



HAL
open science

Prise en compte du vieillissement dans la modélisation des supercondensateurs

Hassane El Brouji

► **To cite this version:**

Hassane El Brouji. Prise en compte du vieillissement dans la modélisation des supercondensateurs. Electronique. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2009. Français. NNT: . tel-00979045

HAL Id: tel-00979045

<https://theses.hal.science/tel-00979045>

Submitted on 15 Apr 2014

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

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

N° d'ordre : 3947

THÈSE

Présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR

Par

El Hassane EL BROUJI

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Électronique

Prise en compte du vieillissement dans la modélisation des supercondensateurs

Soutenue le 4 décembre 2009

Après avis de :

M. Gérard COQUERY
M. Philippe LEMOIGNE

Directeur de Recherche, INRETS
Professeur, Ecole Centrale de Lille

Devant la commission d'examen formée de :

M. Olivier CAUMONT
M. Gérard COQUERY
M^{me}. Geneviève DUCHAMP
M. Philippe LEMOIGNE
M. Jean-Michel VINASSA
M. Eric WOIRGARD

Ingénieur, Docteur, BATSCAP
Directeur de Recherche, INRETS
Professeur, Université Bordeaux 1
Professeur, Ecole Centrale de Lille
Maître de Conférences, Université Bordeaux 1
Professeur, Université Bordeaux 1

Remerciements

Ces travaux de thèses ont été effectués au sein du Laboratoire de l'intégration du matériau au système de l'Université Bordeaux I, dirigé par le Professeur Pascal Fouillat que je tiens à remercier de m'avoir accueilli au sein de son établissement.

Je tiens à remercier Madame Geneviève DUCHAMP pour le grand honneur qu'elle m'a fait en acceptant d'être président du jury

Je tiens à remercier Monsieur Gérard COQUERY et monsieur Philippe LEMOIGNE pour l'attention qu'ils ont accordé à la lecture, la critique de ce mémoire et à l'honneur qu'ils m'ont fait en assistant à ma soutenance.

Je remercie également Monsieur Olivier CAUMONT pour avoir accepté de faire partie de ce jury et pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Je remercie Monsieur le Professeur Eric WOIRGARD, mon directeur de thèse, pour m'avoir permis de travailler au sein de son équipe.

Mes remerciements s'adressent bien évidemment à Messieurs Jean-Michel VINASSA et Olivier BRIAT respectivement encadrant et co-encadrant de mes travaux de thèse. Qu'ils soient vivement remerciés pour leur excellent encadrement, leur disponibilité, leur motivation et leurs conseils avisés pour la rédaction et la correction de ce mémoire.

Je remercie tous les membres de l'équipe PUISSANCE Stéphane, Jean Yves, Isabelle, Alexandrine, Hervé.

Je tiens à remercier tous les membres du laboratoire IMS aux côtés desquels j'ai eu un très grand plaisir de travailler. Les doctorants Nicolas, Yassine, Adel, Walid, Ludi, Mathieu, Ryad, Kamal (les deux), Othman, Issam, Christophe, Hassen, Ramzi, Fabien. Les stagiaires : Bachir, Paul, Wade, Nicolas, Dorian. Le personnel administratif du laboratoire IMS, plus particulièrement Simone, Fanny et Mireille. Le personnel technique Serge, Patrick, Guillaume.

Enfin qu'il me soit permis de remercier ma famille et mes parents Mina et Mohammed pour les efforts accomplis durant mes années d'études, mes sœurs Zahira, Ilham, Souad et

mon petit frère Maâti à qui je souhaite un prompt rétablissement. Je n'oublis pas mon ami et cousin Karim pour son grand cœur, son aide et sa motivation.

J'adresse également mes remerciements à mes deux tantes et mères adoptives sans qui je ne serais pas arrivé où je suis maintenant, Malika pour son aide dans la partie marocaine de mon cursus scolaire et Samia pour sa disponibilité et sa motivation tout au long de mes années d'études en France. Qu'elles trouvent en ces mots l'expression de ma reconnaissance et ma gratitude.

Je n'oublis pas tous mes amis Hakim, Sami, Samir, Hicham, Jamal, Ahmed, Zakaria, Nourredine, Mohamed, Rachid, Aziz, Abdelatif, abdellah.

Cette thèse est dédiée à la mémoire de mon oncle Abdelaziz décédé trois jours après la soutenance.

Sommaire

Introduction générale.....	5
1. Etat de la technologie des supercondensateurs.....	9
1.1 Introduction	9
1.2 Historique	10
1.3 Principe de fonctionnement des supercondensateurs	13
1.3.1 Structure des supercondensateurs.....	13
1.3.2 Processus de stockage de charges	14
1.3.3 Electrodes	16
1.3.4 Electrolyte	22
1.3.5 Construction des cellules.....	25
1.4 Vieillessement des supercondensateurs	27
1.4.1 Caractéristiques des cellules vieilles.....	27
1.4.2 Processus chimiques à l'origine du vieillessement des SC.....	29
1.5 Conclusion	30
2. Caractérisation et modélisation électrique des supercondensateurs	31
2.1 Introduction	31
2.2 Plateforme expérimentale	32
2.3 Essais de caractérisation	33
2.3.1 Chronopotentiométrie.....	33
2.3.2 Spectroscopie d'impédance.....	37
2.3.3 Autres techniques de caractérisation.....	40
2.4 Modélisation dans le domaine fréquentiel.....	41
2.4.1 Introduction	41
2.4.2 Modèle de la ligne de transmission.....	42
2.4.3 Influence de la dispersion des dimensions des pores	45
2.4.4 Validation du modèle par spectroscopie d'impédance.....	47
2.5 Modélisation dans le domaine temporel.....	53
2.5.1 Simplification du model fréquentiel.....	53
2.5.2 Procédure d'identification des paramètres	56
2.5.3 Validation du modèle	63
2.5.4 Essais de voltammétrie cyclique	64
2.6 Conclusion	67
3. Vieillessement calendaire.....	69
3.1 Introduction	69
3.2 Moyens expérimentaux et spécification des essais.....	70
3.2.1 Présentation de la plateforme d'essais	70
3.2.2 Conditions expérimentales pour le vieillessement calendaire	71
3.3 Evolution du comportement calendaire.....	73
3.3.1 Comportement fréquentiel des SC à l'état chargé.....	74
3.3.2 Comportement fréquentiel des SC à vide.....	76
3.3.3 Changement de mode de vieillessement	78
3.3.4 Comportement temporel des SC	80

3.3.5 Courant de fuite	82
3.4 Influence des conditions de test.....	83
3.4.1 Influence de la tension.....	84
3.4.2 Influence de la température	85
3.4.3 Influence combinée tension / température sur la fin de vie.....	86
3.5 Influence de la technologie.....	87
3.5.1 Eléments de première génération	87
3.5.2 Eléments de même fabricant et de générations différentes	88
3.5.3 Eléments de même fabricant et de capacités différentes.....	89
3.5.4 Résultats des éléments à base de carbonate de propylène.....	93
3.5.5 Evolution de la capacité à vide en fonction de la technologie	95
3.5.6 Relation entre courant de fuite et vieillissement calendaire.....	98
3.6 Bilan des essais de vieillissement calendaire	100
3.7 Conclusion	102
4. Comparaison du vieillissement calendaire et cyclique à forts niveaux de courant	105
4.1 Introduction	105
4.2 Mise en œuvre du cyclage actif des SC	106
4.2.1 Protocole expérimental.....	106
4.2.2 Spécification des profils	106
4.3 Résultats de cyclage actif d'un élément	107
4.3.1 Résultats de caractérisations périodiques	107
4.3.2 Régénération des performances	109
4.3.3 Influence du profil de courant	111
4.3.4 Influence de la technologie	112
4.3.5 Discussion des résultats obtenus	113
4.4 Résultats pour des modules de supercondensateurs	116
4.5 Impact du vieillissement des SC dans une application véhicule micro-hybride	119
4.5.1 Introduction	119
4.5.2 Modélisation systémique.....	119
4.5.3 Résultats de simulation.....	120
4.6 Conclusion	121
5. Conclusion générale	123
6. Références bibliographiques	127
7. Table des illustrations.....	137

Introduction générale

Le développement actuel des véhicules électriques et hybrides (VEH) traduit une volonté de minimiser la consommation des énergies fossiles et les émissions de polluants. La notion d'hybride s'entend alors au sens de l'association d'un moteur à combustion interne avec une machine électrique. Mais, suivant l'architecture du véhicule, les fonctionnalités assurées et le profil de mission, on identifie des demandes de puissance électrique très différentes. Elles ont cependant en commun d'être souvent bi-directionnelles et toujours de nature discontinue, comprenant plusieurs niveaux de durées variables. Pour répondre à cette problématique complexe, une solution repose sur l'utilisation d'une source électrique hybride qui combine les avantages de deux sources en termes de puissance spécifique, d'énergie spécifique, de rendement énergétique et de durée de vie. La source d'énergie fournit alors la puissance moyenne sur l'ensemble de la mission, permettant d'optimiser son dimensionnement. La source de puissance est dédiée au régime transitoire de charge/décharge généralement à forts niveaux de courant. Cela concerne les besoins de la motorisation du véhicule tels que le démarrage du moteur thermique, la récupération au freinage, l'assistance au décollage, mais aussi des équipements auxiliaires fonctionnant par intermittence. Le système StARS est d'ailleurs un bon exemple d'architecture véhicule micro-hybride évolutive [Valeo]. Initialement basé sur une batterie plomb comme unique élément de stockage, ce système est en train d'intégrer un module à supercondensateurs pour acquérir la fonction récupération au freinage et assistance au décollage. Ce développement fait l'objet du programme de recherche SSE14+ (système de stockage d'énergie fonctionnant sous 14+xV) [Brou09c].

Les supercondensateurs (SC) offrent en effet des performances séduisantes pour un usage en source de puissance crête. La nature de leur stockage essentiellement électrostatique et leur très faible résistance interne permet d'atteindre des puissances spécifiques élevées allant jusqu'à 20kW/kg. Malgré une tension élément de l'ordre de 3V et une capacité spécifique de 5kF/kg, la densité d'énergie atteinte se situe aux alentours de 5W.h/kg pour un élément classique de 2000F. Ces caractéristiques sont des atouts majeurs pour des applications VEH, mais les supercondensateurs peuvent également trouver leur place dans d'autres champs d'application tels que les communications numériques, le flash des appareils photo, la téléphonie mobile, les alimentations sans interruption des systèmes informatiques et le stockage d'énergie pour l'éolien ou le solaire.

Dans le cadre d'une démarche globale visant à évaluer la durée de vie des systèmes de stockage d'énergie, la quantification du vieillissement des supercondensateurs constitue un socle incontournable. Des études dans ce sens ont déjà été menées sur le vieillissement en cyclage, notamment au Laboratoire IMS [Lajn06]. Dans leur continuité, il nous paraissait essentiel d'orienter les travaux vers une amélioration de la modélisation et vers une focalisation sur le vieillissement calendaire, ce qui constitue l'objet de la thèse présentée dans ce mémoire.

Ainsi dans le premier chapitre, nous retraçons les progrès réalisés et à venir sur la technologie des supercondensateurs. Nous abordons les aspects touchant aux principes de fonctionnement du stockage, aux matériaux constitutifs et leurs propriétés ainsi qu'à la technique de fabrication. Les origines structurelles de la dégradation des performances intrinsèques et du vieillissement des cellules sont recensées dans l'optique de les relier aux caractéristiques électriques externes. Tout au long de cette partie, nous portons un intérêt particulier aux derniers éléments commerciaux disponibles et d'ores et déjà intégrables dans les applications VEH. Il s'agit principalement des supercondensateurs à électrode au carbone activé utilisant un électrolyte à base d'acétonitrile.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude du comportement dynamique des supercondensateurs. Nous y présentons tout d'abord, les méthodes de caractérisation avancée basées sur des moyens expérimentaux performants essentiellement en spectroscopie d'impédance et en chronopotentiométrie. Leur application à quelques éléments représentatifs fait rapidement apparaître la nécessité de modèles spécifiques aux supercondensateurs. Un premier niveau de modélisation du comportement fréquentiel est proposé sous forme analytique avec sa procédure d'identification. Sa validation est faite par comparaison avec les résultats expérimentaux issus des spectroscopies d'impédance dans toute la gamme d'utilisation en tension et en température. Le second niveau de modélisation repose sur un circuit électrique équivalent plus adaptée à l'étude du comportement temporel bien que comportant un élément à phase constante. Là encore la méthode d'identification proposée utilise les résultats de caractérisation initiale. Enfin, ce modèle est mis à profit pour simuler la réponse en tension des cellules à un profil de courant représentatif d'une application VEH. Il est également utilisé pour expliquer des résultats expérimentaux tels que la dépendance de la capacité en fonction du niveau de courant.

Dans le troisième chapitre, nous présentons et discutons les résultats du vieillissement calendaire des supercondensateurs obtenus à l'issue d'une vaste campagne de tests d'endurance appliqués à un nombre d'éléments important. Nous commençons par décrire le banc de test mis en place au sein de notre plate-forme CACYSSÉE ainsi le protocole expérimental adoptés pour ce vieillissement accéléré. Une première exploitation qualitative des résultats d'évolution des paramètres d'un élément de référence nous permet de dégager certaines hypothèses sur les mécanismes de dégradation des cellules, particulièrement en comparant l'évolution du comportement à l'état à vide et l'état chargé. Ensuite au niveau quantitatif, nous analysons l'impact des conditions de test, en température et en tension, sur le changement des performances au travers des modifications des paramètres des SC. Une synthèse sur l'ensemble des technologies amène à proposer des facteurs d'accélération du vieillissement différenciés en température et en tension. Puis ces évolutions, dont certaines ont conduit à la défaillance, sont mises en regard des caractéristiques structurelles des différents échantillons pour expliquer les mécanismes de dégradation. Le rôle du packaging vis-à-vis de la production de gaz à l'intérieur des cellules est en particulier évoqué.

Finally, the fourth chapter addresses the question of the transposition of results obtained in calendar aging to the case of aging in active cycling. For this, the results of cyclic aging are analyzed through the evolution of the parameters of the proposed model. After having freed oneself from the phenomenon of performance regeneration, one seeks to be able to compare the results in cycling and calendar. For this, one defines a characteristic tension of the cycle that takes into account the disparity of constraints in tension. This allows to be able to associate to these two tests the same acceleration factor in tension. To be complete, this transposition must also proceed to a thermal equivalence based on the same principle. This principle, pending validation, allows to classify the tests in cycling by order of severity of the constraints applied (tension and temperature). The interest of such a method is to be able to estimate the life duration for a given mission profile or to precisely orient the choice of an effective test plan. This method will be particularly useful to explain aging tests in cycling under different conditions.

1. Etat de la technologie des supercondensateurs

1.1 Introduction

Les supercondensateurs sont des éléments de stockage de l'énergie électrique qui offrent une densité de puissance pouvant atteindre quelques dizaines de kW/kg [Burk07]. Cette spécificité est principalement due à la faible résistance série et à la nature essentiellement électrostatique et surfacique du stockage de charges [Pand06]. De ce fait, les supercondensateurs sont capables d'emmagasiner et de restituer une quantité importante d'énergie avec une très grande rapidité et un rendement proche de l'unité [Arul04], [Ding04]. A titre de comparaison, la puissance spécifique admissible par des accumulateurs électrochimiques est plus de 10 fois plus faible, y compris pour les éléments les plus performants du moment tels que les accumulateurs au Lithium [Hall08]. Sur le plan commercial, les cellules actuellement disponibles sur le marché sont basées sur l'utilisation combinée du carbone activé microporeux pour les électrodes et d'un solvant organique ou aqueux pour l'électrolyte [Pand06]. D'autres possibilités de constitution des cellules existent mais leur faisabilité technologique et leur intérêt économique n'ont pas encore été prouvés [Burk00]. Toutefois, la densité d'énergie de ces éléments ne dépasse guère quelques Wh contre 10 à 100 fois plus pour les accumulateurs électrochimiques [Chri08]. Ceci constitue un inconvénient majeur pour les applications nécessitant une grande densité d'énergie, tels les véhicules électriques et hybrides. Leur rôle est donc restreint à combler les lacunes des accumulateurs électrochimiques en terme de densité de puissance et de durée de vie. Les performances des supercondensateurs n'ont cessé d'évoluer durant ces trois dernières décennies. Nous sommes passés des prototypes de faible capacité dédiée principalement aux applications mobiles à des éléments beaucoup plus puissants [Mill07]. De nouveaux prototypes sont à l'étude pour améliorer les performances. Ces efforts se focalisent principalement sur l'amélioration de la densité d'énergie et de la durée de vie qui restent à ce jour les principaux points faibles [ConW99]. Par exemple, certaines versions de cellules, dites « asymétriques » permettent d'augmenter la densité d'énergie [Liga09]. Dans ce chapitre, nous commençons par rappeler brièvement les différentes phases de développement de la technologie, en partant de l'invention au 19^{ème} siècle jusqu'à l'utilisation industrielle de ces dernières années.

1.2 Historique

Le principe de la double couche électrique a été découvert au 19^{ème} siècle et décrit en 1879 par Helmholtz [ConW99]. Cependant, il faut attendre l'année 1957 pour trouver le premier brevet traitant de ce sujet. Ce brevet est attribué à H.I. Becker de General Electric qui a proposé un prototype de condensateur basé sur le carbone poreux de grande surface spécifique [Mill07]. Ainsi, une forte valeur de capacité est obtenue en dépit de l'ignorance du principe de fonctionnement de ces cellules. Malgré les efforts consentis lors de cette première étude, ce composant n'a pu être industrialisé du fait de sa difficulté d'utilisation et de son encombrement figure 1.1.a.

Robert A. Rightmire s'est sans doute inspiré de cette première expérience pour développer son propre prototype de supercondensateurs. C'est à ce chimiste de Standard Oil Company Of Ohio (SOHIO) que l'on attribue l'invention du supercondensateur sous sa forme actuelle. Son brevet a été déposé en 1962 [Righ66] et fut suivi en 1966 de l'attribution, au sein de la compagnie SOHIO, de plusieurs chercheurs pour développer cette technologie prometteuse. Donald L. Boos, qui a pris la suite des travaux en 1970, a permis à la compagnie d'éditer un bon nombre de brevets et de publications qui couvrent tous les aspects de la technologie des supercondensateurs. A cette époque, les cellules sont connues sous le nom de condensateur électrocinétiques et le filtrage de puissance est considéré comme un marché potentiel. Tous les efforts sont alors tournés vers l'adaptation des cellules à cette application. En 1971, l'endettement de la compagnie SOHIO a retardé le développement et la commercialisation de cette technologie. En 1977, les travaux de développement des supercondensateurs ont repris. La gamme de produit « Maxcap », illustrée par la figure 1.1.b, est commercialisée en 1980. Il s'agit de cellules à base de carbone activé et d'électrolyte aqueux d'une capacité de quelques farads, d'une tension de polarisation de 5.5V et d'une grande résistance interne. A noter que ces cellules sont obtenues par la mise en série de plusieurs éléments. Le fiasco commercial qu'a rencontré le produit a conduit SOHIO à céder sa licence au japonais NEC [Mill07].

(a) Condensateur breveté par General Electric

(b) Construction de la cellule brevetée par SOHIO

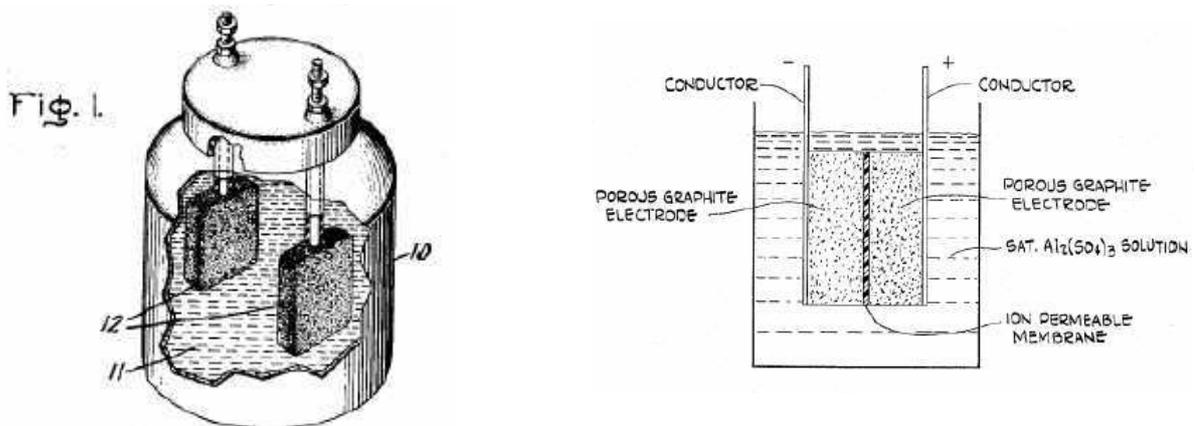


Figure 1.1 Premiers prototypes de supercondensateur de General Electric et SOHIO

Fort d'une expérience de trois ans dans le développement de SC et de celle acquise par SOHIO, le japonais NEC a commencé la production de sa gamme « FA series » en 1978 et, pour la première fois, le nom de supercondensateur est évoqué. La production à large échelle commence en 1980 et les ventes de cette gamme débutent deux ans plus tard. Ces cellules caractérisées par une faible tension de polarisation et une grande résistance série ont trouvé

leur place dans le domaine de sauvegarde de mémoire. NEC propose des produits de forte tension de polarisation, obtenus par la mise en série de 6 à 8 éléments.

Jusqu'aux années 1980, seuls les condensateurs de faible capacité (<10F) sont commercialisés. La production de supercondensateurs proprement dit a débuté en 1990 avec la mise sur le marché par Panasonic de prototypes de plusieurs centaines de Farads et d'une tension de polarisation de 2.3V (470F et 1500F). En 1991, le département américain à l'énergie (DOE) confie à la compagnie Maxwell un projet de fabrication d'une source d'énergie pour le moins révolutionnaire. Le cahier des charges impose le stockage d'une énergie de 500Wh pouvant être extraite avec une puissance allant jusqu'à 50 kW. Le système doit avoir une polarisation de 300V et une masse inférieure à 100kg (5Wh/kg). Des restrictions sont aussi faites sur le coût du système qui ne doit pas dépasser 1000 dollars. Ce contrat a conduit cette compagnie à profiter de son expérience dans le domaine des condensateurs de puissance pour développer un nouveau savoir-faire concernant les supercondensateurs. Elle se positionne aujourd'hui comme le leader mondial dans ce domaine avec sa gamme de produit « MC Capacitors » (de 650F à 3000F, 2.7V de tension nominale), représentée sur la figure 1.2.a. Les supercondensateurs proposés actuellement par Maxwell remplissent partiellement le cahier des charges du DOE (4.2Wh/kg, 8.8kW/kg).

Tableau 1.1 Performances des supercondensateurs commercialisés [Burk07]

Élément	Electrode /Solvant (1)	U _{nom} (V)	C (F)	R (mΩ)	RC (s)	E _{spec} (Wh/kg) (2)	P _{spec} (W/kg) (95%) (3)	P _{spec} (W/kg)	Masse (g)	Vol. (ml)
Maxwell	AC/ACN	2.7	2885	0.375	1.08	4.2	994	8836	550	414
	AC/ACN	2.7	605	0.90	0.55	2.35	1139	9597	200	211
ApowerCap	AC/ACN	2.7	55	4	0.22	5.5	5695	50625	9	---
	AC/ACN	2.7	450	1.4	0.58	5.89	2574	24595	57	45
Ness (prism)	AC/ACN	2.7	1800	0.55	1.00	3.6	975	8674	380	277
	AC/ACN	2.7	3640	.30	1.10	4.2	928	8010	650	514
Ness (cyl.)	AC/ACN	2.7	3160	0.4	1.26	4.4	982	8728	522	380
Asahi Glass	AC/PC	2.7	1375	2.5	3.4	4.9	390	3471	210	151
Panasonic	AC/PC	2.5	1200	1.0	1.2	2.3	514	4596	340	245
EPCOS	AC/ACN	2.7	3400	.45	1.5	4.3	760	6750	600	480
LS Cable	AC/ACN	2.8	3200	.25	0.80	3.7	1400	12400	630	470
BatScap	AC/ACN	2.7	2680	.20	0.54	4.2	2050	18225	500	572
	AC/PC	2.7	2600	-	-	-	-	-	-	-
Power Sys	AC/PC	2.7	1350	1.5	2.0	4.9	650	5785	210	151
		3.3	1800	3.0	5.4	8.0	486	4320	210	150
	GC/PC	3.3	1500	1.7	2.5	6.0	776	6903	230	150
Fuji Heavy hybrid	GC/ACN	3.8	1800	1.5	2.6	9.2	1025	10375	232	143
JSR Micro	GC/ACN	3.8	1000	4	4	11.2	900	7987	113	73
		2000	1.9	3.8	12.1	1038	9223	206	132	
N's Cap	AC/IL	3.0	1000	0.8	0.8	6.2	8500	-	202	162
		3.0	1000	0.6	0.6	6.1	11400	-	205	162

(1) Les électrodes utilisées sont le Carbone activé (AC) et le carbone graphite (GC) et pour le solvant l'acétonitrile (ACN), le carbonate de propylène (PC) et un liquide ionique (IL).

(2) Densité d'énergie pour une décharge à puissance constante de 400 W/kg entre U_{nom} et U_{nom}/2.

(3) Puissance calculée avec $P=9/16*(1-EF)*U^2/R$, où EF représente le rendement de la décharge.

La technologie des supercondensateurs est devenue une véritable industrie à la fin des années 1990. Elle occupe un marché de quelques centaines de millions de dollars [Mill07]. De nos jours, elle est vouée à un fort développement grâce à l'expansion de la demande énergétique et à l'émergence de nouvelles architectures de véhicules électriques et hybrides. Le développement de cette technologie a continué de progresser par l'avènement de plusieurs compagnies [Halp06]. Le tableau 1.1 présente les principaux fabricants de supercondensateurs ainsi que les caractéristiques de leurs produits.

Après le rachat du fabricant suisse Montena par la firme américaine Maxwell et suite à l'arrêt de la production de la société Epcos, la compagnie française Batscap, détenue à 80% par le groupe Bolloré et à 20% par EDF, se positionne comme le seul fabricant européen de supercondensateurs. Elle propose une large gamme de produits allant de la cellule individuelle comme l'indique la figure 1.2.b, jusqu'au module intégrant le dispositif d'équilibrage. Ce constructeur propose même un concept bi-cellules présenté comme une solution à la mise en module. La soudure laser interne permet de s'affranchir des résistances de contact des barres de connexion et ainsi de réduire la résistance série de l'assemblage [Bats08].

Le fabricant français SAFT, qui a arrêté la production de supercondensateurs en 2004 a récemment annoncé la reprise des activités en partenariat avec le russe ESMA. Il se focalise sur la production de cellules asymétriques Carbone/Nickel. Ces cellules présenteront l'avantage d'une meilleure densité d'énergie et de bonnes performances en basse température. Les premières cellules doivent être industrialisées prochainement.



Figure 1.2 Exemples de supercondensateurs commercialisés

1.3 Principe de fonctionnement des supercondensateurs

La revue de la littérature scientifique montre un regain d'intérêt pour les systèmes de stockage d'énergie [Simo08] [Obre08]. Les supercondensateurs s'octroient une bonne partie de ces travaux grâce notamment à l'immaturité de leur technologie par rapport aux autres systèmes de stockage d'énergie, en particulier les batteries.

La technologie des supercondensateurs est actuellement en plein essor pour d'éventuelles et non moins inévitables utilisations dans les véhicules hybrides, l'aéronautique ou encore l'informatique. Mais certains points cruciaux restent à approfondir et à améliorer, en particulier la limitation de tension et de température ainsi que la dégradation des performances avec l'usage. La première limitation est due au potentiel de décomposition de l'électrolyte qui se situe aux alentours de 3V pour les électrolytes organiques et de 1.23V pour les électrolytes aqueux. Ceci a pour effet de diminuer la valeur de l'énergie et de la puissance spécifiques [More00] [Ueid94]. La deuxième limitation est liée à la gamme de température allant de -45°C à 70°C . La température maximale n'est pas toujours suffisante dans le cas des applications de transport terrestre. Pour des applications dans le domaine aéronautique, c'est plutôt la température minimale qui pose problème [Bran07]. Les électrolytes organiques disposent de plages d'utilisation plus étendues, à la fois en tension et en température

1.3.1 Structure des supercondensateurs

Les électrodes des supercondensateurs sont généralement constituées de couches de carbone empilées autour d'un film métallique jouant le rôle de collecteur de courant. Le procédé industriel consiste à laminier deux couches de matière active de part et d'autre d'un collecteur métallique préalablement recouvert d'une fine couche d'un conducteur électronique [Bats06]. Les deux couches sont destinées à jouer le rôle de la même électrode (positive ou négative) et doivent avoir une épaisseur de quelques centaines de μm chacune. Un séparateur est utilisé pour isoler les deux électrodes positive et négative. Le schéma typique de construction des supercondensateurs est représenté sur la figure 1.3. On y voit également l'ordre d'empilement des constituants tels que les électrodes de carbone actif, le collecteur et le séparateur [Bats08] [Maxw08].

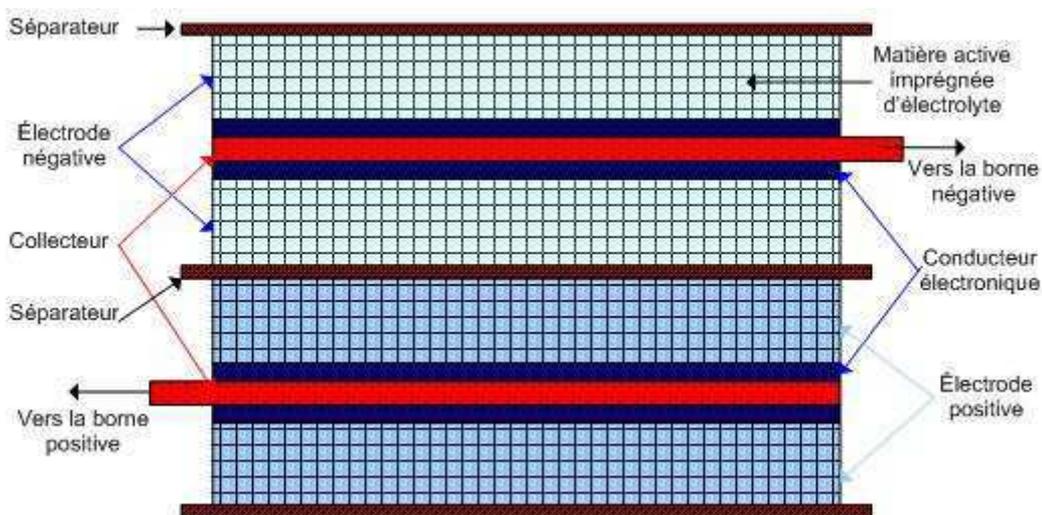


Figure 1.3 Schéma de construction des électrodes, épaisseurs des couches: collecteur ($30\mu\text{m}$), matière active ($100\mu\text{m}$), conducteur électronique ($10\mu\text{m}$), séparateur ($30\mu\text{m}$).

1.3.2 Processus de stockage de charges

Les accumulateurs utilisés pour stocker l'énergie électrique fonctionnent selon deux principes qui sont d'une part le principe électrostatique et d'autre part le principe électrochimique. Le principe électrostatique est celui rencontré dans les condensateurs traditionnels. Il est basé sur la migration des charges négatives et positives dans deux sens opposés. Sous l'effet du passage d'un courant électrique, une différence de potentiel est alors créée entre les deux armatures. Quant au principe électrochimique, il repose sur des réactions d'oxydo-réduction ainsi que sur un changement de phase des espèces chimiques pour stocker des charges électriques [Burk00].

Le principe de la double couche décrit par Helmholtz est une variante du principe électrostatique [Belh01]. En effet, sous l'action du champ électrostatique créé par la différence de potentiel entre les deux électrodes, les porteurs de charges, à savoir les ions de l'électrolyte, migrent vers l'électrode pour garder l'électro-neutralité au niveau de la surface des électrodes. Ainsi les charges positives de l'électrolyte s'accumulent à l'électrode négative formant une double couche avec les électrons accumulés à la surface de l'électrode (figure 1.4.a). La situation inverse est observée à l'électrode positive où une double couche est également formée entre les ions négatifs de l'électrolyte d'une part et l'appauvrissement des charges électroniques de l'électrode d'autre part. Ces deux couches sont assimilées par Helmholtz à un condensateur. Ainsi, une cellule fonctionnant sur ce principe peut être vue comme la mise en série de deux condensateurs, chacun représentant une interface électrode/électrolyte.

En ce qui concerne les condensateurs classiques, les deux armatures sont séparées soit par le vide soit par un isolant (diélectrique) [Vene07]. Ce dernier ne participe pas au processus de stockage et joue simplement le rôle de séparateur des deux armatures.

A l'inverse, la double couche électrique mobilise les charges contenues dans l'électrolyte pour le stockage d'énergie. De ce fait, le nom de condensateur à double couche électrochimique ou électrique (EDLC) est employé pour ce mode de stockage. L'épaisseur de la double couche correspond à la taille des ions solvatés qui ont un diamètre de l'ordre de 1 nm [Simo08]. La capacité surfacique ($C_s = \epsilon_0 \epsilon_r / d$) peut donc atteindre des valeurs extrêmement élevées pour des électrolytes présentant une constante diélectrique importante ($\epsilon_r \gg 1$). Le processus électrostatique est très rapide car il repose sur le mouvement des ions entre deux électrodes très proches à l'inverse du mode de stockage électrochimique rencontré dans les accumulateurs qui demande un changement de phase par des réactions électrochimiques. Les déplacements de charges se font par diffusion dans l'électrolyte. La faible distance séparant les charges positives et négatives, la grande surface spécifique des électrodes et la forte surface spécifique sont à l'origine de l'obtention de fortes capacités spécifiques en comparaison avec les condensateurs conventionnels. Le processus est aussi totalement réversible, ce qui assure aux supercondensateurs une grande cyclabilité et un rendement très élevé.

Le processus électrochimique est associé à des réactions d'oxydo-réduction pour le transfert des charges comme celui mis en jeu dans les accumulateurs électrochimiques. Les supercondensateurs utilisant ce type de stockage d'énergie sont connus sous le nom de pseudo-capacité. Le préfixe « pseudo » est utilisé pour les différencier des condensateurs purement électrostatiques.

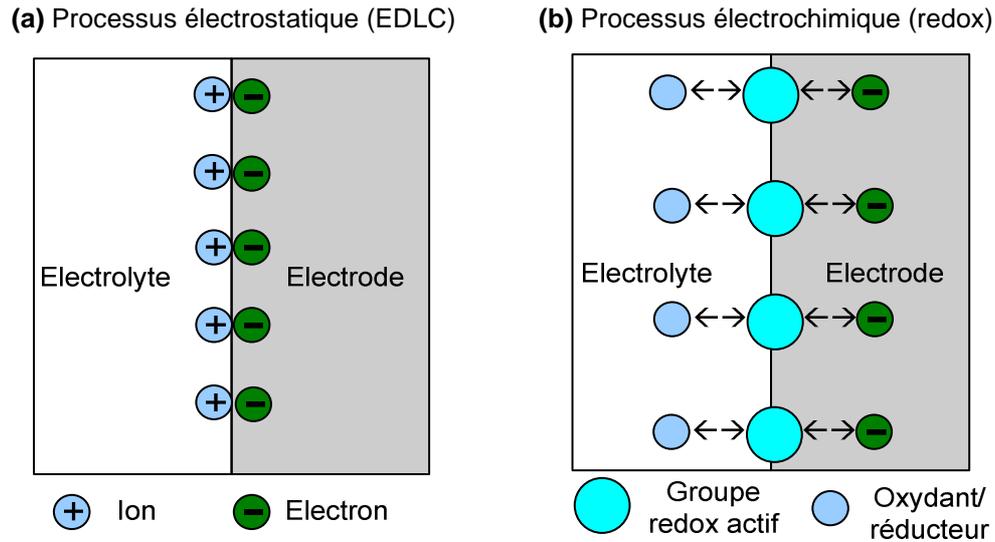


Figure 1.4 Processus de stockage de l'énergie électrique

La principale différence entre le processus électrochimique des accumulateurs et celui de la pseudo-capacitance se situe au niveau de la distribution des charges stockées dans l'électrode et de la dynamique de charge/décharge. En effet, la pseudo-capacitance tient sa rapidité et sa réversibilité élevées du fait que les charges sont stockées sur ou à proximité de la surface des électrodes [Halp06]. Elles parviennent donc aisément à se mouvoir dans l'électrolyte. Le processus exploite la présence de groupes actifs sur la surface des électrodes comme l'illustre la figure 1.4.b [Cent06]. En revanche, le mécanisme de stockage dans les accumulateurs électrochimiques exploite tout le volume des électrodes [Urba09]. Dans ce cas, l'insertion de façon plus ou moins réversible des charges à l'intérieur de l'électrode est la principale cause de la faible puissance spécifique des batteries.

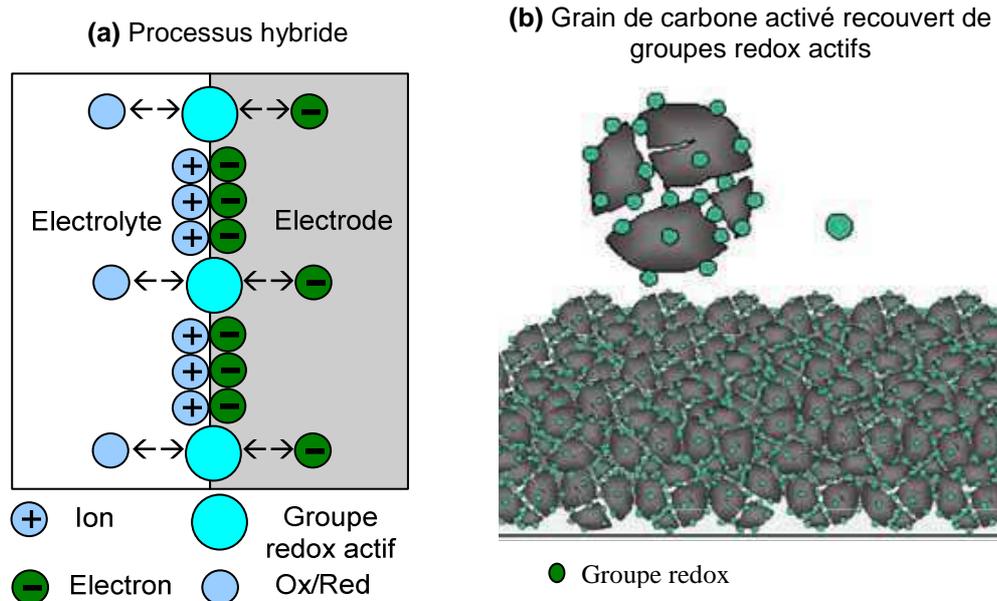


Figure 1.5 Principe de fonctionnement du processus hybride

La similitude de la pseudo-capacitance avec la double couche peut permettre d'améliorer les performances des SC en termes de densité d'énergie tout en gardant les autres avantages du stockage électrostatique [Chan08] [Ruiz08c]. Pour tirer profit de la pseudo-capacitance, de nouveaux prototypes hybrides composés d'électrodes composites ont été récemment élaborés [Rehm08]. Ils utilisent conjointement le processus électrostatique et le processus électrochimique, comme cela est illustré sur la figure 1.5 Pour cela, les électrodes sont composées de carbone activé enrichi en groupes actifs de surface [Lota08].

