance est nettement plus complexe à interpréter. Cette résistance est en effet influencée par des paramètres chimiques (réactions de dégradations) mais également par des paramètres physiques et technologiques sans liens directs avec l'évolution de la porosité. Premièrement, il existe des disparités sur les valeurs initiales en particulier pour le fabricant B pour tous les niveaux de contraintes. De plus, la résistance à 100 mHz n'est pas seulement influencée par des transformations chimiques pouvant avoir lieu à la surface des électrodes. En effet, des décollements de connecteurs/électrodes, par exemple, peuvent produire de brusques variations de résistance (voir courbe du fabricant A pour 2.8 V 60°C sur la Figure 4.4). Ces phénomènes peuvent également découler d'un choix de conception de l'industriel afin de limiter les défaillances catastrophiques (allongement programmé du boitier et présence de faiblesse mécanique sur le boitier des composants afin de limiter les surpressions). Il est commun dans la littérature d'interpréter l'augmentation de la résistance du supercondensateur par l'effet combiné du bouchage des pores et de la dégradation des contacts entre l'électrode et les collecteurs [35] [44].

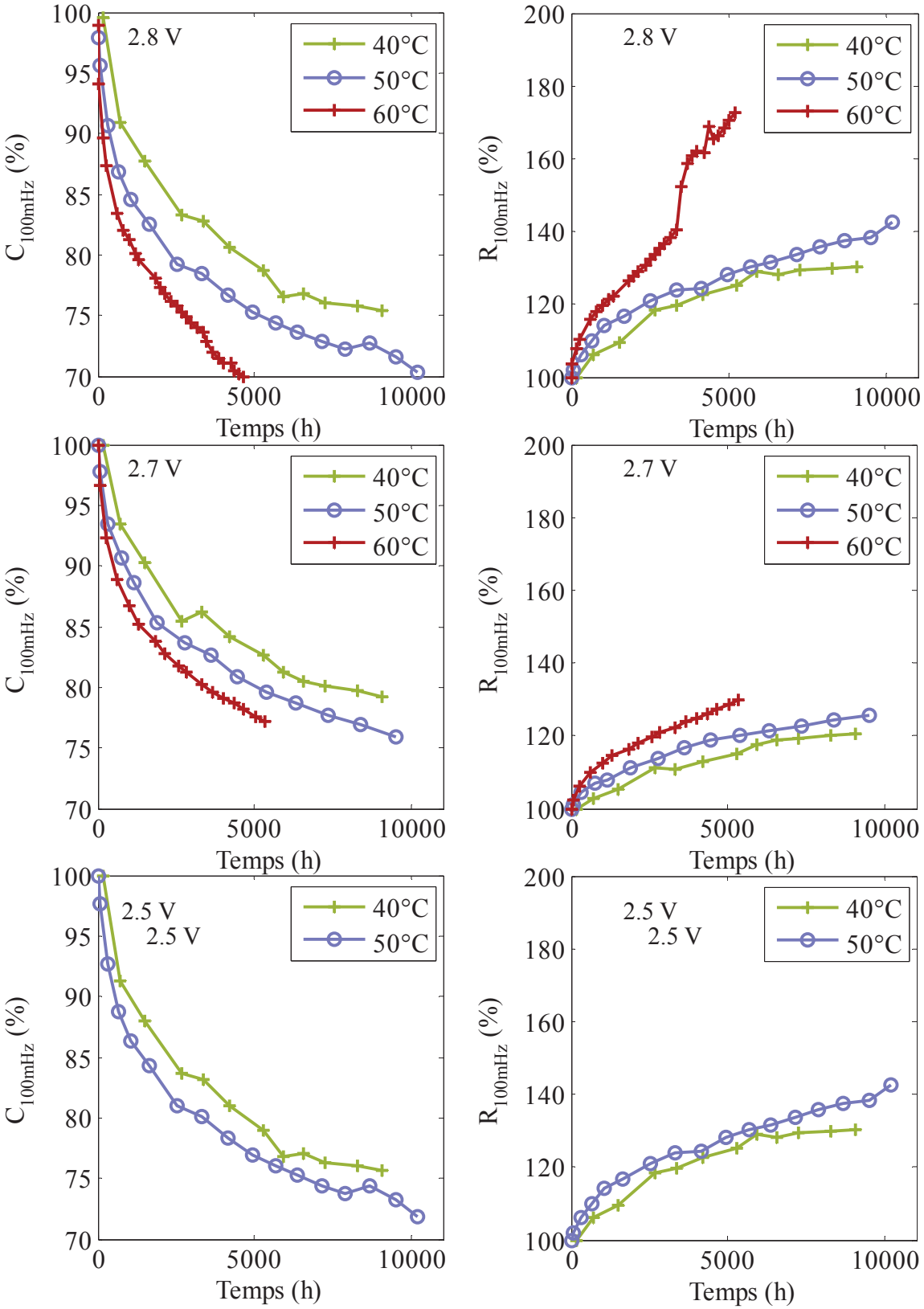


Figure 4.4 Impact de la température sur l'évolution de C_{100mHz} et de R_{100mHz} (normalisées par rapport à la valeur initiale) pour les vieillissements CS (fabricant A)

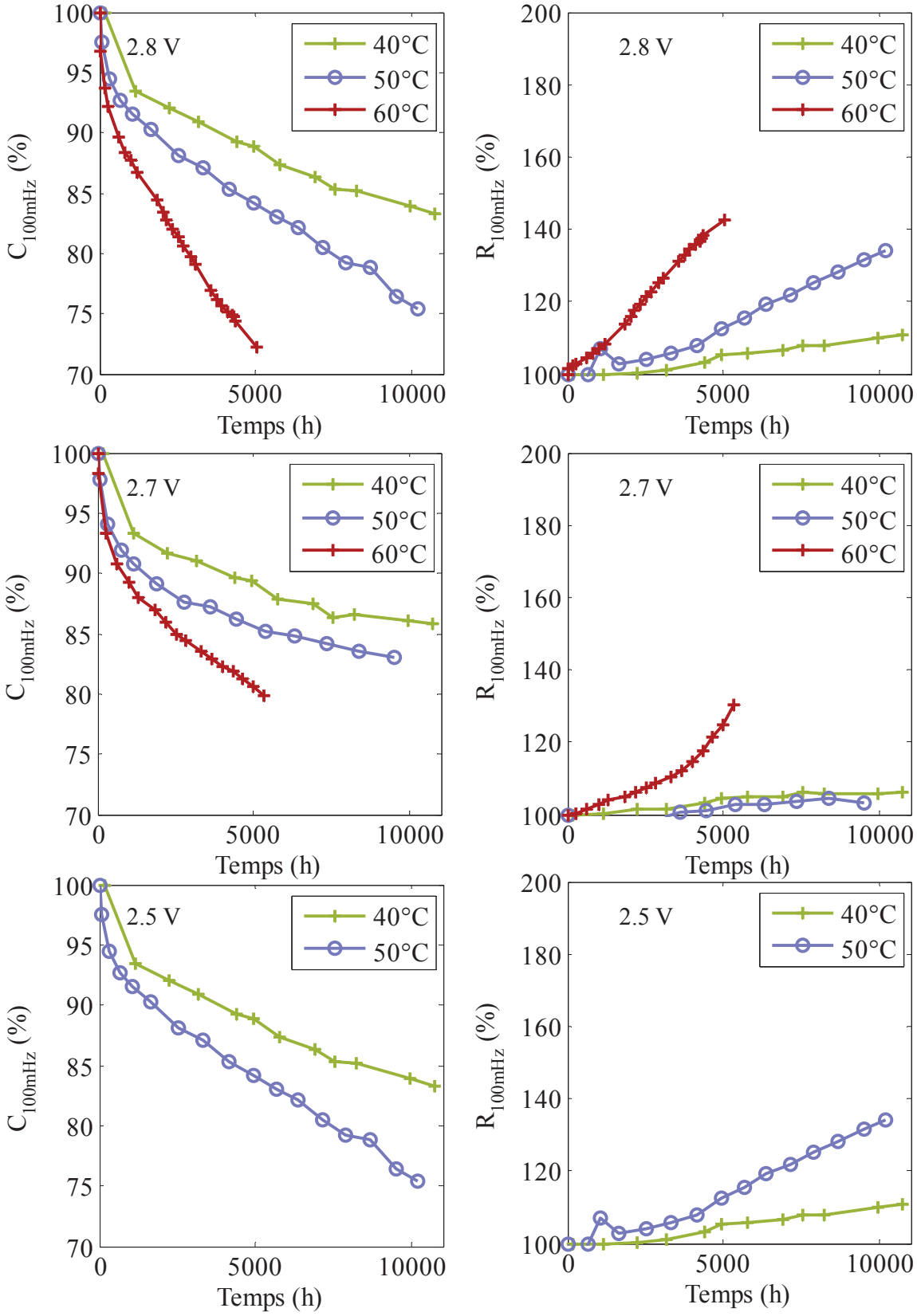


Figure 4.5 Impact de la température sur l'évolution de C_{100mHz} et de R_{100mHz} (normalisées par rapport à la valeur initiale) pour les vieillissements CS (fabricant B)

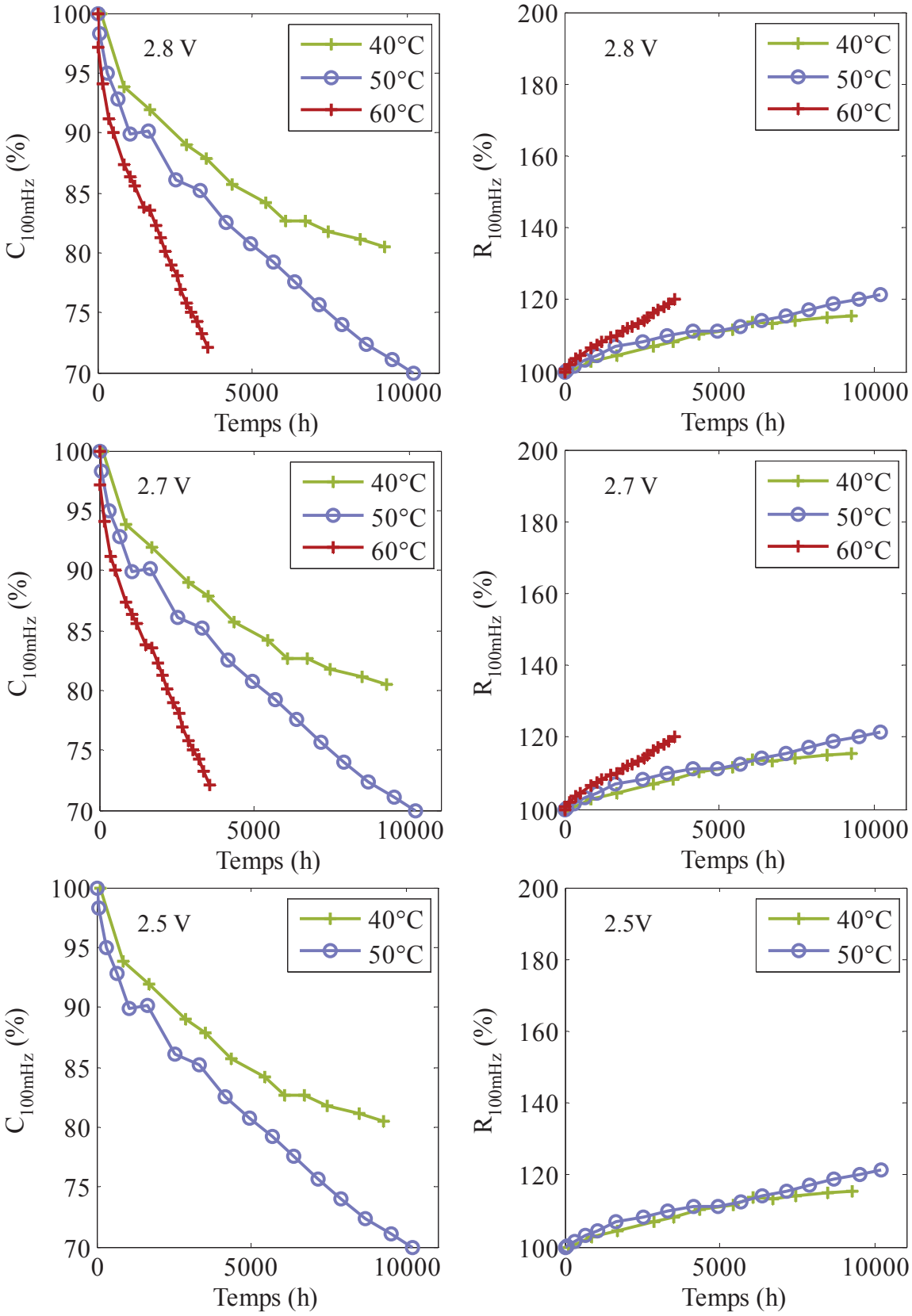


Figure 4.6 Impact de la température sur l'évolution de C_{100mHz} et de R_{100mHz} (normalisées par rapport à la valeur initiale) pour les vieillissements CS (fabricant C)

4.2.3 Approche d'Eyring

La loi d'Eyring est une généralisation de la loi d'Arrhenius. La loi d'Arrhenius est une loi semi-empirique permettant de prédire la vitesse d'une réaction chimique en fonction de la température. Ce type de loi est bien adapté au vieillissement des supercondensateurs car ce sont des réactions chimiques qui sont considérées comme responsables des dégradations [35] [44].

$$k(T) = K \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right)} \qquad (4.3)$$

- k est le coefficient cinétique de la réaction il s'exprime en s^{-1}
- K est la constante de Boltzman ($1.38\ 10^{-23}$ SI)
- E_a est l'énergie d'activation de la réaction exprimé en Joule
- T est la température en °K
- R est la constante de des gaz parfaits

L'inverse du coefficient cinétique k correspond à la durée totale de la réaction (nous l'appellerons τ). Ainsi le préambule à toute utilisation de la loi d'Arrhenius est la définition d'un état de vieillissement correspondant à la fin de la réaction. Nous définirons par la suite la fin de vieillissement par une diminution de la capacité à 100 mHz de 20% de sa valeur par rapport à sa valeur initiale.

Cependant comme nous avons pu le voir précédemment, la température n'est pas le seul facteur influençant la cinétique de dégradation des supercondensateurs. Ainsi la loi d'Arrhenius peut être généralisée par la loi d'Eyring [77] en incluant tous les paramètres pouvant influencer le vieillissement. La forme la plus commune de la loi d'Eyring pour les supercondensateurs combine les effets de la température et de la tension mais d'autres facteurs peuvent être ajoutés tels que la valeur efficace du courant traversant le composant par exemple (voir les travaux de Paul Kreczanik sur le vieillissement en cyclage [58]). L'expression de la durée du vieillissement peut alors être exprimée de la façon suivante [58] :

$$\tau(T, U_{SC}, ...) = \tau_0 \cdot e^{\left(\frac{-T}{T_0}\right)} \cdot e^{\left(\frac{-U}{U_0}\right)} .... \qquad (4.4)$$

- τ_0 est la durée de vie à 0 V et 0°C
- T_0 et U_0 sont des constantes prenant en compte les énergies d'activation en tension et en température

Deux vieillissements à niveau de contraintes différentes n'auront pas les mêmes durées pour arriver à des états de vieillissement identiques. L'accélération globale d'un vieillissement est définie comme étant le rapport entre les deux durées de vieillissement. Les facteurs d'accélération définissent quant à eux la sensibilité des paramètres de la loi de vieillissement par rapport à un écart de température ΔT ou un écart de tension de ΔU. La loi d'Eyring peut alors être exprimée en fonction des coefficients d'accélération de la manière suivante [60]:

$$\tau\left(T, U_{SC}\right) = \tau(T_1, U_1) \cdot A_{FT}^{\left(\frac{-(T-T_1)}{\Delta T}\right)} \cdot A_{FU}^{\left(\frac{-(U-U_1)}{\Delta U}\right)} \qquad (4.5)$$

où A_{FT} et A_{FU} sont les facteurs d'accélération respectivement associés à des écarts de température et de tension fixés par l'utilisateur (ΔT et ΔU). En première estimation, les fabricants estiment des facteurs d'accélération $A_{FT} = 2$ et $A_{FU} = 2$ pour des écarts de tension et de température $\Delta U = 0.2$ V et $\Delta T = 10°C$ [22].

Le tableau 4.1, tiré de nos essais de vieillissement, donne les temps de vieillissement nécessaires pour atteindre une chute de capacité de 20% ainsi que les facteurs de vieillissement associés à la tension (A_{FU}) et à la température (A_{FT}). Lorsque le temps d'expérience n'a pas suffi à atteindre 20% de chute de capacité un temps minimal est indiqué (durée de l'expérience). Les facteurs d'accélérations qui ne peuvent pas être calculés sont notés nc (non calculable).

Tableau 4.1 Temps nécessaires (en h) pour atteindre une chute de capacité de 20% en vieillissement CS et calcul des facteurs d'accélération en température et en tension.

	Fab A		
Conditions CS	40°C	50°C	60°C
2,3V			>7000
2,5V	>11000	>10000	
2,7V	8296	4842	3066
2,8V	5185	2940	1569

A_{FT}/10°C	2,7V	2,8V
40°C->50°C	1,71	1,76
50°C->60°C	1,58	1,87
A_{FU}/100mV	40°C	50°C	60°C
2,7V->2,8V	1,60	1,65	1,95

	Fab B		
Conditions CS	40°C	50°C	60°C
2,3V			>7000
2,5V	>11000	>10000	
2,7V	>11000	>10000	5592
2,8V	>11000	6598	3159

A_{FT}/10°C	2,7V	2,8V
40°C->50°C	nc	nc
50°C->60°C	nc	2,09
A_{FU}/100mV	40°C	50°C	60°C
2,7V->2,8V	nc	nc	1,77

	Fab C		
Conditions CS	40°C	50°C	60°C
2,3V			>5500
2,5V	>11000	9793	
2,7V	>11000	8210	4038
2,8V	>11000	5423	2368

A_{FT}/10°C	2,7V	2,8V
40°C->50°C	nc	nc
50°C->60°C	2,03	2,29
A_{FU}/100mV	40°C	50°C	60°C
2,7V->2,8V	nc	1,51	1,70

On observe que les facteurs d'accélération en température sont relativement proche des approximations des constructeurs. On relève en effet un facteur d'accélération A_{FT} autour de 2 pour un écart de température de 10°C. A_{FT} est relativement invariant en fonction de la tension auquel il est calculé. Cela semble indiquer que pour une tension fixe les réactions à l'origine du vieillissement sont les mêmes. On remarque que le facteur d'accélération associé à la tension A_{FU} varie légèrement avec la température. En effet, d'après les résultats expérimentaux passer de 2.7 V à 2.8 V pour un vieillissement CS à 60°C n'induit pas exactement le même coefficient d'accélération du vieillissement qu'à 50°C. Cependant l'écart n'est pas si important (au maximum de 20%). On peut donc dire à 20% près que le facteur d'accélération en tension est constant dans une plage de température de 40°C à 60°C. Le problème majeur de ce modèle est qu'il ne permet pas de prédire la forme de la décroissance

de capacité ou d'augmentation de la résistance mais seulement une durée de vie associée à un critère arbitraire.

4.2.4 Approche par isotherme de Langmuir [82]

Ce nouveau modèle de vieillissement des supercondensateurs a été développé par Ramzi Chaari, Olivier Briat et Jean-Michel Vinassa à l'IMS Bordeaux [61]. Le postulat de base est que les phénomènes de vieillissement sont principalement liés à l'adsorption des gaz produits lors des réactions d'oxydoréduction associées au vieillissement [35]. Ils proposent pour cela d'utiliser la loi de Faraday qui relie la masse de produit de réaction (M) avec la charge totale ayant traversé l'électrolyte (Q).

$$M = \frac{1}{F} \cdot Q \cdot \frac{M_{at}}{z} \qquad (4.6)$$

avec F la constante de Faraday (9.65 10^4 °C.mol^{-1}), z la valence de la réaction (c'est-à-dire le nombre d'électrons échangé pour une réaction) et M_{at} la masse atomique du produit. Etant donné que les réactions à l'origine du vieillissement sont complexes et mettent en jeu des espèces diverses, les constantes M_{at} et z doivent être comprises comme des constantes moyennes prenant en compte l'ensemble des réactions.de vieillissement.

Le courant de maintien de la cellule est définit comme étant le courant nécessaire pour maintenir une tension constante aux bornes du supercondensateur lorsqu'il est soumis à un vieillissement de type CS. Celui-ci est une sommation de différents courants incluant le courant faradique dû à des réactions d'oxydoréduction [58]. En supposant que le courant faradique est peu variable en fonction du temps l'équation (4.6) peut alors s'écrire [59]:

$$N_{gaz}(t) = \frac{i_{faradique} \cdot t}{F \cdot z} \qquad (4.7)$$

$N_{gaz}(t)$ étant la quantité de gaz produite à l'instant t en moles. Ces gaz sont ensuite adsorbés à la surface des pores composant les électrodes du supercondensateur sur des sites d'adsorption (sites dont les caractéristiques énergétique, chimique et géométrique favorisent les phénomènes d'adsorption) comme le décrit la Figure 4.7.

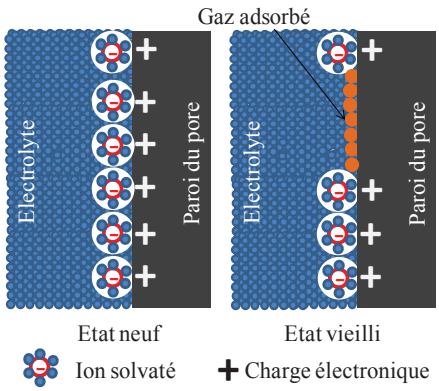


Figure 4.7 Représentation du mécanisme de vieillissement des supercondensateurs par adsorption monocouche de gaz

En admettant que la double couche ne se forme plus lorsque les sites d'adsorption sont saturés en gaz, la surface de stockage diminue avec l'accumulation des gaz produits et adsorbés lors du vieillissement. L'isotherme de Langmuir définit la surface perdue (ΔS) à l'aide de la concentration ([C]) des gaz produits (proportionnelle à la quantité de gaz produite) [61]:

$$\Delta S = \frac{\alpha \cdot [C]}{1 + \alpha \cdot [C]} \qquad (4.8)$$

La constante α est appelée constante d'adsorption de Langmuir et dépend des caractéristiques géométriques et physico-chimiques du solide adsorbant. La perte de surface étant proportionnelle à la perte de capacité ΔC_{100mHz} nous pouvons écrire :

$$\Delta C_{100mHz} = \frac{k_{pC100mHz} \cdot \alpha \cdot [C]}{1 + \alpha \cdot [C]} \qquad (4.9)$$

Le coefficient de proportionnalité entre la surface adsorbante (c.à.d celle de l'électrode) et la capacité est appelée $k_{pC100mHz}$. Enfin d'après l'équation de Faraday et les hypothèses sur la constance du courant de fuite l'équation (4.9) devient.

$$\Delta C_{100mHz}(t) = \frac{a_C \cdot t}{1 + b_C \cdot t} \qquad (4.10)$$

a_C et b_C étant des coefficients liées à la constante d'adsorption de Langmuir. Sachant que la résistance à 100 mHz dépend (entre autre) du bouchage des pores, la loi des isothermes peut aussi être adaptée. Nous appelons ΔR_{100mHz} le gain de résistance du supercondensateur à l'instant t.

$$\Delta R_{100mHz}(t) = \frac{a_R \cdot t}{1 + b_R \cdot t} \qquad (4.11)$$

a_R et b_R étant des coefficients liés à l'effet de la constante d'adsorption de Langmuir sur l'évolution de R_{100mHz}. Nous nous intéresserons dans un premier temps à l'adéquation de l'évolution de la capacité avec la loi de suivi inspirée de l'isotherme de Langmuir (Figure 4.8). Pour s'assurer de la bonne corrélation entre la loi de suivi et les résultats expérimentaux, nous utilisons le coefficient de détermination R^2 (variable classique quantifiant la corrélation entre deux courbes).

Pour une meilleure lisibilité des axes des courbes, nous écrirons dans la suite du document :

$$C_{100mHz}(\%)(t) = \frac{C_{100mHz}(0) - \Delta C_{100mHz}(t)}{C_{100mHz}(0)} \cdot 100 \qquad (4.12)$$

$$R_{100mHz}(\%)(t) = \frac{R_{100mHz}(0) + \Delta R_{100mHz}(t)}{R_{100mHz}(0)} \cdot 100 \qquad (4.13)$$

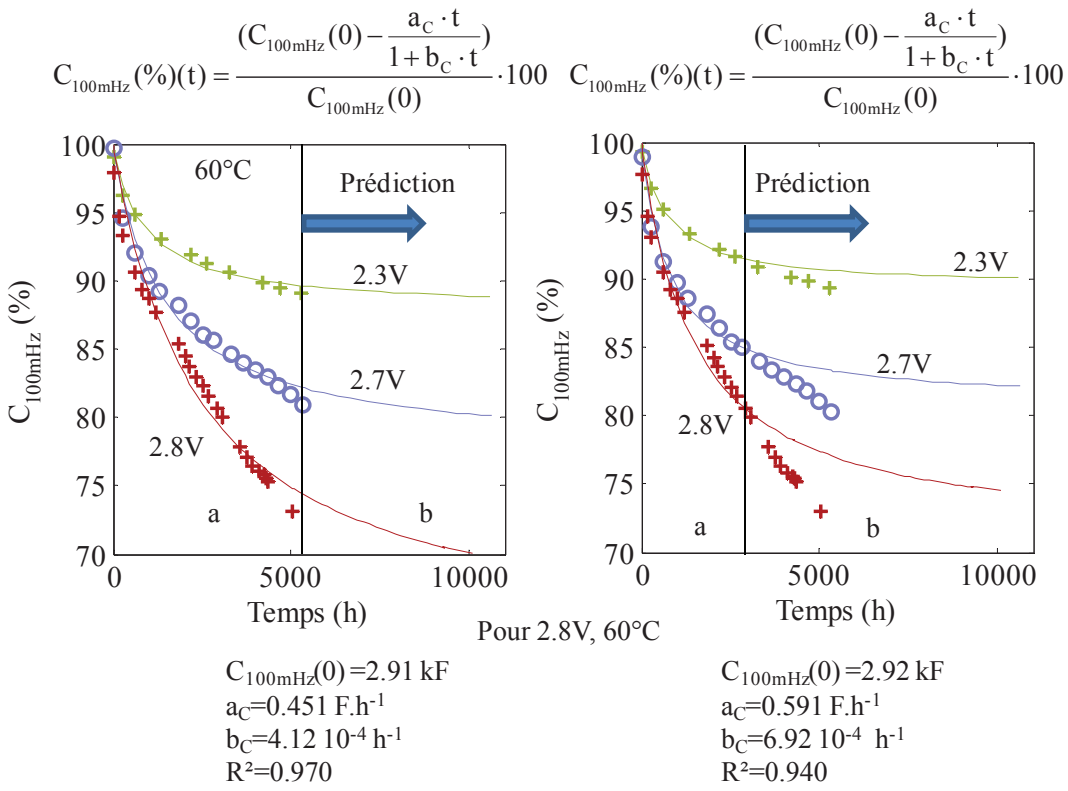


Figure 4.8 Adéquation entre la courbe de décroissance de capacité et le modèle de Langmuir (identification sur la totalité des points (Figure de gauche) et sur ¾ des points (en phase a) (Figure de droite) puis prédiction en phase b (température de vieillissement 60°C).

Afin de tester la pertinence d'une loi de suivi inspiré des isothermes de Langmuir pour une prédiction de vieillissement calendaire simple, nous réalisons l'opération suivante (voir Figure 4.8) :

- Nous calculons tout d'abord les paramètres de la loi de vieillissement sur l'ensemble des points du vieillissement (phase a). L'adéquation entre les courbes expérimentales et simulées semble bonne.
- Nous recalculons alors les paramètres de la loi de vieillissement pour ¾ du temps de vieillissement et nous observons l'adéquation des points expérimentaux et du modèle pour le reste du temps de vieillissement et dans la partie prédiction. D'une part nous observons que les courbes de décroissance de la capacité du modèle divergent par rapport aux points expérimentaux, d'autre part que le modèle n'est pas acceptable dans la partie prédiction.

On peut donc conclure que la loi de suivi utilisant les isothermes de Langmuir ne semble pas adaptée au suivi du vieillissement calendaire. Pour nous conforter dans notre analyse, nous allons observer ce qu'il se passe après un arrêt et une reprise du vieillissement CS. Nous avons précédemment indiqué (voir § 3.3.1) que les résultats obtenus par le laboratoire Ampère (CS 60°C) n'étaient pas donnés dans leur intégralité car ils avaient été perturbés par un arrêt du vieillissement de plusieurs semaines (dû aux congés d'été). Par arrêt de vieillissement nous étendons baisse prolongée et importante d'une ou plusieurs contraintes de vieillissement s'appliquant au supercondensateur. La Figure 4.9 représente les

vieillissements CS obtenus au laboratoire Ampère dans leur intégralité. L'arrêt de vieillissement a consisté en un arrêt de l'enceinte thermique et une remise à 0 V des composants. La reprise du vieillissement a consisté à remettre le composant aux conditions CS.

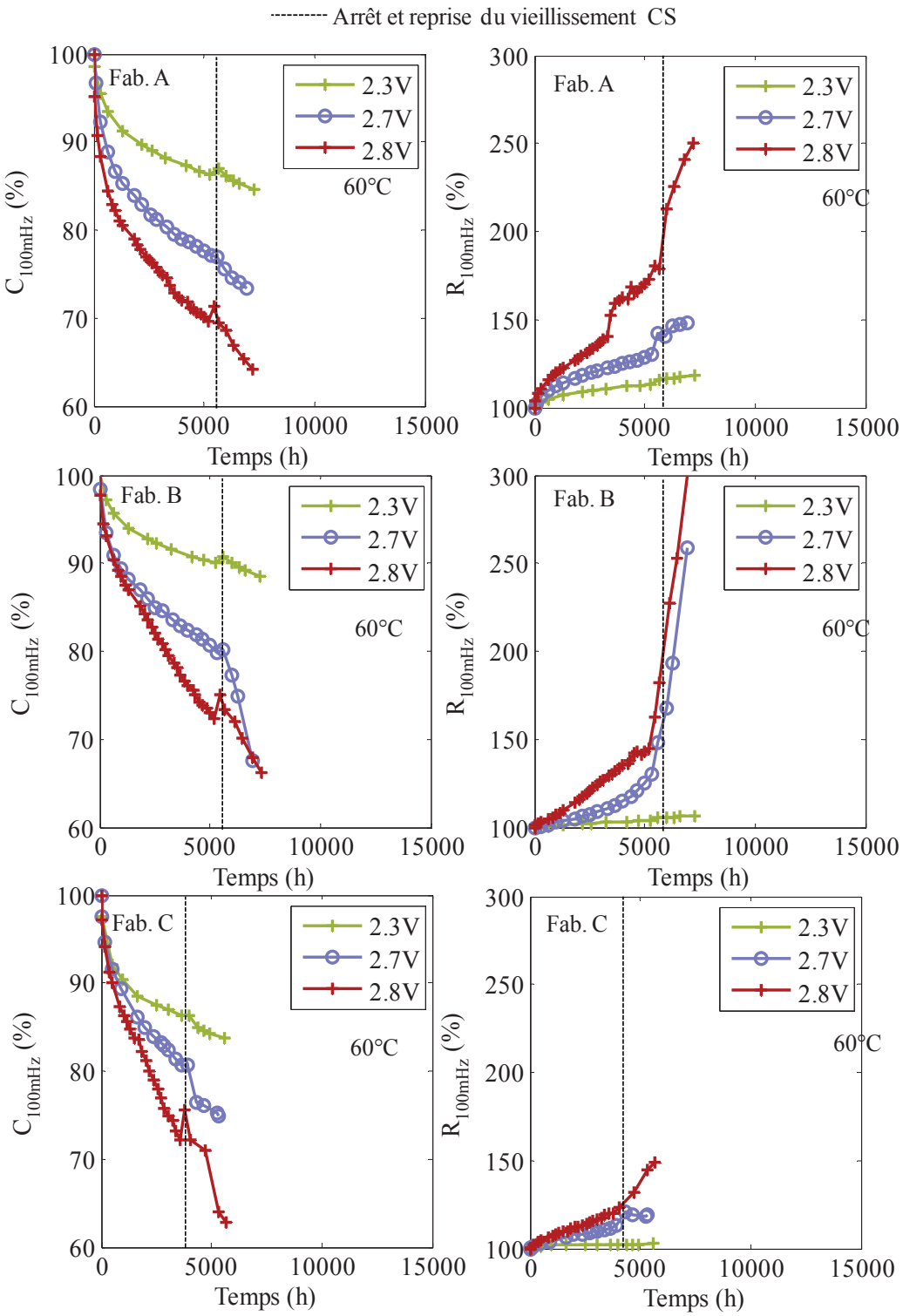


Figure 4.9 Effet d'un arrêt et d'une reprise du vieillissement sur les essais calendaires simples

Nous observons les changements suivants après la reprise du vieillissement :

- La pente de la courbe d'évolution de la résistance R_{100mH} en fonction du temps augmente drastiquement. De nombreux composants ont alors subis des défaillances suite à cette période (2/3 des composants à 2.8V pour les fabricants B et C). Les défaillances se produisaient sous forme de fuite d'électrolyte indiquant l'effet prolongé d'une surpression interne. Ceci semble indiquer une désorption massive des gaz lors de l'arrêt du vieillissement. Les travaux de Nicolas Bertrand [33] indiquent que la décharge d'un supercondensateur implique une désorption des espèces adsorbées à la surface des pores. Lors de l'arrêt du vieillissement les pores seraient alors libérés d'une partie non négligeable des gaz ce qui devrait se traduire par une remontée importante de la capacité si le modèle de Langmuir était adapté pour le suivi du vieillissement calendaire.