Selon le processus de stockage, on distingue deux types de supercondensateurs : les condensateurs à double couche électrique dont le stockage est exclusivement électrostatique et les pseudo-capacités qui font appel à des réactions faradiques. Toutefois, ces deux processus sont toujours présents, seul « le rapport de force » entre les deux modes change suivant le type d'électrodes mises en jeu. Les réactions faradiques sont indésirables dans les supercondensateurs à base de carbone activé, pourtant elles sont toujours présentes à cause des fonctionnalités de surface des électrodes. Leur taux est d'autant plus important que les électrodes sont riches en hétéroatomes et que l'électrolyte est aqueux. En revanche, ils peuvent être volontairement rajoutés au stockage de charges soit en enrichissant les électrodes au carbone en fonctionnalités de surface soit en adoptant des oxydes de métaux de transition comme électrodes [Burk00] [Ghod08].

1.3.3 Electrodes

1.3.3.1 Généralités

L'utilisation d'électrodes poreuses de surface spécifique importante (typiquement $1500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) permet d'atteindre des valeurs de capacité très élevées. Différents types d'électrodes poreuses peuvent être utilisés pour les SC : matériaux carbonés, oxydes de métaux de transition, polymères conducteurs [Frac01].

Les matériaux carbonés sous leurs différentes formes sont les plus fréquemment utilisés comme électrodes pour les supercondensateurs. Durant les dernières années, plusieurs matériaux carbonés pour électrodes ont été élaborés parmi lesquels on peut citer les nanotubes de carbone, les nano-fibres de carbone, les aérogels de carbone et les xérogels de carbone [More00]. Le carbone activé reste de loin le plus compétitif grâce à ses nombreux avantages : un faible coût, une grande surface spécifique qui offre une forte capacité spécifique, une relative stabilité chimique et thermique, une facilité de synthèse. Il dispose aussi d'une large fenêtre de stabilité électrochimique qui s'étend jusqu'à 4.5V.

L'aérogel de carbone est fortement poreux et meilleur conducteur électrique que ne l'est le carbone activé. Il dispose aussi d'une meilleure disposition des pores. Il est composé majoritairement de méso-pores (3-13nm) et offre une meilleure stabilité des performances ainsi qu'une plus grande capacité [Barb05].

Les nano-fibres de carbone sont aussi fortement poreuses et permettent d'atteindre de meilleures valeurs de capacité et de résistance qu'avec le carbone activé. Ces électrodes ne nécessitent pas l'utilisation de liant grâce à leur aptitude à former des liaisons chimiques avec le collecteur. Néanmoins, leur coût reste très élevé et de ce fait, ils ne peuvent être utilisés qu'en faible quantité pour améliorer le contact entre les particules de matière active et le collecteur [Tsud07].

La recherche actuelle sur les supercondensateurs laisse à penser qu'il y a un intérêt croissant pour l'utilisation de nanotubes de carbone comme électrodes [Simo08]. Ces matériaux carbonés sont caractérisés par une taille uniforme de mesopores, facilement accessibles aux particules de l'électrolyte. Ils présentent d'autres avantages comme la facilité de manipulation en raison de la taille et de la forme des grains et une bonne conductivité ce qui doit permettre, à terme, à supprimer le collecteur de courant. De plus, leur tissage peut conduire à se passer du liant. Tous ses avantages vont dans le sens d'une augmentation de la puissance et de l'énergie spécifiques. Néanmoins, ils ne sont pas compétitifs à cause de leur coût de fabrication et de leur faible surface spécifique [Jure01], [Obre08].

Les oxydes de métaux de transition sont une alternative à l'utilisation des matériaux carbonés et sont particulièrement adaptés aux électrodes des pseudo-capacités. Les oxydes de Ruthénium (RuO_2), de Nickel (NiO_2) ou de Magnésium (MnO_2) peuvent être utilisés [Duff08] [Bros07]. Le RuO_2 permet l'obtention de bonnes performances des SC en matière de capacité spécifique et de résistance. Mais la rareté du Ruthénium et son coût sont ses principaux points faibles. Des efforts sont actuellement menés pour le remplacer par le MnO_2 . L'oxyde de Nickel se place aussi comme bon candidat pour la pseudo-capacitance malgré une baisse précoce de ses performances avec l'usage [Wuha07] en plus d'une baisse significative de la capacité avec le niveau de courant. Un accent particulier est mis sur ces électrodes qui permettent d'atteindre des valeurs d'énergie relativement élevées devant celles obtenues avec les matériaux carbonés. Ces électrodes sont basées sur une forte cinétique du transfert de charge à l'interface électrode/électrolyte. De meilleurs résultats sont obtenus quand ces électrodes sont associées à des électrolytes aqueux.

Les polymères conducteurs (polypyrrole ou les dérivés du polythiophène) [Mast02] [Mich04] sont des polymères dopés positivement ou négativement [Jure01]. Ces électrodes disposent d'une capacité spécifique relativement élevée grâce à leur aptitude à produire de la pseudo-capacitance. Ces polymères sont faciles à élaborer et adaptés aux SC mais leur instabilité avec le cyclage peut poser des problèmes [Laf01].

Le tableau 1.2 rassemble les différents types de supercondensateurs classés selon les électrodes utilisées. La performance du matériau est repérée par le code des couleurs.

Tableau 1.2 Différents types de supercondensateurs et électrodes mises en jeu

Processus	Electrodes	Energie spécifique	Puissance spécifique	Durée de vie	Coût
Double couche électrique (EDLC)	Carbone activé	Mauvais			
	Aérogel de carbone				
	Nanotubes de carbone				
Pseudo-capacitance	Polymères conducteurs				
	Oxydes métalliques	Moyen			Ru
					Mn
Ni					
Hybride	Electrode composite				
	Asymétrique Carbone/Oxydes				Ru
					Mn
Ni					
	Batterie hybride Carbone/Lithium	Bon			

A ce jour, le carbone activé est le meilleur candidat pour les électrodes des supercondensateurs et la plupart des cellules utilisées dans cette étude sont basées sur ce matériau [Zhan09]. De ce fait, nous nous intéresserons dans la partie suivante de ce chapitre à l'étude de ce matériau afin de mieux appréhender l'étude des SC.

1.3.3.2 Synthèse du carbone activé

Le carbone est synthétisé par pyrolyse de substances carbonées végétales ou minérales présentes dans la nature [Weif04]. Le produit de cette réaction est ensuite activé thermiquement. Cette opération s'effectue en présence d'un gaz oxydant comme l'oxygène, la vapeur d'eau ou le dioxyde de carbone [Cast03]. Durant cette phase, le développement de la porosité se fait par incorporation du gaz dans la structure carbonée. Le résultat est une poudre de matière active dont la qualité dépend de la matière première utilisée et des conditions d'activation telle que la température, la durée d'exposition au flux gazeux et l'environnement gazeux utilisé. Il convient de bien définir ces paramètres pour obtenir une distribution de taille des pores adaptée. L'activation est souvent faite à très haute température (400-1100°C) et permet d'éliminer, au fur et à mesure que la température monte, les composants volatiles présents dans la structure carbonée (hétéroatomes) [Lazz08]. Une meilleure activation est obtenue pour les températures élevées. Néanmoins, l'excès d'activation conduit à affaiblir la solidité mécanique du carbone, à réduire la densité et le rendement ainsi qu'à élargir les pores [Ruiz08a].

Il y a deux types d'activation, l'activation thermique qui se fait en présence d'un gaz inerte et à haute température (700-1100°C) et l'activation chimique qui est réalisée à plus basse température (400-700°C) en présence d'un agent de déshydratation (acide phosphorique ou hydroxyde de potassium) [Lazz08], [Ruiz08b]. Un lavage est ensuite nécessaire pour éliminer les résidus de l'activation. Un traitement thermique à haute température (1000°C) est souvent appliqué sur la matière active post activation. Ceci a pour but d'éliminer les groupes oxygénés de surface, d'améliorer la conductivité et de réorganiser la structure des pores [Ruiz08b], [Tian08].

L'objectif, pour l'instant irréalisable, des processus de synthèse actuels est l'obtention d'une distribution de pores « sur mesure » [Gute04]. On pourrait croire en l'existence d'une relation de proportionnalité entre la surface spécifique et la capacité spécifique, mais seule une partie de cette surface est réellement utilisée pour le stockage de charge [Barb05]. Ceci est dû à l'inaccessibilité des charges au niveau de certains pores, fermés ou trop étroits pour que les particules de l'électrolyte puissent y pénétrer.

1.3.3.3 Assemblage des électrodes

La matière active se présente toujours sous forme de poudre ce qui entraîne l'utilisation d'un liant pour assembler les particules de matière active en électrodes compactes. Des polymères sont généralement utilisés à cet effet (PVDF, PVDC, PTFE) [Bats06], [Ruiz08a]. Ce liant offre aux électrodes une solidité mécanique qui facilite leur manipulation [Moss08]. Cependant, l'ajout de tels polymères aux particules de matière active se révèle fatal pour les propriétés des électrodes. Ceci conduit à la réduction de la surface accessible et à l'augmentation de la résistivité [Ruiz08b]. Donc, un taux excessif de polymère conduit à l'augmentation de la résistance des électrodes et, par la même occasion, conduit à la diminution de la surface spécifique utile par manque d'accessibilité de la structure carbonée.

Les nanotubes de carbone et le noir de carbone sont caractérisés par une bonne conductivité électrique et thermique. En effet, les particules du noir de carbone sont sphériques, d'une grande porosité, exemptes de tout composant oxygéné et disposent d'une conductivité de 10^{-1} à $10^2 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$. Ces propriétés favorisent les liaisons entre particules, avec les poudres de matières actives et avec le collecteur de courant et contribuent à diminuer la résistivité des électrodes [8]. Ainsi, le noir de carbone est mélangé avec les poudres de matière active durant la fabrication des électrodes pour améliorer la conductivité des électrodes [Bats06] [Maxw08].

1.3.3.4 Porosité des électrodes au carbone activé

Le processus industriel de synthèse des électrodes au carbone ne permet pas encore un bon contrôle de la rugosité et de la porosité. Les électrodes utilisées présentent donc une large distribution de taille de pores et des surfaces rugueuses [Cast08] [Fuer04].

L'efficacité du stockage d'énergie requiert des électrodes hautement poreuses et des pores adaptés aux tailles des ions [Frac07]. La structure des pores doit être adaptée aux particules de l'électrolyte utilisé pour une meilleure imprégnation et une rapidité de mouvement des particules à l'intérieur des pores tout en gardant une surface spécifique élevée. Malgré la grande surface spécifique des électrodes au carbone activé, leur utilisation dans les SC est limitée par la présence d'une large proportion de micropores ($<2\text{nm}$) [Fuer05] [Simo08]. Ces pores de petite taille ne sont pas facilement accessibles aux charges et leur faible contribution dans la surface spécifique totale de l'électrode fait qu'ils ne participent pratiquement pas aux processus de stockage d'énergie [Barb05]. La capacité spécifique obtenue est donc plus faible que ne le laisse supposer la surface spécifique globale. En outre, la mobilité des charges au sein des micropores est réduite et ceci d'autant plus que le taux de charge-décharge est rapide [Frac06]. La rapidité peut être aussi limitée par la façon dont les pores sont interconnectés. En effet, une connexion aléatoire des pores ralentit le mouvement des particules.

L'électrolyte est composé d'un sel, généralement du tétraéthyl ammonium tétrafluoroborate Et_4NBF_4 , dissout dans un solvant aprotique tel que l'acétonitrile ou le carbonate de propylène [More00]. Cette solution contient les ions Et_4N^+ et BF_4^- qui s'entourent d'un cortège de solvation constitué par les molécules du solvant. Ces deux ions ont initialement une taille respective de 0.68 et 0.33 nm [Mysy09]. Dans le cas d'un solvant à base d'acétonitrile, ces ions s'associent respectivement avec 7 et 9 molécules d'acétonitrile formant ainsi des particules de 1.30 et 1.16 nm [Yang08]. Dans le cas d'une solution à base de carbonate de propylène, les ions s'entourent respectivement de 4 et 8 molécules du solvant formant des particules de 1.35 et 1.40nm respectivement.

Dans le cas de l'acétonitrile, les cations disposent d'une taille plus grande que les anions. De ce fait l'électrode négative doit disposer de pores légèrement plus larges que l'électrode positive pour permettre une pénétrabilité identique et ainsi un comportement symétrique. A défaut, la cathode limitera seule la quantité de charge stockée et la rapidité des échanges [Wang07].

Les électrodes doivent être, dans la mesure du possible, composées exclusivement de mesopores ($>2\text{nm}$) pour permettre la pénétration d'au moins deux ions solvatés. Un compromis reste à trouver quant à la valeur maximale de la taille des pores pour ne pas diminuer considérablement la capacité spécifique des électrodes [Simo08]. Les macro-pores ($>50\text{nm}$) ne paraissent pas être adaptés au SC [Mysy09]. Les mesopores de plus de 10nm de diamètre ne participent pas largement à la surface totale des pores et servent seulement de

grande voie de transport des particules entre les micropores. En résumé, il semble que des pores de diamètre compris entre 2 et 5 nm soient les plus adaptés pour les électrodes des supercondensateurs comme illustré sur la figure 1.6 [Wang07]. Néanmoins, les ions solvatés dont la taille est plus petite que le diamètre des pores arrivent à rentrer tout de même à l'intérieur des pores en s'affranchissant de leur cortège de solvation [Chmi08]. En conséquence, certains micropores contribuent aussi au stockage de charge.

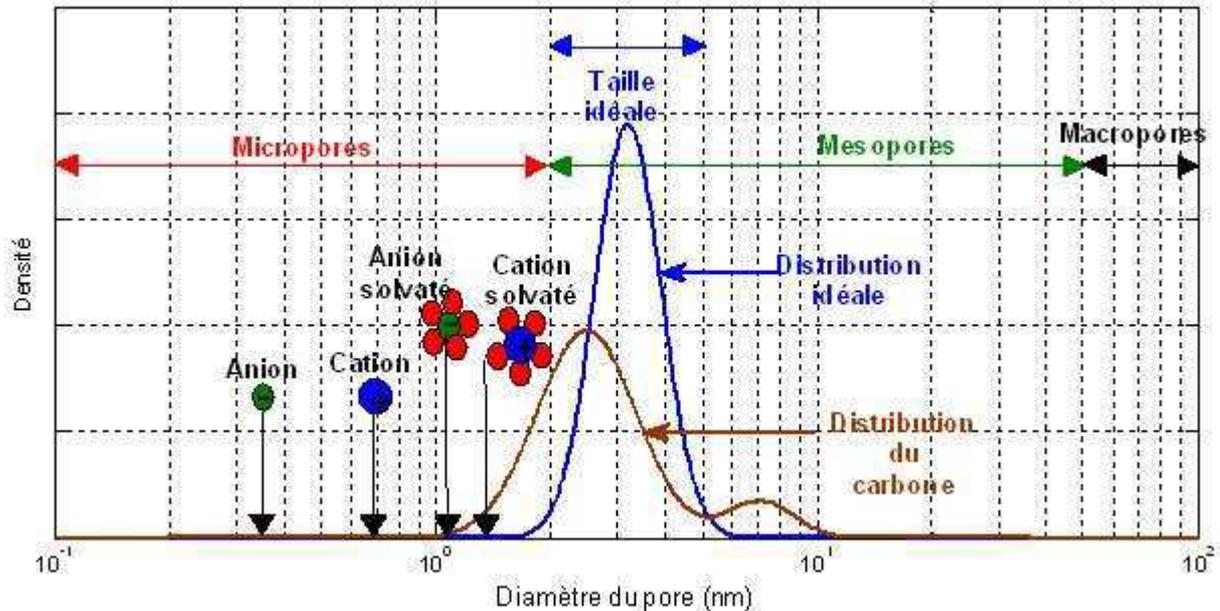


Figure 1.6 Concordance entre la taille des particules et des pores dans le cas de l'acétonitrile

Lors de la conception des électrodes, on doit trouver un compromis entre la densité d'énergie et la densité de puissance pour définir la taille moyenne des pores adéquate. Agrandir la taille des pores permet d'augmenter la densité de puissance car ceci facilite le mouvement des particules [Barb05]. Néanmoins cela se fait au détriment d'une diminution de la densité d'énergie [Chri00]. L'opération inverse permet d'augmenter l'énergie spécifique des cellules avec comme résultat l'amélioration de la capacité spécifique des électrodes. Toutefois, celle-ci ne peut dépasser la limite de 200F/g à cause du manque d'accessibilité aux pores [Frac06].

Il faut noter que la distribution de la taille de pores conditionne les performances des cellules fabriquées, à savoir la capacité spécifique, la conductivité et l'autodécharge. Les micropores inhibent une bonne partie de la capacité spécifique, ralentissent la propagation des charges et augmentent la résistance série des cellules [Frac06]. La distribution de la taille des pores peut être plus ou moins contrôlée en ajustant les paramètres d'activation du carbone tels que le temps, la température, les agents d'activation et la matière première utilisée pour la synthèse [Lazz08], [Ruiz08b]. Le processus de fabrication du carbone activé doit être optimisé afin d'améliorer le comportement des supercondensateurs en haute fréquence où la capacité est nulle à cause du manque d'accessibilité des pores dans ces conditions [Pand06].

1.3.3.5 Caractéristiques chimiques des électrodes au carbone activé

L'analyse de la composition chimique des électrodes au carbone activé montre qu'elles sont constituées majoritairement d'atomes de carbone [Cent06]. Néanmoins, certains hétéroatomes peuvent être rencontrés sous forme de groupes de surface. Il s'agit principalement des atomes d'oxygène et d'hydrogène et, à un degré moindre, d'azote et de soufre [Azai08]. La présence de ces atomes témoigne d'une carbonisation incomplète ou d'une exposition excessive à l'air après la fabrication favorisant ainsi la formation de groupes oxygénés de surface comme les alcools ou les acides carboxyliques [Weif05]. Ces atomes conduisent à améliorer la capacité spécifique par la contribution de réactions faradiques [Frac07] et en favorisant la diffusion des ions à l'intérieur des pores. La présence de ces espèces chimiques dans la structure du carbone influe sur les propriétés des SC en favorisant la pseudo-capacitance et en augmentant l'autodécharge [Hsie02].

Ces fonctionnalités chimiques de surface jouent un rôle important dans les mécanismes de dégradation en favorisant les réactions parasites car les groupes oxygénés de surface jouent le rôle de catalyseur de réaction d'oxydo-réduction [Ruiz08c]. L'élimination de ces groupes par traitement thermique conduit à stabiliser les performances des supercondensateurs [Ruiz08b]. Même s'il augmente notablement la surface spécifique, ce traitement ne s'accompagne que d'une faible évolution de la capacité spécifique pour deux raisons antagonistes. D'une part, les petites dimensions des pores rendus accessibles par cette méthode ne le sont pas forcément par les particules de l'électrolyte. Et d'autre part, cette élimination des groupes de surface conduit à l'effacement de la composante pseudo-capacitive et à la diminution du courant de fuite fortement lié à la quantité des groupes oxygénés [Zhou07] [Cent06].

Des traces d'eau peuvent aussi rester piégées à l'intérieur des pores malgré la phase de séchage [Kurz08]. En outre, les sites hydrophiles sont à bannir de la surface des électrodes car ils favorisent la rétention d'eau à l'intérieur de la structure poreuse conduisant ainsi à une limitation de l'accès aux pores et à la dégradation de la pureté des électrodes [Obre08]. Des procédés d'hydrophobisation utilisant un traitement au vinyltriméthoxysilane permettent d'améliorer la diffusion des charges [Weif05], [Fang07]. Par ce biais, les performances en termes de résistance série, de rendement et de capacité spécifique, s'en trouvent améliorées. De plus, l'ajout d'une telle espèce n'altère pas la cyclabilité des cellules [Fang07]. Il est couramment admis que les groupes fonctionnels présents à la surface des électrodes de supercondensateurs à base de carbone activé agissent considérablement sur la capacité grâce à des réactions faradiques à l'origine de la pseudo-capacitance [Hsei02]. La pseudo-capacitance induite par les groupes oxygénés est la plus fréquente. Cette propriété des électrodes peut être favorisée par un traitement d'oxydation du carbone activé [Obre08]. Ce traitement génère des groupes acides jouant le rôle d'accepteurs d'électrons contrairement au traitement par l'azote qui induit des donneurs d'électrons [Frac06]. Outre le traitement d'oxygénation, la pseudo-capacitance peut être favorisée par l'utilisation d'électrodes composites obtenues en ajoutant des polymères conducteurs ou des oxydes métalliques à la matière active carbonée.

L'existence de fonctionnalités de surface contenant des atomes d'oxygène augmente la réactivité de la surface des électrodes. Les radicaux tels que C—OH ou C=O contribuent à augmenter l'imprégnabilité des électrodes par l'électrolyte [Qush02], [Weif05] [Bled07], ce qui augmente la surface spécifique. Grâce au développement de nouveaux procédés de fabrication d'électrodes et aux techniques d'épuration des poudres de matière active, il est possible de réaliser des électrodes dépourvues des impuretés qui conduisent à la dérive des performances par rapport au comportement théorique souhaité.

1.3.4 Electrolyte

Les performances des supercondensateurs telles que la capacité spécifique, la puissance spécifique et l'énergie spécifique dépendent principalement de l'électrode. En revanche, les limitations en tension et en température, sont majoritairement liées à l'électrolyte utilisé [Mori96] [Xudi01]. En effet, la fenêtre de stabilité électrochimique des électrodes de carbone s'étend jusqu'à 4.5V, c'est-à-dire bien au delà des limites de stabilité des électrolytes qui ne dépassent pas 4V dans le meilleur des cas [Ueid94]. Le choix du type d'électrolyte est donc très important car il détermine la fenêtre de potentiel de fonctionnement et la conductivité ionique, mais aussi la présence ou non d'une composante pseudo-capacitive significative.

1.3.4.1 Electrolytes aqueux et liquides ioniques

Les électrolytes aqueux les plus fréquemment utilisés sont des solutions aqueuses à base d'hydroxyde de potassium KOH ou d'acide sulfurique H₂SO₄ [Belh01]. Ces électrolytes présentent l'avantage d'une conductivité ionique relativement élevée, de l'ordre de 1S.cm⁻¹, qui permet d'obtenir une forte densité de puissance. Ils sont également caractérisés par une très faible taille d'ions (sub-nanométrique) permettant une forte pénétrabilité de la structure poreuse, ainsi que par une permittivité relative élevée ; ces deux points assurant aux cellules une capacité spécifique élevée. Toutefois, malgré leurs nombreux avantages, ces électrolytes présentent deux points faibles limitant leur utilisation. Tout d'abord, le potentiel de l'électrolyse de l'eau de 1.23V les rend inutilisables pour les tensions dépassant la limite typique de 1V. Ensuite, la présence de réactions pseudo-capacitives participe à la diminution des performances avec l'usage puisque les processus faradiques présents sont responsables de l'accélération des dégradations [Azai03].

Les liquides ioniques sont des sels organiques liquides à température ambiante. Ils sont connus pour leur large fenêtre de stabilité chimique et électrochimique, l'étendue de leur plage de stabilité thermique et pour leur bonne conductivité électrolytique [Bald04] [Deva08] [Izma08]. Ils sont composés de cations tels que le tetraalkylammonium, l'alkylpyridinium ou le trialkylsulfonium. Ces cations sont naturellement associés à des anions tels que le tetrafluoroborate ou l'hexafluorophosphate. L'utilisation de ce type d'électrolytes conduit à augmenter la fenêtre de potentiel jusqu'à 4V. Toutefois, leur viscosité et leur faible conductivité dans la gamme de température usuelle réduisent considérablement leurs performances. Des prototypes d'une capacité de 1000F fonctionnant à 3V, comme les éléments N's Cap (tableau 1.1), sont déjà commercialisés mais la stabilité de leurs performances n'est pas encore prouvée à ce jour [Tsud07].

1.3.4.2 Electrolytes organiques

Dans le but d'améliorer les performances obtenues avec les électrolytes aqueux, la recherche s'est tournée vers l'utilisation d'électrolytes organiques permettant d'obtenir une meilleure densité d'énergie et une plus grande stabilité des performances des cellules [Arbi01]. Les électrolytes organiques classiques sont constitués d'un sel, généralement du sel d'ammonium quaternaire, dissous dans un solvant aprotique comme le carbonate de propylène ou l'acétonitrile. L'énergie et la puissance spécifiques étant proportionnelles au carré de la tension, la large fenêtre de tension des électrolytes organiques est la raison principale de leur adoption dans la majorité des supercondensateurs commercialisés [Lium06], [Hahn06a].

Le choix de l'électrolyte se fait selon des critères physicochimiques qui conditionnent les propriétés des cellules fabriquées. La conductivité électrolytique et la fenêtre de stabilité électrochimique sont des grandeurs importantes qu'il conviendra de choisir judicieusement pour obtenir le comportement souhaité. D'autres paramètres tels que les températures de changement de phase, la permittivité relative ou la viscosité dynamique peuvent rentrer en jeu dans ce choix [More00]. En effet, la conductivité électrolytique influe sur la résistivité de l'électrolyte qui est responsable de la baisse du rendement énergétique durant les cycles de charge/décharge et donc d'un auto-échauffement plus grand [Hahn03]. La viscosité influe aussi sur la résistivité car elle diminue la mobilité des ions dans la structure poreuse. Ce paramètre agit également, et pour les mêmes raisons, sur la capacité spécifique. La permittivité relative est un autre paramètre clé puisqu'elle détermine la valeur de capacité spécifique qui lui est proportionnelle ($C_s = \epsilon_0 \epsilon_r / d$).

D'autres paramètres d'ordre électrochimique et thermodynamique influent sur les limites de stabilité. Tout d'abord, les potentiels d'oxydation et de réduction du solvant délimitent la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte. L'utilisation du supercondensateur en dehors de ces limites de tension conduit à la rupture de l'enveloppe ou du moins à une fuite d'électrolyte. Ceci est dû aux dégagements gazeux qui se produisent à la surface des électrodes par des réactions parasites irréversibles conduisant ainsi à augmenter la pression à l'intérieur de la cellule [Hahn06b]. Ensuite, les deux températures de fusion et d'ébullition délimitent la gamme de température où le solvant reste en phase liquide. La solidification en basse température du solvant le rend isolant et l'ébullition à haute température conduit à augmenter le volume de l'électrolyte entraînant inéluctablement l'explosion de l'enveloppe.

Le tableau 1.3 résume les propriétés physicochimiques de certains solvants organiques utilisant le tétraéthylammonium tétrafluoroborate Et_4NBF_4 comme sel, les tensions limites E_{red} et E_{ox} ainsi que la conductivité σ . L'ensemble de ces propriétés sont évaluées pour une solution solvant-sel à base de 0.65 mol.l^{-1} par Ue et al. [Ueid94].

Tableau 1.3 Propriétés des solvants organiques [Ueid94]

Solvant	ϵ_r	η (mPas)	E_{red} (V)	E_{ox} (V)	σ mS.cm^{-1}	T_{fus} (°C)	T_{eb} (°C)
Acétonitrile	36	0.3	-2.8	3.3	49.6	-49	82
Carbonate de propylène	65	2.5	-3.0	3.6	10.6	-49	242
γ -butyrolactone	42	1.7	-3.0	5.2	14.3	-43	204
Glutaronitrile	37	5.3	-2.8	5.0	5.7	-29	286
Adiponitrile	30	6.0	-2.9	5.2	4.3	2	295
Diméthyl-sulfoxyde	47	2.0	-2.9	1.5	13.9	19	189
γ -valerolactone	34	2.0	-3.0	5.2	10.3	-31	100
Carbonate de butylène	53	3.2	-3.0	4.2	7.5	-53	240
Triéthyl Phosphate	21	2.2	-2.9	3.5	8.1	-46	197
Nitrométhane	38	0.6	-1.2	2.7	33.8	-29	61
Nitroéthane	28	0.7	-1.3	3.2	22.1	-90	75

Parmi les solvants cités dans le tableau 1.3, les caractéristiques des plus intéressants sont représentées sur la figure 1.7. Pour comparer leurs performances, pour chaque paramètre du tableau, la valeur pour un solvant est normalisée par rapport à la valeur la plus performante. De plus, les six solvants retenus sont répartis sur les deux diagrammes de la figure 1.7. Le diagramme de gauche montre les trois solvants offrant de meilleures performances.

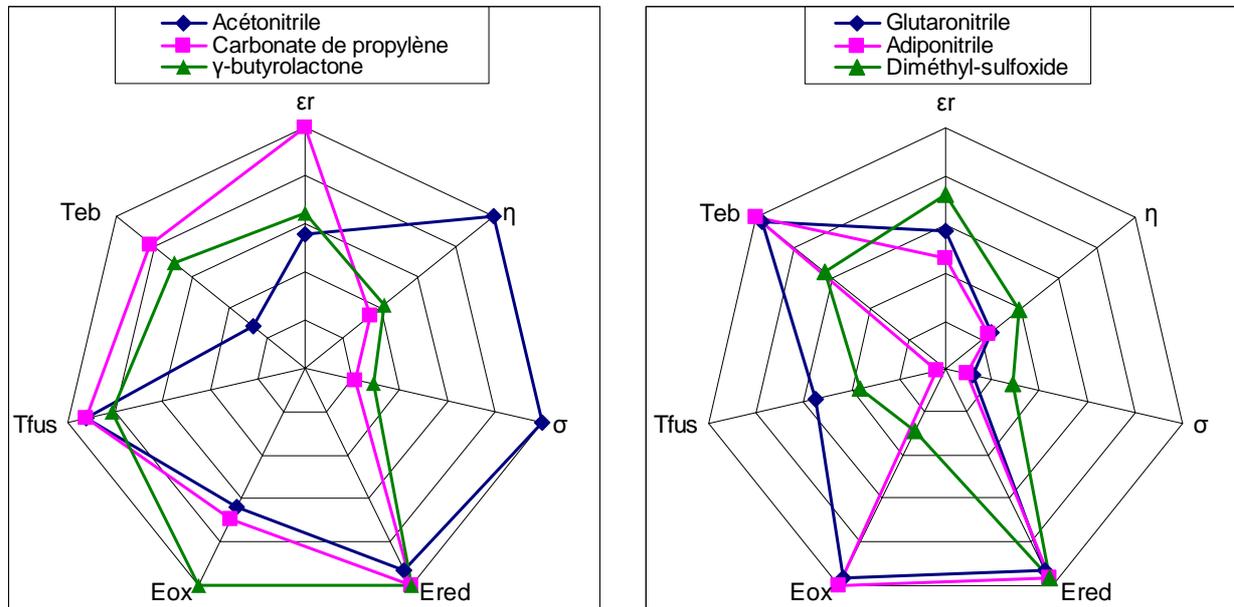


Figure 1.7 Comparaison des solvants en utilisant des paramètres normalisés

Tout d'abord, l'acétonitrile (AN) dispose des meilleures valeurs de viscosité dynamique et de conductivité électrolytique et des valeurs correctes pour les limites en tensions. Ces caractéristiques en font le meilleur candidat pour l'utilisation dans les supercondensateurs. Seul bémol, sa faible température d'ébullition de 82°C qui est relativement faible pour certaines applications type VEH [Lium06], [Bran07] [Hung09]. En outre, l'inflammabilité et la toxicité ainsi que la difficulté de recyclage de ce solvant incitent de plus en plus les fabricants à tenter de le remplacer [Burk07].

Le carbonate de propylène (PC) apparaît comme un bon concurrent à l'acétonitrile. Sa haute température d'ébullition de 242°C et sa forte constante diélectrique, associées à une plus large fenêtre de stabilité, constituent ses principaux avantages. De plus, l'absence de risque toxique a conduit certains constructeurs japonais, Batscap et Power Sys, à proposer des cellules utilisant ce solvant dans leur gamme, répondant ainsi aux exigences des normes environnementales et de sécurité en vigueur. Toutefois, les supercondensateurs à base de carbonate de propylène ont des performances moindres que celles des éléments utilisant l'acétonitrile [Kotz08].

Le γ -butyrolactone (GBL) présente aussi des caractéristiques attractives. Son principal avantage est sa large fenêtre de potentiel qui s'étend de -3 à 5.2 Volt. Ce qui en fait le meilleur candidat pour les cellules asymétriques où une des deux électrodes (positive ou négative) fonctionne à une tension supérieure [Gane06]. Pour le reste, il présente aussi des valeurs correctes et comparables à celles du PC. Seule sa température de fusion légèrement supérieure à celles du PC et de l'AN peut ne pas être suffisamment basse pour les applications grand froid.

Des recherches sont actuellement menées sur l'utilisation de mélanges de deux ou plusieurs électrolytes cités dans le tableau 1.3. Un mélange d'acétonitrile et de γ -butyrolactone avec le sel $\text{Et}_3\text{MeNBF}_4$ a été utilisé par Ding et al [Ding04]. Cette méthode permet, en fonction de la teneur des deux solvants, d'améliorer certaines caractéristiques du solvant résultant aux dépens d'autres. Ainsi pour une teneur de masse de 33% de d'acétonitrile, les limites de température de l'acétonitrile passent de $[-49,+82^\circ\text{C}]$ à $[-72.5,+106^\circ\text{C}]$. L'addition du γ -butyrolactone permet aussi une amélioration de la fenêtre de potentiel de l'acétonitrile dont la limite haute passe de 3.3V à 3.5V. Néanmoins la conductivité et la viscosité sont dégradées comme l'illustre la figure 1.8.

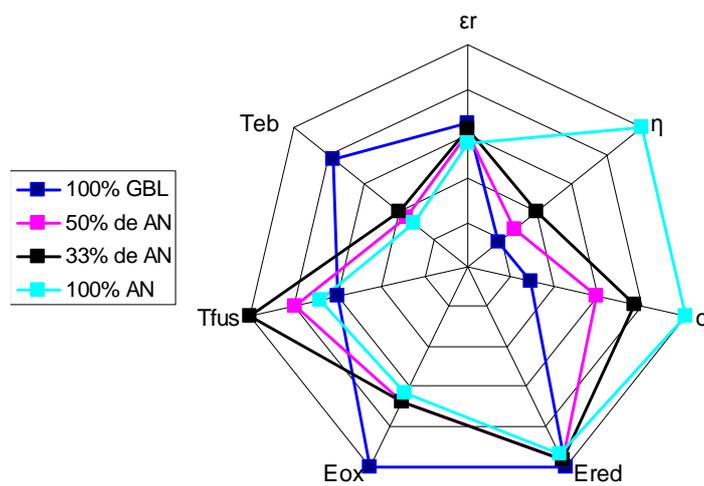


Figure 1.8 Evolution d'un solvant AN / GBL en fonction du pourcentage d'AN

Dés lors que le solvant est choisi, se pose la question de la concentration en sel. Elle est le résultat d'un compromis entre, d'une part, l'obtention d'une bonne conductivité (ce qui est le cas pour les faibles concentrations) et d'autre part, une présence d'ions suffisante pour créer la double couche électrique sur toute la surface de l'électrode. Ceci pousse les concepteurs à augmenter la concentration [Azai03], [Bran07].

1.3.5 Construction des cellules

1.3.5.1 Collecteur

Le collecteur de courant est utilisé pour acheminer le courant électrique depuis les bornes vers la matière active, et inversement. A cet égard, il doit disposer d'une bonne conductivité électrique pour augmenter la puissance spécifique. Il est aussi préférable que sa masse volumique soit faible pour ne pas alourdir les cellules. Des films métalliques d'aluminium sont couramment utilisés et plus rarement des films de titane [Msys09]. L'épaisseur du film collecteur est un compromis entre la solidité mécanique, la flexibilité pour permettre l'enroulement et l'encombrement.

D'après les brevets relatifs à la technologie des SC [Bats06] et [Maxw08], l'épaisseur du film collecteur est d'environ $30\mu\text{m}$. La résistance de l'interface carbone/collecteur constitue la part prépondérante de la résistance série. Elle est liée à la dimension des particules de matière active, à la morphologie du carbone et à la propreté de la surface métallique du collecteur. La qualité du contact entre les particules de matière active et le collecteur doit aussi être prise en considération dans la conception des cellules [Port05].

Un additif bon conducteur électronique, tel que le noir de carbone, l'acétylène ou le graphite, permet d'améliorer le contact entre le film collecteur et les particules de matière active [Bros07], [Mast02]. Une fine couche représentant généralement 5% de la masse de l'électrode est déposée sur le film collecteur pour faire le lien avec la matière active. Une quantité plus importante de ce produit peut être ajoutée à la matière active afin d'améliorer le contact entre particules de matières actives elles mêmes [Bats06].

1.3.5.2 Séparateur

Le séparateur est une membrane poreuse qui isole électriquement les deux électrodes. Compte tenu de la construction des cellules où l'anode et la cathode sont empilées l'une sur l'autre, il est indispensable d'avoir un isolant pour éviter le court-circuit des deux électrodes. Ce séparateur doit jouer le rôle d'isolant électronique tout en permettant le passage des ions [Rizo06a]. A cet égard, il doit disposer d'une forte porosité. Son épaisseur doit être limitée pour ne pas surcharger les électrodes et diminuer l'énergie spécifique. Il est préférable que le séparateur dispose d'une large stabilité électrochimique pour augmenter la durée de vie. Les séparateurs utilisés dans les supercondensateurs commercialisés sont des films poreux en polymère tels que le polypropylène ou le polyfluorure de vinylidène avec des épaisseurs de 15 à 50 μm [Fish08].