- A la reprise du vieillissement la capacité effectue bien une très légère remontée mais décroit ensuite encore plus rapidement. L'ordre de grandeur de la remontée en capacité est cependant négligeable par rapport à l'accélération du vieillissement sur la résistance que la reprise de vieillissement engendre. Ce phénomène nous pousse à penser que les gaz adsorbés ne participent que très modérément à la perte de surface de stockage lors du vieillissement CS.

La perte de capacité ne semble dès lors pas influencée majoritairement par une adsorption monocouche de gaz dans le cas particulier des vieillissements calendaires. L'explication qui peut être avancée est liée à la répartition des charges à l'intérieur des pores lors d'un vieillissement CS [62].

Lors d'un vieillissement calendaire, les charges électroniques et ioniques sont placées en vis-à-vis de manière statique le long des pores [62]. L'adsorption de gaz peut dès lors ne se faire que dans les interstices laissés par les charges en vis-à-vis. Ainsi la perte de surface due au gaz n'affecterait que peu la capacité du supercondensateur. La Figure 4.10 présente les répartitions possibles des molécules de gaz et des charges à l'intérieur du pore dans le cadre d'un vieillissement CS. Par commodité, les groupes fonctionnels de surface à l'origine des réactions d'oxydoréduction (avec les sels d'électrolytiques notamment [35]) ne seront pas représentés. Le vieillissement calendaire simple correspondant à un état de charge figé, il n'est pas étonnant que les molécules de gaz créées lors des réactions d'oxydoréduction soient adsorbées dans les espaces laissés libres. Ceci expliquerait que la capacité n'augmente que très peu lors d'une reprise de vieillissement après arrêt.

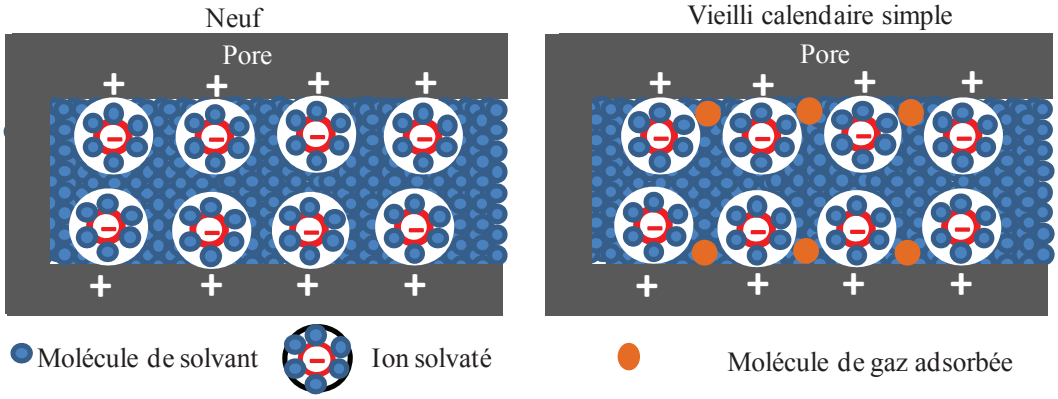


Figure 4.10 Répartition possible des charges et des molécules de gaz adsorbées avant et après vieillissement CS

Nous nous sommes permis de représenter les molécules de gaz beaucoup plus petites que les ions solvatés. Par ailleurs, les porteurs de charges sont des molécules complexes qui présentent des dimensions importantes (auxquelles il faut rajouter l'épaisseur de la couche de solvatation). Prenons par exemple le cas du dihydrogène (un gaz susceptible d'être produit durant le vieillissement à cause de la présence de traces d'eau dans l'électrolyte) et comparons ses dimensions par rapport à celles des porteurs de charges ioniques (cf. tableau 4.2). Nous pouvons constater d'importantes différences entre les diamètres moléculaires (le gaz simple étant beaucoup plus petit que les porteurs de charges).

Tableau 4-2 Comparaison des diamètres du dihydrogène et des porteurs de charges ioniques utilisés dans les supercondensateurs à base d'acétonitrile

	H_2	BF_4^-	ET_4N^+
Diamètre (nm)	0.071	0.68	0.48

Le mécanisme de vieillissement de bouchage des pores par adsorption de gaz semble plus adapté au vieillissement par cyclage dans lequel les ions sont en permanence déplacés dans et en dehors des pores sous l'effet des charges et des décharges du composant. Ils n'ont donc pas une place fixe comme dans le cas du vieillissement calendaire simple. D'après la littérature [71] [62], le vieillissement en cyclage (fort courant) ne laisse pas assez de temps aux charges ioniques pour que celles-ci traverse la totalité de la longueur des pores. Ainsi celles-ci s'accumulent à l'entrée des pores comme le montre la Figure 4.11 [62].

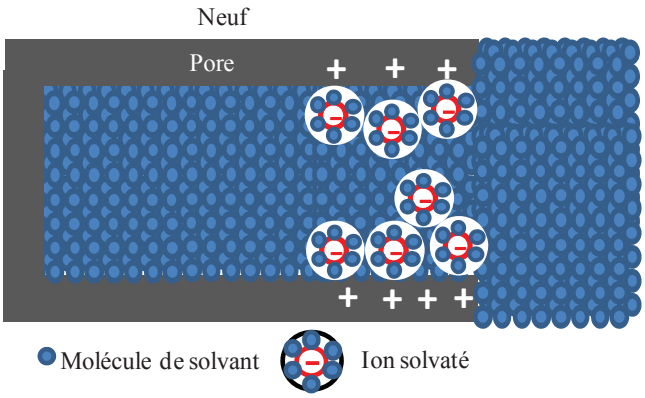


Figure 4.11 Répartition des ions dans les pores lors d'une charge fort courant (cyclage)

Les zones contenant des ions et des charges électriques opposées sont des zones où les champs électriques sont maximaux (en raison de la très faible épaisseur de la double couche). La majorité des réactions d'oxydoréduction liées au vieillissement (et la production de gaz engendrée) se passent donc en entrée des pores lors de la charge.

Au cours de la décharge les ions sont chassés des pores. Les gaz créés par les mécanismes de vieillissement peuvent alors être adsorbés sur les sites d'adsorption préférentiels libérés par les ions chassés des pores. Il peut alors se créer des zones d'adsorption des gaz qui limitent la surface de stockage des charges ioniques lors des prochaines charges (comme montré sur la Figure 4.7). Lors d'un arrêt prolongé du vieillissement par cyclage les zones d'adsorption préférentielles sont désorbées d'une partie des gaz adsorbés (produits lors du vieillissement). Ces gaz se désorbent d'autant plus facilement de la porosité qu'ils ont été produits en entrée de pore. La surface libérée est alors traduite par un gain de capacité à la reprise du vieillissement en cyclage. La Figure 4.12 présente les phénomènes de régénération des performances observés dans les travaux de thèses de Ramzi Chaari [82].

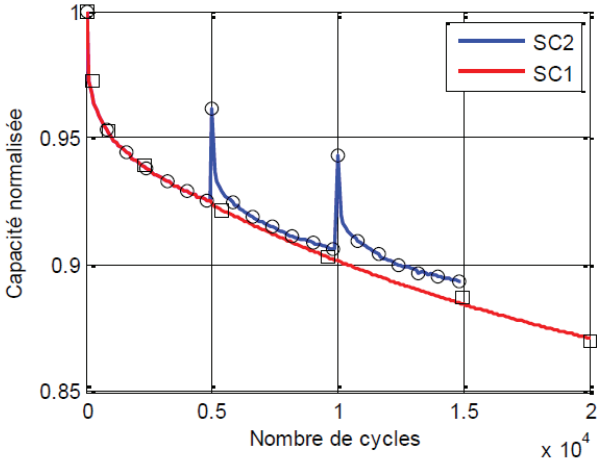


Figure 4.12 Effet des arrêts et des reprises de vieillissement en cyclage [82]

La régénération de la capacité est non négligeable indiquant que dans le cas des vieillissements en cyclage la réversibilité du vieillissement est importante. Cette réversibilité peut être liée avec des phénomènes d'adsorption et de désorption des gaz produits pendant le

vieillissement des supercondensateurs. Ceci confirme la meilleure adéquation du modèle de vieillissement par isotherme de Langmuir dans le suivi du vieillissement en cyclage.

4.2.5 Modèle de vieillissement utilisant la croissance d'interface électrode/ électrolyte

Nous avons pu voir que le vieillissement calendaire simple (CS) était caractérisé par son irréversibilité. Cela veut dire qu'un arrêt du vieillissement CS suivi d'une reprise de celui-ci ne produit pas de phénomène de régénération des performances significatif. Nous avons donc cherché à interpréter le vieillissement CS par un phénomène dont la réversibilité est minime (en comparaison des mécanismes d'adsorption/ désorption des gaz). Ainsi nous nous sommes intéressés à la cinétique de croissance des interfaces solides surface/électrodes (aussi appelées SEI [83] pour « Surface Electrolyte Interphase »). Cette théorie s'appuie sur les travaux de Wagner [84] parus en 1933.

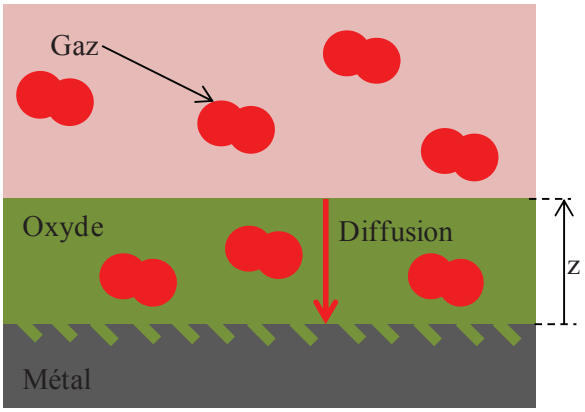


Figure 4.13 Exemple de croissance d'une couche d'oxyde à une interface métal/gaz

Les travaux de Wagner montrent que le développement d'une couche d'oxyde à l'interface entre métal et gaz suit une cinétique en racine carrée du temps.

$$\Delta z(t) = k \cdot \sqrt{t} \qquad (4.14)$$

où $\Delta z(t)$ est la croissance de la couche d'oxyde et k la constante de croissance associée. La constante k est exclusivement reliée à la vitesse de diffusion du gaz à travers la couche d'oxyde (le phénomène de diffusion étant considéré comme le facteur limitant la cinétique de transformation [85]). La cinétique en racine carrée s'explique alors de manière assez instinctive. En effet au fur et à mesure de l'avancement de la transformation l'épaisseur de la couche d'oxyde augmente ce qui rallonge le parcours de diffusion. Ainsi la cinétique de la réaction devient de plus en plus faible au cours du temps. La phase de brûlage (décroissance rapide) et la phase de vieillissement lent peuvent être alors représentées par la même expression mathématique (voir équation (4.14)).

La formation d'une SEI avec une cinétique en racine carrée du temps est bien connue dans le domaine des batteries au lithium [86] [87]. Dans ce cas, l'interface SEI est composée de molécules présentes dans le solvant (ions lithium entre autres) et les groupes fonctionnels présents dans le graphite (une liste détaillée des composés des SEI des batteries au lithium peut être trouvée dans la référence [83]). Le principe de la croissance en racine carrée du temps est le même que pour l'oxydation du métal. Plus la couche SEI augmente en épaisseur

et plus les phénomènes de diffusion nécessaires aux réactions de vieillissement sont longs ce qui ralenti la cinétique de dégradation. L'adoption du modèle de croissance de couche pour expliquer le vieillissement des supercondensateurs est relativement peu répandue. Une illustration des mécanismes de vieillissement utilisant cette théorie pour les supercondensateurs est représentée sur la Figure 4.14. Les groupes de surface constituent la surface solide réactive tandis que les sels ioniques et les solutés parasites sont les espèces réactives diffusant à travers la couche SEI.

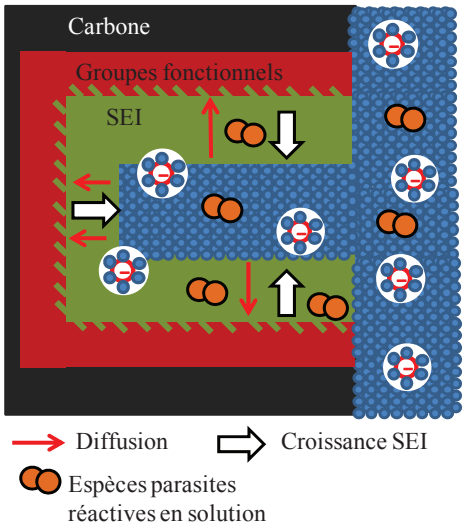


Figure 4.14 Principe de croissance de l'interface surface électrolyte (SEI) à l'intérieur d'un pore de supercondensateur

La Figure 4.15 représente les évolutions de la capacité C_{100mH} en fonction du temps de vieillissement CS et l'adéquation entre les résultats expérimentaux et le modèle de croissance de l'interface. La décroissance de la capacité suit la loi décrite par l'équation (4.15). La relation entre la croissance de la couche SEI et son impact sur les caractéristiques du composant (par exemple sur la surface active de l'électrode et sur la diffusion des ions à travers la SEI) restent encore à définir. Cependant de manière empirique la loi de croissance de la SEI peut représenter précisément la perte de capacité en fonction du temps [88]. A_C désigne le facteur de perte de capacité associé à la croissance de l'interface SEI.

$$C_{100\,mHz}(\%)(t) = \frac{C_{100\,mHz}(0) - A_C \cdot \sqrt{t}}{C_{100\,mHz}(0)} \cdot 100 \qquad (4.15)$$

Comme pour le cas de la loi de suivi par isotherme de Langmuir, l'identification des paramètres a été réalisée sur l'ensemble des points de mesures puis sur ¾ du temps de vieillissement. On remarque que l'identification des paramètres sur la totalité du temps de vieillissement et celle effectuée sur ¾ des valeurs donnent des valeurs très semblables pour le paramètre A_C. De plus la partie prédiction est nettement meilleure que la loi de suivi utilisant les isothermes de Langmuir (voir Figure 4.8). Le caractère adhérant de la couche SEI produite [84] semble expliquer la pourquoi les phénomènes de régénération sont négligeables durant le vieillissement CS. Seuls quelques phénomènes réversibles d'adsorption/ désorption subsistent.

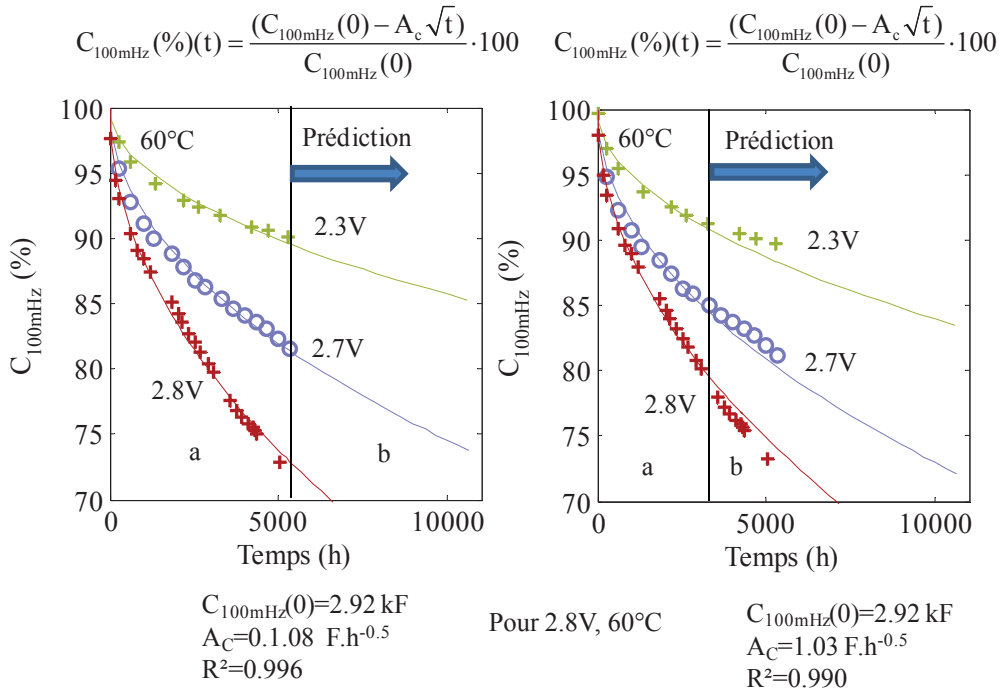


Figure 4.15 Adéquation entre la courbe de décroissance de capacité et le modèle utilisant la croissance de la SEI (identification sur la totalité des points (Figure de gauche) et sur ¾ des points (en phase a) (Figure de droite) puis prédiction en phase b

4.2.6 Validation du modèle de vieillissement utilisant la croissance de la SEI pour l'ensemble des fabricants

La Figure 4.16 représente les évolutions de la capacité C_{100mH} et de la résistance R_{100mH} en fonction du temps de vieillissement CS et l'adéquation entre le modèle de bouchage de la porosité par croissance d'une interface surface électrolyte avec les mesures expérimentales pour tous les fabricants. Ce modèle s'applique avec succès à la décroissance de capacité pour l'ensemble des fabricants de supercondensateurs ce qui valide son adoption sur la technologie charbon actif/ acétonitrile. La valeur de la résistance à 100 mHz n'est pas majoritairement reliée à l'état de la porosité [1] [65]. Contrairement à la capacité, l'état des connecteurs, la pression interne du composant et d'autres paramètres tels que la dégradation du liant entrent également en considération dans l'évolution de la résistance. Dès lors la croissance de la résistance est une somme de différents effets. Nous avons néanmoins modélisé la croissance de la résistance R_{100mH} au cours du temps par une loi en racine carré du temps. L'application de la loi de suivi en racine carrée du temps sur R_{100mH} peut s'écrire :

$$R_{100mHz}(\%)(t) = \frac{R_{100mHz}(0) + A_R \cdot \sqrt{t}}{R_{100mHz}(0)} \cdot 100 \qquad (4.16)$$

Nous observons une très bonne corrélation de l'évolution de la résistance avec le modèle en racine carrée du temps pour les fabricants A et C (voir Figure 4.16). Cela semblerait indiquer que les dégradations de la résistance et de la capacité ont la même origine. En effet les réactions à l'origine de la croissance de la SEI (de part les produits solides qu'elles génèrent) peuvent également produire des gaz qui impactent la résistance du

supercondensateur. Cependant ce modèle semble s'appliquer difficilement au fabricant B (changements de pente) où d'autres mécanismes de vieillissement devraient être considérés.

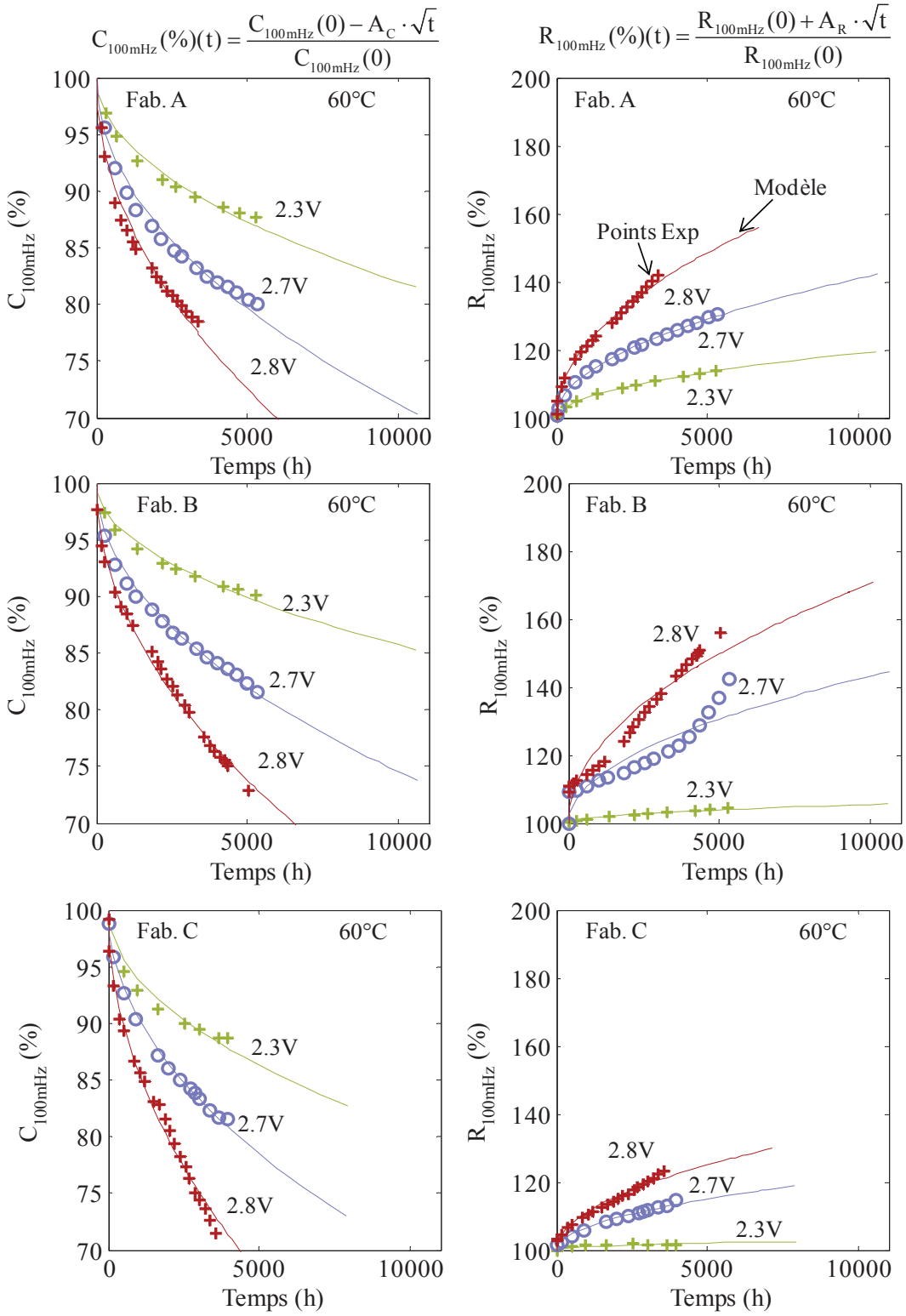


Figure 4.16 Evolution de C_{100mHz} et de R_{100mHz} pour l'ensemble des fabricants et modélisation du vieillissement par la croissance d'une interface SEI

4.2.7 Loi de suivi pour un vieillissement calendaire simple

Nous avons présenté dans le § 4.2.3 les facteurs d'accélération du vieillissement. Nous avons précédemment montré que la décroissance de la capacité pouvait s'exprimer à l'aide d'une loi en racine carrée du temps lors d'un vieillissement calendaire simple. Cette loi permet à chaque instant de connaitre la capacité du supercondensateur. Nous proposons dans ce paragraphe de quantifier la dépendance de la loi de suivi avec la tension et la température. La loi de suivi de la capacité peut alors s'écrire :

$$C_{100mHz}(\%)(t) = \frac{C_{100mHz}(0) - A_C(T,U)\cdot\sqrt{t}}{C_{100mHz}(0)} \qquad (4.17)$$

La Figure 4.17 représente en échelle logarithmique l'évolution du facteur A_C associé au modèle utilisant la croissance de la SEI avec l'augmentation des contraintes de vieillissement (en tension et en température). Nous choisissons d'interpoler les points par une fonction exponentielle. Nous sommes donc en mesure de proposer une loi de suivi de la capacité en fonction du temps et des contraintes de vieillissement. Plus d'essais de vieillissement accéléré pour différentes contraintes de température et de tension permettrait de connaitre plus précisément la variation du paramètre A_C.

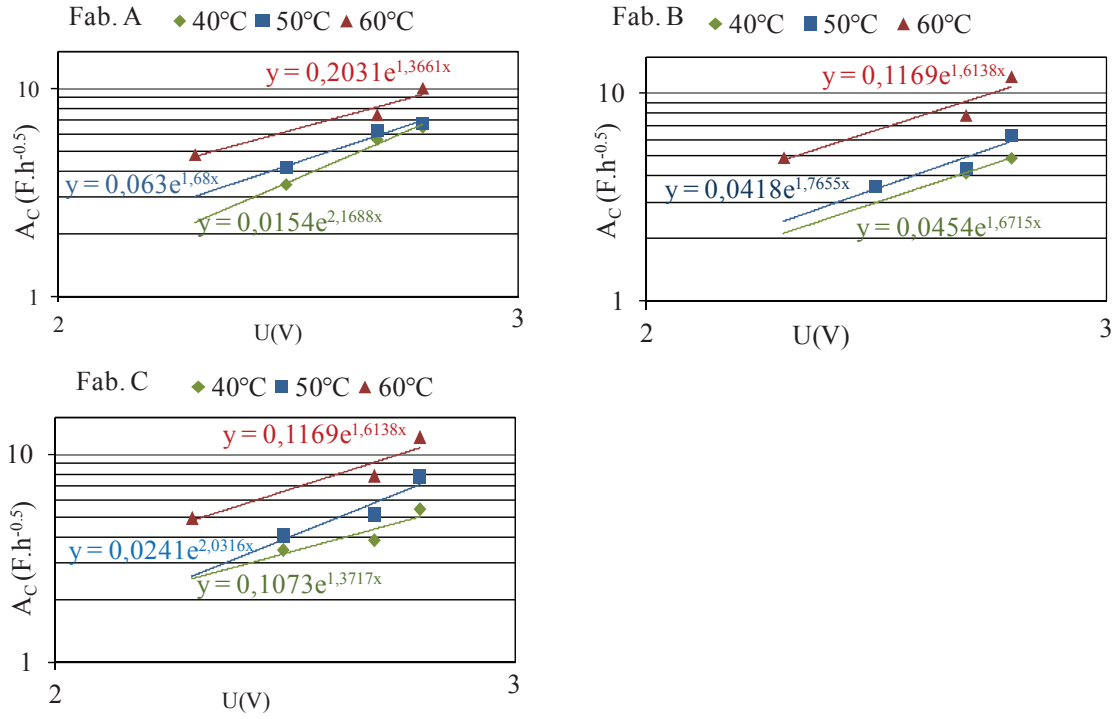


Figure 4.17 Evolution du facteur A_C de la loi de suivi du modèle de croissance de la couche SEI en fonction des contraintes appliquées pour les fabricants A, B et C (vieillissement CS)

4.3 Impacts des ondulations de courant et des arrêts de vieillissement sur le vieillissement des supercondensateurs et interprétations

4.3.1 Impacts de la fréquence des ondulations de courant sur le vieillissement des supercondensateurs

Dans un réseau électrique de véhicule hybride, les supercondensateurs sont soumis à une ondulation de courant permanente due à la présence de convertisseurs statiques d'énergie haute fréquence. Ces ondulations sont de l'ordre de la dizaine d'Ampère et de la dizaine de kHz. Nous avons réalisé un plan d'essais (cf. § 2.1) permettant l'analyse de l'effet de la fréquence des ondulations de courant. La Figure 4.18 représente les résultats de vieillissement des différents essais entrepris. Les résultats des vieillissements avec ondulations présentés sur la Figure 4.18 sont sinusoïdaux et d'amplitude 12 Aeff. L'ensemble des vieillissements a été effectué à des conditions de température et de tensions fixes (60 °C, 2.8 V de tension continue).

La comparaison des courbes de vieillissements CS et avec ondulations de courant à des fréquences de 100 Hz et de 10 kHz ne montre pas sur la cinétique de dégradation de la capacité et quel que soit le fabricant d'effet particulier lié à ces ondulations de courant. Aux dispersions de valeurs initiales près, la résistance R_{100mH} ne semble pas influencée par les ondulations de courant à 100 Hz et à 10 kHz.

Cela semble logique car:

- Les ondulations de courants ont des amplitudes très faibles par rapport aux courants pouvant traverser le supercondensateur. Il s'agit donc d'une micro-contrainte en courant se traduisant par un échauffement inférieur au degré pour un vieillissement inférieur à -20% de capacité.
- De plus les supercondensateurs que nous testons possèdent une impédance dont le module est largement inférieur au mΩ dans la plage de fréquence 100 Hz-10 kHz. La valeur efficace de l'ondulation de tension aux bornes du supercondensateur est donc de l'ordre de quelques mV. Il n'y aura donc pas de facteur de vieillissement supplémentaire du à une surtension.

Le vieillissement à 1 kHz semble cependant se détacher du vieillissement CS. Il faut donc chercher à savoir s'il s'agit de l'impact d'une fréquence spécifique d'ondulations de courant ou bien de l'effet d'un évènement apparu au cours du vieillissement. En effet le vieillissement OC à 1kHz a été interrompu durant 3 semaines au départ du vieillissement et pendant deux semaines aux alentours de 3000 h. Un arrêt de vieillissement consiste à décharger les supercondensateurs à 0V et à stopper la contrainte en température dans le même temps. Les arrêts sont reportés sur la Figure 4.18 pour les fabricants A et B. Nous observons alors que l'évolution des paramètres électriques des éléments des fabricants A et B est modifiée postérieurement à cet évènement (évolution similaire au vieillissement CS lorsque l'arrêt de vieillissement n'a pas encore été effectué puis accélération de la variation de capacité et de résistance en fonction du temps après la reprise). Nous notons cependant que pour le fabricant C les essais ont été arrêtés suite à une fuite d'électrolyte concernant les deux éléments. Ce dernier argument semble pencher en faveur d'un effet particulier de la fréquence

1 kHz. Ceci peut également être le résultat d'une défaillance prématurée sur les deux éléments du fabricant C.

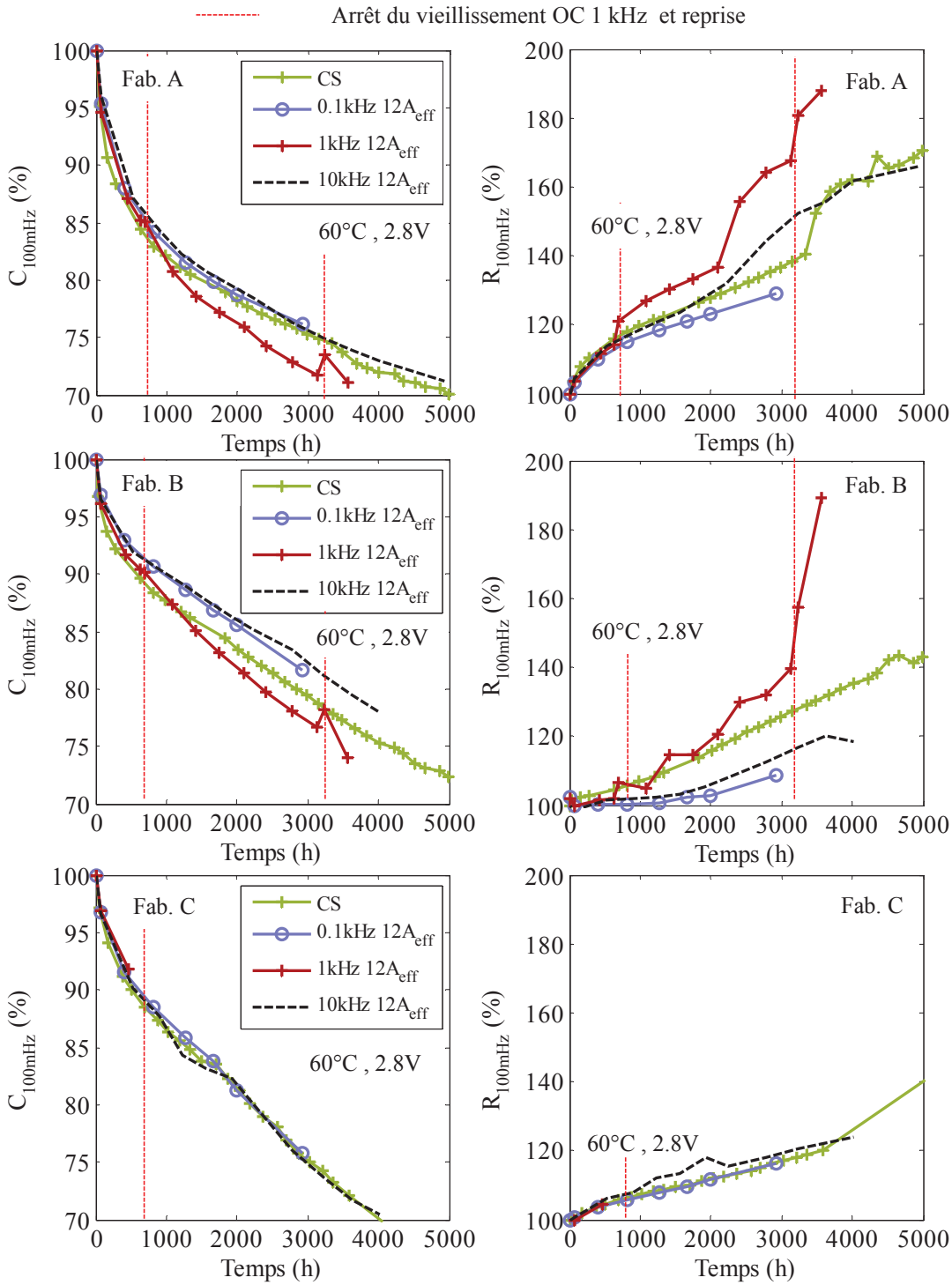


Figure 4.18 Effet de la fréquence d'ondulation de courant sur le vieillissement des supercondensateurs.

4.3.2 Etude de l'influence de l'amplitude des ondulations de courant à 1 kHz et conclusion

Pour l'ensemble des vieillissements faisant intervenir des ondulations de courants de même valeur efficace seules les ondulations de courant à 1 kHz semblent avoir un impact sur la cinétique de vieillissement des supercondensateurs. Le but de ce paragraphe est d'étudier l'impact de plusieurs niveaux d'amplitude pour les ondulations de courant de fréquence 1 kHz. Ainsi la Figure 4.19 présente les résultats de vieillissements comparés entre les essais CS et OC 1 kHz 12 A_{eff} et 6 A_{eff}. Les résultats obtenus pour les essais 1 kHz 6 A_{eff} sont obtenus avec un matériel de caractérisation différent (expliquant sans doute les différences conséquentes de valeurs initiales en termes de capacité et de résistance). Aux différences de valeurs initiales prêt les essais à 1 kHz 6 A_{eff} n'induisent pas de différence de cinétique avec le vieillissement CS (les courbes d'évolution des paramètres sont parallèles). Or, si la fréquence des ondulations de courant est responsable d'une accélération de la dégradation des supercondensateurs les résultats de vieillissements OC 6 A_{eff} 1 kHz devraient donner à une cinétique de vieillissement intermédiaire entre les essais CS et OC 12 A_{eff} 1 kHz. Il semble donc que l'augmentation de la cinétique de dégradation ne soit pas liée à une fréquence particulière de l'ondulation de courant.