1.3.5.3 Empilement des couches

La construction des cellules se fait par empilement de deux paires d'électrodes chacune autour d'un collecteur comme illustré sur la figure 1.3. Les collecteurs dépassent alternativement d'un côté ou de l'autre de la matière active pour permettre la liaison avec la borne qui convient selon le signe de l'électrode. Ensuite, les deux électrodes sont bobinées autour d'un axe en prenant le soin de séparer les électrodes par un film de séparateur. Finalement, l'enroulement est placé à l'intérieur d'une enveloppe. Puis, les collecteurs sont soudés sur les deux bornes. La figure 1.9 illustre le principe de construction des cellules Batscap.

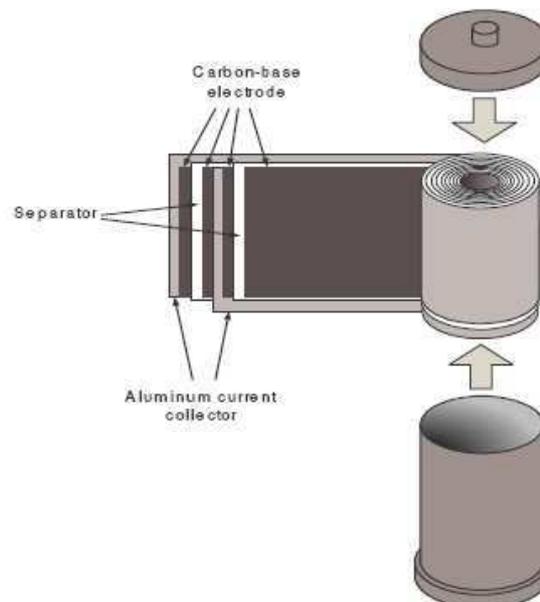


Figure 1.9 Principe d'assemblage des supercondensateurs Batscap [Bats08]

1.4 Vieillessement des supercondensateurs

Bien que le processus de stockage soit réversible et malgré l'inertie chimique / électrochimique supposée du carbone activé, l'utilisation des SC montre qu'à l'échelle des mois, les électrodes perdent de leurs performances. La durée de vie des SC est alors d'autant plus limitée que la température et la tension sont élevées. Selon la littérature, les essais de vieillissement effectués sur des prototypes de SC montrent que les performances de ceux-ci ne cessent de se dégrader avec l'utilisation, ce qui se traduit principalement par une diminution de l'aptitude de ces cellules à stocker de l'énergie électrique [Umem03].

1.4.1 Caractéristiques des cellules vieilles

Dans le but de comprendre les mécanismes de vieillissement des SC, Zhu et al ont analysés les modifications morphologiques de plusieurs échantillons d'électrodes au carbone activé [Zhuw08]. Il a été mis en évidence certains changements de la structure des électrodes tels que la diminution de la surface spécifique, la diminution du volume des pores. Toujours selon Zhu et al, le vieillissement conduit à un dépôt de substances indésirables à la surface et un dégagement d'hydrogène.

Ces changements affectent les performances des cellules à plus d'un titre. D'abord, une partie de la matière active est irréversiblement usée et ne participe plus au processus de stockage d'énergie. Ensuite, les substances déposées bloquent l'accès à certaines parties de la structure poreuse, diminuant ainsi la surface spécifique.

Enfin, les gaz dégagés sont accumulés dans la cellule ce qui cause une augmentation notable de la pression qui peut, à terme, présenter un réel risque d'explosion [Hahn05]. Le vieillissement agit également sur la microstructure du carbone et plus particulièrement sur la microstructure des pores. La densité des mesopores diminue au profit d'une augmentation de la densité des micropores. On peut attribuer ces changements à la formation d'une couche à l'entrée des pores qui en bloque intégralement ou partiellement l'accès.

Le tableau 1.4 montre les résultats obtenus par Zhu et al. sur trois poudres de carbone (A, B, C). Les paramètres évalués sont la surface spécifique obtenue par trois différentes méthodes. Ensuite, les volumes des micropores ainsi que le volume total sont donnés. L'impact du vieillissement est évalué sur les deux électrodes anode et cathode. Ces résultats montrent une dissymétrie des modifications entre l'anode et la cathode qui est liée d'une part à la différence entre les tailles des ions et d'autre part aux différences des mécanismes de vieillissement mis en jeu. Le vieillissement est plus accentué à l'anode où les particules sont de plus grande taille.

Tableau 1.4 Evolution des caractéristiques des électrodes avec le vieillissement [Zhuw08]

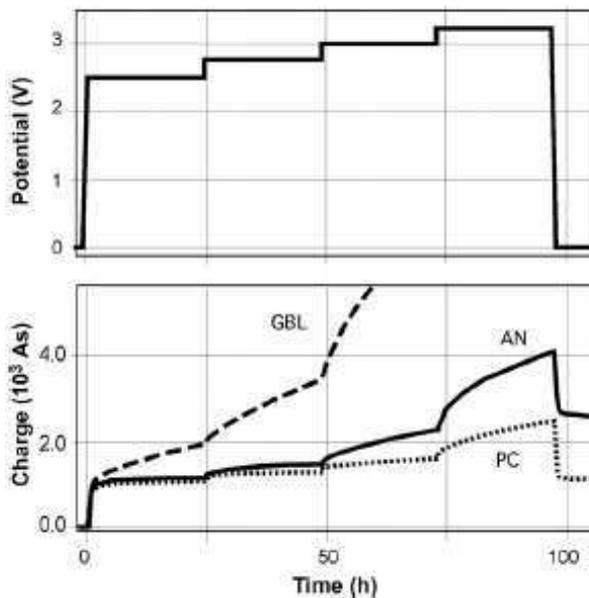
Echantillon	S_{BET} (m ² /g)	S_{DR} (m ² /g)	V_{mic} (cm ³ /g)	V_{total} (cm ³ /g)
A Neuf	1988	2015	0.72	0.98
anode vieillie	528	496	0.18	0.35
cathode vieillie	1691	1874	0.67	0.77
B Neuf	1721	1812	0.64	0.75
anode vieillie	372	361	0.13	0.25
cathode vieillie	1107	1195	0.42	0.55
C Neuf	2101	2182	0.77	0.92
anode vieillie	888	1005	0.36	0.40
cathode vieillie	1580	1732	0.62	0.69

Le vieillissement dépend de la constitution des électrodes et notamment de l'utilisation du liant qui conduit, par les hétéroatomes qu'il apporte, à augmenter le vieillissement [Ruiz08a]. De par leur composition chimique, les électrodes naturelles sont plus affectées par le vieillissement que les électrodes synthétiques.

Les travaux menés par Hahn et al ont montré l'évolution de la pression à l'intérieur d'une cellule à base de carbonate de propylène [Hahn06b]. Cette évolution se traduit par une augmentation de la pression quand la tension est maintenue à un niveau élevé. Durant les cycles de charge/décharge la pression évolue inversement à la tension.

Avec le même objectif, Kötz et al. ont étudié l'évolution de la pression de supercondensateurs basés sur trois solvants différents [Kotz08]. Les tests réalisés ont donné lieu à une forte génération de gaz à l'intérieur des cellules sous l'effet de l'application de paliers successifs de tension (2.5, 2.75, 3.00, 3.25V) à 25°C. Les résultats mettent en évidence la dépendance par rapport au solvant et à la tension. Pour le GBL, la génération de gaz commence dès les premières heures de l'essai et même à une tension de 2.5V. Pour le PC en revanche, la génération est nulle quand la tension reste en dessous de 3V puis une augmentation brusque apparaît quand la tension passe à 3.25V. Enfin pour l'acétonitrile, la génération est faible et quasi invariante avec la tension et le temps.

(a) Tension appliquée aux cellules et cumul des charges absorbées durant le floating



(b) Volume du gaz dégagés image de la pression interne aux cellules

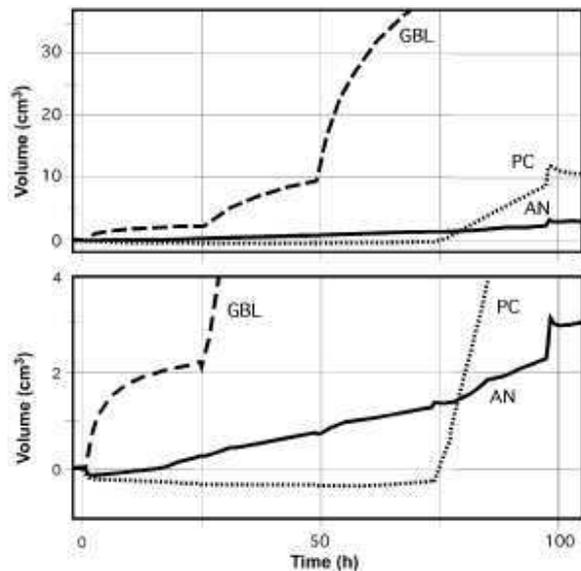


Figure 1.10 Comparaison du dégagement gazeux de cellules à base de AN, PC, GBL [Kotz08]

Cette génération de gaz conduit à une augmentation de la pression interne des cellules scellées. Outre la réduction de la durée de vie des cellules, ces dégagements gazeux sont aussi indésirables d'un point de vue sécurité. En effet, la forte augmentation de la pression peut conduire à la rupture du packaging ou du moins à une fuite d'électrolyte. A cet égard, certains constructeurs prennent des précautions permettant d'éviter de ramener l'élément jusqu'à son point de rupture, ils optent pour l'utilisateur d'un dispositif de dépressurisation dès qu'un seuil est atteint. Ce qui n'est pas sans risque pour l'environnement et surtout pour les opérateurs compte tenu de la toxicité de certains électrolytes (AN).

1.4.2 Processus chimiques à l'origine du vieillissement des SC

L'analyse de la composition chimique des électrodes vieilles proposées par Azaïs et al révèle un changement de la quantité des hétéroatomes. La quantité des espèces chimiques indésirables telles que l'oxygène provenant des traces d'eau, des groupes de surface ou du liant diminue fortement à la surface des électrodes. Cette baisse est expliquée par la décomposition de ces espèces chimiques qui conduit à des dégagements gazeux de H_2 , O_2 , CO_2 . Il a aussi été mis en évidence l'apparition d'espèces chimiques inexistantes dans les électrodes neuves telle que le fluor, l'azote ou le bore. Cette présence témoigne d'une décomposition de l'électrolyte [Azaï04] [Nozu09]. Le tableau 1.5 donne l'évolution de la composition chimique à la surface des électrodes obtenue par Azaïs et al [Azaï07]

Tableau 1.5 Influence du vieillissement sur la composition chimique à la surface d'une électrode au carbone activé

Element	Poudre	Electrode neuve	Electrode négative vieilliie surface	Electrode négative vieilliie Intérieur	Electrode positive vieilliie surface	Electrode positive vieilliie intérieur
B bore	0	0	0	0.3	0	0
Na sodium	0	1.1	0.8	0.3	0	0
F fluor	0	0	2.2	0.6	0.7	1
N azote	0	0	0.9	0	12.5	4
O oxygène	4	17.7	9.2	19.8	13.2	18.6

Les groupes oxygénés présents à la surface des électrodes sont, au moins partiellement, responsable de la diminution des performances des électrodes [Mori96]. Azaïs et al ont montré que le vieillissement est accentué par la présence d'une forte quantité de groupes de surface. En outre, l'ampleur de l'autodécharge est aussi liée à ces groupes de surface qui, à haute tension, s'oxydent et produisent du monoxyde et du dioxyde de carbone.

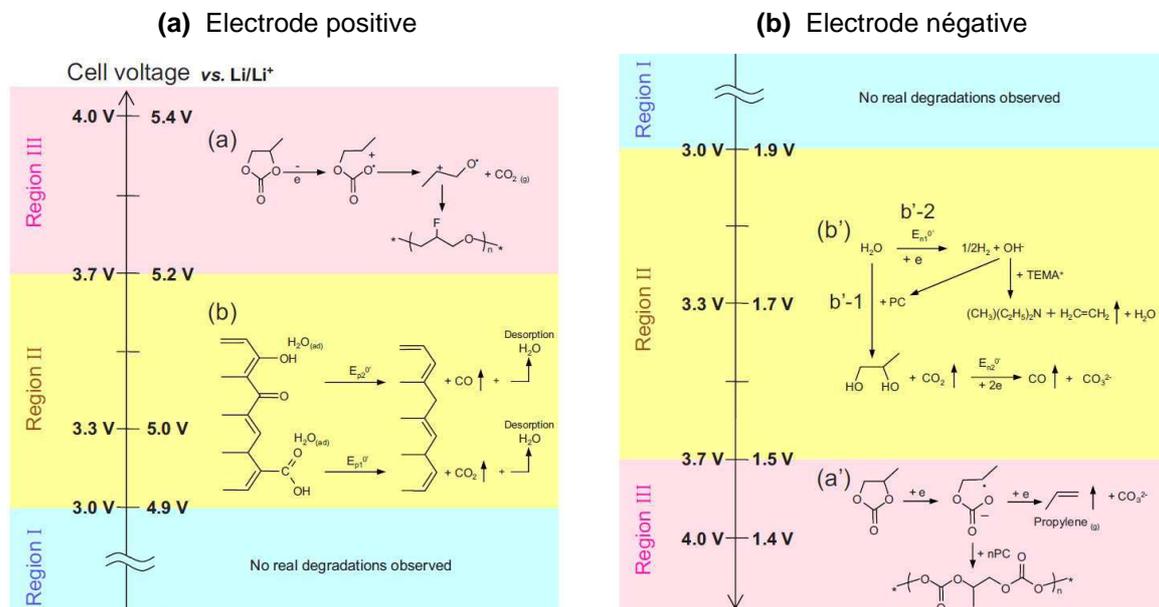


Figure 1.11 Dégradations de cellules à base de carbone activé et de propylène carbonate durant des essais de vieillissement à différents niveaux de tension et à 60°C [Ishi09].

Ishimoto et al. ont étudié les réactions chimiques causant le vieillissement des électrodes de carbone activé utilisant le carbonate de propylène comme solvant [Ishi09]. La figure 1.11 représente les réactions identifiées pour les deux électrodes suivant la tension de polarisation. Les conclusions de ces travaux montrent que la quantité d'eau restante après

séchage, aussi faible soit elle, conduit à réduire significativement la fenêtre de potentiel et affecte également la diminution de la capacité. Elle se décompose pour des tensions supérieures à 3V, ce qui conduit à un dégagement gazeux (CO et CO₂) [Kurz08]. Cette décomposition est catalysée par les groupes oxygénés présents à la surface des électrodes ce qui renforce la thèse de leur implication dans le processus de vieillissement. Les gaz sont piégés à l'intérieur de la structure poreuse ce qui entraîne une limitation de la pénétration à l'intérieur des pores et donc une réduction de la surface accessible. La figure 1.12 montre la composition volumique des gaz dégagés dans les deux électrodes. Nous remarquons une forte présence des gaz à base de carbone et d'oxygène et une différence entre les gaz dégagés dans les deux électrodes.

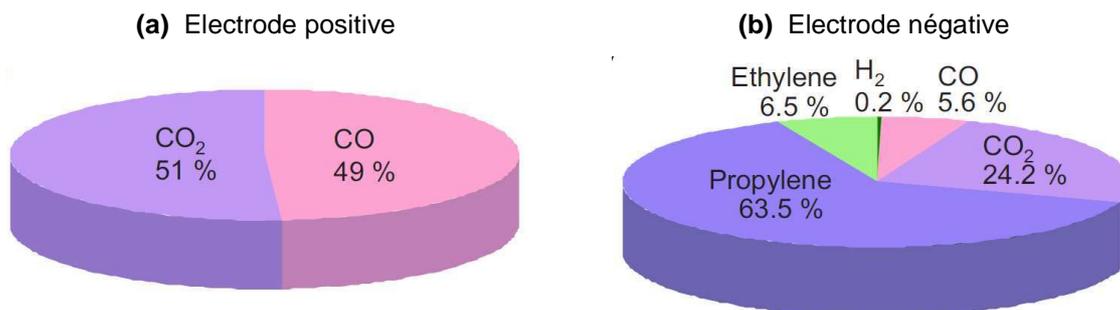


Figure 1.12 Composition du gaz dégagé pour une électrode vieillie à 4V et 60°C pendant 50h

Une solution pour limiter le vieillissement est proposée par Ruiz et al. ; elle est basée sur un traitement thermique des électrodes afin d'optimiser les performances par l'élimination des groupes de surface responsables du vieillissement [Ruiz08b]. Ainsi une amélioration de la durée de vie est notée aux dépens d'une diminution de la capacité spécifique.

Une analyse du vieillissement sur des prototypes de supercondensateurs commerciaux est proposée par Kötz et al. Elle est basée sur l'utilisation de cellules 350F du fabricant Maxwell. Leurs résultats montrent une fuite de l'électrolyte des cellules qui se produit toujours après une perte de 20% de la capacité initiale. De ce fait ce seuil de capacité est adopté comme critère de fin de vie des éléments [Kotz10].

1.5 Conclusion

Bien que qu'exclusivement basée sur le principe du stockage électrostatique, les supercondensateurs de part leur constitution mettent en jeu une pseudo-capacité qui témoignent de réactions faradiques indésirables. La présence de ces réactions chimiques est imputable au procédé de fabrication des électrodes au carbone activé qui induit la présence de composés chimique. Parmi ces composés, les traces d'eau et des composés présents à la surface des électrodes favorisent la dégradation des performances comme démontré par les différents travaux sur le vieillissement énumérés en dernière partie de ce chapitre.

2. Caractérisation et modélisation électrique des supercondensateurs

2.1 Introduction

Dans le cadre de cette étude dédiée au vieillissement des supercondensateurs, nous avons jugé utile de disposer d'une modélisation physique à même d'expliquer les mécanismes mis en jeu dans les cellules. En outre, cette modélisation est aussi utile pour simuler fidèlement le comportement des supercondensateurs. La modélisation proposée tient compte de la spécificité des électrodes poreuses utilisées avec un électrolyte organique. L'objectif est de proposer une modélisation électrique suffisamment descriptive des phénomènes physiques se produisant à l'intérieur des cellules.

Nous nous intéresserons donc à la caractérisation et à la modélisation des supercondensateurs. Pour ce faire, la première partie de ce chapitre est consacrée à la présentation des techniques de test utilisées pour caractériser les systèmes électrochimiques et les moyens de tests nécessaires. Ensuite nous présentons une étude du comportement électrique des supercondensateurs d'un point de vue théorique.

Cette étude théorique consiste en une modélisation dans les domaines fréquentiel et temporel du comportement du supercondensateur. Nous commençons par proposer un modèle d'impédance pour la modélisation fréquentielle. Ce modèle est sous forme analytique pour représenter le comportement des supercondensateurs dans toute la gamme de fréquence examinée. Ce modèle sera étudié et validé par des essais de spectroscopie d'impédance grâce à une procédure d'identification des paramètres. Ensuite, nous élargissons la validité de ce modèle au domaine temporel en le convertissant en un circuit électrique équivalent. Une deuxième procédure d'identification est utilisée pour déterminer les paramètres du modèle en partant de résultats de caractérisations temporelles. Finalement, à l'aide de la modélisation proposée, nous étudions l'influence des conditions d'utilisation telles que la tension et la température sur le fonctionnement des supercondensateurs.

2.2 Plateforme expérimentale

La plate-forme CACYSSÉE, pour Caractérisation et CYclage des Systèmes de Stockage d'Énergie Embarqués, a été récemment mise en place au sein du Laboratoire IMS par l'équipe « Puissance ». Elle rassemble, sur 100m², un ensemble d'équipements lourds permettant la conduite de campagne d'essais de vieillissement accélérés en cyclage actif et en endurance destinés aux éléments du type batteries et supercondensateurs. La figure 2.1 en donne un petit aperçu. La description des principaux constituants est donnée dans ce qui suit.



Figure 2.1 Plateforme expérimentale (CACYSSÉE - IMS)

- Bancs de charge-décharge à forts niveaux de courant (*Digatron BNT*)

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

- Stations électrochimiques (*Zahner IM6, Bio-Logic VMP3*)

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

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

Les éléments de stockages peuvent être cantonnés dans un environnement contrôlé grâce à des enceintes climatiques (-60 + 180°C) et des étuves ($+35$, $+200^\circ\text{C}$). L'ensemble des installations est surveillé en permanence par une centrale d'alarme incendie et gaz qui complète un dispositif redondé de monitoring des grandeurs électriques et thermiques au plus près des éléments ou modules sous test [Vina07].

2.3 Essais de caractérisation

2.3.1 Chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie est un test à courant constant couramment utilisé pour la caractérisation des supercondensateurs et des batteries [Mart01]. Cette technique consiste à suivre l'évolution du potentiel de la cellule au cours du temps lorsqu'on lui applique un créneau de courant, en charge ou en décharge. Dans le cas des supercondensateurs, l'évolution de ce potentiel est généralement limitée à la plage $[0V, U_n]$. La mesure de tension se poursuit après l'interruption du courant, ce qui permet de recueillir des informations sur le comportement de la cellule en régime libre. Ces mesures (temps, courant, tension) sont utilisées pour déterminer les caractéristiques de base de la cellule (capacité et résistance série équivalente) ou d'autres paramètres dans le cas d'un modèle plus détaillé.

Dans un premier temps, en se limitant à un modèle simple du type circuit RC série, on détermine la capacité C à partir de l'évolution de la tension entre deux points (t_1, U_1) et (t_2, U_2) grâce à la relation Eq. 1 où I est le courant bi-directionnel appliqué, t_1 et t_2 les temps écoulés entre le début de l'application du courant et le passage de la tension par les points U_1 et U_2 respectivement. En ce qui concerne la mesure de la résistance série équivalente, on utilise la chute de tension après une phase de charge ou de décharge. Cette résistance est alors définie par la formule Eq. 2.

$$C = I \frac{\Delta t}{\Delta U} = I \frac{t_2 - t_1}{U_2 - U_1} \quad \text{Eq. 1}$$

$$R = \Delta U_R / I \quad \text{Eq. 2}$$

La figure 2.2 illustre le choix et la définition des grandeurs utilisées dans les deux relations précédentes.

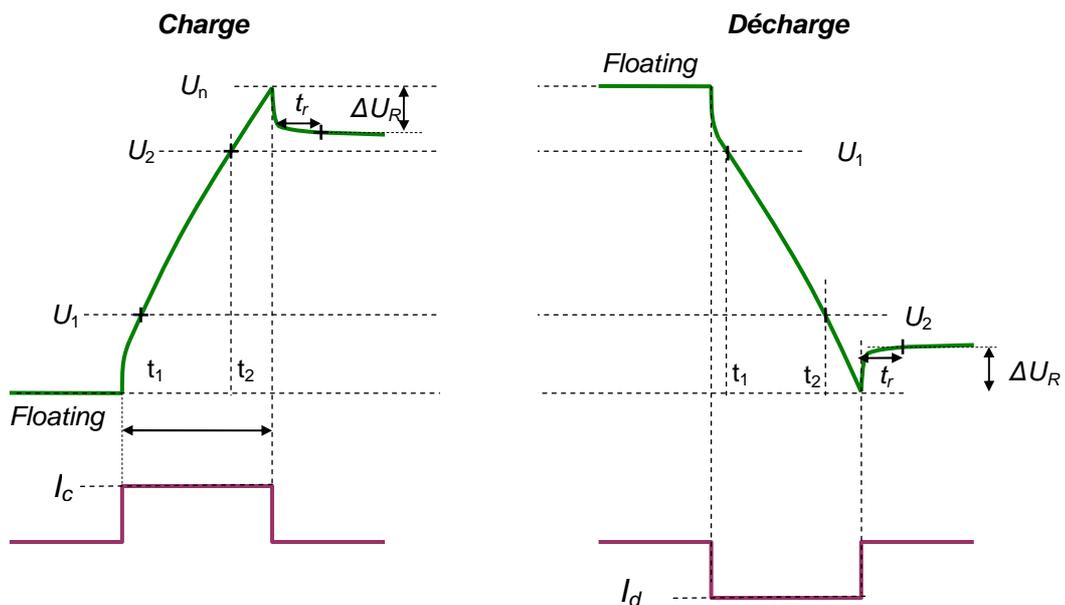


Figure 2.2 Procédure de mesure de la capacité et de la résistance série équivalente d'un SC

Dans le cas des supercondensateurs, les essais à courant constant permettent de dévoiler l'évolution non-linéaire de la tension [Belh01], [Hamm06]. La détermination de la capacité et de la résistance dépend, par conséquent, de la plage de tension choisie, d'où la nécessité d'une procédure normalisée pour caractériser les cellules.

Les travaux de Lajnef et al synthétisent les méthodes de caractérisation des supercondensateurs. Pour la mesure de la capacité, les auteurs préconisent l'application d'un créneau de courant entre la tension nominale U_n et $U_n/2$. La valeur de la capacité est calculée en tenant compte de l'évolution de la tension en circuit ouvert définie à 5 secondes après l'annulation du courant, se rapprochant ainsi de la méthode dite « constructeur » [Lajn07a].

La norme IEC 62391 sortie en 2004 définit une autre méthode de mesure de la capacité. Son principe consiste à maintenir la cellule à sa tension nominale pendant 30 minutes puis à réaliser une décharge profonde [IEC04]. Le calcul de la capacité se fait alors entre les points $U_1=0.8U_n$ et $U_2=0.4U_n$. L'intensité du courant de décharge préconisée par cette norme dépend du type de supercondensateur. Pour les cellules dédiées aux applications de puissance, l'intensité requise est calculée en fonction des caractéristiques de la cellule selon l'expression Eq.3, soit 216A pour des cellules 2000F.

$$I(\text{mA}) = 40 C U_n \quad \text{Eq. 3}$$

La norme IEC 62576 sortie en 2009 vise à standardiser les procédures de caractérisation des supercondensateurs dédiés aux applications véhicules électriques hybrides [IEC09]. Les principales modifications concernent d'une part le choix des points U_1 et U_2 qui passent respectivement à 70% et 90% de la tension nominale et d'autre part la valeur du courant de caractérisation qui est définie à présent en fonction du rendement de la cellule. L'objectif est d'assurer un rendement théorique de charge ou de décharge de 95%. Une nouvelle expression (Eq.4) basée sur la résistance de l'élément est donnée pour calculer la valeur du courant de charge ou de décharge. La dernière modification concerne la durée du maintien de la tension avant la phase de décharge qui passe de 30 à 5 minutes.

$$I_C = \frac{U_n}{38 R_n} \quad \text{et} \quad I_d = -\frac{U_n}{40 R_n} \quad \text{Eq. 4}$$

Pour illustrer cette méthode de caractérisation, nous avons réalisé des mesures sur deux échantillons de supercondensateurs issus de deux fabricants différents. Ces deux échantillons, référencés C et E, ont tous deux une capacité nominale de 2000F et une tension maximale de 2.7V. Leurs données constructeurs sont regroupées dans le tableau 2.1.

Tableau 2.1 Données constructeurs de deux échantillons C et E

	Echantillons C	Echantillons E
Réf. fabricant	Maxwell Bcap2000	Batscap SC01316
Capacité nominale	2000F +/- 20%	2000F
Tension nominale	2.7V	2.7V
ESR, DC	0.35 mΩ	0.30 mΩ
Résistance thermique	3.8°C/W	-
Gamme de température	-40°C to +70°C	-40°C to +70°C
Puissance	6.2 kW/kg	-
Puissance max	17.5 W/kg	20 KW/kg
Energie max	5.06 Wh/kg	5.3 Wh/kg

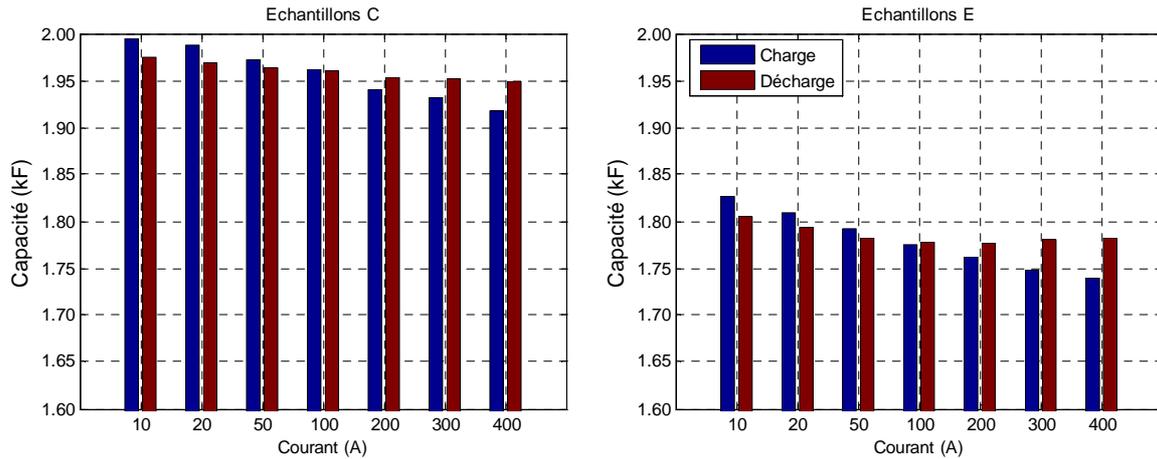


Figure 2.3 Mesure de la capacité selon la norme IEC 62576 pour deux échantillons C et E

Les résultats de mesure de capacité des éléments C et E suivant la norme IEC 62576 sont représentés sur la figure 2.3. Bien que la norme conduise dans notre cas à un courant de l'ordre de 250A, nous avons choisi de réaliser une mesure de la capacité à différents niveaux de courant, tant en charge qu'en décharge, comme nous le faisons auparavant. Les résultats montrent une dépendance de la capacité en fonction du courant et une différence significative entre charge et décharge. En effet, on peut remarquer, pour les deux échantillons C et E, une baisse de la capacité lorsque le courant augmente. Cette baisse de capacité est plus accentuée en charge qu'en décharge. On peut noter également que pour les fortes valeurs de courant, la capacité en décharge est plus grande que la capacité en charge ce qui semble incohérent à première vue pour des considérations énergétiques.

Pour la mesure de la résistance, l'évaluation de ΔU_R n'est pas évidente car la tension à vide continue d'évoluer après l'annulation du courant. Dans ces conditions, nous avons adopté la méthode dite « constructeur » qui consiste à mesurer la tension à vide 5 secondes après l'annulation du courant. La figure 2.4 représente les résultats obtenus pour les deux échantillons testés.

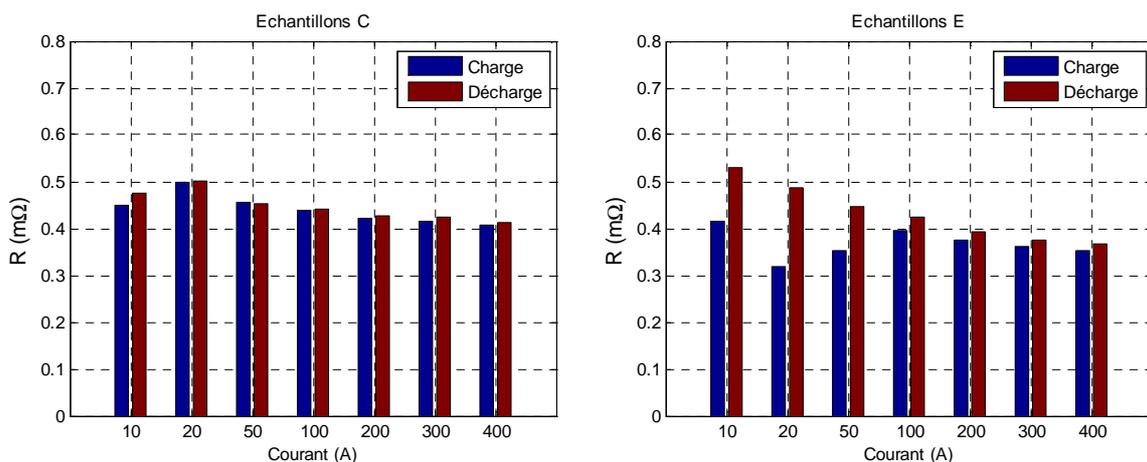


Figure 2.4 Mesure de la résistance série équivalente pour les deux échantillons C et E

Les résultats de mesure de la résistance montrent également une influence du niveau et du sens du courant. Les résistances mesurées avec des courants faibles (<50A) montrent une grande irrégularité, particulièrement pour la cellule E. Ceci peut être dû à l'erreur commise sur la mesure des faibles chutes de tension induites par ces valeurs de courant.

D'un autre côté, la différence entre la charge et la décharge peut être expliquée par la dépendance de la résistance en fonction de la tension puisque ces deux mesures ne sont pas effectuées sur la même plage de tension [Lajn06b].

En s'intéressant de plus près à la mesure de la capacité, pour un circuit RC série, cette mesure doit être faite en tenant compte de la seule tension aux bornes du condensateur C et non de la tension totale aux bornes du modèle qui comprend un terme lié à la présence de R . De ce fait, les résultats présentés sur la figure 2.3, ont été obtenus sans correction de la chute de tension ohmique ce qui peut constituer une erreur importante surtout pour les fortes valeurs de courant.

Par exemple, dans le cas de la cellule C, cette erreur est de l'ordre 160mV pour un courant de 400A ce qui représente un décalage des tensions U_1 et U_2 de 6% de U_n vers le bas et vers le haut respectivement pour la charge et pour la décharge. Ainsi, les deux plages de tension réelles en charge et en décharge sont respectivement [64%,84%] et [76%,96%] de U_n . Compte tenu de l'augmentation de la capacité en fonction de la tension [Kurz06], ceci induit une surestimation de la valeur de la capacité en décharge et une sous-estimation en charge qui s'aggravent avec le niveau de courant. Cette erreur peut être à l'origine des résultats inattendus observés sur la figure 2.3. En effet, ces résultats montrent que la capacité en charge diminue considérablement alors que la capacité en décharge garde sensiblement la même valeur quand le courant augmente. De plus, pour de très faibles valeurs de courant (de 10 à 50A), alors que la chute de tension est très faible, nous remarquons que la capacité en charge est toujours supérieure à la capacité en décharge ce qui paraît plus plausible.

Sur la figure 2.5, sont donnés les résultats de capacité en fonction du courant obtenus après correction de la courbe de tension grâce à la résistance identifiée précédemment.

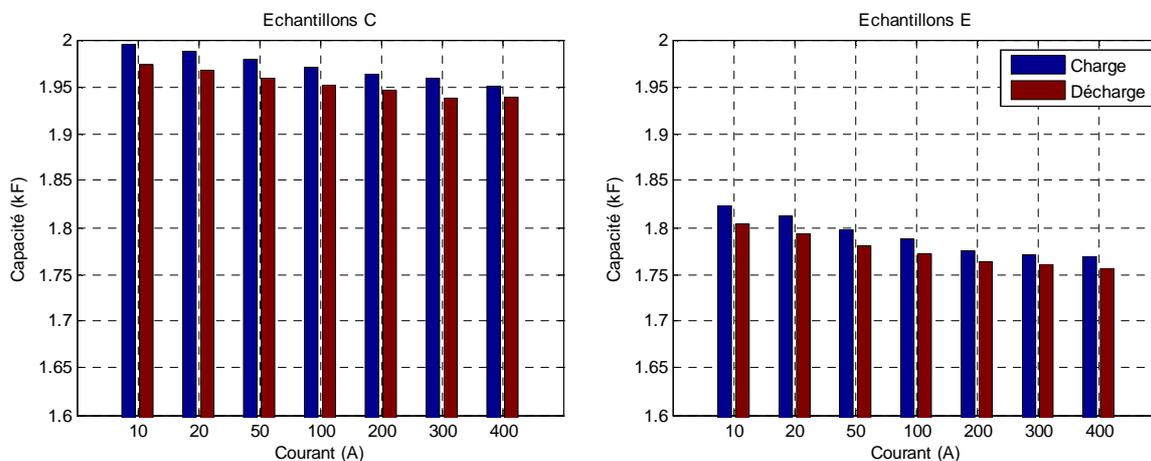


Figure 2.5 Mesure de la capacité avec correction de la chute de tension

La modification de la procédure de détermination de la capacité a conduit à lever l'ambiguïté des premiers résultats. En effet, la capacité en charge est toujours plus grande que la capacité en décharge ce qui nous semble plus acceptable. De plus, nous remarquons une régularité de la différence de capacité entre charge et décharge, liée vraisemblablement au rendement non unitaire de la cellule. Cette méthode de correction de la chute de tension permet d'améliorer les résultats de mesure de la capacité avec la norme IEC. La limite de cette méthode est l'utilisation d'une chute de tension constante. Une deuxième amélioration peut être apportée en prenant en compte, dans la correction de la chute de tension, la dépendance de la résistance en fonction de la tension.

2.3.2 Spectroscopie d'impédance

Dans l'étude des dispositifs du type batterie ou supercondensateur, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est une technique largement utilisée et permet notamment de mettre en évidence, au sein d'une électrode ou d'une cellule, la présence de différentes cinétiques de réactions, modélisées sous forme d'impédance [Bert08a]. L'excitation du système électrochimique est réalisée en régime sinusoïdal, autour d'un point de fonctionnement, par un signal de faible amplitude d'une fréquence donnée et conduit, dans le cas d'un système linéaire et invariant dans le temps, à une réponse sinusoïdale. Le rapport complexe réponse/excitation permet de remonter à l'impédance ou à l'admittance du système [Kurz04].

Les deux grandeurs physiques couramment utilisées pour caractériser une cellule électrochimique sont le courant et la tension. Chacune d'elles peut être utilisée comme grandeur d'excitation, ce qui conduit à deux modes de caractérisation particuliers. Le mode potentiostatique consiste à appliquer une excitation contrôlée en tension et à suivre la réponse en courant. Inversement, le mode galvanostatique utilise une excitation en courant et conduit à mesurer la réponse en tension [Mart01].

Cette méthode n'est valable que pour l'étude des systèmes linéaires et invariants dans le temps, sans quoi la fonction de transfert n'a plus de sens. Or, les systèmes électrochimiques en général, et les supercondensateurs en particulier, ne sont ni linéaires, ni stables dans le temps. Certaines précautions s'imposent donc pour l'utilisation de cette technique [Mart01]. Pour que soit valide l'hypothèse d'un fonctionnement linéaire et invariant dans le temps, l'application de cette méthode doit donc être restreinte à de faibles variations autour d'un point de fonctionnement statique du système [Lajn06b].

2.3.2.1 Mesure en mode potentiostatique

Dans notre cas, les premiers essais de spectroscopie d'impédance appliqués à des supercondensateurs ont été réalisés en mode potentiostatique. La gamme de fréquence étudiée a été restreinte à [10mHz, 1kHz], fenêtre suffisante pour une bonne description du comportement des supercondensateurs [Lajn07a], [Brou08a]. Au delà de 1kHz, la mesure est approximative à cause de l'influence de l'inductance de câblage. En dessous de 10mHz, le supplément d'informations est faible en regard de l'augmentation très importante de la durée de l'essai.