Si nous nous intéressons aux variations des paramètres résistifs et capacitifs des supercondensateurs l'essai OC 1kHz semble très influencé par la présence des deux arrêts de vieillissements :

- Avant le premier arrêt de vieillissement les éléments des fabricants A B et C suivent exactement la courbes des éléments vieillissant en CS.
- Après la reprise du vieillissement OC 1 kHz, 12 A_{eff} la cinétique de vieillissement de la capacité et de la résistance subissent une forte augmentation. C'est à ce moment-là que les courbes CS et OC 1 kHz 12 A_{eff} se séparent.
- Le deuxième arrêt est réalisé pour des pertes de capacité de l'ordre de -25 %. Il s'agit donc d'un arrêt de vieillissement pour un niveau de dégradation très avancé (exactement comme l'arrêt en fin de vieillissement CS dont l'effet est montré sur la Figure 4.9). Cet arrêt de vieillissement provoque le même effet que celui observé à la fin du vieillissement CS. Il se caractérise premièrement par une légère régénération de la capacité (suivi d'une cinétique de vieillissement plus rapide que la phase pré-arrêt). La valeur de la résistance à 100 mHz explose suite à la reprise du vieillissement. Finalement les boitiers subissent des ruptures sous l'effet de la surpression induite par les gaz produits durant les phénomènes de vieillissement.

Nous pouvons donc conclure que les différences de cinétiques de dégradation entre les essais CS et OC 1 kHz 12 A_{eff} sont très probablement dues à l'a présence d'arrêts de vieillissement.

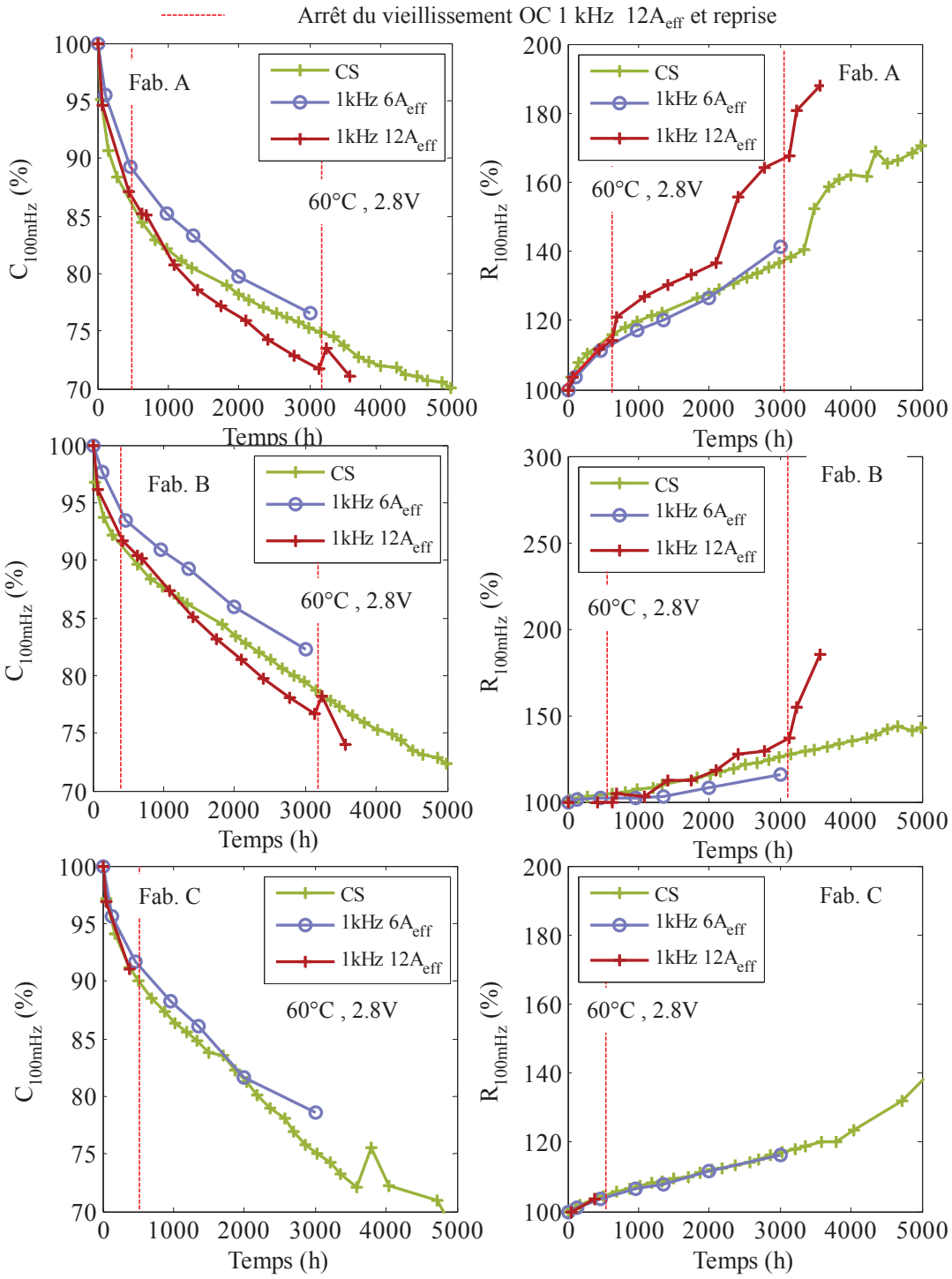


Figure 4.19 Etude de l'influence de l'amplitude des ondulations de courant à 1 kHz sur le vieillissement des supercondensateurs

4.3.3 Etude de l'influence des arrêts de vieillissement calendaire

Deux séries d'essais supplémentaires sont ainsi dédiées à l'étude de l'influence particulière des arrêts lors des essais de vieillissement calendaire simple. Un arrêt de vieillissement est simulé expérimentalement par une descente et un maintien de la tension du

supercondensateur à 0 V. Cette descente est effectuée grâce à un faible courant de décharge (1.5 A). La reprise de vieillissement consiste en une remontée à tension de vieillissement avec un courant de charge de 1.5 A. Nous avons réalisé deux séries d'essais appelés calendaires alternés (CA) car ils font intervenir des tensions alternées entre 2.8 V et 0 V. Ces essais font intervenir 2 éléments par fabricant (Fab. B et Fab. C) et un seul pour le fabricant A (à cause du manque d'échantillons). Dans les deux cas, les caractérisations périodiques (CP EIS) ont été réalisées lorsque le composant est stabilisé en tension de 2.8 V (semaine A).

- La première série d'essais fait intervenir des arrêts de vieillissement journaliers pendant une semaine. Lors d'un arrêt la tension aux bornes du supercondensateur est maintenue à 0 V pendant 3 h. Cette semaine d'arrêts répétés est alternée avec une semaine à tension constante à 2.8 V pour effectuer la caractérisation. Cet essai est nommé CA court (cf. chronogrammes de cet essai sur la Figure 4.20).
- La deuxième série d'essais alterne 5 semaines de vieillissement à contraintes constantes avec une semaine d'arrêt, on parle donc de CA long (cf. chronogrammes de cet essai sur la Figure 4.20).

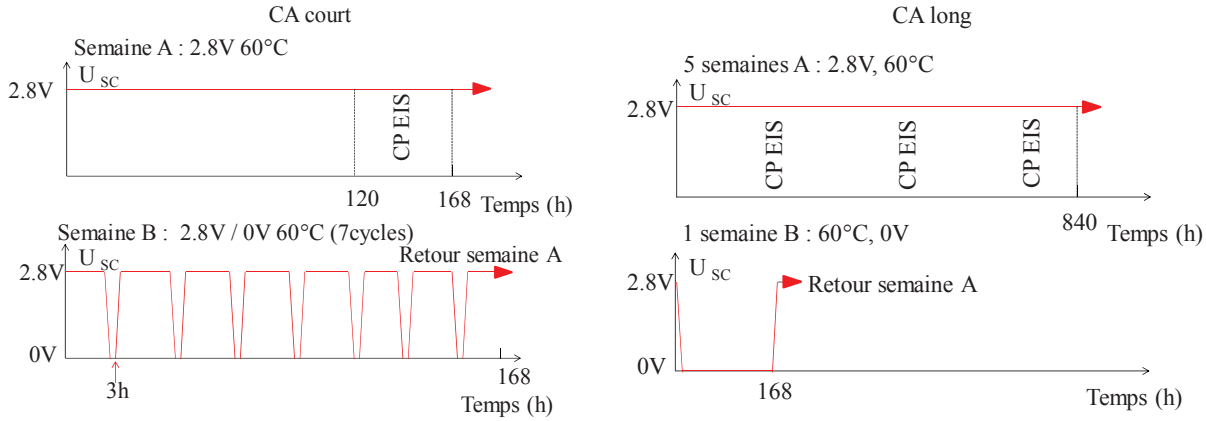


Figure 4.20 Chronogrammes des essais complémentaires CA court et CA long

La Figure 4.21 présente la comparaison du vieillissement CS 2.8 V, 60 °C avec les vieillissements CA qui se déroulent aux mêmes conditions calendaires à la seule différence que la tension du supercondensateur est ramenée périodiquement à 0 V. Les temps d'arrêts sont comptabilisés sur les Figures. Si le vieillissement était seulement fonction des niveaux de contraintes calendaires (c'est-à-dire la tension et la température) les vieillissements CA devraient conduire à des cinétiques de vieillissement plus faibles que le vieillissement CS à causes des phases d'arrêt qui se déroulent à contrainte nulle en tension. Or nous remarquons que :

- La présence d'arrêts (en termes de niveau de tension) accélère considérablement la cinétique de dégradation de la résistance à 100mHz. La présence d'un arrêt journalier de courte durée (en semaine B) implique une accélération du vieillissement plus conséquente que la présence d'arrêts moins fréquents et de plus longues durées.
- La présence d'arrêts répétés et de courtes durées a un effet drastique sur l'évolution de la capacité pour les fabricants A et B. La capacité du fabricant C semble moins

affectée par la présence d'arrêts de vieillissement répétés que celles des autres fabricants.

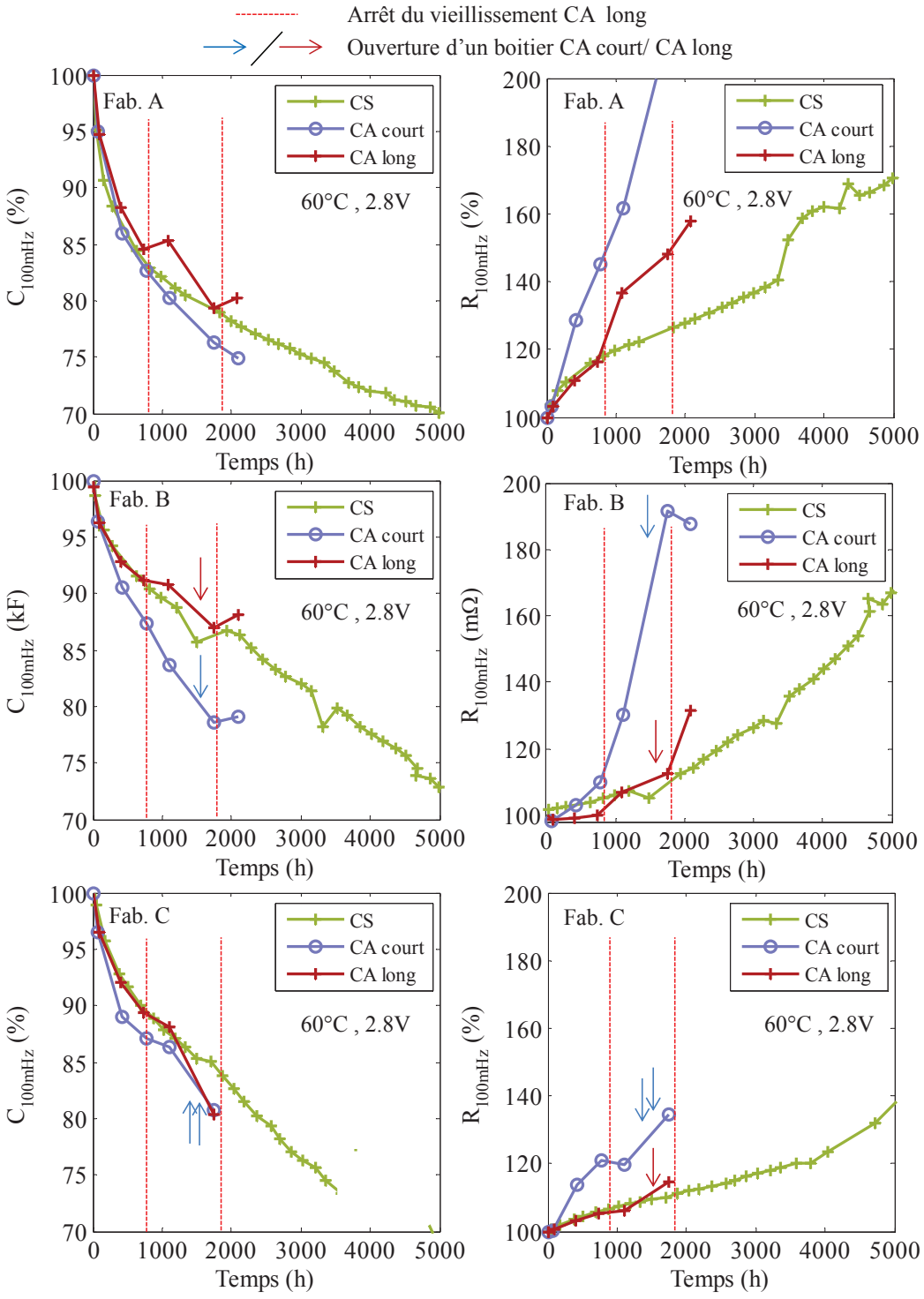


Figure 4.21 Présentation des impacts des différents arrêts de vieillissement lors d'un vieillissement CS

La Figure 4.22 présente une interprétation possible de l'impact des arrêts de vieillissement sur le vieillissement calendaire. Nous savons que la taille des pores est proche de celle des ions solvatés par exemple pour les micropores ou les mésopores de petit diamètre.

Ainsi, des phénomènes de bouchons peuvent se produire lorsqu'un ion chargé se place dans un pore bloquant l'accès à celui-ci à l'ensemble des autres charges. Une partie des pores peut donc être donc préservée du vieillissement. Si l'état de charge du supercondensateur reste toujours identique les parties de pores sans charge restent donc préservées du vieillissement. Lors d'un arrêt du vieillissement, les charges ioniques sont libérées des pores entrainant éventuellement avec elles les molécules de gaz adsorbées hors des pores. Ces molécules de gaz désorbées vont alors migrer dans le volume libre du supercondensateur participant ainsi à la montée en pression interne. Ceci peut expliquer l'effet des arrêts sur l'augmentation importante de la partie résistive des supercondensateurs après reprise du vieillissement (la pression interne est un des phénomènes causant la croissance de la résistance des supercondensateurs). La présence de défaillances engendrant des ouvertures précoces des boitiers (voir Figure 4.21) tend également à montrer un phénomène de surpression induit par les arrêts de vieillissement.

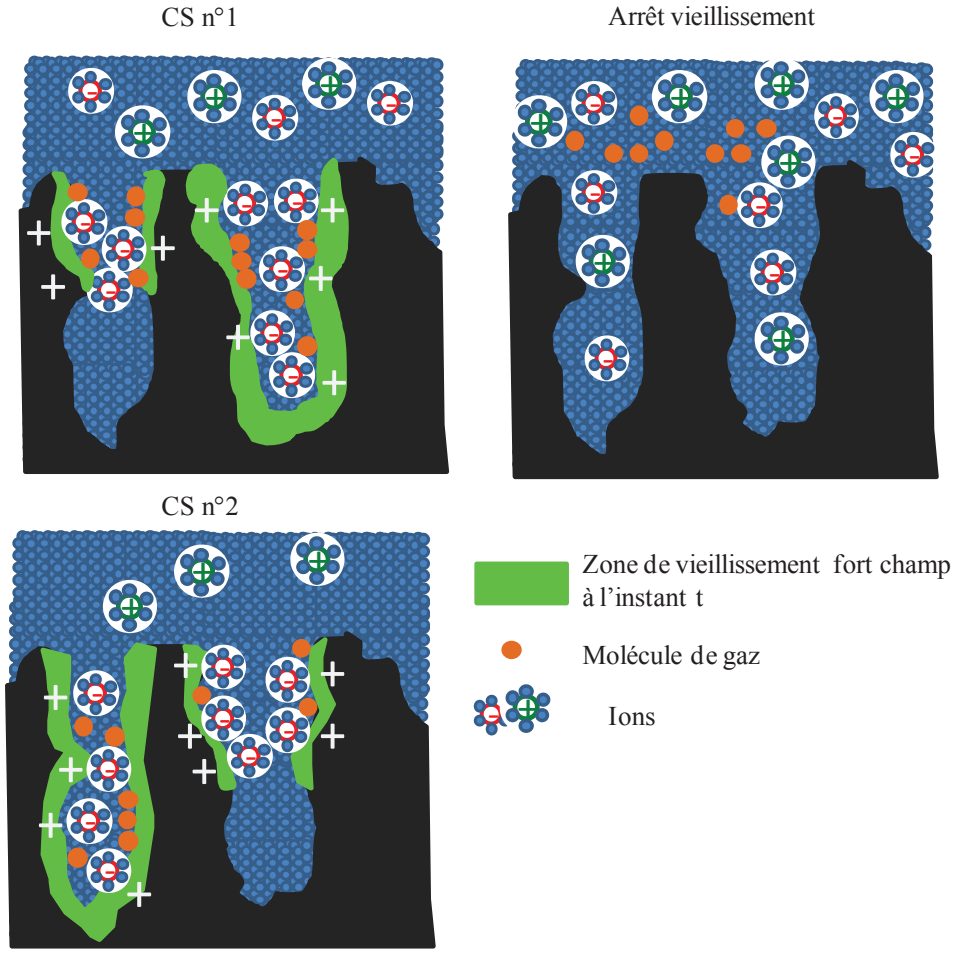


Figure 4.22 Différence de répartition des charges avant et après un arrêt de vieillissement

Après la reprise du vieillissement les charges ioniques se replacent avec une disposition légèrement différente de celle qu'elles avaient lors du vieillissement CS précédant l'arrêt (CS n°1). Nous sommes donc en présence d'un nouveau vieillissement CS qui fait intervenir des zones jusque-là préservées. Ces zones sont très riches en groupes fonctionnels de surface car elles n'ont pas encore subi de vieillissement. Elles vont donc engendrer un

vieillissement de type phase de brûlage lorsque des ions pourront y entrer. Ainsi, plus le nombre d'arrêt est important, plus les zones ayant subi un fort vieillissement sont nombreuses. On peut donc dire que les arrêts homogénéisent le vieillissement sur l'ensemble des électrodes. Cela explique pourquoi le vieillissement CA court produit un vieillissement très accéléré. En effet, lors de cet essai, le supercondensateur est souvent chargé et déchargé ce qui le place dans un état permanent de « début » de vieillissement (vieillissement rapide) sur les nouvelles zones explorées. Le cas du fabricant C peut également trouver une explication. En effet l'accélération de la dégradation de la capacité pour ce dernier n'est pas aussi conséquente que pour les autres fabricants lors de l'essai CA court. De plus, les ouvertures boitiers apparaissent extrêmement tôt pour le fabricant C et sont particulièrement conséquentes (jusqu'à -30 g d'électrolyte) comme le montre la Figure 4.23. Suite à l'analyse des spectres initiaux et finaux et des réponses temporelles des éléments du fabricant C aux excitations de courant, nous avons inféré que les pores des électrodes des éléments du fabricant C sont de plus faible longueur que ceux des fabricants A et B (voir § 3.2). Or pour des pores de faible longueur les zones de vieillissement préservées sont moins nombreuses que pour des pores longs. Ceci peut expliquer l'impact limité des arrêts de vieillissement sur la cinétique de dégradation de la capacité pour le fabricant C. De plus, le fait que les pores soient courts favorise les phénomènes de conduction des molécules gazeuses de la porosité vers le volume libre du supercondensateur. Ceci correspond aux fuites d'électrolytes observées (qui sont très importantes pour le fabricant C).



Figure 4.23 Fuite d'électrolyte lors des vieillissements CA court et CA long des supercondensateurs du fabricant C sur la paroi inférieure de l'enceinte thermique

Nous pouvons donc conclure que le vieillissement CS est très influencé par une variation de tension aux bornes des composants.

Contrairement aux idées reçues [44] [58], une descente en tension semble avoir des effets accélérateurs pour le vieillissement. Dans l'industrie, la remise à 0V des supercondensateurs lorsqu'ils ne sont pas sollicités est une méthode utilisé pour réduire le vieillissement des packs de supercondensateurs. D'après les résultats présentés ci-dessus, cette méthode semble plutôt néfaste puisqu'elle engendre une diminution de la durée de vie des composants.

Conclusion Générale

Les travaux entrepris durant cette thèse s'inscrivent dans une démarche globale visant à améliorer la prédiction de la durée de vie des systèmes de stockage d'énergie et le diagnostic des mécanismes physiques à l'origine des dégradations des performances électriques de ces composants. Plus précisément, l'étude porte sur l'analyse des mécanismes de vieillissement des supercondensateurs utilisés dans les véhicules hybrides et sur leurs impacts sur leur durée de vie. Ces travaux abordent divers aspects théoriques telle que l'amélioration de la modélisation électrique du composant et l'utilisation des paramètres des modèles en tant qu'élément représentatif d'un ou plusieurs phénomènes physiques. Les travaux comportent également un important volet expérimental sur les essais de vieillissement accéléré. Ce type de recherche s'insère dans la continuité des travaux entrepris par les trois laboratoires partenaires du projet (AMPERE, LTN IFSTTAR, IMS) qui allient essais et modélisations afin de mieux interpréter et prévoir le vieillissement des systèmes de stockage de l''énergie.

Dans un premier temps, nous avons réalisé un tour d'horizon bibliographique concernant une grande partie des problématiques liées au fonctionnement et au vieillissement des supercondensateurs. Nous avons tout d'abord étudié les spécificités des supercondensateurs par rapport à d'autres systèmes de stockage (condensateurs, batteries). Le stockage d'énergie grâce à la double couche électrique confère au supercondensateur des propriétés intermédiaires (en termes d'énergie et de puissance) entre les condensateurs et les batteries. Les différents matériaux et technologies des constituants du supercondensateur ont également été étudiés. Notre intérêt s'est porté plus particulièrement sur des supercondensateurs de puissance les plus communs, utilisant des électrodes de forte surface spécifique à base de charbon actif et un solvant organique. Le charbon actif implique une porosité nanométrique de l'électrode avec une répartition statistique de la taille des pores. Nous pouvons distinguer trois types de pores selon leurs diamètres d'ouverture et la taille des ions solvatés présents dans l'électrolyte (les micropores, les mésopores et les macropores). Le mode de stockage des ions, particulier à chaque type de pore, est rappelé. Le charbon actif est également riche en espèces "parasites" appelées groupes de surface. Les produits de réactions (gazeux et solides) de ces groupes participent au bouchage des pores et à l'augmentation de la pression interne du supercondensateur engendrant le vieillissement de ce dernier.

La première contribution de notre étude concerne la mise en place et le suivi d'essais de vieillissement basés sur des contraintes proches de celles observées dans les applications liées aux véhicules hybrides. Il a été choisi d'orienter les essais sur une base de vieillissements calendaires pour plusieurs niveaux de contraintes afin de représenter au mieux l'utilisation d'un véhicule hybride puisque pendant 95% du temps de la vie du véhicule, celui-ci est en parking et les systèmes de stockage d'énergie ne sont donc sollicités ni en charge ni en décharge. Des essais de vieillissement intégrant les contraintes supplémentaires concernant les ondulations de courant haute fréquence rencontrées sur le réseau électrique des véhicules hybrides ont également été réalisés. Enfin, nous avons réalisé des essais calendaires alternant les nivaux de tensions afin d'étudier les effets des baisses de charges prolongées sur le vieillissement du supercondensateur. Notons que les essais de vieillissement ont porté sur des

supercondensateurs basés sur les mêmes types d'électrodes et d'électrolyte mais provenant de trois fabricants différents.

La deuxième contribution des travaux de recherche concerne le suivi des phénomènes physiques de vieillissement selon le type de pore. Nous avons exploité des résultats de vieillissements calendaires, entre autre à l'aide du modèle multipore développé au laboratoire AMPERE et à l'IFSTTAR en 2006 par A. Hammar. Ce modèle permet de séparer les pores en fonction de leurs constantes de temps électriques. Nous avons lié ces dernières aux diamètres d'ouverture des pores en considérant l'hypothèse qu'ils aient des profondeurs équivalentes. L'exploitation des résultats de vieillissement calendaire montre que les micropores sont plus affectés lors de la phase rapide, en début de vieillissement, que les mésopores et les macropores. Une représentation de la croissance du bouchage de l'électrode en fonction des types pores a été proposée.

La troisième contribution concerne l'établissement d'une loi de suivi du vieillissement calendaire des supercondensateurs. La loi de vieillissement d'Eyring (basée sur le temps d'apparition d'une perte de capacité de -20 % par rapport à la capacité initiale) a été rappelée et ses paramètres ont été calculés pour plusieurs niveaux de contraintes. Deux lois de suivi ont été proposées permettant d'exprimer a diminution de la capacité en fonction du temps. Une loi de suivi basée sur les isothermes d'adsorption de Langmuir a tout d'abord été présentée. Cependant, nous avons montré que celle-ci est plus adaptée au suivi de vieillissement par cyclage qu'au vieillissement calendaire. En effet, l'absence de phénomène de régénération après un arrêt (ou une chute de tension prolongée aux bornes du supercondensateur s'accompagnant de phénomène de désorption des gaz) et une reprise du vieillissement calendaire semble montrer que ce ne sont pas des gaz adsorbés qui sont majoritairement à l'origine de la perte de capacité. Nous avons donc proposé une loi de suivi qui associe la perte de capacité à la croissance d'une couche d'interface électrode/électrolyte constituée de produits de réaction d'oxydoréduction. Cette loi est une fonction en racine carrée du temps. Elle est très utilisée pour le suivi du vieillissement des batteries lithium-ion mais relativement peu pour celui des supercondensateurs. Nous observons une bonne corrélation entre les résultats expérimentaux de décroissance de la capacité en fonction du temps et cette loi. Nous avons ainsi pu déduire une loi de dépendance entre les paramètres de l'expression de la variation de la capacité en fonction du temps et les contraintes calendaires.

La quatrième contribution des travaux concerne l'exploitation des essais originaux faisant intervenir des contraintes supplémentaires ajoutées aux vieillissements calendaires. La première conclusion est qu'il n'y a pas d'influence des ondulations de courant et ce quelle que soit la fréquence du signal. Le résultat majeur de ces derniers travaux concerne les vieillissements calendaires alternant les tensions de vieillissement entre 0 V et 2.8 V. En effet, contrairement à ce que prédisaient toutes les lois estimant la durée de vie établies jusqu'à maintenant, nous avons montré que le fait de descendre périodiquement la tension à 0V induit une accélération drastique du vieillissement. Une interprétation de cette augmentation de la cinétique de vieillissement malgré une baisse du niveau de contrainte en tension a été proposée. En se déchargeant, les molécules de gaz adsorbées à la surface de l'électrode sont libérées et participent à une montée en pression du supercondensateur. De plus, le brassage

des charges ioniques entraine le vieillissement de toute la surface de l'électrode, ce qui n'est pas le cas avec le vieillissement calendaire où les charges conservent leur disposition initiale pendant tout la période de vieillissement.

Il reste, cependant des travaux de recherche à accomplir à moyen terme, notamment il serait souhaitable :

- d'établir un lien et si possible une expression physique reliant la croissance de la couche d'interface électrode/électrolyte et la perte de capacité,
- d'améliorer la loi de décroissance de la capacité en fonction du temps en ajoutant des paramètres physiques supplémentaires,
- de proposer une loi de suivi précise sur l'augmentation de la résistance série du avec le temps,
- de corréler précisément les paramètres des lois de suivi avec les niveaux de contrainte,
- de confirmer ou d'infirmer l'effet néfaste des arrêts sur la durée de vie lors d'un vieillissement par cyclage, ce qui permettrait d'établir une stratégie pour améliorer la durée de vie des supercondensateurs pour des applications telles que celles des véhicules hybrides comportant des phases de cyclage combinée avec de phases de repos.

Liste des références

[1] R. German, P. Venet, A. Sari, O. Briat, and J. M. Vinassa, “Interpretation of electrochemical double layer capacitors (supercapacitors) floating ageing by multi-pore model”, in *IPEC, 2012 Conference on Power Energy*, 2012, pp. 218–223.

[2] H. V. Helmholtz, *Ann. Phys.*, vol. 29, p. 337, 1897.

[3] H. I. Becker, “Low voltage electrolytic capacitor”, US Patent 2,800,616, 1957.

[4] A. Rightmare, “Electrical energy storage apparatus”, US Patent 3,288,641, 1962.

[5] Cantecsystems, “A brief history of supercapacitors”, Cantecsystems, Tech. Rep., sept 2007.

[6] *BCC research*, 2011.

[7] EPE, “Brazilian energy balance”, Ministro de minas et energia, Tech. Rep., 2009.

[8] Available: http://prixdubaril.com/

[9] S. Verhelst, P. Maesschalck, N. Rombaut, and R. Sierens, “Efficiency comparison between hydrogen and gasoline, on a bi-fuel hydrogen/gasoline engine”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 5, pp. 2504 – 2510, 2009.

[10] http://www.indexmundi.com/commodities/?commodity=crude-oil-brent&months=300

[11] A. Yu, L. Silva, C. Chu, P. Nascimento, and A. Camargo, “Electric vehicles: Struggles in creating a market”, in *Technology Management in the Energy Smart World (PICMET), 2011 Proceedings of PICMET ’11*, 2011, pp. 1–13.

[12] A. Khaligh and Z. Li, “Battery, ultracapacitor, fuel cell, and hybrid energy storage systems for electric, hybrid electric, fuel cell, and plug-in hybrid electric vehicles: State of the art”, *Vehicular Technology, IEEE Transactions on*, vol. 59, no. 6, pp. 2806–2814, 2010.

[13] D. Weingarth, A. Foelske-Schmitz, and R. Kötz, “Cycle versus voltage hold, which is the better stability test for electrochemical double layer capacitors?”, *Journal of Power Sources*, vol. 225, pp. 84 – 88, 2013.

[14] D. Richard and Y. Dubel, “Valeo stars technology: A competitive solution for hybridization”, in *Power Conversion Conference - Nagoya, 2007. PCC ’07*, 2007, pp. 1601–1605.

[15] T. Teratani, K. Kuramochi, H. Nakao, T. Tachibana, K. Yagi, and S. Abou, “Development of toyota mild hybrid system (ths-m) with 42v powernet”, in *Electric Machines and Drives Conference, 2003. IEMDC’03. IEEE International*, vol. 1, 2003, pp. 3–10.

[16] F. Savoye, P. Venet, M. Millet, and J. Groot, “Impact of periodic current pulses on li-ion battery performance”, *Industrial Electronics, IEEE Transactions on*, vol. 59, no. 9, pp. 3481 –3488, sept. 2012.

[17] M. Montaru, J. Diard, S. Pelissier, and F. Badin, “Contribution à l’évaluation du vieillissement des batteries de puissance utilisées dans les véhicules hybrides selon leurs usages”, Ph.D. dissertation, Institut Polytechnique de Grenoble, 2009.

[18] H. E. Brouji, O. Briat, J. Vinassa, N. Bertrand, and E. Woirgard, “Impact of calendar life and cycling ageing on supercapacitor performance”, *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, vol. 58, pp. 3917–3929, 2009.

[19] P. Simon and Y. Gogotsi, “Materials for electrochemical capacitors”, *Nat Mater*, vol. 7, no. 11, pp. 845–854, Nov. 2008.

[20] G. Gouy, *J. Phys.*, vol. 9, p. 457, 1910.

[21] O. Stern, *Z. Electrochem.*, vol. 18, p. 508, 1924.

[22] M. technologies, “Product guide – maxwell technologies boostcap ultracapacitors”, 2009.

[23] P. Thounthong, B. Davat, S. Rael, and P. Sethakul, “Fuel cell high-power applications”, *Industrial Electronics Magazine, IEEE*, vol. 3, no. 1, pp. 32–46, 2009.

[24] M. Makdessi, A. Sari, and P. Venet, “Modeling of metallized polymer films capacitor’s impedance”, in *IECON 2012 - 38th Annual Conference on IEEE Industrial Electronics Society*, 2012, pp. 4048–4053.

[25] J. M. V. Nabais, C. E. C. Laginhas, P. Carrott, and M. R. Carrott, “Production of activated carbons from almond shell”, *Fuel Processing Technology*, vol. 92, no. 2, pp. 234 – 240, 2011.

[26] M. Auta and B. Hameed, “Preparation of waste tea activated carbon using potassium acetate as an activating agent for adsorption of acid blue 25 dye”, *Chemical Engineering Journal*, vol. 171, no. 2, pp. 502 – 509, 2011.

[27] M. Auta and B. Hameed, “Optimized waste tea activated carbon for adsorption of methylene blue and acid blue 29 dyes using response surface methodology”, *Chemical Engineering Journal*, vol. 175, pp. 233 – 243, 2011.

[28] T. M. Alslaibi, I. Abustan, M. A. Ahmad, and A. A. Foul, “A review: production of activated carbon from agricultural byproducts via conventional and microwave heating”, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 88, no. 7, pp. 1183–1190, 2013.