La figure 2.6 représente les résultats de mesure obtenus lors d'EIS en mode potentiostatique pour différentes amplitudes U_{AC} (de 1 à 50mV) de l'excitation qui est un paramètre clef de cette caractérisation. Sur la partie réelle et imaginaire de l'impédance, on peut remarquer une très bonne reproductibilité indépendamment de l'excitation en tension appliquée.

Cependant, pour les deux amplitudes extrêmes (1 et 50mV), la partie réelle en basse fréquence s'écarte de la trajectoire commune. Aussi, pour éclaircir ce point, la figure 2.7 illustre le fonctionnement du potentiostat lors de ces mesures, et notamment la correspondance entre l'amplitude de la tension U_{AC} de l'excitation choisie et celle du courant I_{AC} induit.

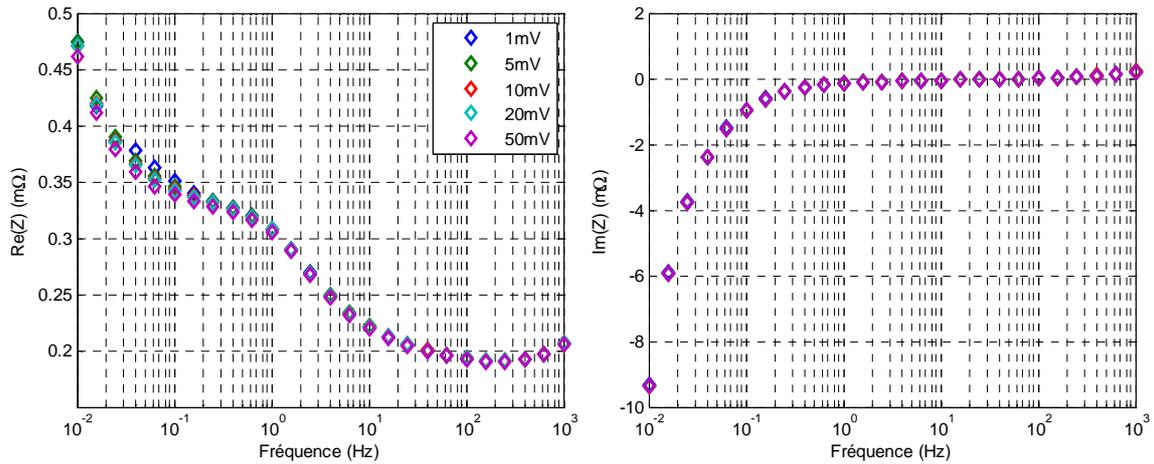


Figure 2.6 Mesures d'EIS en mode potentiostatique pour différents U_{AC}

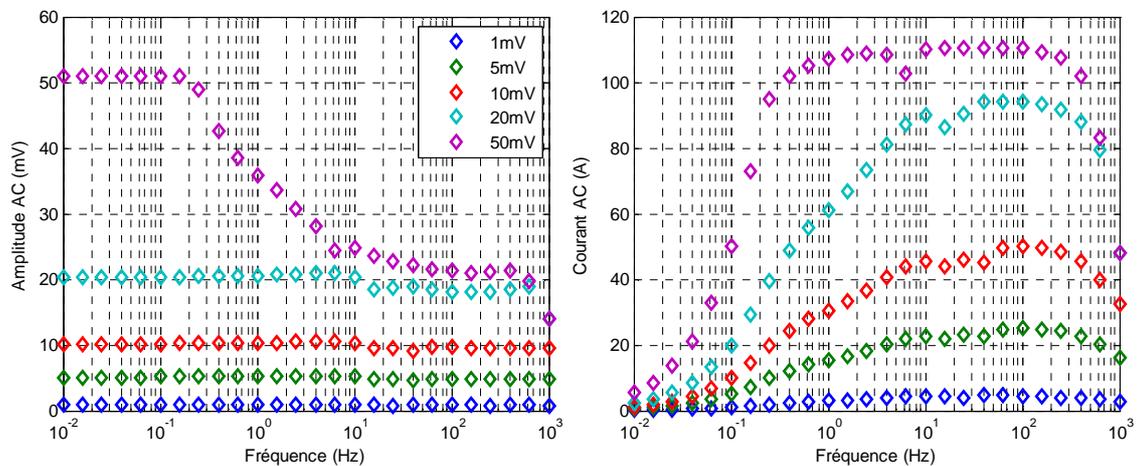


Figure 2.7 Courants I_{AC} induits par les amplitudes U_{AC} du potentiostat

Dans le cas d'une amplitude $U_{AC}=50\text{mV}$, la gamme en courant de l'amplificateur du potentiostat (100A) n'est plus suffisante pour imposer cette amplitude dès que le module de l'impédance devient faible, typiquement dans la gamme [10Hz, 100Hz]. A l'opposé, avec $U_{AC}=1\text{mV}$, le niveau de courant correspondant est très faible ce qui pose des problèmes de précision tant sur la détermination du module que sur celle de la phase de l'impédance.

2.3.2.2 Mesure en mode galvanostatique

En vue d'illustrer les différences entre les modes galvanostatique et potentiostatique, nous avons réalisés des essais de spectroscopie d'impédance sur le même élément SC que précédemment et pour différentes amplitudes d'excitation en courant I_{AC} (1, 10 et 25A). Les évolutions de la composante alternative U_{AC} puis continue U_{DC} de la tension en sortie du galvanostat sont représentées sur la figure 2.8 pour les différents I_{AC} .

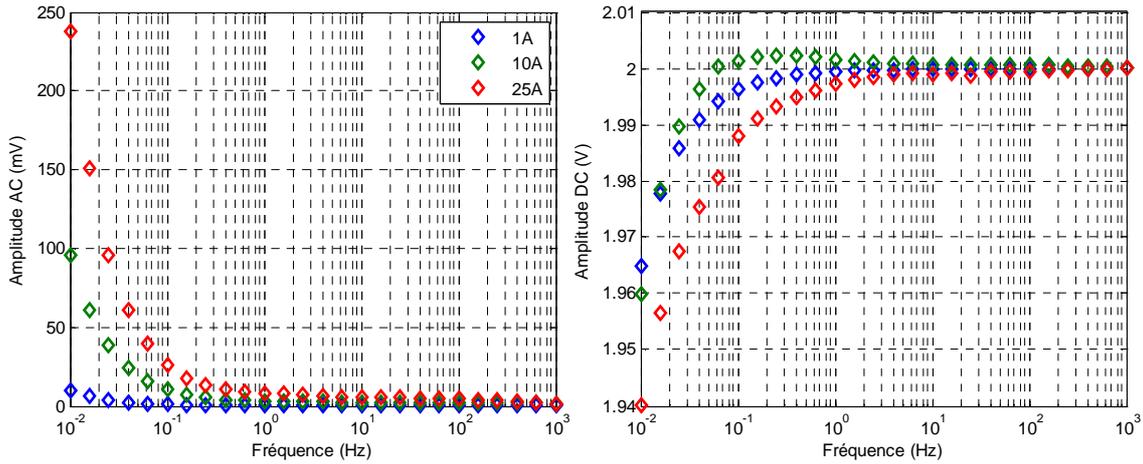


Figure 2.8 Evolution des amplitudes de la tension pour l'EIS en mode galvanostatique

Les résultats de mesure en mode galvanostatique révèlent une augmentation de l'amplitude U_{AC} de la tension en basse fréquence et ceci d'autant plus que l'amplitude I_{AC} du courant est importante. Cette amplitude U_{AC} peut atteindre 200mV pour une excitation I_{AC} de 25A, ce qui peut devenir problématique compte tenu de la limitation en tension des supercondensateurs (U_{DC+AC}). De plus, l'impédance d'une cellule SC augmentant avec le vieillissement, on doit s'attendre à un accroissement de l'amplitude U_{AC} .

La mesure de spectroscopie d'impédance en mode galvanostatique donne sensiblement les mêmes résultats qu'en mode potentiostatique. La seule différence réside dans l'amplitude des changements de composante alternative U_{AC} puis continue U_{DC} de la tension. Pour le mode potentiostatique, la tension U_{DC} est maintenue constante tout au long de l'essai. En revanche, dans le mode galvanostatique, cette tension n'est pas maintenue et une dérive apparaît en basses fréquences comme illustré sur figure 2.8.

2.3.2.3 Procédure de test adoptée pour la caractérisation fréquentielle

Dans le but d'éviter les problèmes liés à la dérive de la tension continue U_{DC} et à l'augmentation de l'amplitude U_{AC} de la tension en mode galvanostatique, nous avons choisi d'effectuer toutes nos caractérisations en mode potentiostatique.

Nous avons vu que les résultats de spectroscopie d'impédance en mode potentiostatique ne dépendent pas de l'amplitude de l'excitation en tension (U_{AC}). En outre, les résultats montrent que la mesure est perturbée en basses fréquences à cause du faible niveau de courant. Ceci nous pousse à diviser les essais de spectroscopie d'impédance en plusieurs gammes de fréquence. Cette démarche est utile d'un point de vue précision de mesure car nous pouvons appliquer une amplitude U_{AC} importante dans les gammes de fréquences où l'impédance est importante. Ainsi nous induisons une réponse en courant I_{AC} significative et réduisons les erreurs de mesure. Mais cette démarche est aussi utile d'un point de vue optimisation des essais. En effet, les mesures de spectroscopie d'impédance sont effectuées sur plusieurs périodes successives pour réduire les erreurs de mesure. Ce nombre de périodes peut être réduit en basses fréquences pour limiter la durée de l'essai. Dans le même but, nous pouvons aussi réduire le nombre de points par décade pour les basses fréquences. Nous obtenons ainsi une caractérisation fréquentielle avec différentes gammes de balayage en fréquence et avec un nombre de points par décade et un nombre de mesures dégressif en diminuant la fréquence.

L'expérience montre que la durée du maintien de la tension de polarisation qui précède l'essai a une très grande influence sur les résultats obtenus. Pour des faibles durées d'asservissement de la tension, la cellule n'est pas encore en équilibre et les mesures seront perturbées par la dérive de la tension. Le courant I_{AC} induit par ce balayage comporte, en plus du courant induit par l'excitation U_{AC} , une autre partie qui consiste à remettre la tension U_{DC} au niveau désiré pour l'essai.

Dés à présent, toutes les mesures d'impédance sont faites avec une durée de floating de 30min, la gamme de fréquence est divisée en deux parties. La gamme [50mHz, 1kHz] pour laquelle l'amplitude U_{AC} est de 10mV, la mesure est faite 10 fois par fréquence et pour 6 points par décade. Ensuite la gamme [10mHz, 30mHz] pour laquelle l'amplitude U_{AC} est de 50mV, la gamme est composée quatre points de fréquences, pour chacune d'elles la mesure est faite 2 fois. Cette procédure nous a permis de réduire la durée du balayage et d'améliorer la reproductibilité des essais.

2.3.3 Autres techniques de caractérisation

2.3.3.1 Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est la méthode duale de la chronopotentiométrie en ce sens qu'elle consiste à suivre l'évolution du courant nécessaire pour imposer un échelon de potentiel. Étant donné la nature source de potentiel des supercondensateurs, un changement brusque du potentiel induit un courant très important, cette valeur de courant est d'autant plus grande que la résistance série de la cellule est petite et que le saut de potentiel est important. Par mesure de sécurité, il est souhaitable de limiter la valeur du courant afin de ne pas altérer le fonctionnement de l'appareil de mesure et celui de la cellule. Compte tenu de la présence de la résistance série, une fois que le potentiel souhaité est atteint, un courant de plus en plus faible est injecté afin de compenser la chute de tension résistive. Finalement, une fois la consigne en tension atteinte, une faible valeur de courant est nécessaire pour compenser les phénomènes de relaxation et d'autodécharge.

Le courant utilisé dans cette technique peut être aussi bien bidirectionnel qu'unidirectionnel suivant les appareils et les essais désirés. Dans notre étude, cette technique est utilisée pour le floating de la tension U_{DC} qui précède les essais de spectroscopie d'impédance. Nous l'utilisons aussi pour le floating à tension nominale pour la caractérisation selon la norme IEC.

2.3.3.2 Voltampérométrie cyclique

La Voltampérométrie cyclique est dédiée à l'étude des propriétés oxydo-réductrices des cellules électrochimiques. Elle est basée sur l'application d'une rampe de potentiel et sur la mesure de la réponse en courant qui résulte du balayage linéaire de la tension entre deux valeurs initiale et finale. Le balayage est fait entre deux niveaux de tension puis le sens de balayage est inversé jusqu'à revenir à la tension initiale. Plusieurs cycles consécutifs de ce type peuvent être effectués selon le besoin [Lafo01].

Le résultat du balayage est représenté par le tracé du courant en fonction du potentiel qui est connu sous le nom de voltampérogramme ou voltamètre. L'évolution du potentiel est dite triangulaire et est caractérisée par la vitesse de balayage $V_b = dU/dt$ (quelques dizaines de $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans le cas des SC). Nous montrerons plus tard dans ce chapitre les résultats correspondant à cette caractérisation.

2.4 Modélisation dans le domaine fréquentiel

2.4.1 Introduction

Les supercondensateurs (SC) sont constitués d'électrodes au carbone activé, caractérisées par une forte porosité et donc une grande surface spécifique. La nature essentiellement électrostatique du stockage, associée à la porosité des électrodes, conduit à des différences de comportement dynamique significatives par rapport à des condensateurs électrolytiques à électrodes planes [Song00].

Parmi les modèles comportementaux existants, ceux basés sur un circuit RC série équivalent, où R et C peuvent dépendre à la fois de la tension et de la température, ne sont, en pratique, pas suffisamment précis lorsqu'ils sont sollicités par des profils en courant très discontinus ce qui se traduit par une dérive de la réponse en tension au bout de quelques cycles. En effet, le comportement idéal d'une capacité est souvent représenté par un circuit RC série dont l'impédance est donnée par Eq.5.

$$Z(\omega) = R + \frac{1}{j\omega C} \quad \text{Eq. 5}$$

La partie réelle de cette impédance est constante et vaut R , sa partie imaginaire est négative et décroît avec la fréquence pour tendre vers 0 pour une fréquence infinie. Dans le plan de Nyquist, ceci se traduit par une demi-droite verticale. Pour les supercondensateurs, le diagramme de Nyquist s'avère plus compliqué. En effet, au vu des résultats de mesure d'impédance représentés sur la figure 2.9, il semble que les diagrammes de Nyquist des SC sont loin d'être linéaires et encore moins verticaux. La modélisation dynamique des supercondensateurs est donc plus compliquée que le simple circuit RC série.

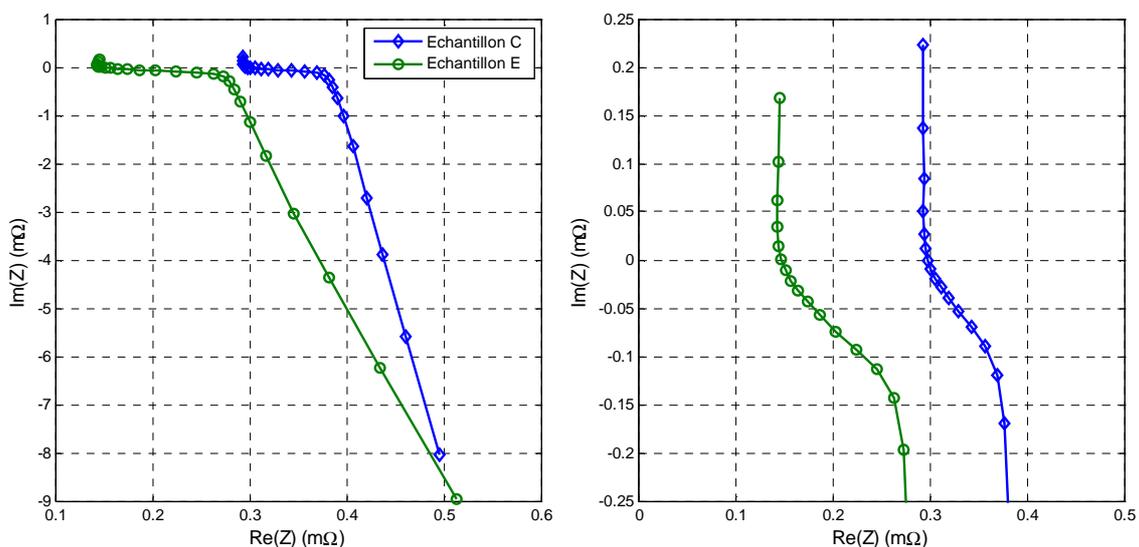


Figure 2.9 Mesures EIS sur deux échantillons C et E (Diagramme de Nyquist à gauche, zoom sur les moyennes fréquences à droite)

2.4.2 Modèle de la ligne de transmission

La densité d'énergie des supercondensateurs décroît avec leur densité de puissance à cause des caractéristiques distribuées des électrodes poreuses [Lium06]. En effet, plus la fréquence des échanges de puissance est importante, plus l'énergie extraite est faible [Chri00]. Ceci s'explique par la lenteur du processus de transport de charge qui s'apparente à une pénétrabilité limitée des charges à l'intérieur de l'électrode poreuse. Cette pénétrabilité est d'autant plus limitée que la résistance de l'électrolyte est grande et que le rayon des pores est faible [Song00].

Le fait que la capacité dépende de la fréquence met en évidence le caractère distribué ou dispersion fréquentielle des propriétés électriques. Un système se comportant de cette manière ne peut pas être modélisé par la combinaison d'un nombre fini d'éléments idéaux sauf sur des plages fréquentielles bien déterminées [Song99].

De Levie fut le premier à modéliser la réponse fréquentielle des pores grâce au modèle de la ligne de transmission (TLM) en considérant une distribution uniforme, c'est-à-dire des pores identiques, cylindriques et homogènes [Levi67].

Les étapes de modélisation que nous effectuerons impliquent la vérification des hypothèses suivantes. Tout d'abord, on suppose l'absence de toute réaction faradique puis on considère que tous les pores sont cylindriques et intégralement remplis d'électrolyte. Ces hypothèses sont parfaitement applicables dans le cas des SC à électrolyte organique. Nous allons maintenant utiliser ces hypothèses afin de modéliser l'impédance d'un pore cylindrique et retrouver le modèle de la ligne de transmission. Pour cela, on utilise les schémas de la figure 2.10.a afin de mieux illustrer la structure des électrodes poreuses.

Dans le but de trouver un modèle plus adapté au comportement des SC, on considère une représentation physique 1D de la structure poreuse. Cette dernière est composée de multiples pores de formes et de dimensions variées. Nous faisons, dans un premier temps, l'hypothèse d'une distribution uniforme de pores c'est-à-dire que tous les pores ont la même section, la même profondeur et une forme cylindrique.

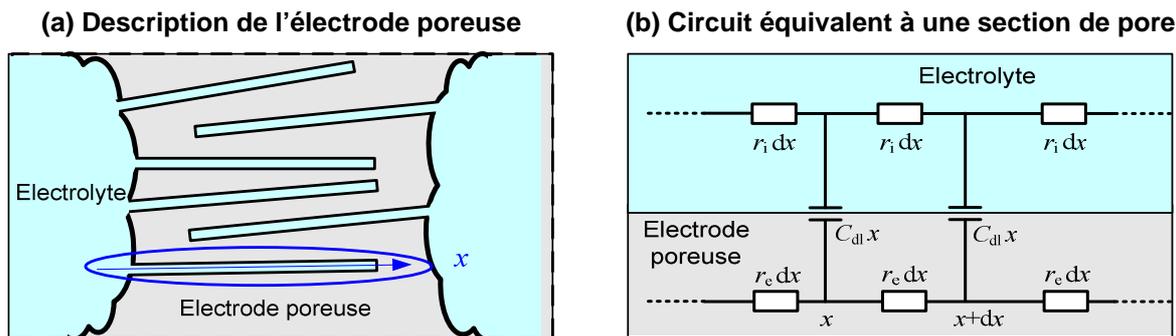


Figure 2.10 Structure et modèle électrique équivalent d'une électrode poreuse

Le chemin suivi par le courant à travers la structure est composé d'une partie électronique, à travers l'électrode représentée par une résistance linéique r_e , d'une partie ionique, à travers l'électrolyte représentée par une résistance linéique r_i , et enfin d'une interface électrode/électrolyte représentée par une capacité linéique C_{dl} . Les ordres de grandeur des conductivités ionique et électronique sont respectivement de 1 et 100 S/m. Compte tenu de l'écart entre ces deux valeurs, il semble légitime de négliger la résistance des électrodes, ce qui conduit au modèle équivalent du pore représenté sur la figure 2.11.

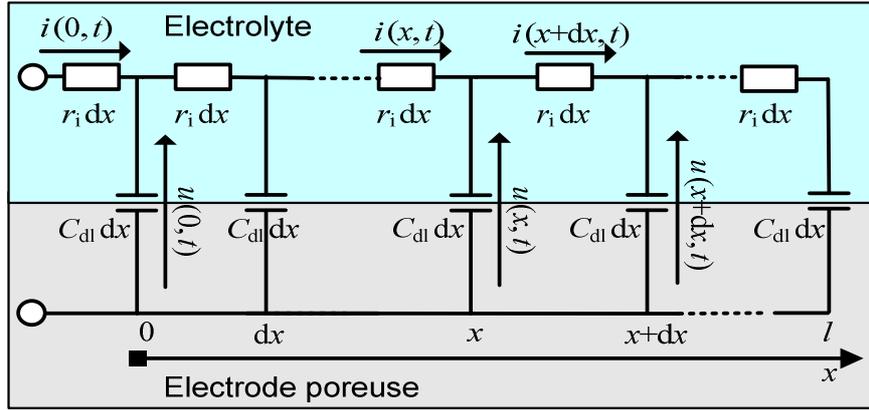


Figure 2.11 Modèle électrique équivalent d'un pore cylindrique uniforme

D'après le schéma équivalent 1D précédent, la tension et le courant sont régis par le système aux dérivées partielles suivant :

$$\begin{cases} \frac{\partial u(x,t)}{\partial x} = -r_i i(x,t) \\ \frac{\partial i(x,t)}{\partial x} = -C_{dl} \frac{\partial u(x,t)}{\partial t} \end{cases} \quad \text{Eq. 6}$$

On cherche la solution de cette équation différentielle dans le domaine de Laplace.

$$p U(x,p) = \frac{1}{r_i C_{dl}} \frac{\partial^2 U(x,p)}{\partial x^2} \quad \text{Eq. 7}$$

En utilisant la condition à l'extrémité de la ligne ($x=l$), soit $I(l,p)=0$, l'expression de l'impédance s'écrit :

$$Z(p) = \frac{r_i}{\sqrt{r_i C_{dl} p}} \coth(\sqrt{r_i C_{dl} p} \cdot l) \quad \text{Eq. 8}$$

En considérant la résistance totale de la ligne $R = r_i \cdot l$ et la capacité totale de la ligne $C = C_{dl} \cdot l$, l'expression précédente devient :

$$Z(p) = R \sqrt{\frac{1}{R C p}} \coth(\sqrt{R C p}) \quad \text{Eq. 9}$$

Finalement, en introduisant la fréquence caractéristique du pore f_0 ($f_0 = 1/2\pi RC$), l'impédance dans le domaine fréquentiel prend l'expression suivante (notée aussi TLM1) :

$$Z(f) = R \sqrt{\frac{f_0}{j f}} \coth\left(\sqrt{\frac{j f}{f_0}}\right) \quad \text{Eq. 10}$$

Différentes représentations existent pour l'impédance, les plus classiques étant le diagramme de Bode, le diagramme de Nyquist ainsi que les parties réelle et imaginaire en fonction de la fréquence. Pour étudier le comportement capacitif du SC [Jang04], [Yoon05],

on utilise la capacité équivalente extraite de la partie imaginaire de l'impédance selon l'expression suivante.

$$C_{equi} = -\frac{1}{2\pi f \operatorname{Im}(Z(f))} \quad \text{Eq. 11}$$

La figure 2.12 représente la partie réelle de l'impédance et la capacité équivalente du modèle du pore en fonction de la fréquence. Le diagramme de Nyquist est également représenté sur cette même figure.

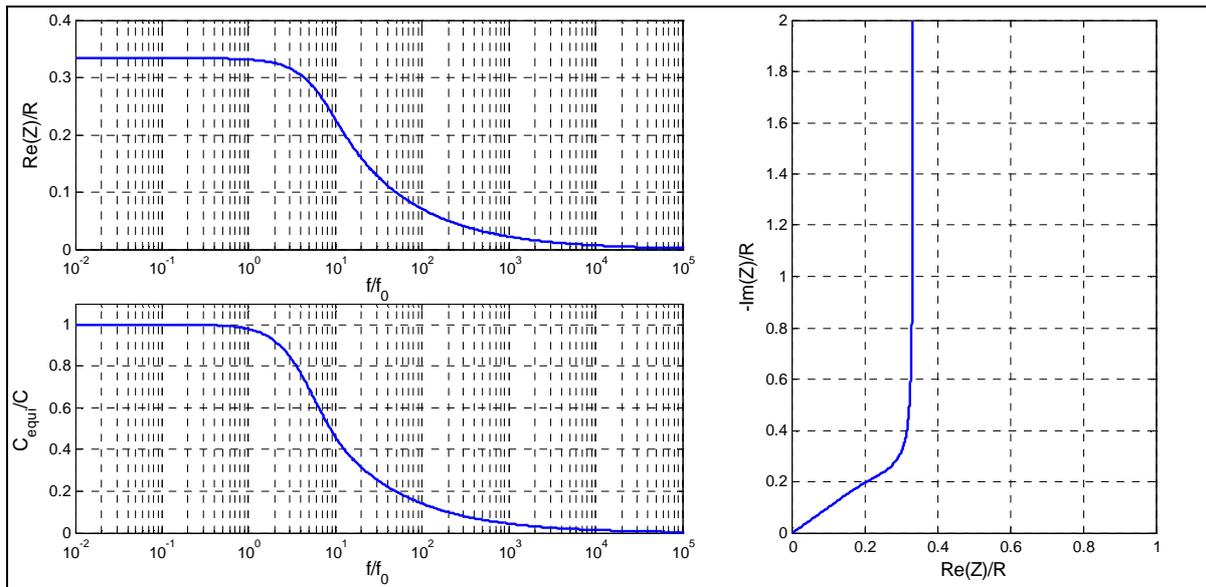


Figure 2.12 Simulation du modèle d'impédance d'un pore

Les résultats théoriques de l'impédance d'un pore se divisent en trois plages de fréquence :

- basses fréquences ($f \ll f_0$). L'impédance du pore équivaut à un circuit RC série où la résistance est égale à $R/3$ et la capacité est égale à la capacité totale du pore C . L'électrode poreuse se comporte donc comme une électrode plane. Ce cas est obtenu quand la profondeur de pénétration atteint le fond du pore. La partie réelle est constante sur cette gamme de fréquence alors que la partie imaginaire augmente en valeur absolue quand la fréquence diminue. Ceci explique l'allure verticale du diagramme de Nyquist.

- hautes fréquences ($f \gg f_0$): Dans ce cas la pénétration de l'excitation est très limitée, le parcours du courant se limite donc à traverser l'électrode. L'impédance équivaut donc à la résistance de l'électrode. L'impédance équivalente du modèle est nulle car la résistance de l'électrode a été négligée lors de l'élaboration du modèle. Sur le plan de Nyquist ceci équivaut au point à partie réelle et imaginaire nulles.

- fréquence de transition ($f \approx f_0$). Dans ce cas, la profondeur de pénétration est partielle et seule une partie du pore est effective. Ceci correspond à la droite de pente unitaire sur le plan de Nyquist. L'égalité entre les parties réelle et imaginaire montre que la phase du modèle d'impédance est de $45^\circ C$ sur cette plage de fréquence.

Le calcul précédent a conduit au modèle équivalent d'un pore cylindrique. Les électrodes poreuses sont composées d'une infinité de pores en parallèle. L'impédance totale

d'une électrode poreuse est l'inverse de la somme des admittances des électrodes élémentaires.

$$\frac{1}{Z(f)} = \sum_i^n \frac{1}{Z_i(f)} \quad \text{Eq. 12}$$

Dans l'hypothèse d'une distribution uniforme des dimensions des pores de l'électrode, cette impédance équivaut à l'expression suivante où n représente le nombre des pores.

$$\frac{1}{Z(f)} = \frac{n}{Z_i(f)} \quad \text{Eq. 13}$$

$$Z(f) = \frac{R}{n} \sqrt{\frac{f_0}{j f}} \cdot \coth\left(\sqrt{\frac{j f}{f_0}}\right) \quad \text{Eq. 14}$$

Finalement, l'impédance totale correspond au même modèle que celui d'un pore moyennant la division par n de la résistance R et la multiplication par n de la capacité de C pour une même fréquence caractéristique f_0 . Toutefois, ce modèle est insuffisant pour modéliser fidèlement le comportement d'une électrode poreuse. A cet égard, la comparaison des deux diagrammes de Nyquist à partir des mesures (figure 2.9) et calculé (figure 2.12) permet de s'en rendre compte.

2.4.3 Influence de la dispersion des dimensions des pores

Dans la littérature, on trouve différents modèles qui s'appuient sur la physique de l'interface électrode poreuse-électrolyte [Bert08a]. Du fait du caractère distribué des constantes de temps électriques, la plupart de ces modèles repose sur l'analogie avec les lignes de transmission [Hamm06], [Rizo06a], [Atci06]. Le plus souvent, ils sont basés sur les mêmes hypothèses que nous avons utilisées pour trouver le modèle de la ligne de transmission, à savoir une distribution uniforme de pores cylindriques et homogènes.

Il faut néanmoins garder à l'esprit que les modèles qui découlent du modèle de ligne de transmission correspondent à une description simplifiée d'une électrode poreuse. En effet, le processus de fabrication des électrodes ne permet pas de maîtriser parfaitement la porosité et la rugosité de la surface des électrodes ainsi que la pureté chimique des constituants. A ce titre, le comportement des cellules présente des dérives par rapport au comportement idéal qui se traduisent principalement par l'apparition de nombreux phénomènes inattendus. Parmi ces dérives, on peut citer la redistribution des charges, l'autodécharge et la non-linéarité du comportement [Brou08b], [Rick00]. En l'absence de ces imperfections, l'impédance en basse fréquence se résume à une demi-droite verticale dans le plan de Nyquist [Song00]. En pratique, les mesures d'impédance, comme celles présentées sur la figure 2.9, permettent de démontrer le contraire. En effet, la dispersion de la géométrie et de la taille des pores est à l'origine, dans le plan de Nyquist, d'une inclinaison de la caractéristique en basses fréquences. Un tel système ne peut être modélisé par un nombre fini d'éléments idéaux.

Les éléments à phase constante (CPE) sont couramment utilisés pour modéliser les condensateurs non idéaux [Sadl06], [Bohl07a], [Bohl07a]. Leur impédance est donnée par l'expression Eq.15 où M représente l'amplitude et α l'exposant du CPE.

$$Z(\omega) = \frac{1}{(j\omega)^{(\alpha)} M} \quad \text{Eq. 15}$$

L'exposant α rend compte de la dérive du comportement par rapport à un condensateur idéal. Le cas $\alpha=1$ correspond à un condensateur idéal et le cas $\alpha=0$ à une simple résistance. La dérive du comportement du condensateur fait passer cette impédance du cas purement capacitif au cas purement résistif quand α passe de 1 à 0. Afin de mieux illustrer cette dérive nous avons adopté comme exposant $(1-\gamma)$ au lieu de α . Dans ce cas plus l'exposant est faible, plus on s'approche du cas purement capacitif [Kotz00].

La signification physique de cette impédance n'est pas évidente, mais elle peut être considérée comme un moyen analytique de prendre en compte la dispersion des constantes de temps [Song00], [Eede84]. L'analyse dimensionnelle montre que l'unité de M est le $F.s^{-\gamma}$, on retrouve bien une capacité dans le cas idéal où $\gamma = 0$.

Lorsque la modélisation du comportement capacitif utilise un CPE au lieu d'une capacité, le modèle d'impédance d'une ligne de transmission, conduit à l'expression de l'Eq.16 qu'on peut noter TLM2.

$$Z = \sqrt{\frac{R}{(j\omega)^{(1-\gamma)} C}} \coth(\sqrt{(j\omega)^{(1-\gamma)} RC}) \quad \text{Eq. 16}$$

Nous représentons la simulation du modèle TLM2 sur la figure 2.13 où nous avons mis l'accent sur l'impact de l'exposant γ du CPE sur la réponse fréquentielle du modèle.

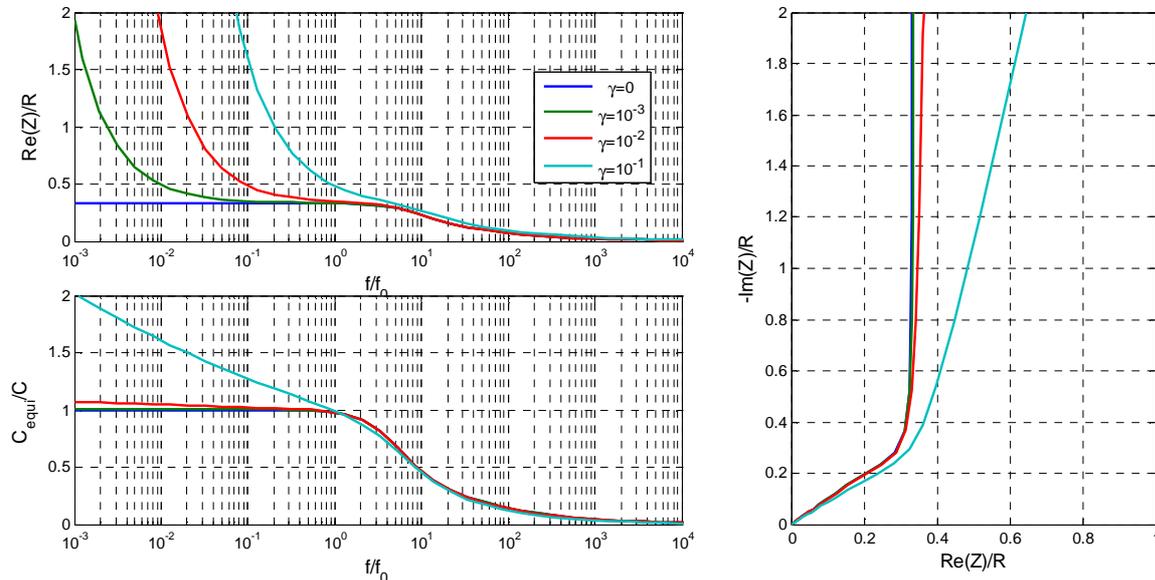


Figure 2.13 Simulation du modèle d'une électrode poreuse réelle et impact du paramètre γ sur sa réponse fréquentielle

Le comportement fréquentiel du modèle d'impédance révèle que l'exposant du CPE change significativement la réponse fréquentielle. Nous retrouvons bien pour le cas d'un exposant unitaire ($\gamma=0$) le cas du modèle de la ligne de transmission. Mais pour une valeur non nulle de γ , nous observons certains changements par rapport au cas idéal. Tout d'abord, le diagramme de Nyquist s'incline d'autant plus que la valeur de γ augmente. Ensuite, nous remarquons l'augmentation de la partie réelle en basses fréquences. Quant à la capacité

équivalente, elle devient, en basses fréquences, de plus en plus dépendante de la fréquence quand γ augmente.

Afin de mieux rendre compte du comportement dynamique des SC, on propose un deuxième modèle qui prend en compte, en plus des caractéristiques de l'électrode poreuse, les autres constituants des cellules tels que le collecteur, le séparateur et les bornes. Ce modèle est baptisé ZSC et son expression analytique est donnée par Eq.17 et Eq.18.

$$Z(\omega) = R_s + \sqrt{\frac{R_{el}}{(j\omega)^{(1-\gamma)} C}} \coth(\sqrt{(j\omega)^{(1-\gamma)} R_{el} C}) + j\omega L_s \quad \text{Eq. 17}$$

$$Z(\omega) = R_s + Z_{TLM2}(\omega) + j\omega L_s \quad \text{Eq. 18}$$

Dans ces expressions, R_s représente la résistance série des électrodes, du collecteur et une partie de la résistance de l'électrolyte. R_{el} représente la résistance de l'électrolyte. L'inductance L_s est utilisée pour tenir compte du comportement en hautes fréquences. Nous confondons le paramètre C avec la capacité de la cellule compte tenu des faibles valeurs de γ (1.10^{-3} à 50.10^{-3}).

2.4.4 Validation du modèle par spectroscopie d'impédance

2.4.4.1 Procédure d'identification des paramètres

L'identification des paramètres du modèle proposé est basée sur les mesures de spectroscopie d'impédance. Cette identification repose sur les différentes représentations de l'impédance mesurée répertoriées sur la figure 2.14.

Tout d'abord, l'impédance équivalente du modèle TLM2 étant nulle aux hautes fréquences, le paramètre R_s est donc égal à la partie réelle dans cette gamme de fréquence. Cette procédure d'identification du paramètre R_s est illustrée sur la figure 2.14.

En utilisant un développement limité en basses fréquences, le modèle ZSC équivaut au modèle RCPE donné par Eq.19.

$$Z_{RCPE} = R_s + \frac{R_{el}}{3} + \frac{1}{C(j\omega)^{(1-\gamma)}} \quad \text{Eq. 19}$$

Cette expression peut être mise sous la forme Eq.20 suivante :

$$Z_{RCPE} = R_s + \frac{R_{el}}{3} - j \frac{e^{j\gamma\pi/2}}{\omega^{1-\gamma} C} = R_s + \frac{R_{el}}{3} + \frac{\sin(\gamma\pi/2)}{\omega^{1-\gamma} C} - j \frac{\cos(\gamma\pi/2)}{\omega^{1-\gamma} C} \quad \text{Eq. 20}$$

D'après cette expression, le diagramme de Nyquist est linéaire en basse fréquence et sa pente vaut :

$$Pente = [\tan(\gamma\frac{\pi}{2})]^{-1} \quad \text{Eq. 21}$$

Cette pente du diagramme de Nyquist est utilisée pour identifier le paramètre γ . Ensuite toujours selon le modèle RCPE, la résistance de l'électrolyte R_{el} est proportionnelle à

la partie réelle aux basses fréquences privée des contributions de R_s et du CPE. Une valeur approchée de R_{el} est obtenue avec la méthode d'identification illustrée par la figure 2.14.