[29] K. Foo and B. Hameed, “Preparation of activated carbon from date stones by microwave induced chemical activation: Application for methylene blue adsorption”, *Chemical Engineering Journal*, vol. 170, no. 1, pp. 338 – 341, 2011.

[30] H. Demiral and G. Gunduzoglu, “Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse”, *Bioresource Technology*, vol. 101, no. 6, pp. 1675 – 1680, 2010.

[31] J. Romanos and al., “nanospace engineering of koh activated carbon”, *IOP nanotechnology*, vol. 23, 2012.

[32] W. Shen, Z. Li, and Y. Liu, “Surface chemical functional groups modification of porous carbon”, *Recent Patents on Chemical Engineering*, vol. 1, pp. 27–40, 2008.

[33] N. Bertrand, “Caractérisation électrique, mise en évidence des phénomènes physicochimiques et modélisation fractionnaire des supercondensateurs à électrodes à base de carbone activé”, Ph.D. dissertation, Université Bordeaux 1, 2011.

[34] H. Boehm, “Chemical identification of surface groups”, Ser. Advances in Catalysis, H. P. D.D. Eley and P. B. Weisz, Eds. Academic Press, 1966, vol. 16, pp. 179 – 274.

[35] P. Azais, L. Duclaux, P. Florian, and D. Massiot, “Causes of supercapacitors ageing in organic electrolyte”, *Journal of power sources*, vol. 171, pp. 1046–1053, 2007.

[36] J. Gamby, P. Taberna, P. Simon, J. Fauvarque, and M. Chesneau, “Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors”, *Journal of Power Sources*, vol. 101, no. 1, pp. 109 – 116, 2001.

[37] M. M. Dubinin, “The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces”, *Chemical Reviews*, vol. 60, no. 2, pp. 235–241, 1960.

[38] R. Marsh an Rodrigez, *Activated carbon*. Elsevier Science, 2006.

[39] Jaidev, R. Jafri, and S. Ramaprabhu, “Hydrothermal synthesis of ruo2xh2o/graphene hybrid nanocomposite for supercapacitor application”, in *Nanoscience, Technology and Societal Implications (NSTSI), 2011 International Conference on*, 2011, pp. 1–5.

[40] T. Xue, C.-L. Xu, D.-D. Zhao, X.-H. Li, and H.-L. Li, “Electrodeposition of mesoporous manganese dioxide supercapacitor electrodes through self-assembled triblock copolymer templates”, *Journal of Power Sources*, vol. 164, no. 2, pp. 953 – 958, 2007.

[41] H. Chen, B. Wei, and D. Ma, “Energy storage and management system with carbon nanotube supercapacitor and multidirectional power delivery capability for autonomous wireless sensor nodes”, *Power Electronics, IEEE Transactions on*, vol. 25, no. 12, pp. 2897–2909, 2010.

[42] P. Sharma and T. Bhatti, “A review on electrochemical double-layer capacitors”, *Energy Conversion and Management*, vol. 51, no. 12, pp. 2901 – 2912, 2010.

[43] C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P.-L. Taberna, Y. Gogotsi, and P. Simon, “Relation between the ion size and pore size for an electric double-layer capacitor”, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, no. 9, pp. 2730–2731, 2008.

[44] H. El Brouji, “Prise en compte du vieillissement dans la modélisation des supercondensateurs”, Ph.D. dissertation, Universite Bordeaux 1, 2009.

[45] R. Lin, P. Taberna, J. Chmiola, D. Guay, Y. Gogotsi, and P. Simon, “Microelectrode study of pore size, ion size, and solvent effects on the charge/discharge behavior of microporous carbons for electrical double-layer capacitors”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, pp. 7–12, 2009.

[46] M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, and B. Scrosati, “Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future”, *Nat Mater*, vol. 8, pp. 1476–1122, 2009.

[47] A. Balducci, R. Dugas, P. Taberna, P. Simon, D. Plée, M. Mastragostino, and S. Passerini, “High temperature carbon carbon supercapacitor using ionic liquid as electrolyte”, *Journal of Power Sources*, vol. 165, no. 2, pp. 922 – 927, 2007.

[48] J. Chmiola, C. Largeot, P.-L. Taberna, P. Simon, and Y. Gogotsi, “Desolvation of ions in subnanometer pores and its effect on capacitance and double-layer theory”, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 47, no. 18, pp. 3392–3395, 2008.

[49] P. Simon, “Nanostructuration des carbones activés et supercondensateurs carbone/ carbone de haute densité d’énergie”, *3EI*, vol. 65, pp. 82–87, 2011.

[50] J. Huang, B. G. Sumpter, and V. Meunier, “A universal model for nanoporous carbon supercapacitors applicable to diverse pore regimes, carbon materials, and electrolytes”, *Chemistry A European Journal*, vol. 14, no. 22, pp. 6614–6626, 2008.

[51] G. Salitra, A. Soffer, L. Eliad, Y. Cohen, and D. Aurbach, “Carbon electrodes for double-layer capacitors i. relations between ion and pore dimensions”, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 147, no. 7, pp. 2486–2493, 2000.

[52] P. Simon and Y. Gogotsi, “Charge storage mechanism in nanoporous carbons and its consequence for electrical double layer capacitors”, *Phil. Trans. R. Soc.*, vol. 368 n°.1923, pp. 3457–3467, 2010.

[53] Y. Gogotsi, A. Nikitin, H. Ye, W. Zhou, J. E. Fischer, B. Yi, H. C. Foley, and M. W. Barsoum, “Nanoporous carbide-derived carbon with tunable pore size”, *Nat Mater*, vol. 2, pp. 591–594, 2003.

[54] R. J. Dombrowski, C. M. Lastoskie, and D. R. Hyduke, “The horvath-kawazoe method revisited”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 187-188, pp. 23 – 39, 2001.

[55] J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, and P. L. Taberna, “Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer”, *Science*, vol. 313, no. 5794, pp. 1760–1763, 2006.

[56] B. Mielnik and D. Fernandez C, “Operational techniques for the floquet hamiltonians”, in *Decision and Control, 2000. Proceedings of the 39th IEEE Conference on*, vol. 1, 2000, pp. 961–966 vol.1.

[57] R. Marcoux, “Réactivité et manipulation de nanotubes de carbone monocouches : fonctionnalisation de surface par greffage covalent et mise en oeuvre comme agent structurant”, Ph.D. dissertation, université d’Angers, 2002.

[58] P. Kreczanik, “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”, Ph.D. dissertation, Université lyon 1, 2011.

[59] D. Chapman, *Philos. Mag.*, vol. 25, p. 475, 1913.

[60] F. Ongaro, S. Saggini, and P. Mattavelli, "Li-ion battery-supercapacitor hybrid storage system for a long lifetime, photovoltaic-based wireless sensor network", *Power Electronics, IEEE Transactions on*, vol. 27, no. 9, pp. 3944 –3952, sept. 2012.

[61] R. Chaari, O. Briat, J. Deletage, E. Woirgard, and J.-M. Vinassa, "How supercapacitors reach end of life criteria during calendar life and power cycling tests", *Microelectronics Reliability*, vol. 51, no. 911, pp. 1976 – 1979, 2011.

[62] J. Kowal, E. Avaroglu, F. Chamekh, A.Senfelds, T. Thien, D. Wijaya, and D. U. Sauer, "Detailed analysis of the self-discharge of supercapacitors", *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 1, pp. 573 – 579, 2011.

[63] W. Lajnef, "Modélisation des supercondensateurs et évaluation de leur vieillissement en cyclage actif à forts niveaux de courant pour des applications véhicules électriques et hybrides", Ph.D. dissertation, Université de bordeaux, 2006.

[64] Norme IEC 62576, " Electric double-layer capacitors for use in hybrid electric vehicles : test methods for electrical characteristics", 2009.

[65] R. German, P. Venet, A. Sari, O. Briat, and J. Vinassa, "Comparison of edlc impedance models used for ageing monitoring", in *Renewable Energies and Vehicular Technology (REVET), 2012 First International Conference on*, march 2012, pp. 224 – 229.

[66] H.-K. Song, H.-Y. Hwang, K.-H. Lee, and L. H. Dao, "The effect of pore size distribution on the frequency dispersion of porous electrodes", *Electrochimica Acta*, vol. 45, no. 14, pp. 2241 – 2257, 2000.

[67] T. Funaki, "Evaluating energy storage efficiency by modeling the voltage and temperature dependency in edlc electrical characteristics", *Power Electronics, IEEE Transactions on*, vol. 25, pp. 1231 – 1239, 2010.

[68] L. Zubieta and R. Bonert, "Characterization of double-layer capacitors for power electronics applications", *IEEE transaction on Industry Applications*, vol. 36, no. 01, pp. 199–205, Jan Feb 2000.

[69] S. Moayedi, F. Cingoz, and A. Davoudi, "Accelerated simulation of high-fidelity models of supercapacitors using waveform relaxation techniques", *Power Electronics, IEEE Transactions on*, vol. 28, no. 11, pp. 4903–4909, 2013.

[70] S.-H. Kim, W. Choi, K.-B. Lee, and S. Choi, "Advanced dynamic simulation of supercapacitors considering parameter variation and self-discharge", *Power Electronics, IEEE Transactions on*, vol. 26, no. 11, pp. 3377–3385, 2011.

[71] R. D. Levie, "Electrochemical response of porous and rough electrodes, advances in electrochemistry and electrochemical engineering", *Wiley Interscience*, vol. 6, pp. 329–397, 1967.

[72] A. Hammar, “Modélisation du supercondensateur et étude de son vieillissement. utilisation dans les applications de transport ferroviaire”, Ph.D. dissertation, Univeristé Lyon 1, 2006.

[73] H. Gualous, H. Louahlia, and R. Gallay, “Supercapacitor characterization and thermal modelling with reversible and irreversible heat effect”, *Power Electronics, IEEE Transactions on*, vol. 26, no. 11, pp. 3402–3409, 2011.

[74] A. Eddahech, O. Briat, N. Bertrand, J.-Y. Deletage, and J.-M. Vinassa, “Behavior and state-of-health monitoring of li-ion batteries using impedance spectroscopy and recurrent neural networks”, *International Journal of Electrical Power & Energy Systems*, vol. 42, no. 1, pp. 487 – 494, 2012.

[75] R. Kotz and M. Carlen, “Principles and applications of electrochemical capacitors”, *Electrochimica Acta*, vol. 45, no. 15-16, pp. 2483 – 2498, 2000.

[76] A. Hammar, P. Venet, R. Lallemand, G. Coquery, and G. Rojat, “Study of accelerated aging of supercapacitors for transport applications”, *Industrial Electronics, IEEE Transactions on*, vol. 57, no. 12, pp. 3972 –3979, dec. 2010.

[77] H. E. Brouji, O. Briat, J.-M. Vinassa, N. Bertrand, and E. Woirgard, “Comparison between changes of ultracapacitors model parameters during calendar life and power cycling ageing tests”, *Microelectronics Reliability*, vol. 48, no. 8, pp. 1473 – 1478, 2008.

[78] B. Conway, *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications*, N. York, Ed. Kluwer Academic/Plenum, 1999.

[79] P. Venet, “Amélioration de la sûreté de fonctionnement des dispositifs de stockage d’énergie”, HDR dissertation, Université de Lyon, Laboratoire Ampère, UMR CNRS 5005, Université Claude Bernard, 2007.

[80] Y. Diab, “Etude et modélisation des supercondensateurs: Applications aux systèmes de puissance”, Ph.D. dissertation, Université Lyon1, 2009.

[81] C. A. Toles, W. E. Marshall, and M. M. Johns, “Surface functional groups on acid-activated nutshell carbons”, *Carbon*, vol. 37, no. 8, pp. 1207 – 1214, 1999.

[82] R. Chaari, “Evaluation et modélisation du vieillissement des supercondensateurs pour des applications véhicules hybrides”, Ph.D. dissertation, Université Bordeaux 1, 2013.

[83] P. Verma, P. Maire, and P. Novak, “A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in li-ion batteries”, *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 22, pp. 6332 – 6341, 2010.

[84] C. Wagner, *Z. Phys. Chem. B21.*, vol. B. 21, no. 25, 1933.

[85] Mte 585 oxidation of materials part 1. University of Alabama.

[86] H. J. Ploehn, P. Ramadass, and R. E. White, “Solvent diffusion model for aging of lithium-ion battery cells”, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 151, no. 3, pp. A456–A462, 2004.

[87] M. Ecker, J. B. Gerschler, J. Vogel, S. Kabitz, F. Hust, P. Dechent, and D. U. Sauer, "Development of a lifetime prediction model for lithium-ion batteries based on extended accelerated aging test data," *Journal of Power Sources*, vol. 215, no. 0, pp. 248 – 257, 2012.

[88] M. Uno and K. Tanaka, "Accelerated charge, discharge cycling test and cycle life prediction model for supercapacitors in alternative battery applications", *Industrial Electronics, IEEE Transactions on*, vol. 59, no. 12, pp. 4704 –4712, dec. 2012.

Liste des illustrations

Figure 1.1 Histoire des supercondensateurs depuis le premier brevet [3] (a) jusqu'à l'introduction du séparateur poreux (b) [4] et l'architecture moderne bobinée (c) 7
Figure 1.2 Evolution du marché des supercondensateurs (d'après les données de BCC Research [6]) 8
Figure 1.3 Evolution du prix du pétrole depuis 1993 [10] 9
Figure 1.4 Caractéristiques techniques de modèles de véhicules électriques 9
Figure 1.5 Les différents niveaux et architectures d'hybridation 10
Figure 1.6 Récapitulatif des fonctionnalités électriques pour les différents types de véhicules 11
Figure 1.7 Principe de fonctionnement d'une batterie Li-ion en charge et en décharge 12
Figure 1.8 Principe du stockage d'énergie en double couche électrique 15
Figure 1.9 Principe de fonctionnement des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (cas particulier d'un électrolyte aqueux) 15
Figure 1.10 Comparatif des différents SSE dans le plan de Ragone 16
Figure 1.11 Photographies MEB d'un grain de carbone activé (a) et de la surface de l'électrode contenant les grains de carbone liés (b) 17
Figure 1.12 Constituants des supercondensateurs 17
Figure 1.13 Bobinage des constituants du supercondensateur 17
Figure 1.14 Dépendance de la surface massique du charbon actif en fonction de la matière première et de la technique de carbonisation [28] 19
Figure 1.15 Groupes de surface azotés présents en surface du carbone activé [32] 20
Figure 1.16 Habillage des nanotubes de carbone à l'aide de matériaux pseudo capacitifs dans le but de maximiser la capacité de l'électrode 22
Figure 1.17 Effet de la température sur le spectre d'impédance d'un supercondensateur (dû à la viscosité du solvant) 24
Figure 1.18 Catégorisation d'un pore en fonction des dimensions des charges ioniques 27
Figure 1.19 Stockage ionique dans un macropore 27
Figure 1.20 Stockage ionique dans un mésopore (vue de côté et de face) 28
Figure 1.21 Stockage des ions dans un micropore (vue de côté et de face) 28

Figure 1.22 Distribution volumique des tailles de pores pour électrode poreuse faite en CDC [53] (technique de mesure par adsorption de chlorure de méthyle à différentes températures) 29
Figure 1.23 Evolution de la taille des pores en fonction de la température de chlorination [53] 30
Figure 1.24 Evolution de la capacité surfacique en fonction de la taille des pores [49] [50] .. 31
Figure 1.25 Principe de l'adsorption d'un gaz à la surface d'un solide 32
Figure 1.26 Principe de la chimisorption [57] 33
Figure 1.27 Illustration des mécanismes de vieillissement d'un supercondensateur 35
Figure 1.28 Evolution du spectre d'impédance d'un supercondensateur en vieillissement à 2.8 V 60 °C 36
Figure 1.29 Vieillissement d'éléments SC en mode calendaire et en cyclage [59] 37
Figure 2.1 Positionnement possible du pack de supercondensateurs dans un réseau de puissance d'un véhicule hybride 38
Figure 2.2 Schéma électrique des supercondensateurs pour les vieillissements OC 41
Figure 2.3 Organigramme des caractérisations initiales et finales (CI/CF) 42
Figure 2.4 Protocole et résultats de caractérisation CIM 42
Figure 2.5 Protocole de caractérisation CI/CF EIS 43
Figure 2.6 Protocole de caractérisation CI/CF DC 44
Figure 2.7 Organigramme des caractérisations périodiques durant les vieillissements CS 44
Figure 2.8 Organigramme des caractérisations périodiques durant les vieillissements OC 45
Figure 2.9 Protocole de caractérisation CP DC 46
Figure 2.10 Schéma équivalent de Z_{SC} 47
Figure 2.11 Diagramme de Nyquist de Z_{SC} de 10 mHz à 30 kHz 47
Figure 2.12 Présentation de la zone 1 de Z_{SC} correspondant au stockage d'énergie dans la structure poreuse 48
Figure 2.13 Evolution de la profondeur de pénétration des ions en fonction de la fréquence . 48
Figure 2.14 Schéma équivalent de Z_{SC} dans la gamme de fréquence de stockage d'énergie de la structure poreuse 49
Figure 2.15 Représentation de Z_{SC} pour le calcul de paramètres équivalents 49
Figure 2.16 Calcul direct de la capacité et de la partie résistive de l'impédance du supercondensateur en fonction de la fréquence (supercondensateur neuf) 50
Figure 2.17 Schéma électrique équivalent du modèle double branche 51