Finalement, pour identifier le paramètre C , on utilise le tracé de la capacité équivalente en fonction de la fréquence. La capacité équivalente du modèle RCPE équivaut à la capacité équivalente du CPE car c'est le seul élément qui contribue à la partie imaginaire. D'après l'expression du modèle RCPE, sa capacité équivalente est approximée par Eq.22.

$$C_{equi} = \frac{C \omega^{-\gamma}}{\cos(\gamma\pi/2)} \xrightarrow{\gamma \rightarrow 0} C \omega^{-\gamma} \quad \text{Eq. 22}$$

D'après cette expression, le tracé de la capacité équivalente d'un CPE en fonction de la fréquence est une droite en échelle semi-logarithmique sur l'axe des fréquences et sa pente est γ . En outre, l'amplitude C d'un CPE correspond à sa capacité équivalente pour $\omega=1$. Or pour le modèle ZSC, aux basses fréquences, seule la partie imaginaire du CPE est prépondérante, comme en témoigne l'allure linéaire de la capacité équivalente de ZSC (figure 2.13). Mais quand la fréquence augmente, on remarque une déformation de la capacité équivalente qui commence à diminuer à cause de la baisse du taux de pénétration de la structure poreuse. Pour identifier C , on ne prend en compte que la gamme de fréquence dans laquelle la contribution du CPE est prépondérante à savoir la gamme pour laquelle la capacité équivalente est linéaire, soit [10mHz , 100mHz]. Le prolongement de cette droite jusqu'au point $\omega=1$ correspond à la valeur de C comme illustré sur la figure 2.14.

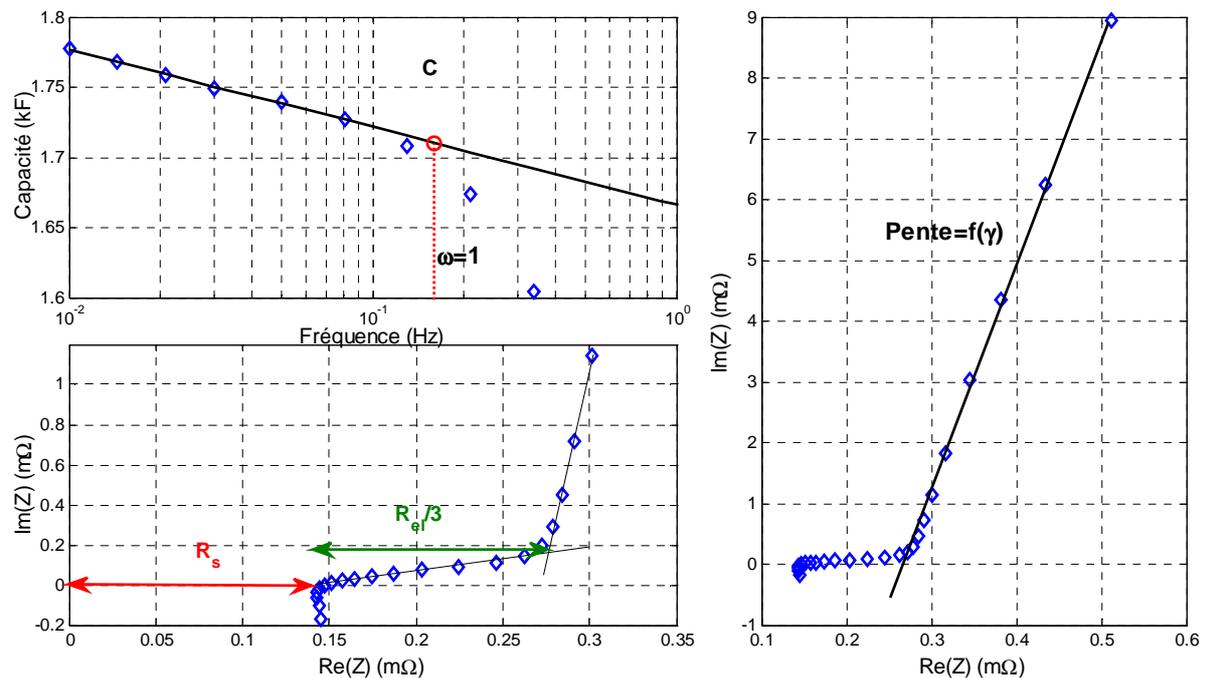


Figure 2.14 Procédure d'identification des paramètres du modèle d'impédance ZSC

Les paramètres identifiés par cette procédure sont ensuite affinés à l'aide de la méthode des moindres carrés appliquée simultanément à la partie réelle et à la partie imaginaire de l'impédance. Les valeurs des paramètres trouvées par la procédure d'identification sont prises comme paramètres initiaux de la procédure d'optimisation. Le tableau 2.2 rassemble les valeurs trouvées avec les deux méthodes, identification et optimisation pour deux échantillons issus de deux fabricants différents.

Tableau 2.2 Paramètres obtenus par la procédure d'identification (ident.) et par optimisation (optim.) pour une tension de polarisation $U_{DC}=2V$

Paramètre	R_s ($\mu\Omega$)		R_{el} ($\mu\Omega$)		C ($F.s^{-\gamma}$)		$10^3\gamma$	
	ident.	optim.	ident.	optim.	ident.	optim.	ident.	optim.
Technologie C	277	261	274	280	1906	1910	8.6	9
Technologie E	156	142	515	483	1720	1717	10.8	10.8

Nous remarquons la concordance entre les paramètres obtenus avec la procédure d'identification et ceux obtenus avec la méthode d'optimisation pour les paramètres C et γ . Ceci valide la méthode d'identification de ces deux paramètres. En revanche pour les deux paramètres R_s et R_{el} , nous remarquons que notre procédure d'identification surestime la valeur de R_s et sous-estime celle de R_{el} . Cela est dû au comportement haute fréquence de la cellule qui fait apparaître, en plus d'un comportement inductif, une augmentation de la partie réelle. Donc le paramètre R_s qui est identifié à l'aide de la partie réelle en hautes fréquences est surestimé. La procédure d'identification du paramètre R_{el} qui s'appuie sur la valeur identifiée de R_s est aussi affectée par cette erreur.

Pour la validation du modèle ZSC, la figure 2.15 montre la comparaison entre les spectres de l'impédance et les résultats du modèle ZSC utilisant les paramètres identifiés par la procédure de minimisation représentés sur le tableau 2.2. Les résultats montrent une très bonne corrélation entre le modèle et la mesure pour les deux échantillons C et E, ce qui nous permet de valider le modèle proposé.

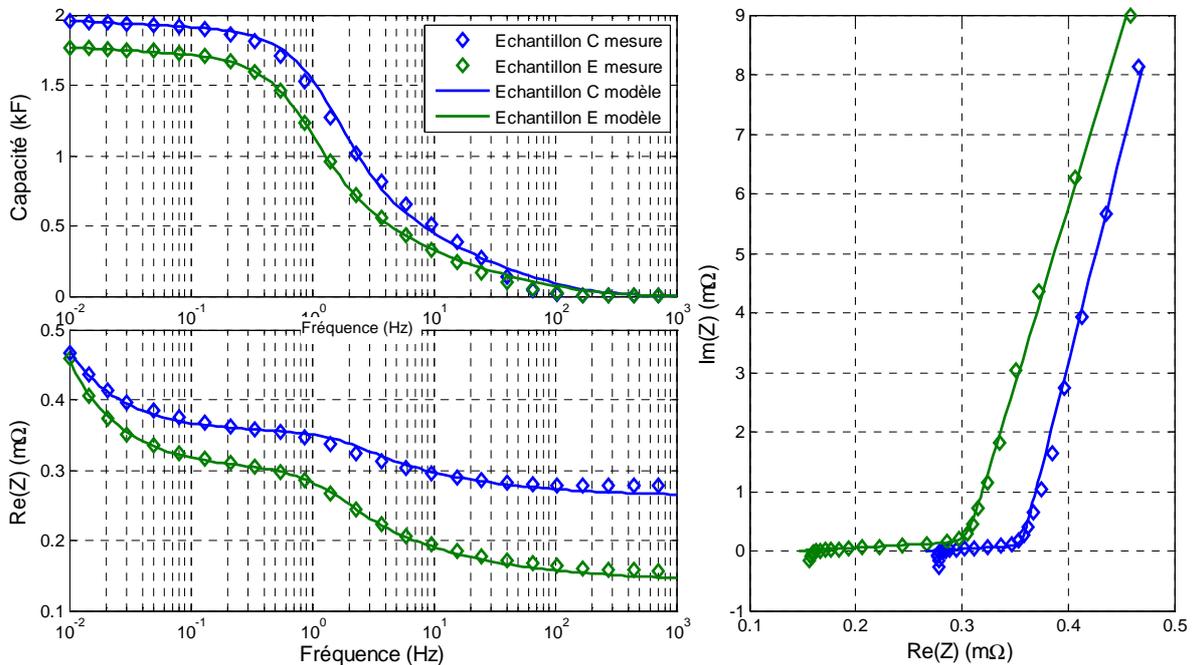


Figure 2.15 Comparaison mesure/modèle ZSC pour deux échantillons C et E pour une tension de polarisation $U_{DC}=2V$

On peut noter une imprécision du modèle en haute fréquence plus marquée pour la partie réelle. Nous remarquons aussi que le modèle est plus adapté pour la cellule E que pour la cellule C. Une imprécision du modèle apparaît pour la cellule C autour de 1Hz.

Le modèle que nous avons proposé permet de décrire avec une bonne précision le comportement fréquentiel des supercondensateurs. Cependant, il n'est valable que pour un point de fonctionnement correspondant à une tension de polarisation donnée. Il ne tient pas compte du changement de comportement des cellules en fonction des conditions d'utilisation telles que l'état de charge ou la tension, la température et surtout du vieillissement avec l'usage. Dans ce chapitre, nous étudions ces changements de comportement et nous nous focalisons sur les influences de la tension et de la température. L'impact du vieillissement sera traité dans les chapitres suivants.

2.4.4.2 Influence de la tension

Nous nous intéressons à présent à la dépendance du comportement des supercondensateurs vis-à-vis de la tension de polarisation U_{DC} . Pour cela, nous présentons sur la figure 2.16 les résultats de spectroscopie d'impédance d'un supercondensateur à différentes tensions U_{DC} .

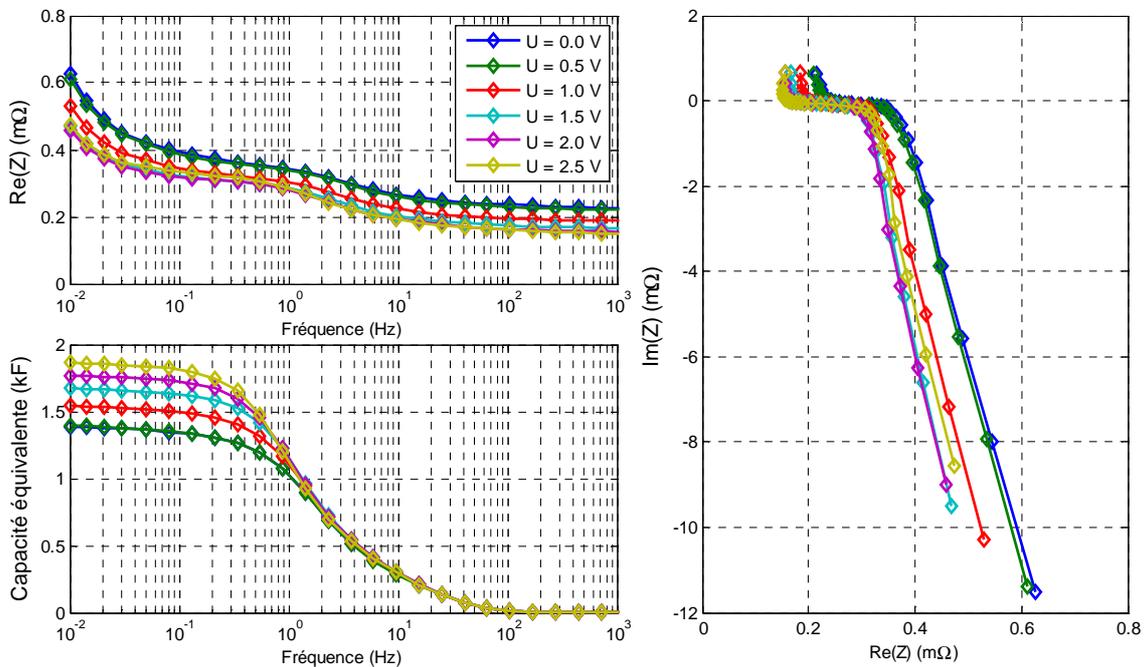


Figure 2.16 Spectres d'impédance pour un SC de type E à différentes tensions de polarisation

Sur ces résultats, nous remarquons clairement l'effet de la tension sur le comportement des SC. En effet, la tension de polarisation a une très forte influence sur leur réponse fréquentielle. Le principal changement de comportement avec la tension est l'augmentation de la capacité. La capacité équivalente ne cesse d'augmenter quand la tension passe de 0 à 2.5V. D'autres effets sont visibles sur la partie réelle qui montre globalement une diminution avec la tension. Concernant le plan de Nyquist, il révèle une pente quasi constante avec la tension.

Les résultats d'impédance relatifs aux échantillons E et C sont utilisés pour extraire l'évolution des paramètres du modèle en fonction de la tension qui est représentée sur la figure 2.17. Nous remarquons une nette augmentation de la capacité en fonction de la tension qui gagne environ 40% quand la tension passe de 0 à 2.5V.

Les autres paramètres évoluent aussi avec la tension ; la résistance série diminue considérablement et la résistance de l'électrolyte augmente. Quant à γ , il montre une relative stabilité avec la tension pour l'échantillon C et une nette diminution pour l'échantillon E.

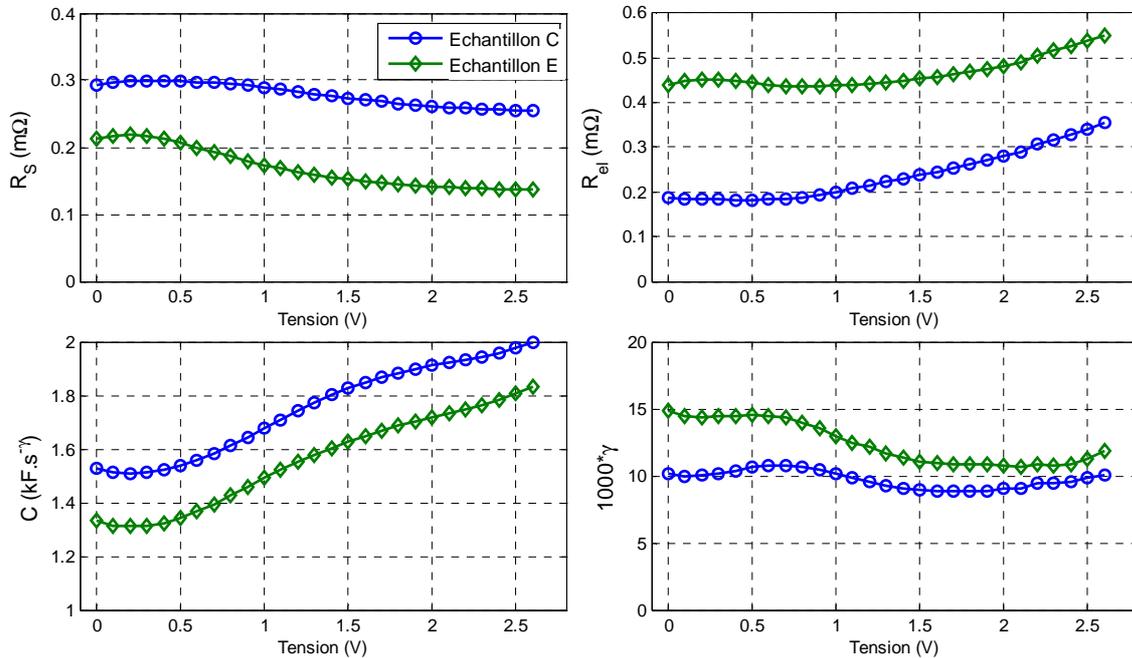


Figure 2.17 Evolution des paramètres du modèle avec la tension (échantillons C et E)

Les résultats de caractérisation à différentes tensions de polarisation mettent l'accent sur la non-linéarité du comportement des supercondensateurs. Ces changements peuvent être expliqués par la présence de différents modes de stockage d'énergie qui dépendent de la tension. En effet, nous pensons que l'augmentation de la capacité avec la tension est due à l'augmentation de la composante faradique [Burk00]. Cette partie de la capacité est due à des réactions redox qui mettent en jeu la matière active des électrodes et les ions de l'électrolyte [Azai03].

2.4.4.3 Influence de la température

Des essais de spectroscopie d'impédance sont réalisés sur deux échantillons C et E pour différentes températures ambiantes dans une enceinte climatique. Les mesures sont faites tout les 20°C dans la gamme de température [-40°C, 60°C]. Nous avons pris le soin de laisser les éléments à la température ambiante pendant 4 heures pour atteindre un équilibre thermodynamique avant chaque mesure de spectroscopie d'impédance. Toutes les mesures sont faites pour une tension de polarisation U_{DC} de 2V. La figure 2.18 représente les résultats obtenus.

Au vu de ces résultats, nous remarquons clairement la baisse des performances des SC en basse température. En effet, nous observons une forte augmentation de la partie réelle dès que la température devient négative. Quant à la capacité, elle garde la même amplitude mais son point d'inflexion se décale de plus en plus vers les basses fréquences notamment à cause de l'augmentation de la résistance d'électrolyte qui peut être déduite des diagrammes de Nyquist.

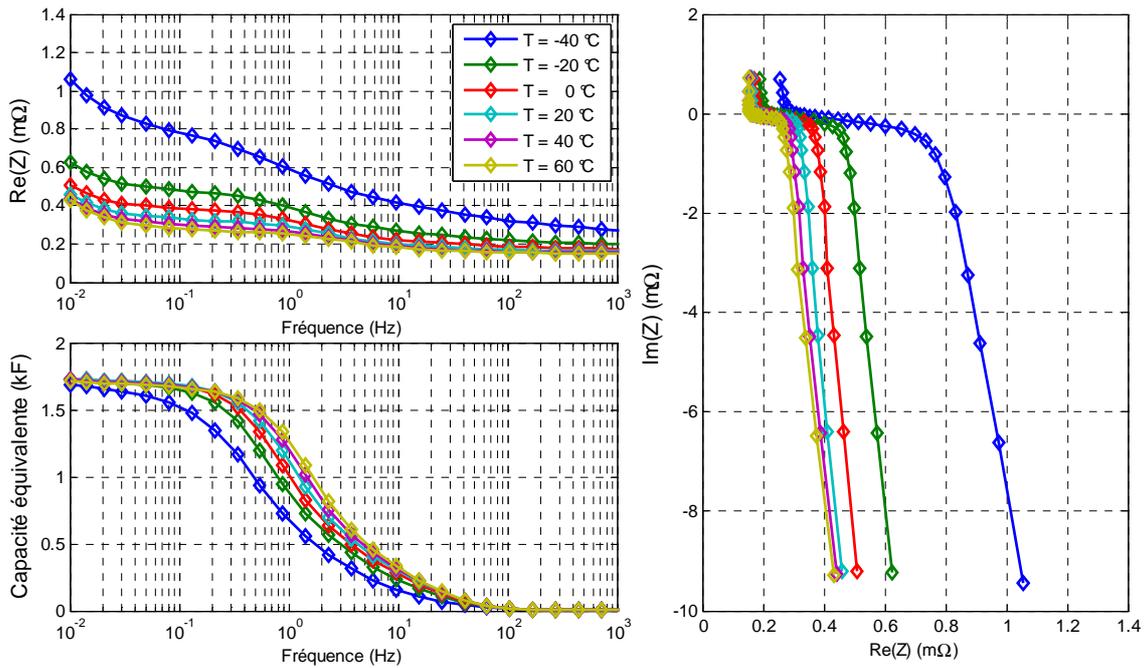


Figure 2.18 Evolution de l'impédance d'une cellule E en fonction de la température ambiante

L'évolution des paramètres du modèle ZSC en fonction de la température est représentée sur la figure 2.19 pour une tension de polarisation de 2V et pour les deux échantillons C et E.

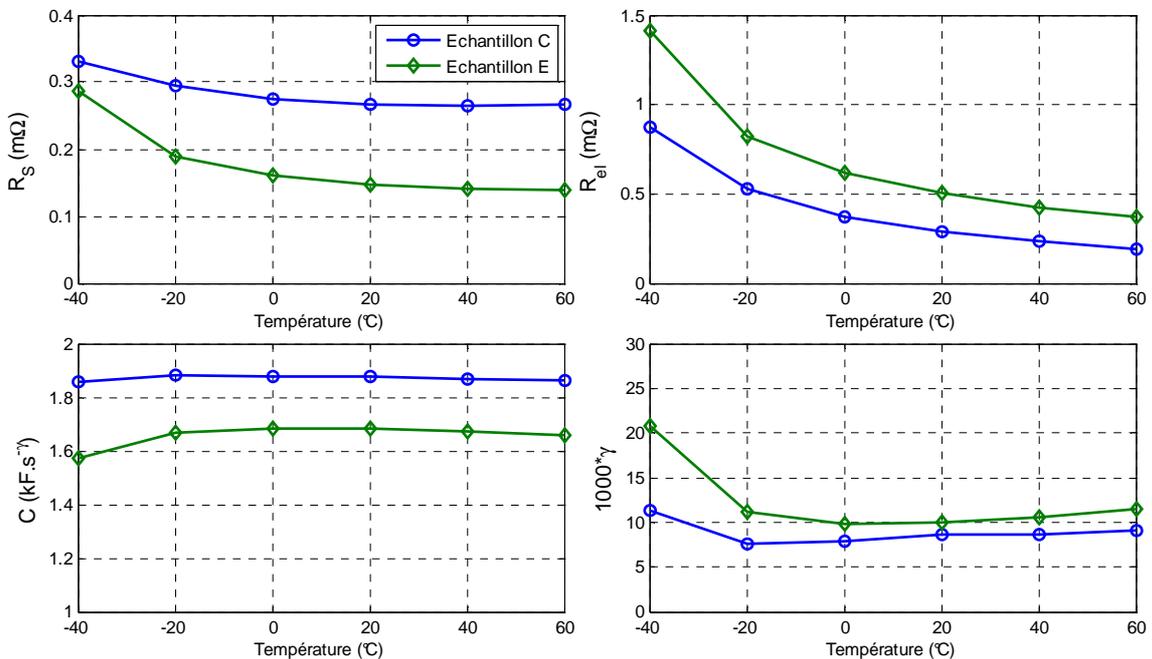


Figure 2.19 Evolution des paramètres du modèle ZSC en fonction de la température ambiante

Les deux résistances R_s et R_{el} augmentent considérablement pour les températures négatives. Ceci est sans doute lié à la baisse des conductivités de l'électrolyte et du collecteur quand la température diminue [Kotz06]. La capacité C n'est guère influencée par la température sauf à -40°C . Néanmoins, la valeur maximale de la capacité est obtenue pour des températures avoisinant les 20°C .

2.5 Modélisation dans le domaine temporel

2.5.1 Simplification du model fréquentiel

Bien que le modèle ZSC soit très adapté pour décrire le comportement des supercondensateurs dans le domaine fréquentiel, son implémentation n'est pas possible dans les logiciels de simulation tels que Matlab/Simulink. Une simplification de ce modèle est donc indispensable pour son utilisation dans le domaine temporel avec des profils d'usage donnés.

Tout d'abord, comme vu précédemment, le modèle ZSC est approximé en basses fréquences par le modèle RCPE donné par l'expression Eq.19 qui peut être remplacée par Eq.23 en introduisant la résistance série équivalente de la cellule ($ESR=R_s+R_{el}/3$).

$$Z = ESR + \frac{1}{C(j\omega)^{(1-\gamma)}} \quad \text{Eq. 23}$$

Ce modèle est valide pour des fréquences inférieures à $f_0=1/(2\pi R_{el}C)$, soit une fréquence de l'ordre 100mHz pour un SC, ce qui correspond à des profils de sollicitation en usage dont la période est de l'ordre de la minute. Le modèle RCPE est composé d'un CPE et d'une résistance constante avec la fréquence qui peut correspondre à l'ESR. Cette approche peut être suffisante dans le cas de profils lents (<1Hz). Toutefois, pour pouvoir englober la majorité des fréquences utiles (jusqu'à 100Hz environ [Atci06]), son amélioration est souhaitable. Ce modèle considère que la pénétration est totale, ce qui n'est le cas que pour de très faibles fréquences. L'effet de la pénétration se traduit par un saut de la partie réelle autour de la fréquence caractéristique de la cellule et par l'annulation de la capacité équivalente aux hautes fréquences. Cet aspect n'est pas pris en compte par le modèle RCPE [Song99].

Par ailleurs, Buller et al [Bull02] ont proposé une transformation du modèle de la ligne de transmission qui est un cas particulier du modèle ZSC où $\gamma=0$ et $R_s=0$. Leur circuit équivalent est basé sur la mise en série d'une capacité et de plusieurs branches RC parallèles caractérisées par différentes constantes de temps comme illustré sur la figure 2.20.

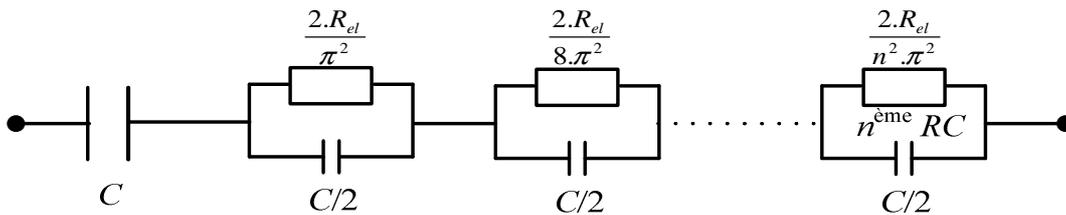


Figure 2.20 Développement du modèle TLM en circuit électrique équivalent.

Les branches RC sont caractérisées par des constantes de temps τ_n décroissantes avec l'indice n de la branche et données par Eq.24.

$$\tau_n = \frac{R.C}{n^2 \pi^2} \quad \text{Eq. 24}$$

En très basses fréquences, chaque branche RC parallèle équivaut à la résistance R , donc la partie réelle en basse fréquence équivalente du circuit est la somme de toutes les résistances élémentaires R_n comme l'indique Eq.25.

$$R_{BF}(n) = \sum_1^n \frac{2 R_{el}}{n^2 \pi^2} \tag{Eq. 25}$$

En utilisant le résultat de Eq.26, la résistance totale devient $R_{el}/3$, ce qui est en accord avec le résultat du modèle RCPE aux basses fréquences.

$$\sum_1^\infty \frac{1}{n^2} = \frac{\pi^2}{6} \tag{Eq. 26}$$

La figure 2.21 représente la comparaison entre le modèle de la ligne de transmission et son circuit électrique équivalent en fonction du nombre de branches RC . Pour représenter ces résultats, nous avons volontairement limité le nombre de branches RC à différentes valeurs de n . La résistance totale du circuit équivalent devant être égale à $R_{el}/3$ en basses fréquences, la part de résistance non prise en compte du fait de cette limitation est alors rajoutée à l'aide d'une simple résistance série. En outre, la capacité équivalente en haute fréquence n'est pas nulle pour un nombre fini de branches, ce qui ne doit pas poser de problèmes particuliers car l'inductance est prépondérante en haute fréquence.

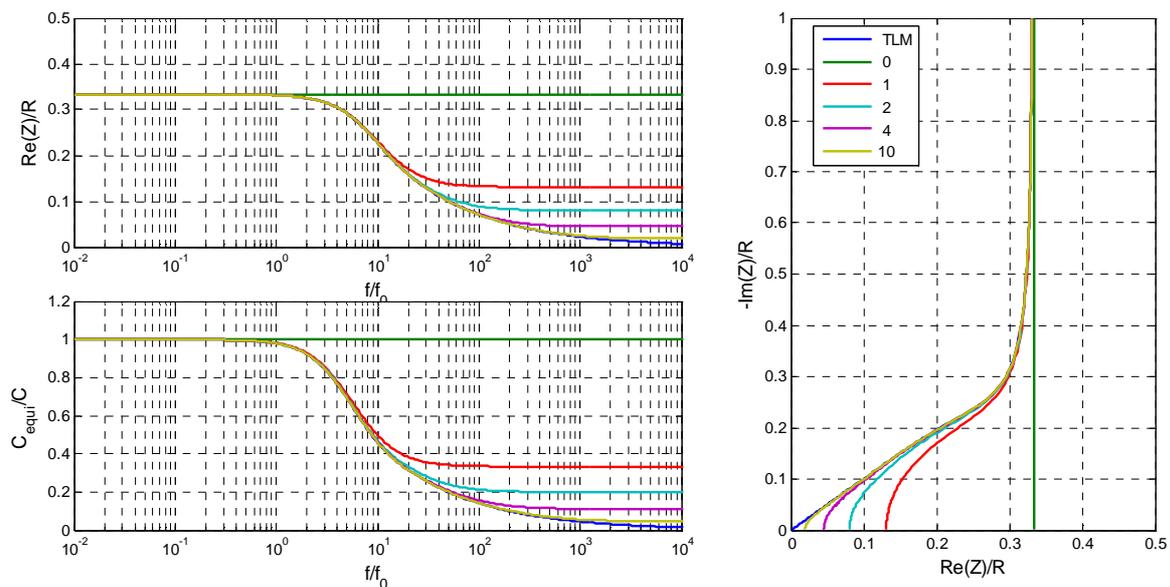


Figure 2.21 Résultats d'impédance du circuit électrique équivalent au modèle TLM en fonction du nombre de branches RC

Nous remarquons sur ces résultats que le modèle TLM et le circuit équivalent donnent le même résultat pour un nombre de branches élevé. Néanmoins, des résultats convenables commencent à apparaître à partir de 4 branches.

Le modèle ZSC correspond au modèle TLM où la capacité est remplacée par un CPE et une résistance série R_s est rajoutée. On se propose donc, dans le modèle électrique équivalent du TLM, de remplacer la capacité C par un CPE sans oublier de rajouter la résistance série R_s . Le circuit électrique équivalent obtenu est présenté sur la figure 2.22 [Brou09a].

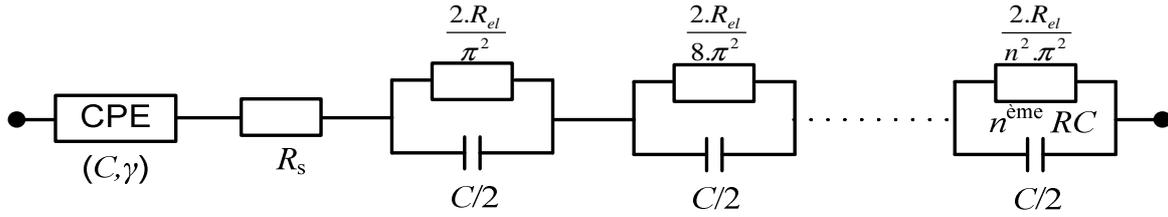


Figure 2.22 Circuit électrique équivalent d'un supercondensateur (CESC)

On remarquera que les capacités des branches RC parallèles restent les mêmes car elles n'interviennent qu'en hautes fréquences. Dans cette gamme de fréquence, le CPE et la capacité C sont équivalents. Nous avons fait ce choix pour limiter la durée de calcul lors de la simulation. La figure 2.23 représente la comparaison entre les mesures de spectroscopie d'impédance et les résultats de simulation obtenus avec le circuit électrique équivalent. Les paramètres utilisés pour la simulation du modèle CESC sont ceux identifiés à partir de l'optimisation basée sur le modèle ZSC et ils sont présentés dans le tableau 2.2.

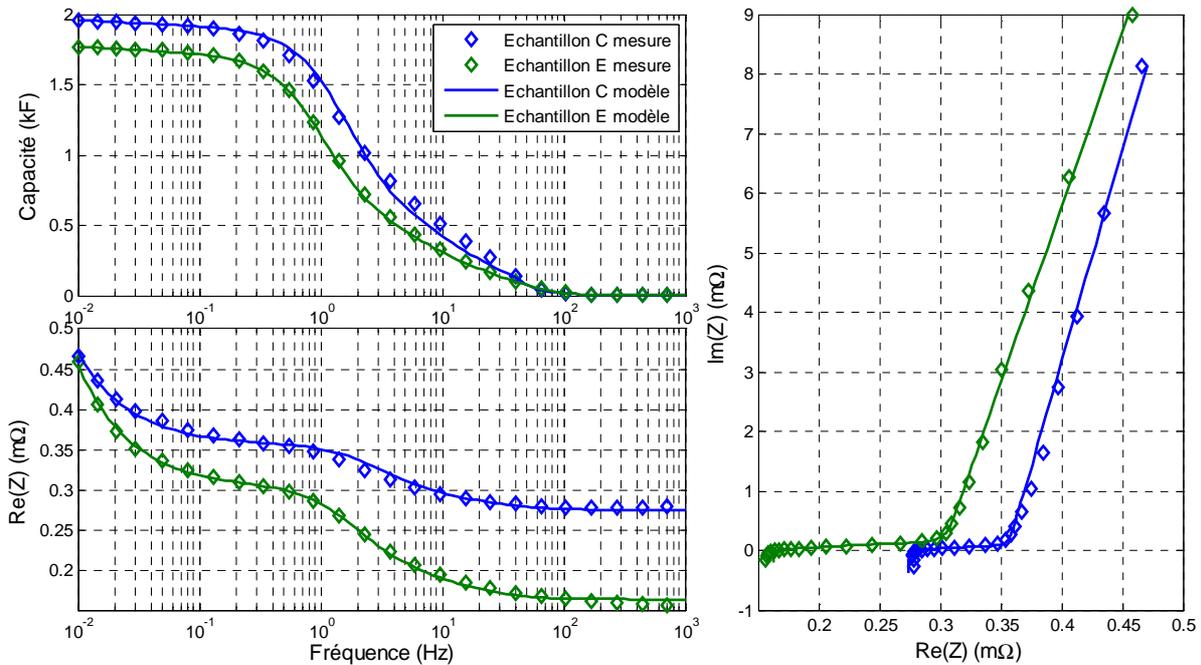


Figure 2.23 Comparaison mesure/modèle CESC pour deux échantillons A et B

Les résultats montrent une bonne corrélation entre la mesure et la simulation avec le circuit électrique équivalent CESC. Ce modèle est parfaitement compatible avec le comportement fréquentiel des supercondensateurs. Une petite amélioration par rapport au modèle ZSC est observée en hautes fréquences. On peut donc s'intéresser à présent à l'aptitude de ce modèle à décrire le comportement temporel des SC.

2.5.2 Procédure d'identification des paramètres

2.5.2.1 Identification du paramètre γ

Dans cette partie, on propose une deuxième méthode d'identification des paramètres du modèle CESC basée cette fois-ci sur des caractérisations à courant constant. Pour cela on considère dans un premier temps le modèle RCPE. Ce modèle est valide en basse fréquence ($f < 1\text{Hz}$) et l'identification de ses paramètres suppose donc l'utilisation de profils de courant spécifiques (lents) [Brou08b].

Dans le but d'identifier les paramètres du modèle CESC, on étudie d'abord l'impédance du CPE dont l'expression est donnée par Eq.27.

$$Z_{CPE} = \frac{1}{C (j\omega)^{(1-\gamma)}} \quad \text{Eq. 27}$$

La réponse indicielle de Z_{CPE} à un échelon de courant d'amplitude I est donnée par Eq.28 où V_0 la tension initiale.

$$V(t) = V_0 + I \frac{t^{1-\gamma}}{C (1-\gamma)!} \quad \text{Eq. 28}$$

On remarque que cette réponse ressemble d'assez près à celle d'un condensateur classique. Cependant, l'évolution de la tension n'est pas linéaire en fonction du temps mais elle dépend de $t^{1-\gamma}$. On peut noter que pour le cas particulier où $\gamma=0$, on retrouve l'évolution classique de la tension d'un condensateur chargé à courant constant. L'influence de la valeur de γ sur l'évolution de la tension est représentée sur la figure 2.24.

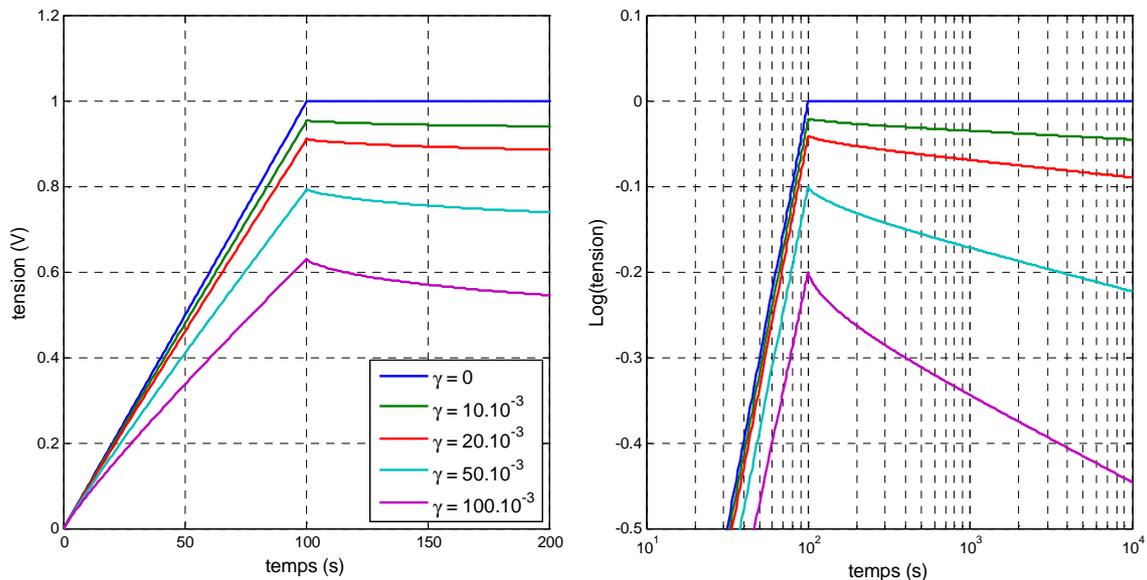


Figure 2.24 Influence de γ sur l'évolution de la tension d'un CPE durant une charge pour $CI=100\text{F}\cdot\text{s}^{-\gamma}/\text{A}$ et pour un temps de charge de 100s

La valeur de γ ralentit l'évolution de la tension et l'allure s'infléchit de plus en plus quand la valeur du γ augmente. L'exposant du CPE agit comme une « inertie » dans la réponse à un échelon de courant (ralentissement de l'évolution de la tension), [Bert09].

D'après le théorème de superposition, l'annulation du courant conduit à une évolution de la tension selon l'expression donnée par Eq.29 qu'on peut réécrire sous la forme Eq.30 où t_p la durée de la charge et I l'intensité de courant de charge.

$$V(t) = V_0 + I \frac{t^{1-\gamma} - (t-t_p)^{1-\gamma}}{C.(1-\gamma)!} \quad \text{Eq. 29}$$

$$V(t) = V_0 + I.t^{1-\gamma} \cdot \frac{1 - (1 - \frac{t_p}{t})^{1-\gamma}}{C.(1-\gamma)!} \quad \text{Eq. 30}$$

Ces relations restent valables pour une décharge en donnant une valeur négative à I . La figure 2.24 met en évidence un phénomène de relaxation de la tension après une phase de charge, ce phénomène s'accroît avec la valeur de γ .

Pour un temps t suffisamment grand devant le temps de charge t_p , on fait un développement limité de l'expression Eq.30 en utilisant le développement limité à l'ordre 1 de la fonction puissance. Finalement, l'expression de la tension en circuit ouvert est donnée par Eq.31 où V_M est l'évolution relative de la tension en fin de charge/décharge par rapport à la tension initiale V_0 .

$$V(t) - V_0 = V_M \frac{t_p^\gamma}{t^\gamma} (1 - \gamma) \quad \text{Eq. 31}$$

L'origine des temps est prise au début de la charge/décharge. Cette expression montre que l'évolution de la tension en circuit ouvert dépend seulement de la valeur de γ . D'autre part, elle peut être utilisée pour identifier la valeur de γ . Il suffit pour cela de représenter l'évolution de la tension en fonction du temps écoulé depuis le début de la charge / décharge en double échelle logarithmique comme le montre l'expression Eq.32.

$$\log(V - V_0) = \log(V_M t_p^\gamma (1 - \gamma)) - \gamma \log(t) \quad \text{Eq. 32}$$

La pente de la courbe correspond donc à l'opposé de la valeur recherchée. La figure 2.24 qui représente l'évolution de la tension après l'annulation du courant en fonction du temps, selon la représentation préconisée (Log-Log), met en évidence l'approximation introduite précédemment.

Malgré la simplicité de la méthode, cette identification est délicate car la redistribution de charge n'est pas la seule cause d'évolution de la tension en circuit ouvert. Celle-ci peut également évoluer à cause du phénomène d'autodécharge qui est lié à un processus électrochimique à l'inverse de la relaxation qui résulte du mécanisme de transport de charges. Néanmoins, le taux d'autodécharge n'est significatif que pour des tensions élevées proches de la tension nominale [Rick00], [Kotz06]. Pour s'en affranchir, il convient d'effectuer l'identification sur un cycle de charge/décharge restreint à un intervalle de tension inférieur à 2V, tension en dessous de laquelle le phénomène d'autodécharge est très limité.

Pour illustrer notre propos, on propose ici un essai de décharge suivi d'une longue pause. Nous avons choisi de faire cet essai de décharge entre deux tensions élevées pour avoir une autodécharge significative. Ainsi, la décharge est effectuée entre 2.7V et 2.5V et les résultats sont représentés sur figure 2.25.

L'évolution de la tension à vide montre une augmentation après l'annulation du courant. Mais, ce sens d'évolution s'inverse au bout d'une minute environ car l'autodécharge devient prépondérante devant la relaxation comme on peut le voir sur le détail de la tension (courbe de droite de la figure 2.25).

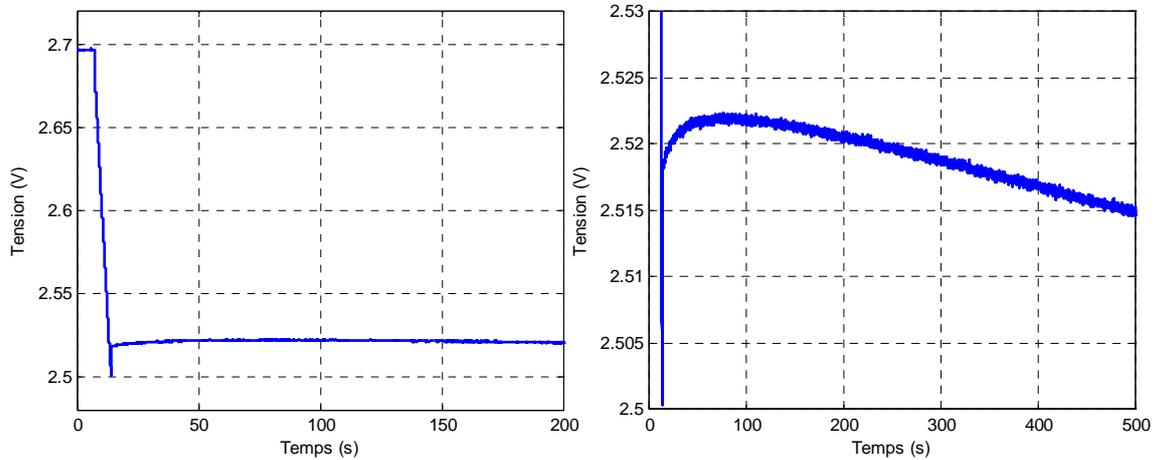


Figure 2.25 Mise en évidence des deux processus d'évolution de la tension en circuit ouvert

Pour identifier γ , nous avons réalisé plusieurs cycles de charge/décharge à différents niveaux de courant compris entre 10 et 400A et pour une plage de tension allant de 1 à 2V. Ces essais sont effectués sur les deux échantillons C et E. La figure 2.26 représente l'évolution de la tension selon la procédure d'identification de γ dans le cas d'un cycle de charge/décharge à 400A.

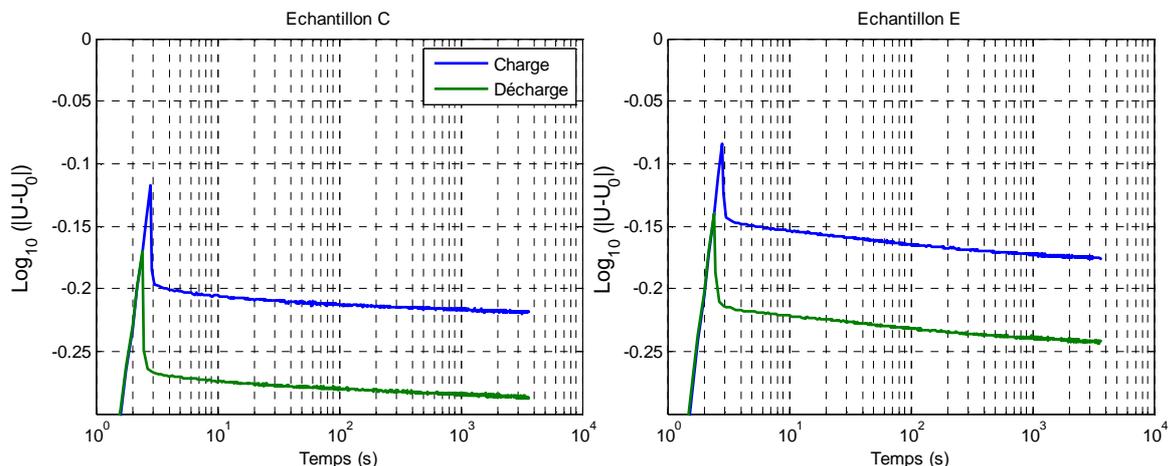


Figure 2.26 Procédure d'identification de γ sur un cycle de charge/décharge à 400A

Durant la phase de relaxation de la tension, on observe bien que la courbe est quasiment linéaire en double échelle logarithmique. On peut donc identifier la valeur de γ grâce à la pente de cette droite. La figure 2.27 donne les valeurs trouvées pour les différents cycles de charge/décharge.

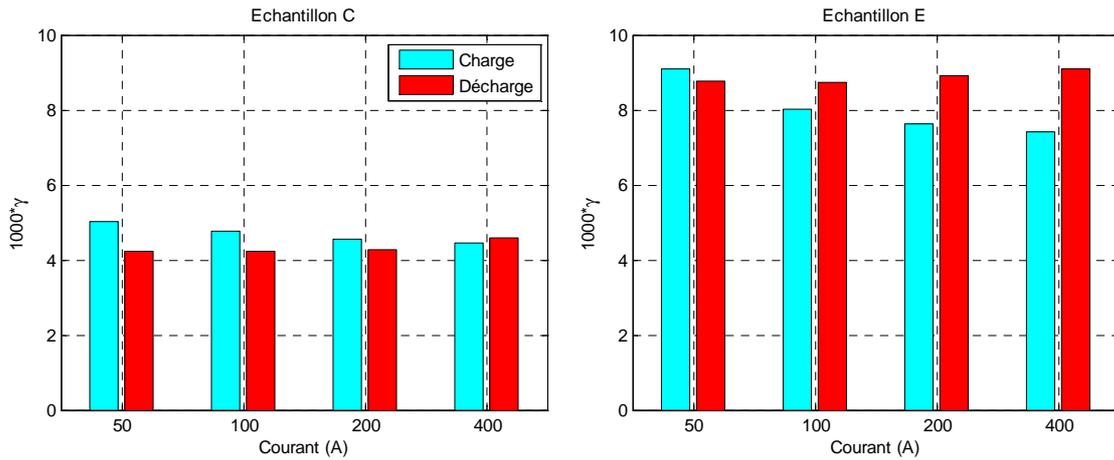


Figure 2.27 Valeurs identifiées de γ pour les échantillons C et E

La méthode d'identification de γ donne de résultats relativement réguliers quelque soit le niveau de courant adopté. Néanmoins, pour les deux échantillons, on trouve des valeurs plus faibles que celle obtenues par spectroscopie d'impédance. En effet, d'après les mesures de EIS, γ prend la valeur de $9 \cdot 10^{-3}$ et $10.8 \cdot 10^{-3}$ respectivement pour les cellules C et E. Selon la caractérisation temporelle on obtient pour ces mêmes échantillons une moyenne de $4.3 \cdot 10^{-3}$ et $8.4 \cdot 10^{-3}$.

Les tests à courant constant utilisés pour l'identification de γ sont précédés d'une phase de floating pour stabiliser le comportement des cellules avant l'excitation. Durant cet essai, la cellule n'a donc subi qu'une seule excitation significative. A l'inverse, dans le cas de la spectroscopie d'impédance, la cellule subit une série d'excitations à des fréquences et des amplitudes différentes. Il est donc probable que la mesure en basses fréquences soit légèrement perturbée par les excitations qui la précèdent ce qui peut expliquer les différences observées.

2.5.2.2 Identification des paramètres R_s et R_{el}

L'identification des deux résistances R_s et R_{el} est faite à partir de la chute de tension après l'annulation du courant. La résistance R_s correspond à la chute de tension brusque après l'annulation du courant.

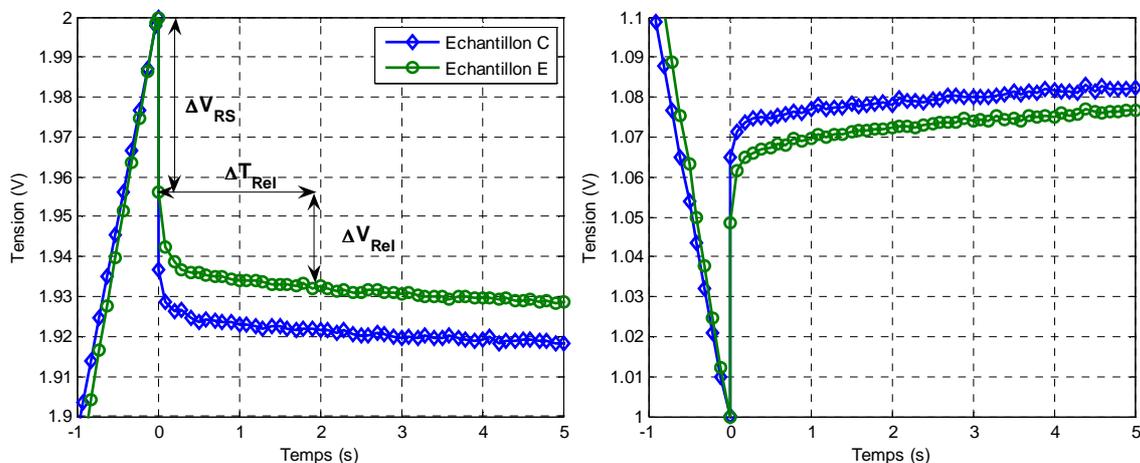


Figure 2.28 Procédure d'identification des paramètres R_s et R_{el}

Concernant la résistance R_{el} , elle correspond à la chute de tension mesurée après une durée définie en fonction des paramètres de la cellule. Cette durée correspond à la constante de temps de décharge des condensateurs des branches RC. Ces branches sont équivalentes à une seule branche RC composée d'une résistance $R_1=R_{el}/3$ et une capacité $C_1=C/2$. La constante de temps de la décharge est donc $\tau=R_{el}.C/6$ et est de l'ordre de 1 à 2 secondes pour un supercondensateur. Nous avons mesuré la chute de tension 2 secondes après l'annulation du courant comme illustré sur la figure 2.28. Les deux résistances R_s et R_{el} sont identifiées à l'aide des chutes de tension ΔR_s et ΔR_{el} . Les résultats sont illustrés sur la figure 2.29.

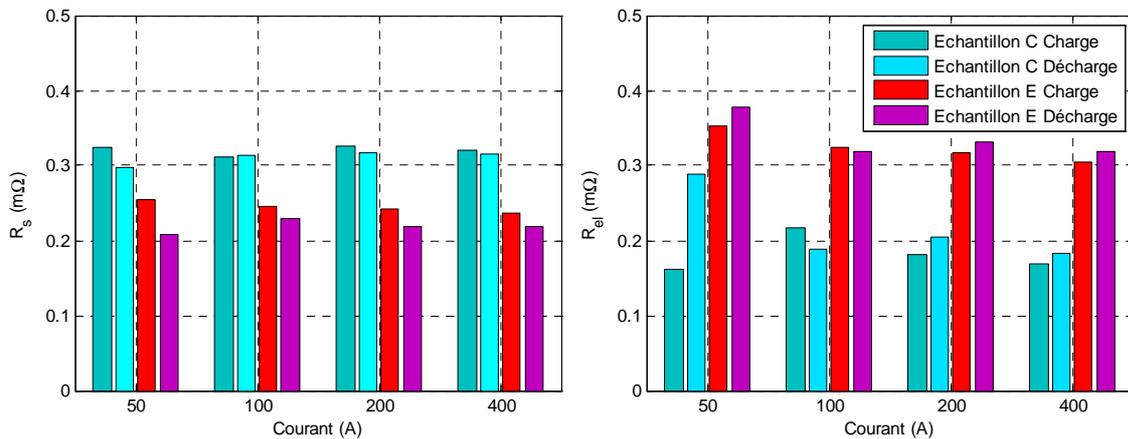


Figure 2.29 Valeurs identifiées pour les deux résistances R_s et R_{el} en charge et en décharge

Globalement, les résistances identifiées montrent une régularité vis-à-vis du niveau de courant. Néanmoins, les résultats en charge et en décharge montrent certaines différences qui peuvent être liées à la dépendance de la résistance en fonction de la tension.

2.5.2.3 Identification du paramètre C

Comme présenté en début de chapitre, l'identification de la capacité peut être faite grâce à la mesure de la tension en réponse à un échelon de courant. Précédemment, nous avons caractérisé les éléments par une capacité moyenne dans leur gamme de tension d'utilisation par des méthodes proches de celles préconisées par la norme IEC.

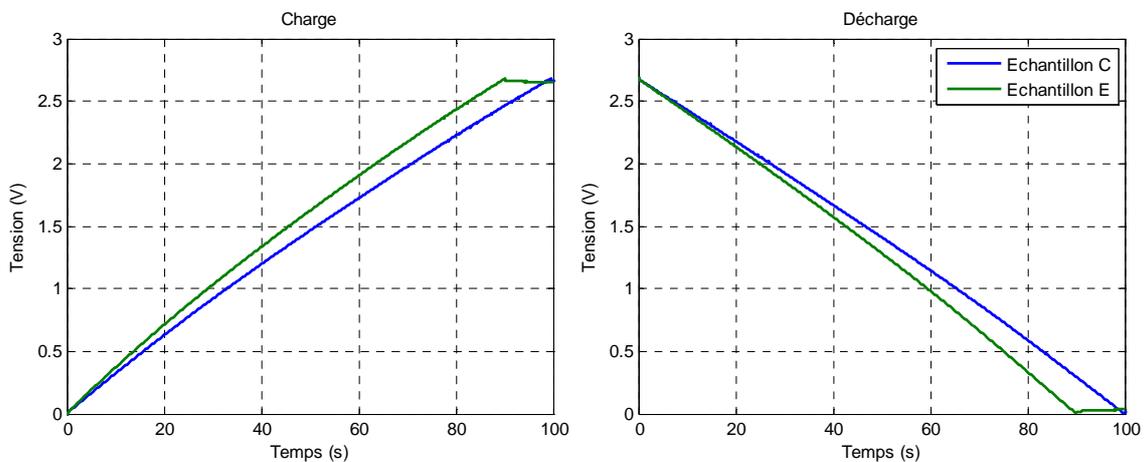


Figure 2.30 Cycle de charge/décharge avec un courant de 50A pour les échantillons C et E.

On se propose ici de définir la dépendance en tension de la capacité. Nous avons donc réalisé un cycle de charge/décharge sur toute la gamme de tension pour les deux éléments C et E. La figure 2.30 représente l'évolution de la tension durant ce cycle.

Comme illustré en début de chapitre, la capacité C dépend de la tension à vide qui est donnée par l'expression Eq.33 dans le cas d'une résistance constante avec la tension.

$$V_{oc}(t) = V(t) - ESR.I(t) \quad \text{Eq. 33}$$

Si on effectue l'identification de C en considérant un comportement capacitif idéal et une évolution linéaire de la capacité en fonction de la tension, on obtient les résultats représentés de la figure 2.31.

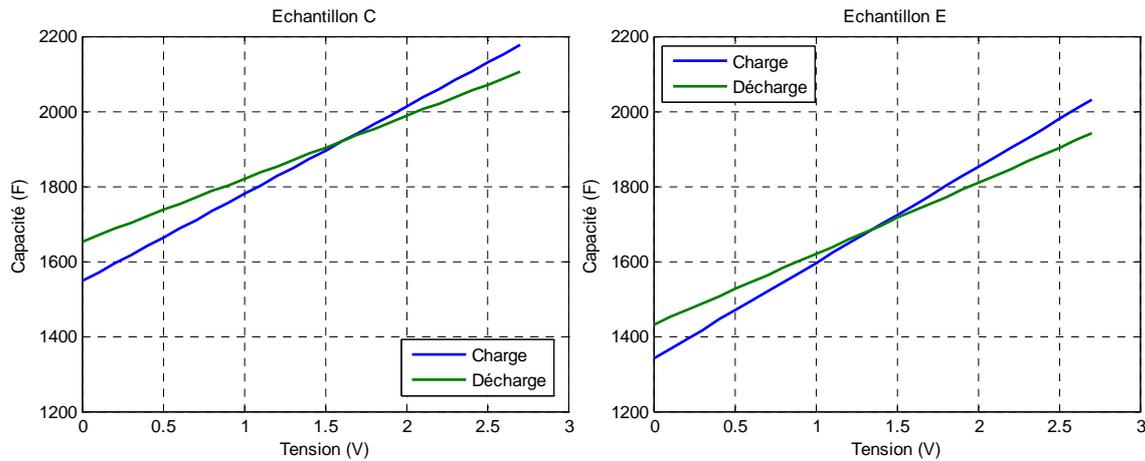


Figure 2.31 Capacité identifiée en charge et en décharge pour les échantillons C et E.

Nous observons une différence significative entre les capacités en charge et en décharge pour les deux échantillons. Pour les basses tensions, on note une capacité en charge plus faible que la capacité en décharge, tendance qui s'inverse pour des tensions proches de la tension nominale.

Nous avons montré avec l'analyse de l'impédance du CPE qu'un comportement CPE agit comme une inertie sur l'évolution de la tension. Cette inertie a une influence sur l'identification de la capacité car elle ralentit l'évolution de la tension. Ceci est interprété comme une augmentation de la capacité par la méthode d'identification. L'effet de cette inertie s'accroissant avec le temps d'excitation, la capacité en fin de charge et en fin de décharge est surestimée puisque ces points sont obtenus après une longue période d'excitation.

Pour éviter cette surestimation de la capacité, nous allons donc tenir compte du comportement CPE pour l'identification de C . Pour cela, nous savons que l'évolution de la tension du CPE est régie par l'expression Eq.34.

$$V_{oc}(t) = V_{oc}^0 + I \frac{t^{1-\gamma}}{C(1-\gamma)!} \quad \text{Eq. 34}$$

Le paramètre C peut donc être identifié en utilisant Eq.35.

$$C(V_{oc}) = \frac{1}{(1-\gamma)!} \frac{\partial(I t^{1-\gamma}(V_{oc}))}{\partial V_{oc}} \quad \text{Eq. 35}$$

Pour simplifier l'identification, on utilise une interpolation polynomiale de la courbe correspondant au terme $I.t^{1-\gamma}/(1-\gamma)(V_{oc})$. La dérivée de ce polynôme donne directement l'expression de la capacité en fonction de la tension. Le polynôme choisi étant de degré 2, la capacité dépend linéairement de la tension comme illustré sur la figure 2.32 pour les échantillons C et E, en charge et en décharge.

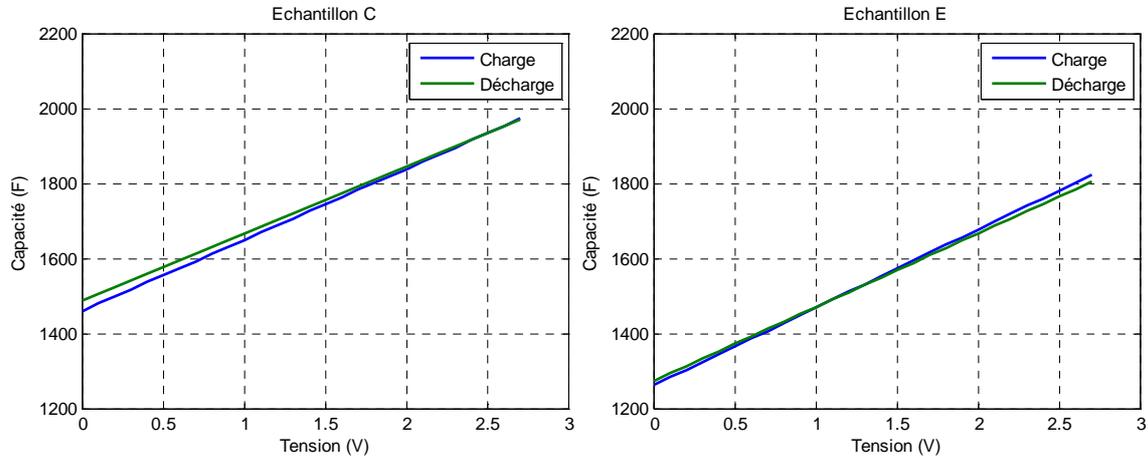


Figure 2.32 Capacité identifiée en tenant compte du comportement CPE en charge et en décharge pour les échantillons C et E

Il apparaît clairement que la prise en compte de l'exposant du CPE dans l'identification permet de diminuer l'écart entre les capacités en charge et en décharge. En effet, cette nouvelle procédure tient compte, en plus de la valeur de courant utilisé pour la charge/décharge, de la durée nécessaire pour faire évoluer la tension sur la plage choisie. Cette durée est un paramètre clé pour cette identification car comme nous l'avons vu précédemment sur la figure 2.23 du paragraphe 2.5.1, la capacité équivalente de la cellule augmente quand la fréquence diminue. Donc, la valeur de la capacité obtenue en un point de tension donnée dépend principalement du temps écoulé depuis le début de l'excitation. La procédure proposée permet de s'affranchir de l'impact de la durée d'excitation et donc de la valeur du courant utilisé pour la caractérisation.

En s'intéressant de nouveau aux résultats de caractérisation obtenus suivant la norme IEC et présentés sur la figure 2.5 du paragraphe 2.3.1, on se rend compte que, pour les fortes valeurs de courant, le temps de charge/décharge est très bref. Ceci permet d'expliquer pourquoi dans ce cas la valeur de capacité obtenue est faible comparée aux valeurs obtenus avec des courants moindres. De plus, la gamme de tension choisie est de 30% à 100% de U_n aussi bien en charge qu'en décharge. Donc, le temps d'excitation qui sépare le début de la charge des niveaux de tension U_1 et U_2 est plus important que celui qui sépare le début de la décharge de ces mêmes niveaux de tension. Il est normal, dans ces conditions, de trouver une capacité en charge plus importante. Concernant la dépendance de la capacité par rapport au niveau de courant et à son sens, cette problématique n'est pas couramment traitée dans la littérature. Les travaux qui s'y rapportent mentionnent une légère dépendance sans la justifier réellement [Diab09]. Cependant, au vu des résultats présentés dans ce chapitre, la capacité ne dépend pas du niveau de courant utilisé pour la mesurer mais plutôt de la durée pendant laquelle ce courant est imposé.

2.5.3 Validation du modèle

Pour valider le modèle CESC proposé, nous avons utilisé un profil en courant dont le contenu spectral est compatible avec la plage de fréquence utilisée pour les mesures d'impédance. Les niveaux et la durée des créneaux de courant ainsi que la durée des temps de repos ont été définis sur la base de profils d'usage réel issus d'applications VEH. Ainsi, sur la figure 2.33, on peut voir que ce courant comporte des impulsions pouvant atteindre 600A avec des fréquences pouvant aller jusqu'à 10Hz. Pour cette validation, nous avons utilisé les paramètres identifiés par la méthode temporelle présentée précédemment. Les réponses en tension mesurées et simulées sont également représentées sur la figure 2.33.

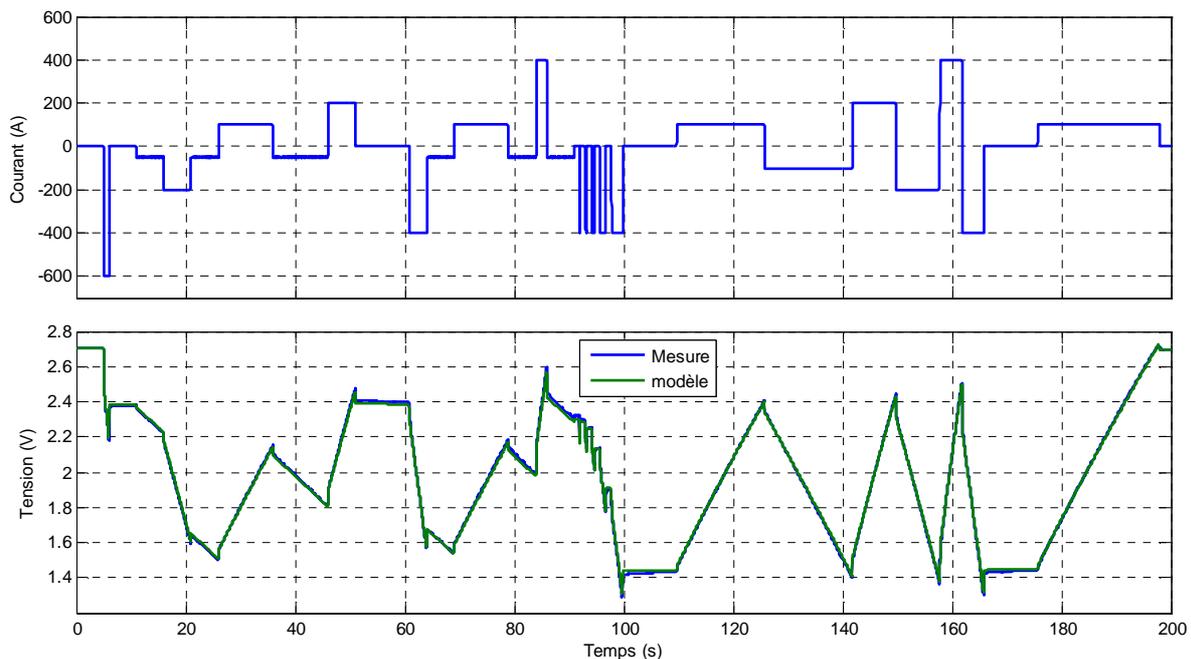


Figure 2.33 Comparaison mesure/simulation du modèle CESC pour un profil en courant type

Cette comparaison montre que le modèle permet de décrire avec une bonne précision le comportement des SC soumis à un profil de courant assez discontinu sur la totalité du cycle d'une durée de 200 s.

Pour évaluer plus en détail la précision du modèle, nous nous focalisons sur certaines parties du profil. Ainsi, la figure 2.34.a se focalise sur la phase de décharge rapide à -600A durant 1 seconde qui peut s'apparenter par exemple à la phase de redémarrage du moteur thermique dans un véhicule équipé de la fonction Stop/Start. Bien que les réponses mesurées et simulées soient très proches, on peut tout de même noter un écart de dynamique après l'annulation du courant.

La figure 2.34.b représente les réponses à deux excitations successives avec deux niveaux de courant différents. On remarque que le modèle répond avec une bonne précision. Puis, sur figure 2.34.c, on montre les réponses à des phases de décharge successives de durée 0.1, 0.2, 0.5, 1 et 2 secondes. La réponse du modèle montre certaines imprécisions notamment sur les variations rapides du courant qui peuvent être dues à l'échantillonnage de 10ms adopté en pratique. Finalement, la figure 2.34.d illustre la comparaison entre réponse mesurée et simulée sur une phase de charge lente.

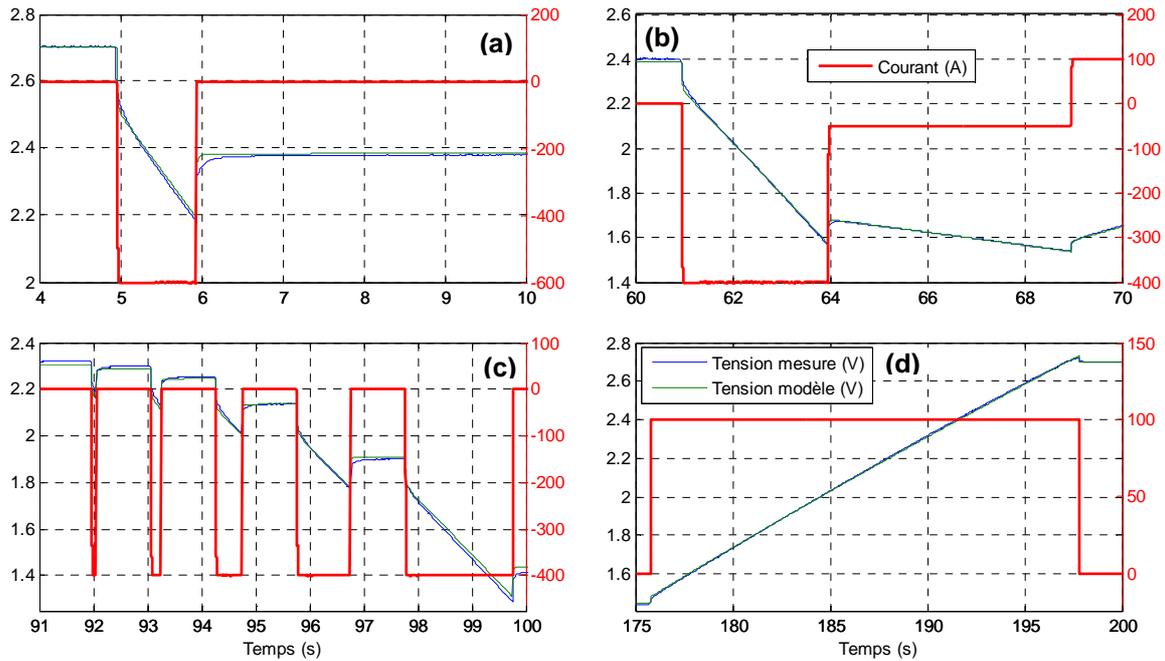


Figure 2.34 Détail de la comparaison mesure/simulation du modèle CESC

Ces résultats mettent en évidence le fait que le modèle CESC permet de décrire avec précision le comportement des SC malgré les hypothèses émises pour l'élaborer. En effet, pour ce qui concerne la non-linéarité du comportement, nous n'avons pris en compte que la dépendance de la capacité en fonction de la tension. Ces simplifications peuvent devenir problématiques pour une étude énergétique des cellules où les pertes doivent être correctement évaluées. La détermination de ces pertes s'appuyant sur les deux résistances R_s et R_{el} , ces deux paramètres doivent être correctement quantifiés sur toute la gamme de tension.

2.5.4 Essais de voltammétrie cyclique

2.5.4.1 Principe

Le courant total induit par le balayage en tension au cours de cette technique est la somme des courants individuels associés aux phénomènes internes et qui sont principalement de deux natures. Un premier courant résulte du caractère capacitif de la double couche électrique à l'interface électrode/électrolyte. Le deuxième courant, de nature faradique, est engendré par la présence de couples redox au sein de l'électrolyte actifs dans la fenêtre de potentiel étudiée [Conw99].

2.5.4.2 Résultats expérimentaux

Nous avons réalisés des essais de voltammétrie cyclique sur les deux échantillons C et E pour différentes vitesses de balayage V_b (de 1, 10 et 20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$). La figure 2.35 représente les voltampérogrammes obtenus.

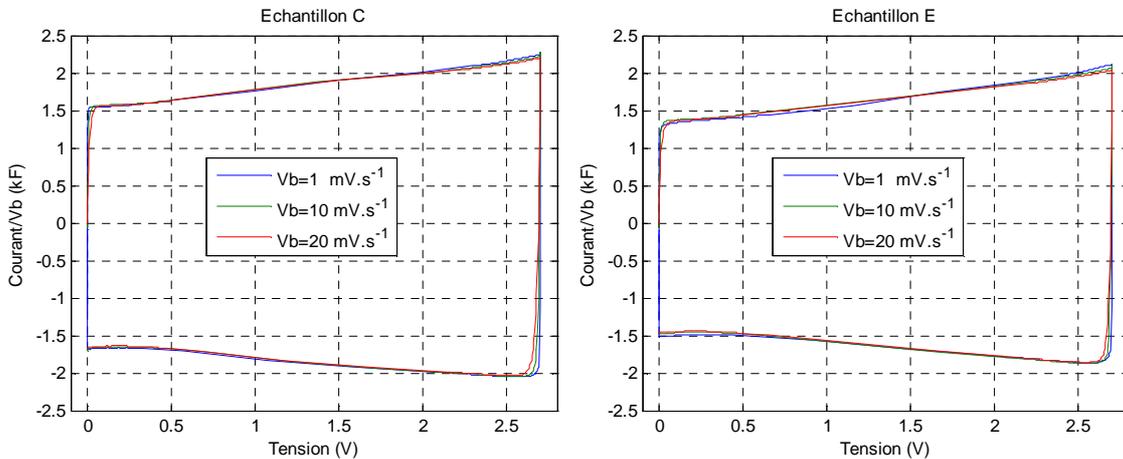


Figure 2.35 Voltampérogramme des échantillons C et E pour des vitesses de balayage de 1, 10 et 20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Dans un premier temps, on peut remarquer une invariance des diagrammes avec la vitesse de balayage. Puis, on note que les diagrammes sont rectangulaires, ce qualificatif étant utilisé dans la littérature pour caractériser les cellules à double couche électrique. Plus le diagramme s'approche d'une forme rectangulaire, plus on s'approche d'un comportement de type double couche pur. Pour mieux appréhender la différence charge / décharge et d'un autre coté le changement avec la vitesse de balayage, on représente sur la figure 2.36 les capacités en charge et en décharge extraites des deux essais de voltammétrie cyclique pour les deux vitesses de balayage 1 et 20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

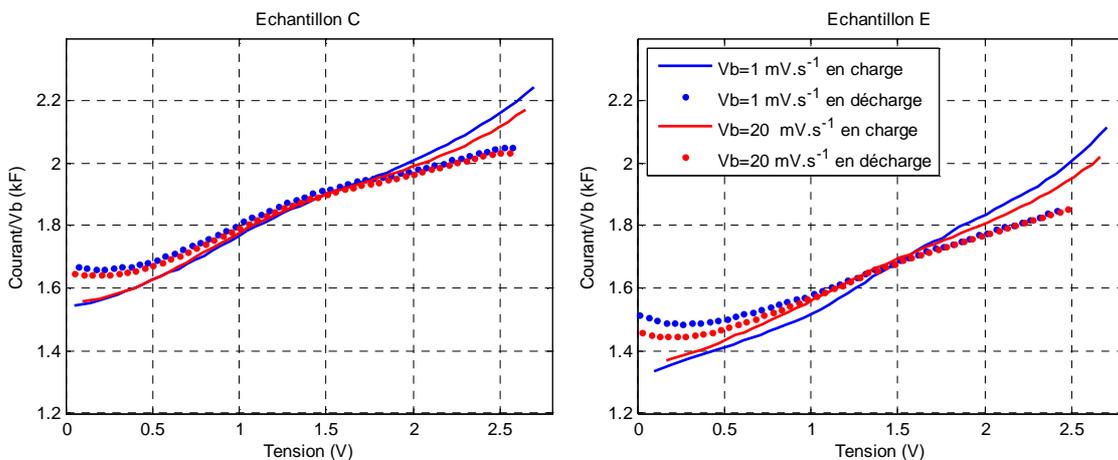


Figure 2.36 Capacité en charge et en décharge extraite des essais de voltammétrie cyclique pour les deux vitesses de balayage 1 et 20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

D'après ces résultats, nous remarquons une différence entre la charge et la décharge. L'allure ressemble à celle obtenue pour l'identification du paramètre C sans prise en compte du comportement CPE. La capacité en charge et la capacité en décharge sont surestimées respectivement pour les tensions proches de la tension nominale et les tensions faibles. De plus, la comparaison entre les résultats des deux balayages à 1 et $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ montre que la capacité augmente avec la durée du balayage. En effet, en fin de charge, le balayage à $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ donne une capacité plus élevée que pour $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ce qui est en accord avec le fait que la capacité augmente avec la durée d'excitation. L'analyse similaire en décharge conduit à la même conclusion.