Figure 2.18 Cycle de caractérisation temporelle pour le modèle de Zubietta 51
Figure 2.19 Réponse temporelle expérimentale du supercondensateur et simulation par modèle double branche 53
Figure 2.20. Découpage d'un pore et schéma électrique équivalent 54
Figure 2.21 Schéma électrique équivalent du modèle simple pore 55
Figure 2.22 Spectre d'impédance d'une structure simple pore et position de la fréquence coupure 57
Figure 2.23 Simplification d'écriture du modèle simple pore 57
Figure 2.24 Représentation graphique de la méthode d'extraction de la fréquence coupure f_c pour un modèle simple pore et comparaison entre les caractéristiques imposées et extraites . 58
Figure 2.25. Impédance expérimentale du supercondensateur et simulation par le modèle simple pore (SP) 59
Figure 2.26 Détail de la partie haute fréquence du spectre d'impédance et méthode d'identification de R_0 60
Figure 2.27 Méthode d'identification des paramètres du modèle CPE 61
Figure 2.28 Comparaison entre l'impédance expérimentale du supercondensateur et le modèle CPE 61
Figure 2.29 Schéma équivalent du modèle CPE 62
Figure 2.30 Principe du modèle multipore 62
Figure 2.31 Schéma électrique équivalent du modèle MP 63
Figure 2.32 Zone d'influence des différentes branches 63
Figure 2.33 Equivalence entre les résultats expérimentaux d'impédance et le modèle multipore deux branches dans la zone correspondant à l'effet combiné des branches 1 et 2 .. 64
Fig. 2.34. Performances du modèle multipore selon le nombre de branches 66
Figure 2.35 Méthode de calcul des erreurs sur les parties réelle et imaginaire de l'impédance entre les points expérimentaux et le modèle 67
Figure 2.36 Exemples de réponses temporelles en tension d'un supercondensateur et des différents modèles d'impédance le représentant en charge (a), en circuit ouvert post-charge (b) 68
Figure 3.1 Dépendance de la capacité de double couche C_{dl} en fonction de la tension [79] ... 70
Figure 3.2 Evolution de la capacité normalisée à 2.7 V en fonction de la tension pour les trois fabricants (CI EIS) 71

Figure 3.3 Capacités en décharge et en charge (normalisées par rapport à la capacité en décharge) à l'état initial classées par fabricants 72
Figure 3.4 Schéma électrique équivalent du SC lors d'une charge à fort courant 73
Figure 3.5 Pourcentage d'évolution de la capacité en charge et en décharge après vieillissement (CI/CF DC) (mesures à 25°C)..... 75
Figure 3.6 Evolution relative des paramètres du modèle CPE pour un vieillissement CS 60°C 2.8V 76
Figure 3.7 Etat d'une électrode du fabricant B en début et en fin de vieillissement..... 77
Figure 3.8 Impédances élémentaires à l'intérieur d'un mésopore 78
Figure 3.9 Phénomènes de désolvatation partielle pour un micropore 78
Figure 3.10 Adéquation des spectres haute fréquence avec le modèle simple pore 80
Figure 3.11. Présence des groupes de surface en fonction de la taille des pores après purification 82
Figure 3.12. Classement des branches selon la taille des pores et la participation relative à la capacité globale du supercondensateur 82
Figure 3.13 Evolution des constantes de temps des trois branches lors du vieillissement CS 60°C 2.8 V..... 83
Figure 3.14. Evolution des rapports entre les constantes de temps pour un vieillissement CS 2.8 V 60°C..... 84
Figure 3.15 Evolution des paramètres du modèle multipore pour le fabricant A 85
Figure 3.16 Evolution des paramètres du modèle multipore pour le fabricant B 85
Figure 3.17 Effets du vieillissement en CS selon la taille des pores..... 87
Figure 4.1 Evolution du taux de défaillance en fonction du temps de vieillissement..... 91
Figure 4.2 Défaillance prématurée d'un élément (conditions de vieillissement CS identiques 2.8 V, 60°C) 91
Figure 4.3 Evolution des capacités et des résistances normalisées mesurées à 100 mHz..... 93
Figure 4.4 Impact de la température sur l'évolution de C_{100mHz} et de R_{100mHz} (normalisées par rapport à la valeur initiale) pour les vieillissements CS (fabricant A)..... 95
Figure 4.5 Impact de la température sur l'évolution de C_{100mHz} et de R_{100mHz} (normalisées par rapport à la valeur initiale) pour les vieillissements CS (fabricant B) 96
Figure 4.6 Impact de la température sur l'évolution de C_{100mHz} et de R_{100mHz} (normalisées par rapport à la valeur initiale) pour les vieillissements CS (fabricant C) 97

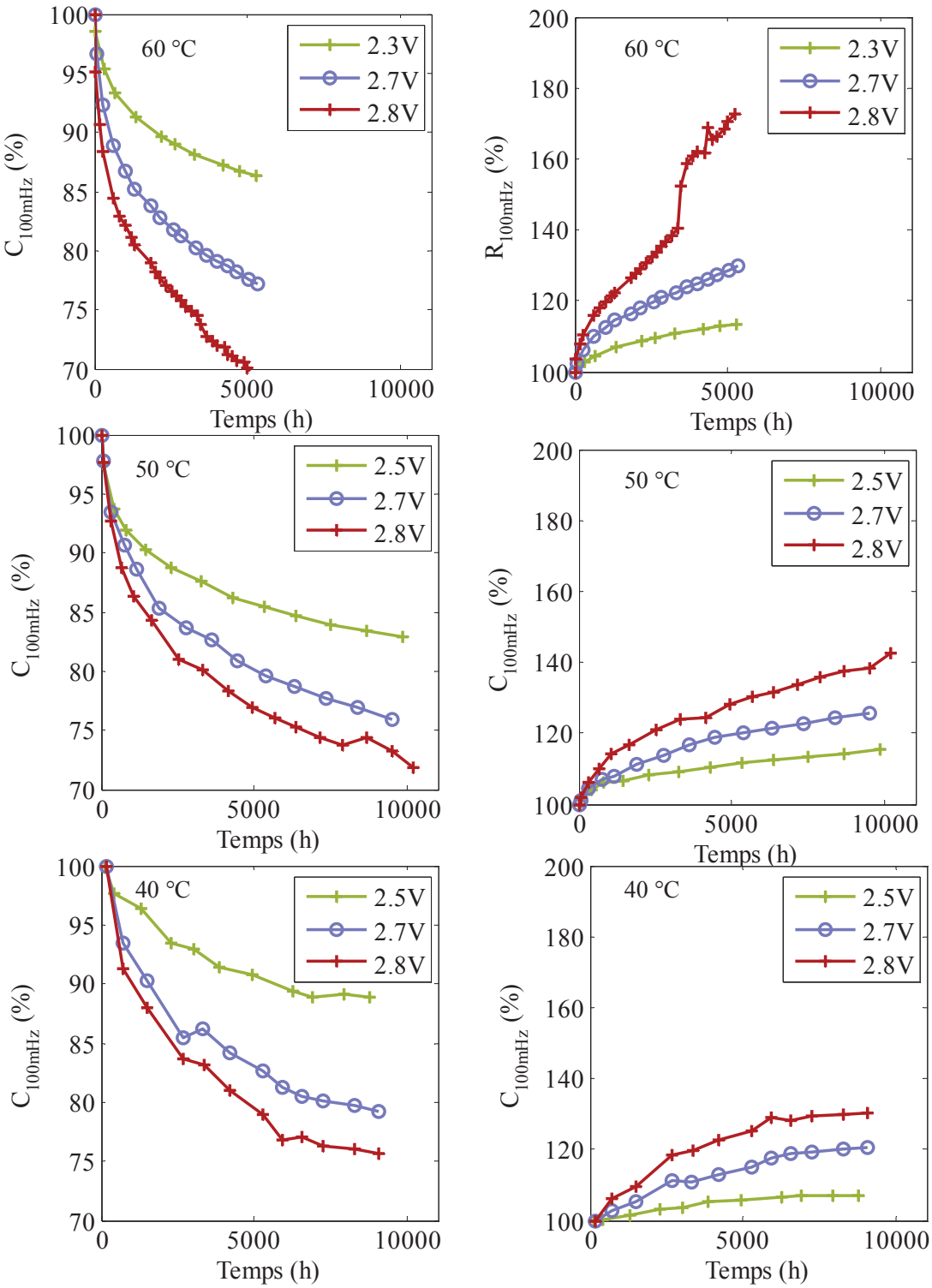
Figure 4.7 Représentation du mécanisme de vieillissement des supercondensateurs par adsorption monocouche de gaz 100
Figure 4.8 Adéquation entre la courbe de décroissance de capacité et le modèle de Langmuir (identification sur la totalité des points (Figure de gauche) et sur ¾ des points (en phase a) (Figure de droite) puis prédiction en phase b (température de vieillissement 60°C). 102
Figure 4.9 Effet d'un arrêt et d'une reprise du vieillissement sur les essais calendaires simples 103
Figure 4.10 Répartition possible des charges et des molécules de gaz adsorbées avant et après vieillissement CS 105
Figure 4.11 Répartition des ions dans les pores lors d'une charge fort courant (cyclage)..... 106
Figure 4.12 Effet des arrêts et des reprises de vieillissement en cyclage [82] 106
Figure 4.13 Exemple de croissance d'une couche d'oxyde à une interface métal/gaz 107
Figure 4.14 Principe de croissance de l'interface surface électrolyte (SEI) à l'intérieur d'un pore de supercondensateur 108
Figure 4.15 Adéquation entre la courbe de décroissance de capacité et le modèle utilisant la croissance de la SEI (identification sur la totalité des points (Figure de gauche) et sur ¾ des points (en phase a) (Figure de droite) puis prédiction en phase b 109
Figure 4.16 Evolution de C_{100mHz} et de R_{100mHz} pour l'ensemble des fabricants et modélisation du vieillissement par la croissance d'une interface SEI 110
Figure 4.17 Evolution du facteur A_C de la loi de suivi du modèle de croissance de la couche SEI en fonction des contraintes appliquées pour les fabricants A, B et C (vieillissement CS) 111
Figure 4.18 Effet de la fréquence d'ondulation de courant sur le vieillissement des supercondensateurs 113
Figure 4.19 Etude de l'influence de l'amplitude des ondulations de courant à 1 kHz sur le vieillissement des supercondensateurs 115
Figure 4.20 Chronogrammes des essais complémentaires CA court et CA long 116
Figure 4.21 Présentation des impacts des différents arrêts de vieillissement lors d'un vieillissement CS 117
Figure 4.22 Différence de répartition des charges avant et après un arrêt de vieillissement . 118
Figure 4.23 Fuite d'électrolyte lors des vieillissements CA court et CA long des supercondensateurs du fabricant C sur la paroi inférieure de l'enceinte thermique 119

Liste des tableaux

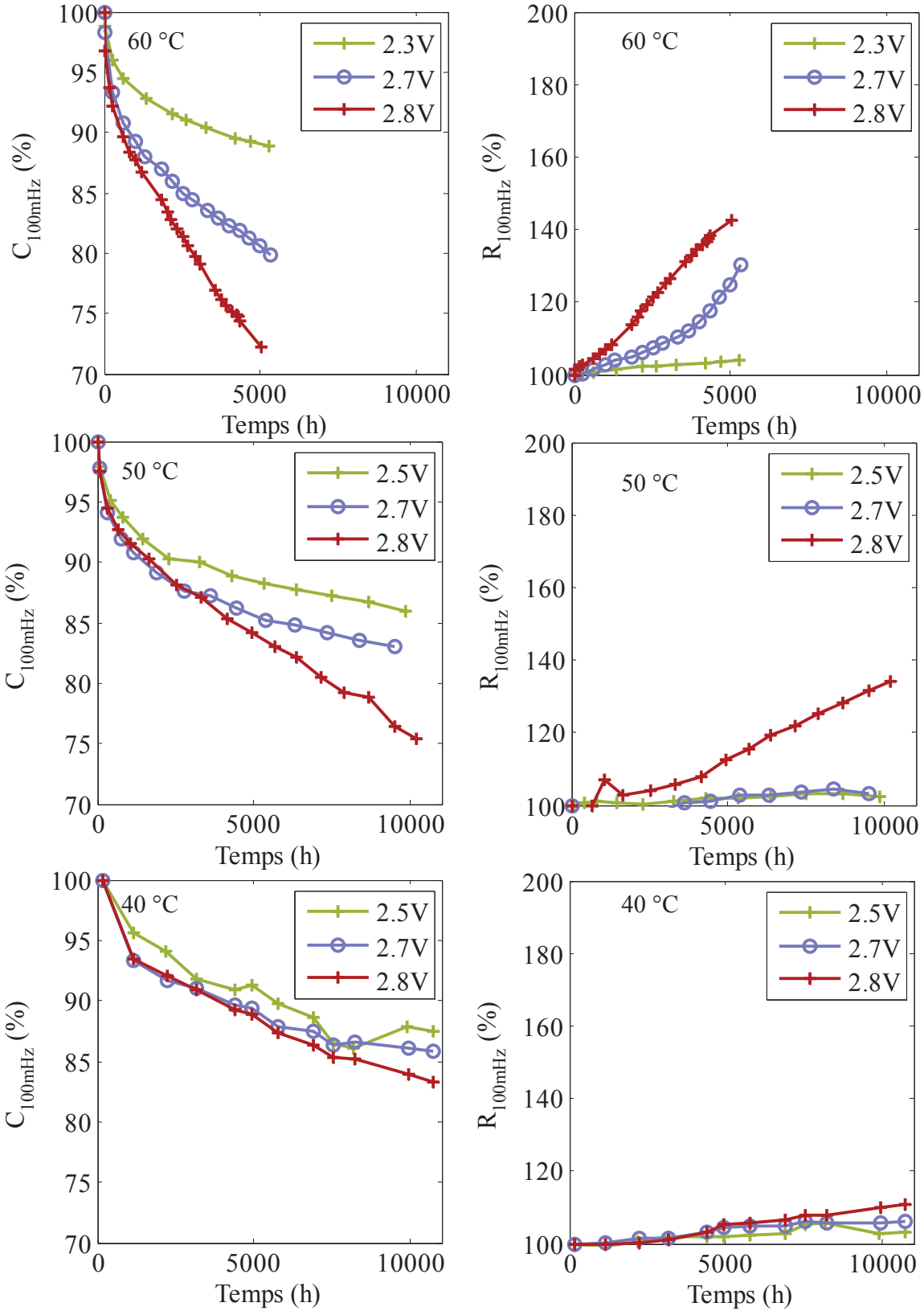
Tableau 1.1 Concentration (mequiv.g^{-1}) des groupes de surface oxygénés pour deux charbons actifs (titrage effectué par Böehm [34]) 20
Tableau 1.2 Caractéristiques de plusieurs carbones activés (PICA) en poudre et en électrodes [36] 21
Tableau 1.3 Caractéristiques de la distribution des tailles de pores pour un CDC à base de carbure de titane TiC en fonction de la température de chlorination (données extraites à partir de [43]]) 23
Tableau 1.4 Valeurs caractéristiques d'électrolyte obtenues en dissolvant le sel ionique Et_4NBF_4 dans de l'acétonitrile (ACN) ou du carbonate de propylène (PC) [45]. 25
Tableau 2.1 Présentation des éléments testés et de leurs caractéristiques constructeurs 39
Tableau 2.2 Plan d'expérience CS 40
Tableau 2.3 Plan d'expérience OC 41
Tableau 2.4 Les différents paramètres résistifs pouvant être extraits des CP DC 46
Tableau 2.5 Erreurs moyennes en BF par fabricant selon le modèle d'impédance utilisé 67
Tableau 3.1 Evolution du pourcentage de dépendance en tension de la capacité à 100 mHz avant et après vieillissement (CI/CF EIS) (mesures à 25°C) 71
Tableau 3.2 Temps moyens de brûlage par fabricant pour un vieillissement CS 2.8V 60°C .. 76
Tableau 3.3 Caractéristiques moyennes des branches en début de vieillissement (t = 0 h) pour deux supercondensateurs issus de fabricants différents 81
Tableau 4.1 Temps nécessaires (en h) pour atteindre une chute de capacité de 20% en vieillissement CS et calcul des facteurs d'accélération en température et en tension. 99
Tableau 4-2 Comparaison des diamètres du dihydrogène et des porteurs de charges ioniques utilisés dans les supercondensateurs à base d'acétonitrile 105

Annexes

Annexe 1 Impact de la tension sur l'évolution deC_{100mHz} et de R_{100Hz} en vieillissement CS pour le fabricant A



Annexe 2 Impact de la tension sur l'évolution deC_{100mHz} et de R_{100Hz} en vieillissement CS pour le fabricant B



Annexe 3 Impact de la tension sur l'évolution de C_{100mHz} et de R_{100Hz} en vieillissement CS pour le fabricant C