Dans le but de comprendre les résultats de voltammétrie cyclique, on propose dans la partie suivante une étude basée sur la simulation d'un essai de voltammétrie cyclique. Elle permet de montrer l'influence des paramètres du SC sur la forme du voltampérogramme.

2.5.4.3 Influence des paramètres des SC

Le voltampérogramme d'un condensateur idéal est de forme rectangulaire mais, dans le cas de supercondensateurs, on est très loin de ce comportement idéal. Pour illustrer ces différences, la figure 2.37 représente le voltampérogramme de différents circuits équivalents utilisés dans le cas des supercondensateurs. Ces résultats ont été obtenus par simulation sous Matlab/Simulink avec le modèle CESC en utilisant des jeux de paramètres typiques d'éléments réels. Plusieurs combinaisons de paramètres ont été testées pour illustrer la contribution de chacun dans la distorsion du voltampérogramme. La valeur de la résistance série et celle de γ ont été volontairement augmentées afin d'amplifier leur influence respective.

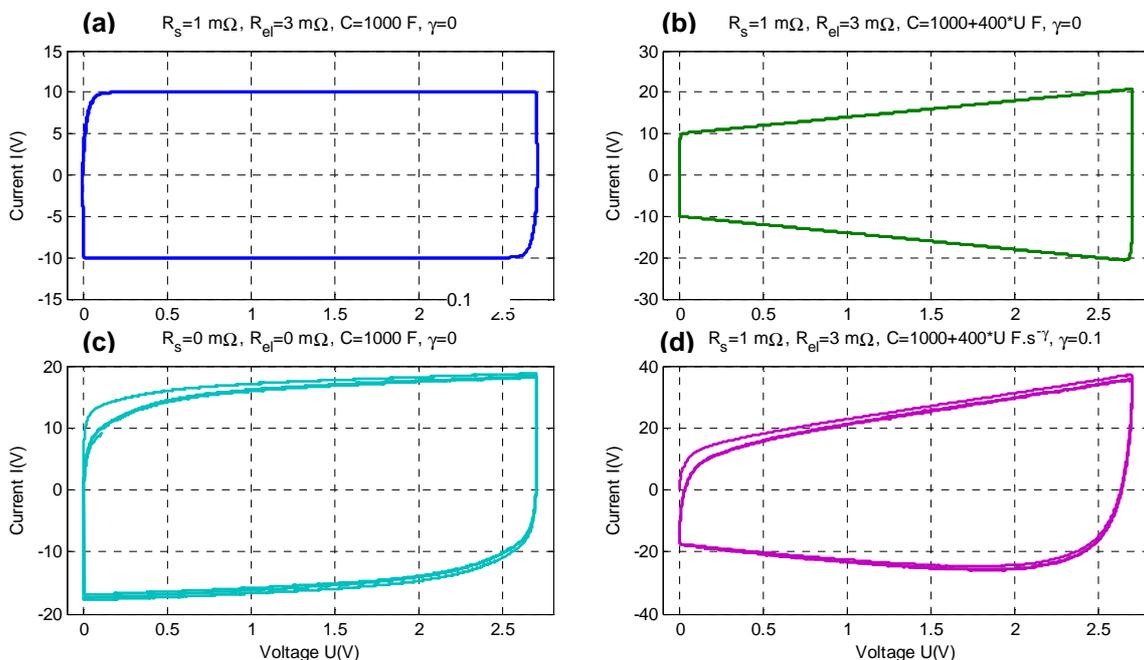


Figure 2.37 Influence des paramètres du modèle du SC sur la forme du voltampérogramme

Le voltampérogramme revêt différentes formes suivant les caractéristiques de la cellule étudiée. La figure 2.37.a montre qu'un condensateur idéal a un voltampérogramme de forme rectangulaire et que la présence d'une résistance série déforme le rectangle au début du balayage et ce dans les deux sens. Néanmoins, compte tenu de l'ordre de grandeur de cette résistance dans le cas des SC, la déformation reste peu visible. Ce type de comportement traduit l'absence totale de toute réaction électrochimique à la surface des électrodes autre que l'adsorption des charges à la surface par la formation de la double couche [Burk00].

Le diagramme de la figure 2.37.b est obtenu en rajoutant une capacité linéaire en fonction de la tension et dans ce cas le voltampérogramme est de forme trapézoïdale. On peut remarquer que l'influence de la résistance est négligeable devant celle de la dépendance en tension de la capacité. En général, la résistance série des SC a très peu d'influence sur la voltammétrie cyclique et la majorité des appareils de mesure permettent de la compenser à condition, bien sûr, de connaître sa valeur.

L'augmentation du courant de balayage en fonction de la tension est due à la présence de réactions d'oxydo-réduction à l'interface électrode/électrolyte. Ceci est provoqué par l'apparition progressive d'un courant faradique qui vient s'ajouter au courant d'adsorption des charges au niveau de la double couche.

Le comportement du CPE reproduit sur la figure 2.37.c révèle d'autres imperfections. D'abord, la dissymétrie du courant en charge et en décharge puis la forte déformation en début de balayage et enfin la modification du diagramme durant les cycles successifs. Cette dissymétrie est attribuée au phénomène de relaxation qui s'oppose au courant d'excitation de la cellule.

Sur la figure 2.37.d, le voltampérogramme devient sensiblement plus complexe et difficilement interprétable dans le cas de l'association d'un CPE et d'une capacité dépendante de la tension. Le courant de balayage est composé à la fois du courant faradique, du courant de la double couche et du courant nécessaire pour compenser l'effet de la relaxation. La dissymétrie entre la charge et la décharge vient du fait que le courant lié à la relaxation est indépendant de la tension, il dépend principalement du profil de courant utilisé pour le balayage. Ce dernier voltampérogramme est tout à fait représentatif de ceux obtenus sur des cellules SC réelles. Cette analyse confirme la richesse de ce type de caractérisation.

2.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la caractérisation avancée des supercondensateurs pour bâtir une modélisation comportementale performante. Après avoir évoqué les techniques de caractérisation classiques des supercondensateurs ainsi que les outils associés, nous avons présenté des résultats d'application à différents éléments supercondensateurs de différents fabricants qui nous suivront tout au long de l'étude.

Ensuite, nous avons démontré la nécessité d'une modélisation spécifique des supercondensateurs adaptée à leur comportement. Ce constat nous a amené à proposer une modélisation sous forme analytique du comportement fréquentiel des cellules sur une gamme de fréquences adaptée à leurs applications. Cette modélisation a été validée à l'aide de résultats de spectroscopie d'impédance dans toute la gamme d'utilisation des cellules que ce soit en température ou en tension. La procédure d'identification proposée détermine les paramètres du modèle avec précision de manière systématique sans recours à une méthode

numérique d'optimisation. Elle est de plus associée à une représentation dédiée qui facilite la lecture des paramètres à partir de la mesure de l'impédance.

Le deuxième type de modélisation proposé est basé sur l'utilisation d'un circuit électrique équivalent plus compatible avec l'étude du comportement temporel des cellules. Ce modèle tient son originalité de l'utilisation d'un élément à phase constante qui permet de prendre en compte le comportement capacitif non idéal. Une deuxième procédure d'identification des paramètres à partir des résultats de caractérisation dans le domaine temporel est aussi proposée.

Une fois validé, ce modèle est mis à profit pour simuler avec précision la réponse en tension des cellules à un profil de courant représentatif d'une application. L'autre utilisation du modèle est l'aide à la lecture des résultats de voltammétrie cyclique. Le principal enseignement qu'apporte la construction de notre modèle concerne la dépendance en courant de la capacité qui semble plus liée à la durée d'excitation qu'à l'intensité du courant qu'il soit en charge ou en décharge.

Finalement, le modèle mis en place combine performance et simplicité en raison de paramètres en nombre limité mais fortement liés à la physique. Ainsi, cette configuration nous paraît compatible avec l'étude du vieillissement faisant l'objet des chapitres suivants.

3. Vieillessement calendaire

3.1 Introduction

L'étude du vieillissement de cellules électrochimiques est basée, la plupart du temps, sur la description des modifications physico-chimiques qui diminuent progressivement l'aptitude des cellules à assurer leurs fonctions principales. Le vieillissement est un phénomène complexe, plus ou moins rapide, basé sur différents types de processus physiques et électrochimiques. Les réactions internes entre les constituants des cellules conduisent inéluctablement à détériorer les performances initiales. Une multitude de paramètres de différentes natures entre alors en jeu et le vieillissement conduit à des effets combinés sur le plan électrochimique, physique et structurel.

Dans le cas d'un supercondensateur scellé, l'étude du vieillissement ne peut être faite qu'en suivant l'évolution de grandeurs physiques mesurables depuis les bornes par des tests électriques. La principale limitation de cette démarche de type « boîte noire » est due à la méconnaissance des paramètres tels que la pression interne, la concentration des espèces chimiques ou la porosité. Tous ces paramètres ont un impact direct sur les performances et un des enjeux de cette étude porte sur l'analyse de leurs évolutions au cours du vieillissement calendaire. Néanmoins, comme évoqué dans les chapitres précédents, des mesures d'impédance, d'autodécharge (courant de fuite) et de voltammétrie cyclique peuvent renseigner sur certains phénomènes physicochimiques internes. Ces mesures électriques constituent un excellent apport à la caractérisation des électrodes et de l'électrolyte. Malgré tout, les analyses post-mortem restent le seul moyen de conforter les conclusions qui découlent des mesures électriques.

Ce chapitre porte sur l'étude du vieillissement calendaire des supercondensateurs. Après avoir décrit les outils mis en œuvre au sein de notre plateforme expérimentale, nous présentons et analysons les résultats de caractérisations périodiques obtenus durant les essais de vieillissement accéléré sur un grand nombre de cellules de plusieurs types et de différents constructeurs. Finalement, nous discutons des résultats obtenus et recherchons les liens avec les phénomènes physicochimiques à l'origine des mécanismes de dégradation internes. L'influence de la structure interne de l'assemblage est également étudiée grâce à la variété des éléments testés.

3.2 Moyens expérimentaux et spécification des essais

3.2.1 Présentation de la plateforme d'essais

Les essais de vieillissement calendaire reposent sur la dégradation des caractéristiques et des performances des supercondensateurs lorsqu'ils sont maintenus dans un état stationnaire d'un point de vue thermodynamique. En complément d'essais de cyclage, ces essais calendaires doivent permettre de mieux quantifier la durée de vie des éléments dans le cadre d'applications VEH où les phases de parking représentent une part importante de la vie du véhicule. Cependant, à cause du phénomène d'autodécharge [Rick00], la tension en circuit ouvert des cellules ne cesse de diminuer au cours du temps et de ce fait, une compensation de cette autodécharge est indispensable pour réaliser des essais avec des états de charge maîtrisés et reproductibles.

Pour cela, nous avons développé un dispositif électronique, dédié au vieillissement calendaire. Il est basé sur l'asservissement de la tension aux bornes de l'élément à une valeur de référence et sur la mesure du courant de compensation de l'autodécharge. Quand le régime établi est atteint, ce courant correspond au courant de fuite de l'élément. Un système de test multivoies a été conçu et réalisé afin d'étudier l'effet de la tension et de la température sur un ensemble d'échantillons de technologies variées [Brou09a].

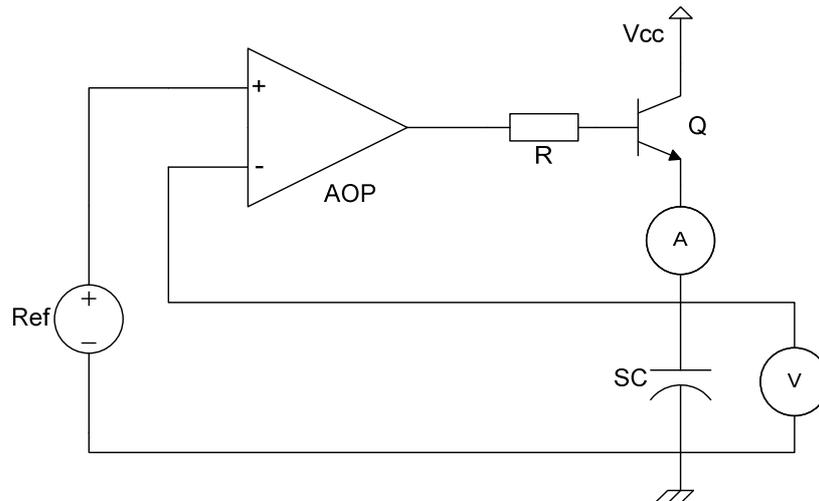


Figure 3.1 Schéma de principe du système de « floating »

Le schéma de principe du circuit de « floating » est représenté sur la figure 3.1. L'asservissement de la tension de l'élément est réalisé au moyen d'un amplificateur opérationnel, à très faible offset et très faible dérive en température, associé à une référence de tension de précision. Cet amplificateur est associé à un transistor bipolaire qui augmente la capacité en courant du dispositif, ce qui permet d'atteindre plus rapidement la tension de consigne. Ce montage, reproduit autant de fois qu'il y a d'éléments à tester, est associé à une centrale d'acquisition qui enregistre l'ensemble des courants de fuite et des tensions de polarisation tout au long de l'essai.

Une station de travail électrochimique est utilisée pour caractériser périodiquement les éléments dans le domaine fréquentiel par des mesures de spectroscopie d'impédance ainsi que dans le domaine temporel grâce à des cycles de charge/décharge et de voltammétrie cyclique. La figure 3.2 montre le banc de vieillissement calendaire.

Les cellules sont stockées à température constante dans une étuve. Pour réaliser les caractérisations périodiques sans perturber la température de l'étuve, toutes les bornes des cellules sont déportées vers un boîtier extérieur par une connectique « 4 fils » dédiée. Pour des raisons de sécurité, ces câbles sont fixés sur un support à l'aide de connecteurs spécifiques.



Figure 3.2 Banc de vieillissement calendaire pour supercondensateurs

3.2.2 Conditions expérimentales pour le vieillissement calendaire

Pour quantifier l'influence des différentes conditions d'essai sur le vieillissement i.e. sur l'évolution des caractéristiques, plusieurs échantillons de générations et de technologies différentes ont été testés. A ce titre, la maîtrise et la reproductibilité des contraintes en tension et en température, appliquées à chacun des échantillons, représente un enjeu majeur de cette démarche [Butl08], [Wahd09].

Le tableau 3.1 résume les conditions de test de vieillissement calendaire appliquées à chaque échantillon. Dans l'objectif d'examiner l'influence de plusieurs paramètres, un nombre important d'échantillons a été testé. Tout d'abord, pour chaque type de cellules, les deux températures utilisées, 55°C et 65°C, se situent légèrement en dessous de la température maximale de fonctionnement de 70°C. Ensuite, la tension nominale U_n est encadrée par différentes valeurs de polarisation : $U_n - 200\text{mV}$, $U_n - 100\text{mV}$, U_n , $U_n + 100\text{mV}$ et $U_n + 200\text{mV}$. L'influence de la technologie sur la vie calendaire est également étudiée grâce à l'utilisation de cellules issues de différents fabricants. Pour faciliter l'archivage des données, chaque cellule est référencée par un code formé d'une lettre représentative de sa technologie et de deux chiffres pour désigner les conditions de tests. Le premier chiffre désigne la température ambiante (1 pour 55°C et 2 pour 65°C), le deuxième chiffre indique la tension de polarisation au cours du test (1 pour 2.5V, 2 pour 2.6V, 3 pour 2.7, 4 pour 2.8V et 5 pour 2.90V).

Tableau 3.1 Liste des échantillons de test et conditions expérimentales

Référence	Technologie Electrolyte	Caractéristiques nominales C_n U_n	Durée du test (h)	Température ambiante T_a (°C)	Tension de floating U_{DC} (V)
A12	Maxwell ACN	2600F 2.5V	6000	55	2.6
A13			6000	55	2.7
A21			2000	65	2.5
A22			4128	65	2.6
A23			2640	65	2.7
B14	Maxwell ACN	2600F 2.7V	3816	55	2.8
B21			5000	65	2.5
B22			5000	65	2.6
B23			5000	65	2.7
B24			5000	65	2.8
C14	Maxwell ACN	2000F 2.7V	2450	55	2.8
C23			1540	65	2.7
C24a			1200	65	2.8
C24b			1200	65	2.8
C25			720	65	2.9
D14	Batscap ACN	2600F 2.7V	5250	55	2.8
D15			3700	55	2.9
D21			5000	65	2.5
D22			5000	65	2.6
D23			5000	65	2.7
D24			4350	65	2.8
E14	Batscap ACN	2000F 2.7V	5250	55	2.8
E15			4000	55	2.9
E23			4130	65	2.7
E24a			1540	65	2.8
E24b			1540	65	2.8
E25			1050	65	2.9
F13	Batscap PC	2600F 2.7V	960	55	2.7
F14			960	55	2.8
F23			500	65	2.7
G14	Nesscap ACN	1700F 2.7V	5250	55	2.8
G15			5250	55	2.9
G23			5250	55	2.7
G24			3000	55	2.8
H12	Epcos ACN	2700F 2.5V	5250	55	2.6
H13			5250	55	2.7
H21			2000	65	2.5
H22			4000	65	2.6
H23			3300	65	2.7

3.3 Evolution du comportement calendaire

Parmi les méthodes de caractérisation électriques existantes et applicables aux supercondensateurs, la spectroscopie d'impédance permet de quantifier l'évolution des caractéristiques des cellules tout au long des essais de vieillissement [Lajn07a] [Kurz04], [Alci07]. Néanmoins, les résultats de ce type de caractérisation sont relatifs à un point de fonctionnement en tension continue. Pour enrichir les résultats de caractérisation fréquentielle, les essais de spectroscopie d'impédance sont réalisés pour une tension de polarisation de 0V et 2.5V correspondant aux deux états de charge de référence. Compte tenu de l'influence de la tension sur le comportement des SC et des implications physicochimiques qui en découlent, ces deux mesures d'impédance seront d'une grande utilité pour comprendre les évolutions observées au cours du vieillissement.

Les deux tensions de polarisation sont obtenues par la charge et/ou la décharge de l'élément à l'aide de l'analyseur d'impédance lui-même et avec une intensité de courant relativement faible de 40A. Cette intensité est limitée par le calibre en courant de l'appareil de mesure et par l'auto-échauffement des cellules qui doit rester faible durant les essais de caractérisation. Les données relatives à ces phases de charge / décharge sont enregistrées systématiquement et seront utilisées pour analyser le changement du comportement temporel des cellules. Finalement, les essais de caractérisation des éléments sont complétés par des essais de voltammétrie cyclique. Le tableau 2 définit le protocole expérimental utilisé durant les caractérisations périodiques.

Tableau 3.2 Protocole de caractérisation périodique

Etape	Essai
1	Déconnexion de la cellule du système de floating
2	Connexion de l'analyseur d'impédance
3	Pause de 10s (détermination de la tension assignée de l'essai)
4	Décharge à 40A jusqu'à 0V
5	Pause de 5min (relaxation)
6	Floating à 0V pendant 30 minutes
7	Spectroscopie d'impédance à 0V en mode potentio-statique avec une amplitude AC de 10mV en hautes fréquences et de 50mV en basses fréquences
8	Pause de 10s (0V)
9	Charge à 40A jusqu'à 2.5V
10	Pause de 1 minute
11	Floating à 2.5V pendant 30 minutes
12	Spectroscopie d'impédance à 2.5V en mode potentio-statique avec une amplitude AC de 10mV en hautes fréquences et de 50mV en basses fréquences
13	Floating à tension nominale 10 minutes
14	2 cycles de voltammétrie entre la tension nominale et 0V à 10mV/s
15	Floating à la tension assignée de l'essai (10min)

3.3.1 Comportement fréquentiel des SC à l'état chargé

3.3.1.1 Evolution de l'impédance

La figure 3.3 représente l'évolution de la réponse fréquentielle de l'élément A22 testé à une tension de polarisation de 2.6V et à une température ambiante de 65°C. Par souci de simplification et de lisibilité des résultats de spectroscopie d'impédance, trois représentations sont adoptées. Chacune d'elles met l'accent sur l'évolution d'un paramètre donné du modèle. La partie réelle de l'impédance en fonction de la fréquence illustre l'évolution de la résistance série R_s et de la résistance de l'électrolyte R_{el} . La capacité équivalente issue de la partie imaginaire met en évidence la modification de la capacité C . Le tracé de Nyquist rend compte des changements du paramètre γ . Tous les essais de caractérisation sont réalisés à une température ambiante identique à celle adoptée pour le vieillissement, à l'exception du test initial fait à une température de 30°C pour éviter un vieillissement prématuré.

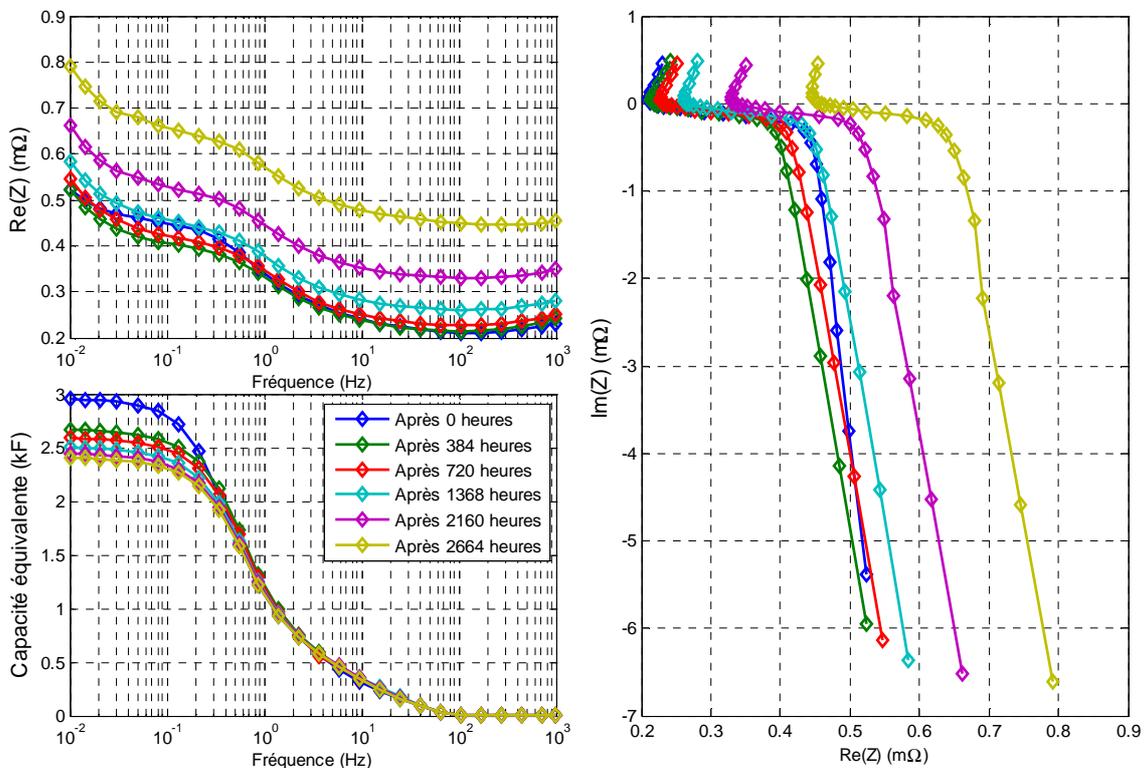


Figure 3.3 Evolution de l'impédance à 2.5V de la cellule A22 en vieillissement calendaire

Au vu de ces résultats, nous remarquons clairement les deux effets du vieillissement ; d'un coté l'augmentation uniforme de la partie réelle de l'impédance sur toute la gamme de fréquence et de l'autre, la diminution de la capacité équivalente en basses fréquences. Le tracé de Nyquist met l'accent sur un point particulier. En effet, la pente en basse fréquence (partie imaginaire négative) semble être constante durant le vieillissement à l'exception du tracé initial qui correspond à un premier essai réalisé à une température de 30°C au lieu de 65°C pour les essais suivants. L'allure différente du tracé d'impédance initial n'est due qu'à la différence entre les températures de caractérisation et non à un changement du comportement en basse fréquence du tracé de Nyquist au début du vieillissement [Brou08a].

D'un autre côté, on peut remarquer que l'allure de la partie réelle est inchangée elle aussi, au même titre que la capacité équivalente (à l'exception du tracé initial). Ces résultats montrent que seules la résistance série R_s et la valeur de la capacité C changent [Brou08a]. En effet, le paramètre γ est étroitement lié à la pente basse fréquence du tracé de Nyquist (Cf. Chapitre 2) et la résistance de l'électrolyte correspond à la zone de la partie réelle de l'impédance qui dépend de la fréquence (Différence de $Re(Z)$ entre 100mHz et 100Hz). Étant donné que ces deux grandeurs restent constantes pour toutes les mesures représentées sur la figure 3.3, on peut dire les paramètres γ et R_{el} semblent insensibles au vieillissement calendaire.

Cette analyse peut être généralisée à l'ensemble des résultats obtenus pour les différents échantillons puisque les tendances de l'évolution de l'impédance sont identiques. Des différences surviennent tout de même à l'approche de la fin de vie.

3.3.1.2 Evolution des paramètres du modèle d'impédance

Sur la base des essais de vieillissement calendaire de l'élément A22 présentés ci-dessus, nous avons identifié les paramètres du modèle d'impédance tout au long des 2664 premières heures d'essai. Les résultats de cette identification sont représentés sur la figure 3.4.

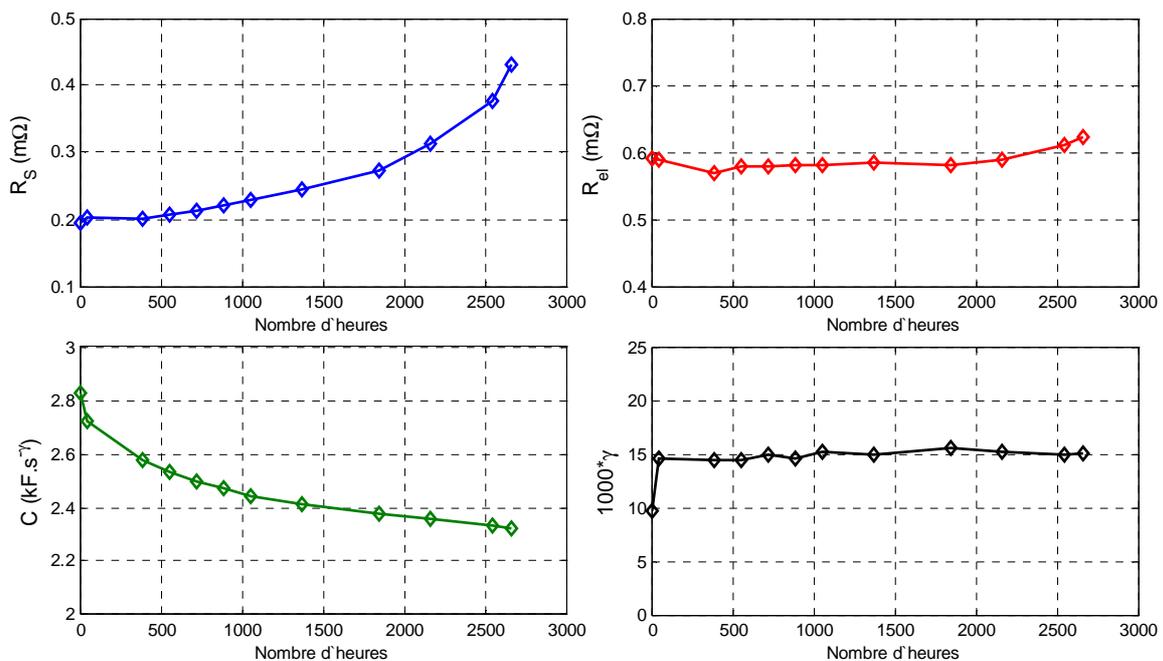


Figure 3.4 Evolution des paramètres du modèle d'impédance à 2.5V de l'élément A22

L'évolution des paramètres représentée sur la figure 3.4 conforte les observations faites à partir des données brutes de spectroscopie d'impédance. En effet, la variation des paramètres R_{el} et γ n'est pas significative, ce qui est en accord avec le changement d'allure de la partie réelle et du diagramme de Nyquist respectivement. Seule la valeur initiale de ces deux paramètres s'écarte du niveau moyen observé en vieillissement, notamment à cause de la différence de température entre caractérisation initiale et caractérisations périodiques.

En ce qui concerne la résistance série R_s , la figure 3.4 montre une nette augmentation au cours du vieillissement puisqu'elle passe de 0.2m Ω à 0.43m Ω après 2664 heures, soit une augmentation de 115%. Quant à la capacité C , elle décroît continuellement au cours du

vieillessement, et atteint une valeur de 2320 kF.s^{-γ} après 2664 heures soit une diminution de 20%.

Les paramètres R_{el} et γ sont liés à la structure poreuse des électrodes [Song00]. Comme ces paramètres restent constants, il semble donc que cette structure ne soit pas altérée au cours du vieillissement. La baisse de la capacité peut être due à la réduction de la capacité spécifique qui est une conséquence d'une diminution de la surface spécifique des électrodes. Quant à l'augmentation de la résistance série R_s , elle peut être attribuée à la dégradation du contact entre l'électrode de carbone et le collecteur [Umem03].

3.3.2 Comportement fréquentiel des SC à vide

3.3.2.1 Evolution de l'impédance

L'objectif des essais à vide est d'étudier les éventuelles différences de comportement et de performances par rapport à l'état chargé. Ainsi, les résultats de la caractérisation à vide de la cellule A22 au cours du vieillissement sont reportés sur la figure 3.4.

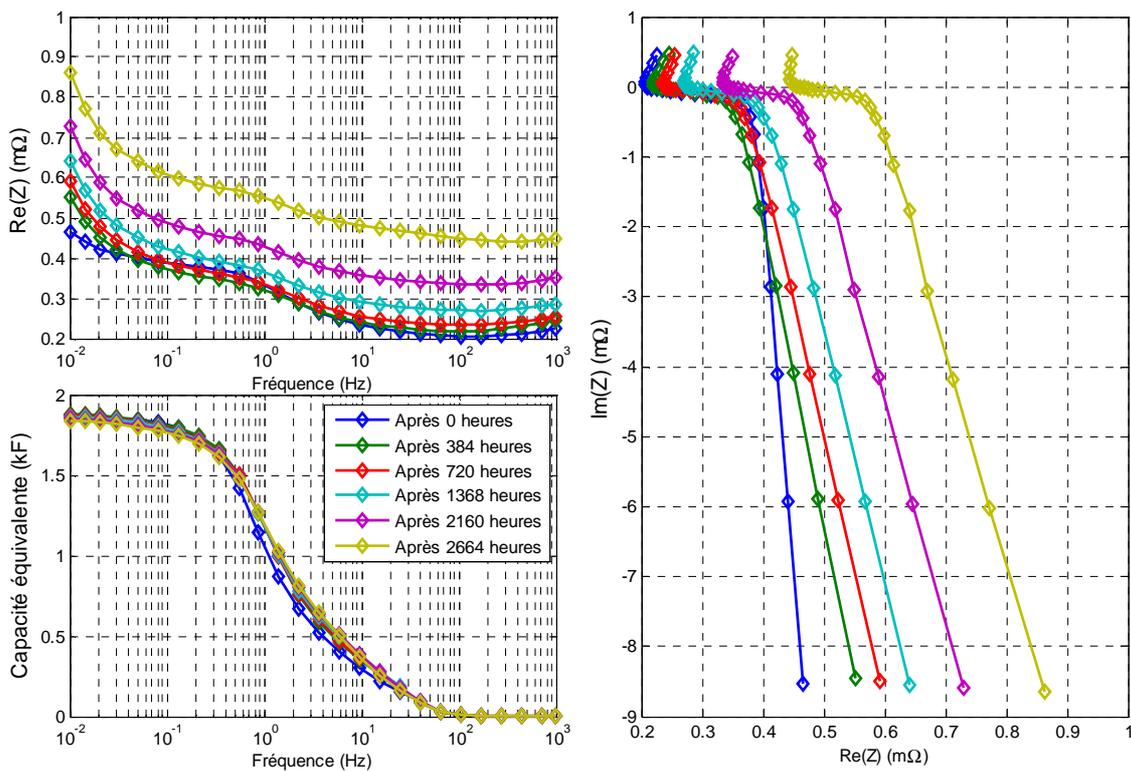


Figure 3.5 Evolution de l'impédance à 0V de la cellule A22 en vieillissement calendaire

Les résultats de spectroscopie d'impédance à vide montrent globalement les mêmes tendances d'évolution que pour le cas chargé. En effet, la partie réelle de l'impédance augmente de manière quasi indépendante de la fréquence. Dans le plan de Nyquist, l'allure globale de l'impédance est conservée et seule la pente en basse fréquence augmente légèrement. On peut donc prédire que la résistance de l'électrolyte reste constante, que la résistance série augmente et que le paramètre γ augmente légèrement.

Le fait marquant et inattendu du vieillissement est l'allure inchangée de la capacité équivalente. Le comportement capacitif à vide est stable avec le vieillissement. Bien que la cellule ait subi de fortes contraintes calendaires (65°C et 2.6V), la capacité équivalente garde la même allure après 2664 heures.

3.3.2.2 Evolution des paramètres du modèle d'impédance

Les paramètres du modèle d'impédance sont extraits des résultats de caractérisation fréquentielle et périodique. Leur évolution en fonction du nombre d'heures de vieillissement est représentée sur la figure 3.6.

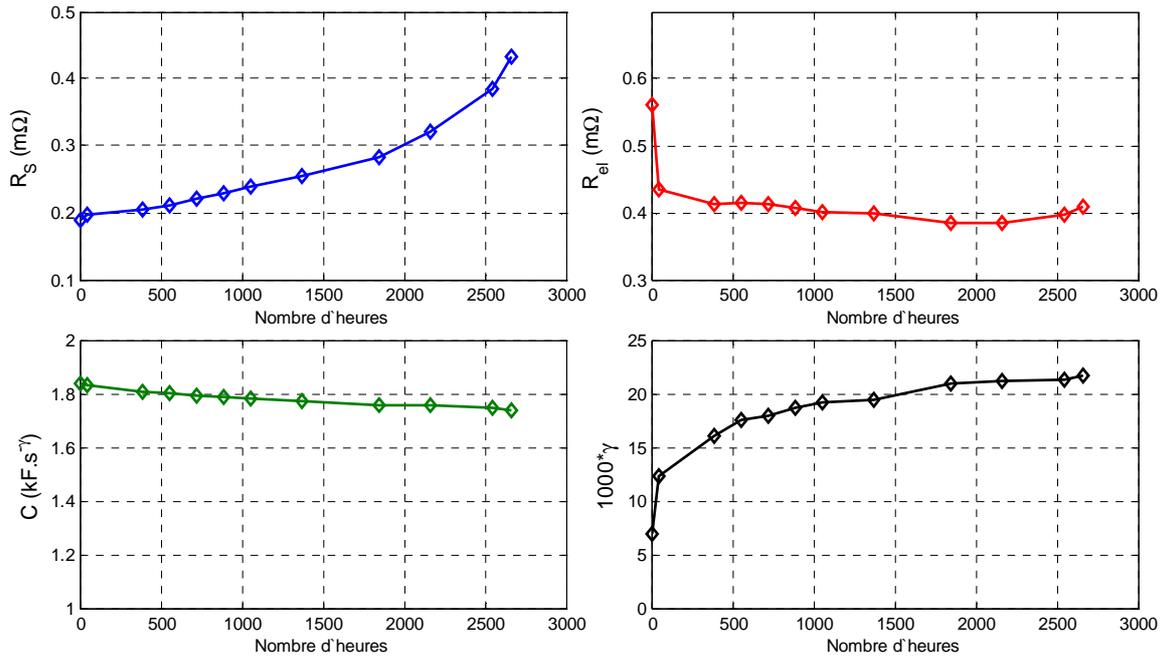


Figure 3.6 Evolution des paramètres du modèle d'impédance à 0V de l'élément A22

Globalement, les paramètres évoluent de la même manière que dans le cas chargé mais la diminution de la capacité est plus faible. En effet, nous avons enregistré, après 2664 heures de vieillissement, une baisse de seulement 4% de la capacité à vide contre 20% dans le cas chargé. Nous remarquons aussi l'augmentation du paramètre γ avec une dynamique plus lente que dans le cas chargé. Néanmoins, la résistance série R_s et la résistance de l'électrolyte R_{el} évoluent de la même manière qu'à l'état chargé.

Comme cela a été évoqué au chapitre précédent, la capacité à vide doit son existence essentiellement au processus de stockage électrostatique au sein de la double couche électrique [Burk00]. En revanche, à l'état chargé, les processus électrostatique et pseudo-capacitif de stockage de charge coexistent et contribuent tout les deux à la valeur de la capacité [Azai03]. La différence d'évolution de capacité entre le cas chargé et à vide témoigne d'une réduction continue de la composante pseudo-capacitive au cours du vieillissement alors que la composante purement électrostatique semble quant à elle épargnée par le vieillissement.

Afin de conforter ces premières conclusions, nous utiliserons, plus tard dans le chapitre, l'analyse dans le domaine temporel et plus particulièrement la voltammétrie cyclique qui renseigne sur la dépendance de la capacité en fonction de la tension.

3.3.3 Changement de mode de vieillissement

3.3.3.1 Evolution de l'impédance

L'expérience montre qu'après une certaine durée, le vieillissement calendaire s'accélère subitement. Ceci s'apparente à un changement de mode de vieillissement qui se traduit principalement par des modifications importantes du comportement en basse fréquence. La figure 3.7 représente l'évolution de l'impédance à 2.5V de l'élément A22 pour toute la durée de l'essai, c'est-à-dire jusqu'à plus de 4000 heures.

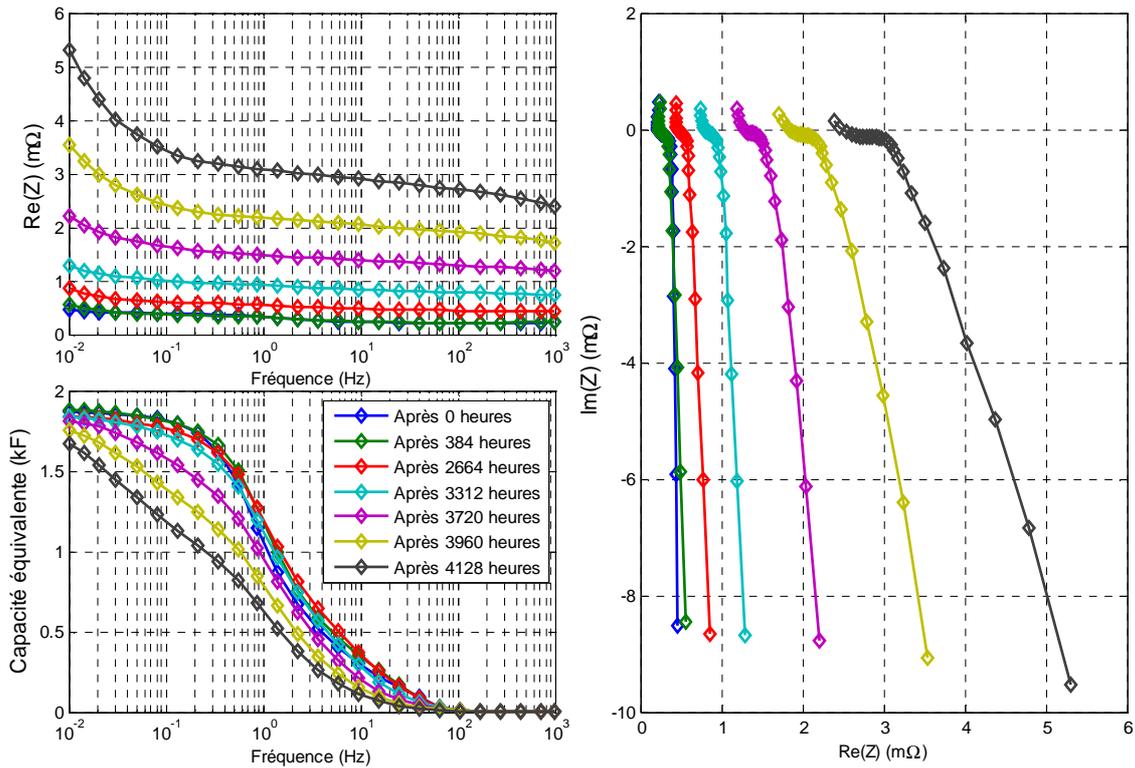


Figure 3.7 Evolution de l'impédance à 2.5V de la cellule A22 après changement de mode de vieillissement.

L'impédance dans le plan de Nyquist, sa partie réelle et la capacité équivalente en fonction de la fréquence gardent sensiblement la même allure jusqu'à environ 3000 heures de vieillissement. Le mode de vieillissement reste donc identique à celui relevé précédemment. Néanmoins, sur la caractérisation à 3720 heures, on remarque une modification de la tendance du vieillissement qui se traduit principalement par la déformation des tracés de l'impédance. En effet, la capacité équivalente devient de plus en plus dépendante de la fréquence dans la gamme [10mHz-100mHz]. D'un autre côté, la pente de l'impédance en basse fréquence dans le plan de Nyquist commence à augmenter alors qu'elle était constante jusqu'alors. Tous ces résultats traduisent un changement significatif du mécanisme de vieillissement qui peut s'apparenter à l'augmentation de l'inhomogénéité des électrodes.

3.3.3.2 Evolution des paramètres du modèle d'impédance

La figure 3.8 représente l'évolution des paramètres de la cellule A22 identifiés jusqu'à 4128 heures pour l'état chargé et à vide.

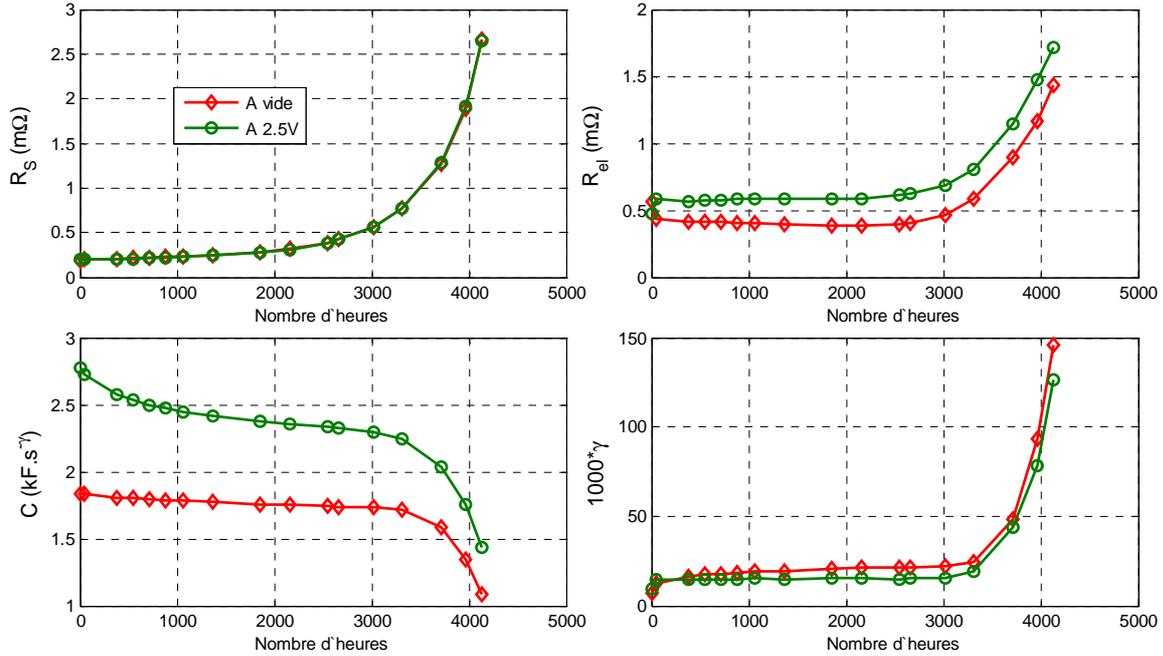


Figure 3.8 Evolution des paramètres du modèle d'impédance pour l'élément A22

Nous constatons une soudaine accélération de la variation des paramètres après environ 3500 heures de vieillissement calendaire de l'élément A22. Ceci se traduit notamment par un fort changement des paramètres jusqu'alors peu sensibles au vieillissement tels que la capacité à vide, la résistance de l'électrolyte et le paramètre γ . D'un autre côté, la diminution de la capacité à l'état chargé et l'augmentation de la résistance série s'accélèrent subitement. La résistance série passe de 3 fois sa valeur initiale après 3024 heures, à 13 fois après 4128 heures. Quant à la capacité, elle passe de 80% à 50% de la capacité initiale après 3024 heures et 4128 heures respectivement.

Cette accélération du vieillissement est un indicateur précoce de la fin de vie de l'élément, puisque peu de temps après son apparition, nous avons relevé un gonflement des cellules suivi d'une fuite d'électrolyte. Pour la suite, le protocole de test a été aménagé pour arrêter l'essai dès le changement de mode de vieillissement pour éviter d'aller systématiquement jusqu'à la défaillance par mesure de sécurité.

Durant la phase 1, qui correspond à la période de vieillissement modéré, le processus de vieillissement génère des impuretés qui restent piégées à l'intérieur des éléments [Zhow08], [Nozu09]. L'accumulation de ces impuretés, majoritairement sous forme gazeuse, conduit à une augmentation de la pression interne des cellules [Kotz08]. Mais, le volume de gaz dégagé durant cette phase n'est pas significatif et n'affecte pas le bon fonctionnement des éléments. En revanche, au-delà d'un certain seuil, correspondant au début de la phase 2, la pression interne devient critique et affecte progressivement la cohésion de l'assemblage des électrodes. On peut penser que la déformation de la cellule conduit à des ruptures particulièrement au niveau du contact collecteur-borne.

A ce stade, nous considérons que le coude observé sur l'évolution des paramètres, particulièrement pour γ , est un indicateur précoce de la fin de vie de l'élément. La durée de vie de l'élément correspond alors à la durée de test nécessaire pour faire apparaître ces signes. Pour la cellule A22, la durée de vie ainsi obtenue est de 3200 heures.



Figure 3.9 Fuite d'électrolyte de la cellule A22 en fin de vie

La figure 3.9 montre la cellule A22 en fin de vie. On constate une fuite d'électrolyte engendrée par une surpression de la cellule. Ce genre d'incident est à éviter compte tenu de la toxicité de l'acétonitrile.

3.3.4 Comportement temporel des SC

3.3.4.1 Cycle de charge / décharge

Nous avons analysé l'influence du vieillissement calendaire sur le comportement temporel des SC grâce à des cycles de charge-décharge. Une décharge à 40A entre la tension de floating en vieillissement et 0V est appliquée aux cellules à chaque caractérisation périodique. Ensuite, nous avons appliqué une charge entre 0V et 2.5V. Les résultats représentés sur la figure 3.10 correspondent aux différentes réponses en tension de la cellule A22 mesurées à plusieurs états de vieillissement.

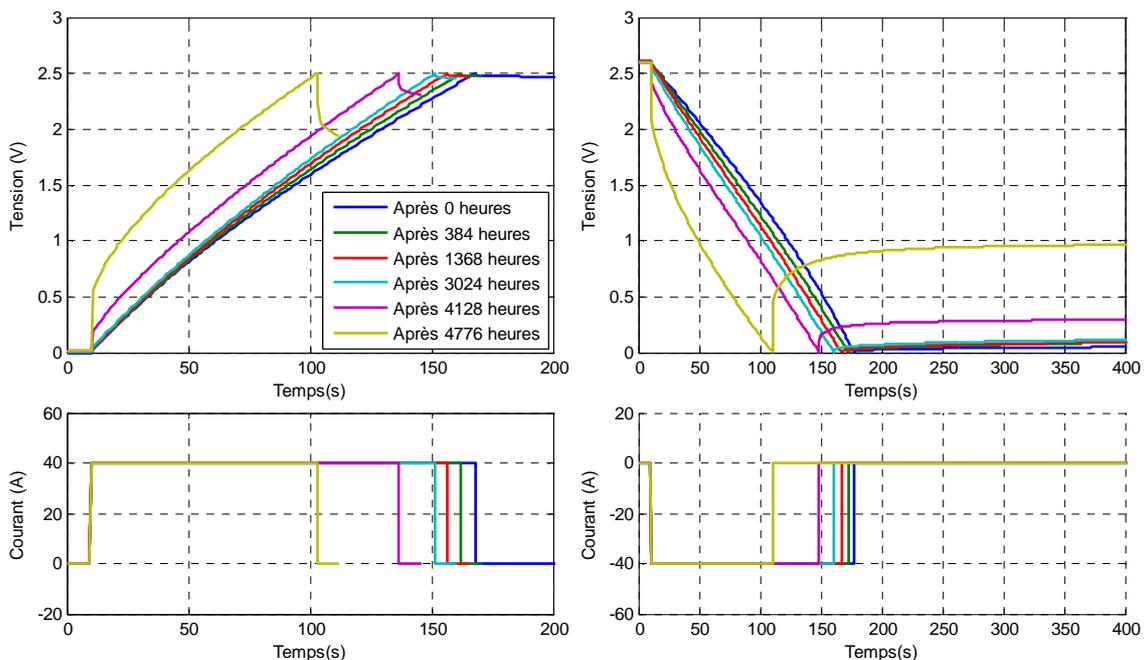


Figure 3.10 Réponse en tension de la cellule A22 et évolution avec le vieillissement

Durant la phase de charge, on constate que le comportement en basse tension reste sensiblement identique jusqu'à 3024 heures c'est-à-dire durant la phase 1 définie précédemment. D'autre part, la pente de la tension en fin de charge augmente avec le vieillissement durant cette même phase. Ceci est dû à la baisse de la capacité à l'approche de la tension maximale puisque la durée de charge décroît avec le vieillissement. En outre, les deux courbes de charge à 4128 et 4776 heures présentent des allures différentes ; la chute de tension initiale et la courbure de la tension en début de charge sont plus accentuées avec le vieillissement puisqu'elles sont liées à l'augmentation de R_s et de R_{el} respectivement.

En ce qui concerne la phase de décharge, on note que durant la phase 1, les réponses en tension ont la même pente en fin de décharge, ce qui conforte la thèse d'une capacité à vide constante. En outre, on pourrait vérifier que la relaxation en fin de décharge est quasi identique. On remarque aussi la déformation de la réponse en tension lors de la décharge à 4776 heures dont le changement de concavité peut être imputé à la forte augmentation du paramètre γ .

3.3.4.2 Evolution de la dépendance en tension de la capacité

Grâce aux cycles de charge, nous avons identifié l'évolution de la capacité en fonction du nombre d'heures de vieillissement. Nous présentons sur la figure 3.11 l'effet du vieillissement sur la capacité et sa dépendance en tension, pour la cellule A22.

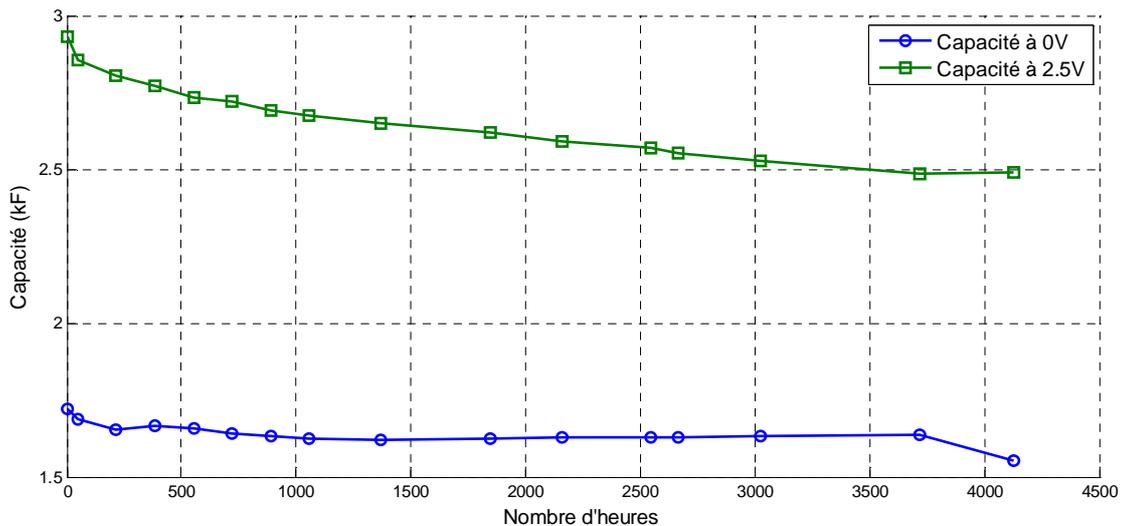


Figure 3.11 Evolution des capacités à 0V et à 2.5V pour la cellule A22.

On constate que, durant la phase 1, la capacité à vide reste sensiblement constante avec le vieillissement alors que la capacité à l'état chargé ne cesse de diminuer. Pour confirmer ces premières constatations, nous avons réalisé des essais de voltammétrie cyclique.

3.3.4.3 Exploitation de la voltammétrie cyclique

Dans cette partie, nous présentons les résultats de caractérisation par voltammétrie cyclique obtenus sur l'élément A22. Sur la figure 3.12.a, correspondant aux résultats obtenus lors de la phase 1, nous remarquons que le courant reste identique au début du balayage en charge. A la fin de ce balayage, le courant ne cesse de diminuer avec le vieillissement. Ceci montre que d'une part, la capacité reste constante à vide avec le vieillissement et que, d'autre

part, la décroissance de celle-ci est d'autant plus importante que la tension est élevée. En outre, une légère déformation est perçue en début du balayage. Elle traduit l'augmentation de la résistance série avec le vieillissement. En ce qui concerne le balayage dans le sens de la décharge, son analyse donne la même tendance d'évolution de la capacité en fonction du vieillissement.

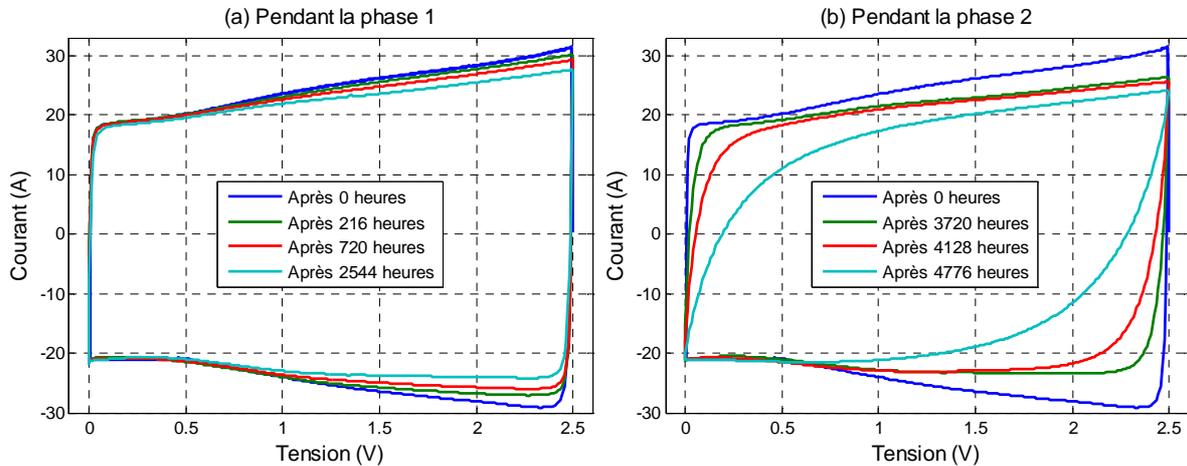


Figure 3.12 Evolution du voltamogramme de la cellule A22 pour un balayage à 10mV/s

Nous nous intéressons maintenant à l'évolution du voltamogramme pour la phase 2 représentée sur la figure 3.12.b. Les diagrammes montrent l'accentuation du régime transitoire en début de balayage à cause de la forte augmentation de la résistance série et de la résistance de l'électrolyte. De plus, à 4776 heures, le diagramme est très déformé à cause de la forte augmentation de γ qui accentue le phénomène de relaxation.

3.3.5 Courant de fuite

Le courant de fuite est un paramètre très important pour l'étude du vieillissement des cellules électrochimiques [Kotz06]. Pour cela on représente sur la figure 3.13 le courant de floating qui correspond au courant absorbé par la cellule A22 pour maintenir sa tension de floating de 2.6V.

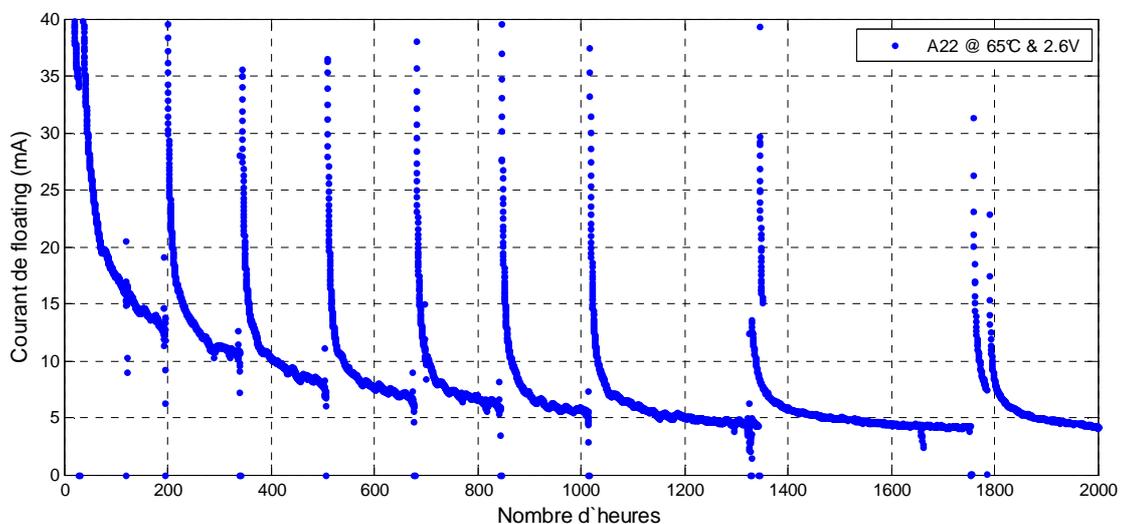


Figure 3.13 Courant de floating pour la cellule A22

Les pics de courant observés sur la figure 3.13 correspondent aux régimes transitoires causés par les caractérisations périodiques. Hormis ces pics de courant, nous observons une baisse continue du courant de floating.

L'obtention du courant de fuite se fait en faisant abstraction des phases transitoires causées par les recharges partielles des cellules jusqu'à leur tension de vieillissement et par la compensation du phénomène de relaxation. Le courant de fuite présente une baisse assez nette qui continue tout au long de l'essai.

La quantification du courant de fuite est particulièrement délicate en début de test en raison de la concomitance d'un courant de fuite évoluant très rapidement avec le vieillissement et d'un courant de compensation du phénomène de relaxation. En revanche, à un stade plus avancé du vieillissement, le courant de fuite devient plus stable et correspond rapidement à la valeur du courant de floating. On voit par exemple sur la figure 3.13 que le courant de fuite est de 5mA après 1200 heures de vieillissement.

3.4 Influence des conditions de test

Le vieillissement dépend fortement de l'état thermodynamique des cellules. La température joue un rôle très important dans les mécanismes physico-chimiques à l'origine du vieillissement. La cinétique de ces mécanismes est décrite par la loi d'Arrhenius qui lie la vitesse des réactions chimiques à la température. Selon cette loi, la vitesse des réactions chimiques est proportionnelle à $\exp(-E_a/kT)$ où T est la température, E_a est l'énergie d'activation et k la constante de Boltzmann [Lium06], [Wrig01].

Le potentiel est aussi un paramètre très influant sur la durée de vie des cellules électrochimiques. D'après [Kotz06], [Umem03], l'augmentation de 10°C de la température ou de 100mV de la tension conduit à diminuer la durée de vie d'un facteur 2.

Pour vérifier ces hypothèses, nous avons choisi des conditions de test des différentes cellules de manière à évaluer l'impact d'une augmentation de 10°C et de 100mV tout en restant en dessous des valeurs limites constructeur en température et en tension. Ainsi, pour les températures, les valeurs retenues sont 55 et 65°C, valeurs séparées de 10°C et qui se situent légèrement en dessous de la température maximale de fonctionnement de 70°C.

La limite en tension des supercondensateurs est due au potentiel de décomposition de l'électrolyte qui est d'environ 3.3V pour l'acétonitrile [UeId94]. Pour augmenter la fiabilité de leurs éléments; les constructeurs fixent volontairement une limite plus basse, par exemple 2.7V pour les dernières générations. Une augmentation de la tension au-delà de cette limite pratique conduit à une accélération significative de la dégradation des performances. La principale cause est la présence d'impuretés au sein de la structure comme des traces résiduelles d'eau inhérentes au processus de fabrication et certains hétéroatomes qui induisent des réactions indésirables [Ishi09], [Kurz08]. Ainsi, pour diminuer la durée des essais, nous avons choisi des tensions de polarisation supérieures à la tension nominale, sans pour autant modifier les modes de dégradation susceptibles d'apparaître en usage normal. Pour vérifier les lois empiriques fournies par les fabricants, les valeurs de tension retenues sont définies avec un pas de 100mV.

Dans cette partie, nous commençons par présenter les résultats relatifs aux cellules du type A. La figure 3.14 montre l'évolution des paramètres des cellules A12, A13, A22 et A23 avec le vieillissement.

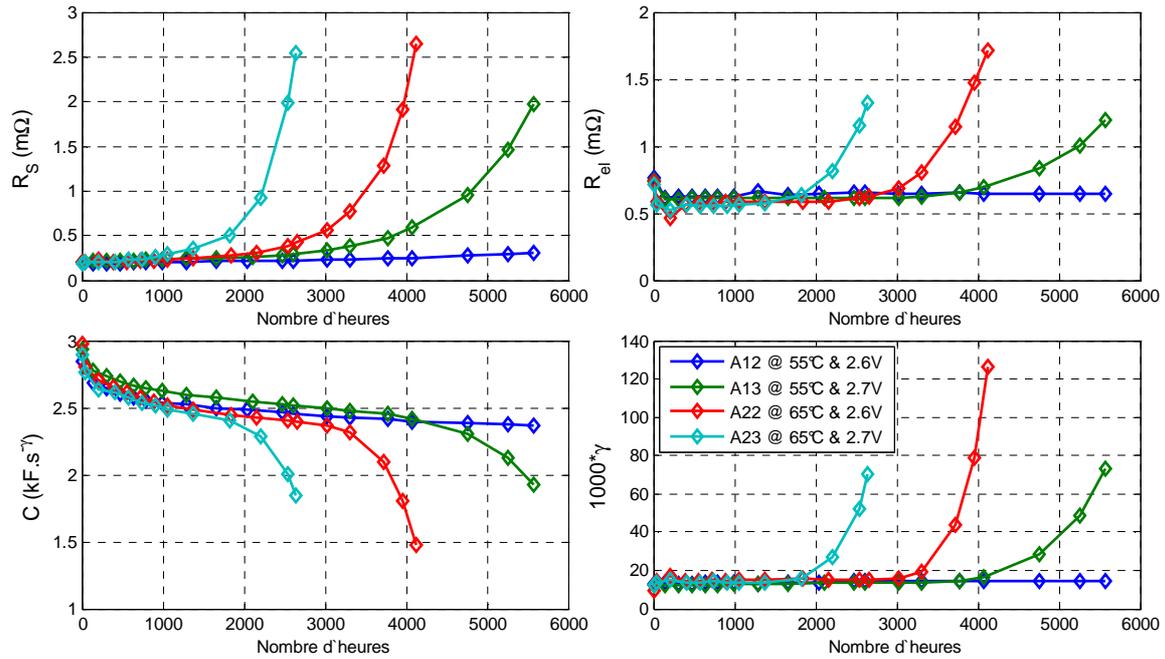


Figure 3.14 Impact des conditions de test sur l'évolution des paramètres des cellules A

En première lecture, la comparaison des résultats de vieillissement témoigne d'une accélération du vieillissement avec la température et avec la tension. L'analyse détaillée de ces résultats est effectuée dans les paragraphes suivants.

3.4.1 Influence de la tension

Si on se focalise dans un premier temps sur le seul effet de la tension sur le vieillissement, la figure 3.15 montre la progression des paramètres avec le temps. Sur cette même figure, les résultats relatifs aux cellules A22 et A23 sont mis en regard pour déceler l'impact d'une augmentation de 100mV sur la durée de vie. La température est la même pour ces deux échantillons.

Nous remarquons tout d'abord que durant la phase 1, le vieillissement se fait suivant le même mode pour les deux cellules à savoir, les deux paramètres R_{el} et γ restent constants. Néanmoins, la dynamique d'évolution de la capacité et de la résistance série est plus accentuée dans le cas de la cellule A23 qui est soumise aux conditions les plus sévères.

En ce qui concerne le taux de variation des paramètres, celui-ci augmente rapidement à partir de 2200 et 3200 heures pour les cellules A23 et A22 respectivement. L'augmentation de la tension de polarisation de 100mV conduit donc à réduire la durée de vie de 68%.

Sur la base des résultats présentés sur la figure 3.14, la même comparaison peut être faite pour les deux cellules A12 et A13 testées à 55°C et pour des tensions séparées de 100mV. La durée de vie de la cellule A13 est d'environ 4500 heures. Quant à la cellule A12, la phase 2 du vieillissement n'apparaît toujours pas après 5500 heures de test et de ce fait sa durée de vie ne peut être déduite.

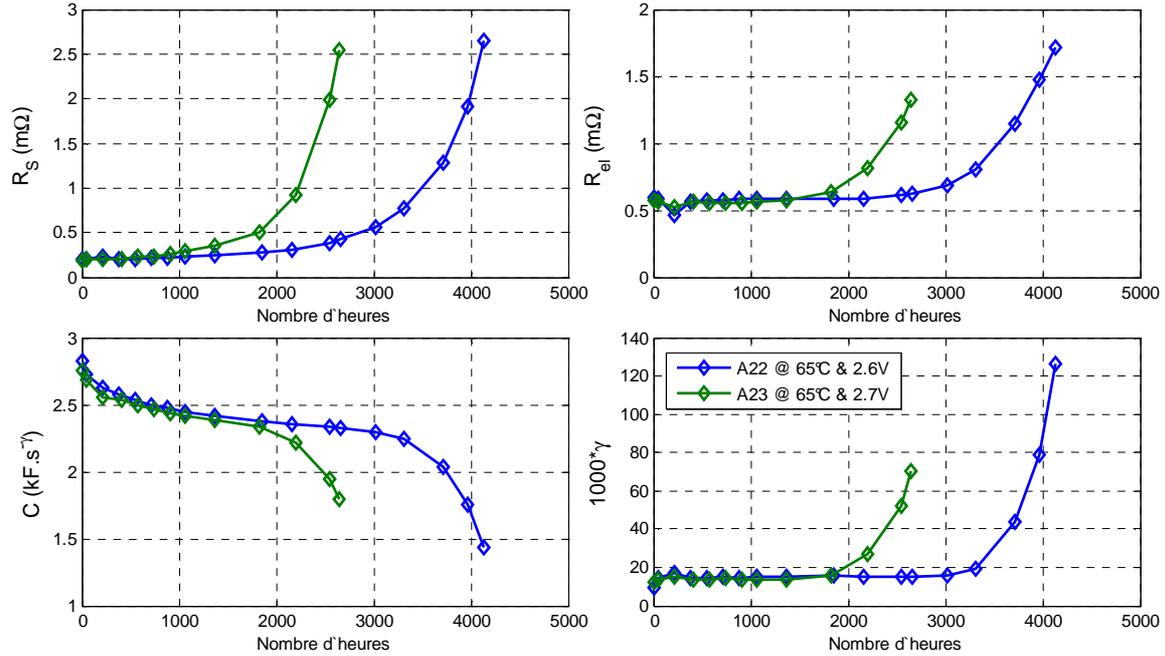


Figure 3.15 Impact d'une augmentation de 100mV sur les paramètres des cellules A22 et A23

3.4.2 Influence de la température

Dans cette partie, on s'intéresse en particulier à l'effet d'une augmentation de température de 10°C sur les performances des cellules. Pour cela, on présente les résultats relatifs aux cellules A13 et A23 qui sont testées à la même tension mais pour des températures de 55 et 65°C respectivement.

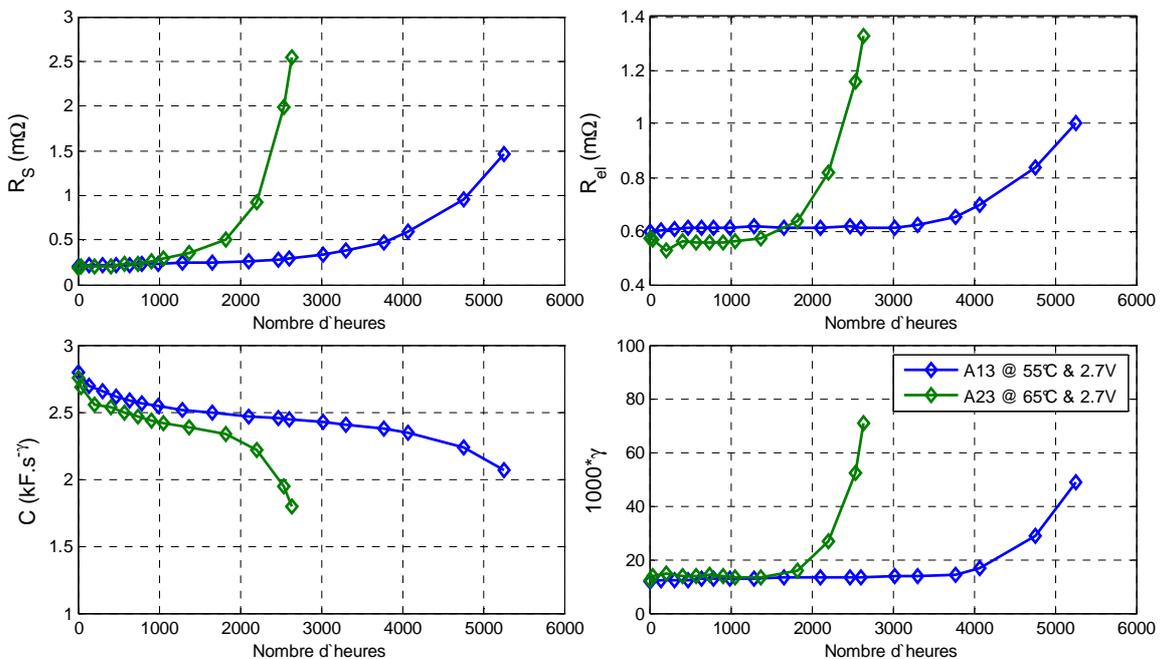


Figure 3.16 Impact d'une augmentation de 10°C sur les paramètres des cellules A13 et A23

On peut observer sur la figure 3.16 que le vieillissement est très accéléré pour la cellule A23. En effet, la cellule A13 montre une stabilité des paramètres jusqu'à 4500 heures environ. Quant à la cellule A23, le coude d'évolution des paramètres intervient aux alentours de 2200 heures. L'augmentation de 10°C de la température conduit donc à une réduction de la durée de vie de 49%.

3.4.3 Influence combinée tension / température sur la fin de vie

Le critère de fin de vie adopté par les fabricants de supercondensateurs est l'augmentation de 100% de la résistance série ou la diminution de 20% de la capacité [Umem03] [Bohl07b], [Kotz10]. D'après les résultats des essais de vieillissement calendaire que nous avons présentés, la fin de vie de l'élément peut être définie comme l'instant où le taux de variation des paramètres change significativement et entraîne de ce fait une réduction importante des performances. La figure 3.17 illustre la comparaison entre la capacité normalisée et l'instant d'apparition du changement de mode de vieillissement déterminé par le début de l'augmentation de γ .

On remarque que la fin de la phase 1 du vieillissement est atteinte quand la capacité diminue d'environ 20 % par rapport à sa valeur initiale. Le critère de fin de vie basé sur la capacité est ainsi conforme aux résultats obtenus pour les cellules du type A. En revanche, pour la résistance série, aucune tendance ne se dégage des résultats obtenus.

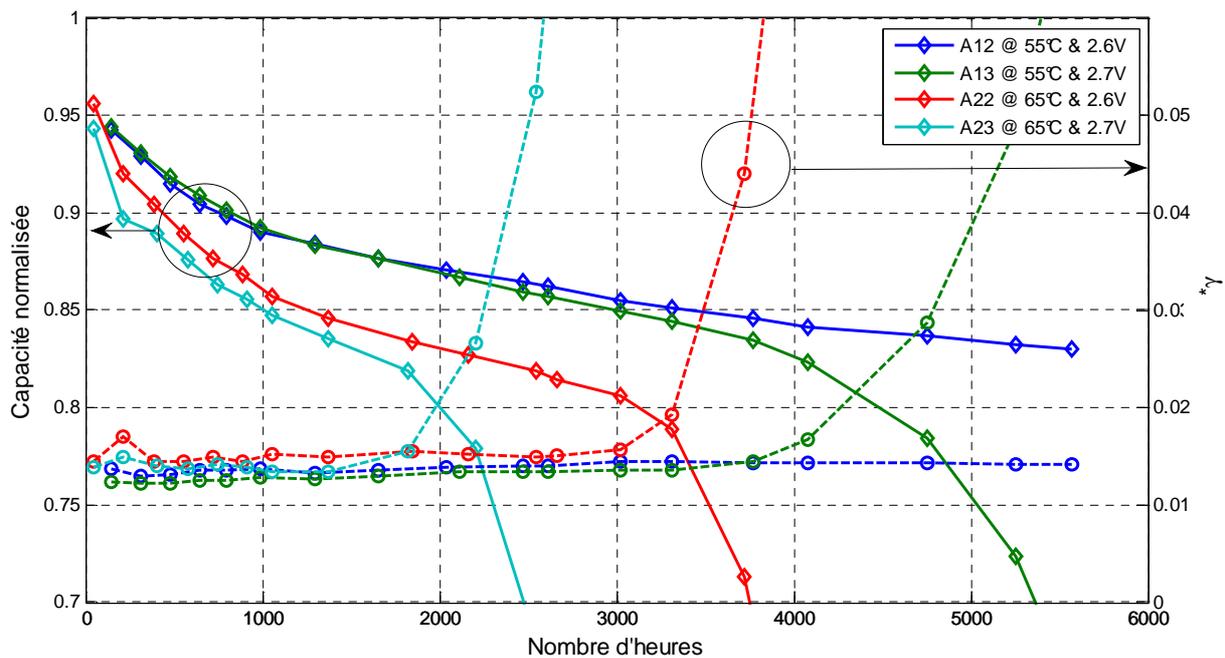


Figure 3.17 Détermination des critères de fin de vie en vieillissement calendaire

Parmi les rares résultats publiés sur le vieillissement des supercondensateurs, une majorité s'accorde à dire qu'une augmentation de 100mV de la tension ou de 10°C de la température conduit indifféremment à une durée de vie deux fois moindre [Kotz06]. Pour vérifier ces hypothèses, nous comparons les résultats de vieillissement calendaire des cellules A13 et A22 obtenus pour une augmentation de 100mV et 10°C respectivement par rapport aux valeurs de tension et de température utilisées pour la cellule A12.

Dans ces conditions, ces deux éléments devraient présenter les mêmes tendances. Or, nous constatons un vieillissement plus important de la cellule A22. Il semble donc qu'une augmentation de température de 10°C affecte davantage le vieillissement qu'une augmentation de 100mV de la tension. Une comparaison des durées de vies conduit à un facteur d'accélération de 2 pour une augmentation de température de 10°C et de 1.45 pour une augmentation de 100mV (dans le cas des cellules de type A).

3.5 Influence de la technologie

Pour élargir à l'ensemble des cellules disponibles la démarche mise en œuvre pour les cellules A, nous présentons dans cette partie les résultats des essais de vieillissement obtenues avec des cellules produites par différents fabricants.

3.5.1 Éléments de première génération

Dans le but d'évaluer l'impact de l'évolution de la technologie sur la stabilité des performances, nous avons jugé utile de disposer de résultats de vieillissement pour les cellules de premières générations pour lesquelles la gamme de tension est limitée à 2.5V. Deux cellules de ce type ont été testées : les cellules de type A, dont les résultats ont été présentés précédemment et les cellules de type H.

La figure 3.18 représente l'évolution des paramètres des quatre cellules H12, H13, H22 et H23 testées dans différentes conditions. Sur la base de ces résultats, on observe que le mode de vieillissement est identique à celui des cellules de type A. En effet, la réduction des performances est caractérisée par une augmentation de la résistance série et une diminution de la capacité pendant que la résistance de l'électrolyte et γ évoluent très peu. Ceci conforte donc nos précédentes hypothèses sur les mécanismes de dégradation.

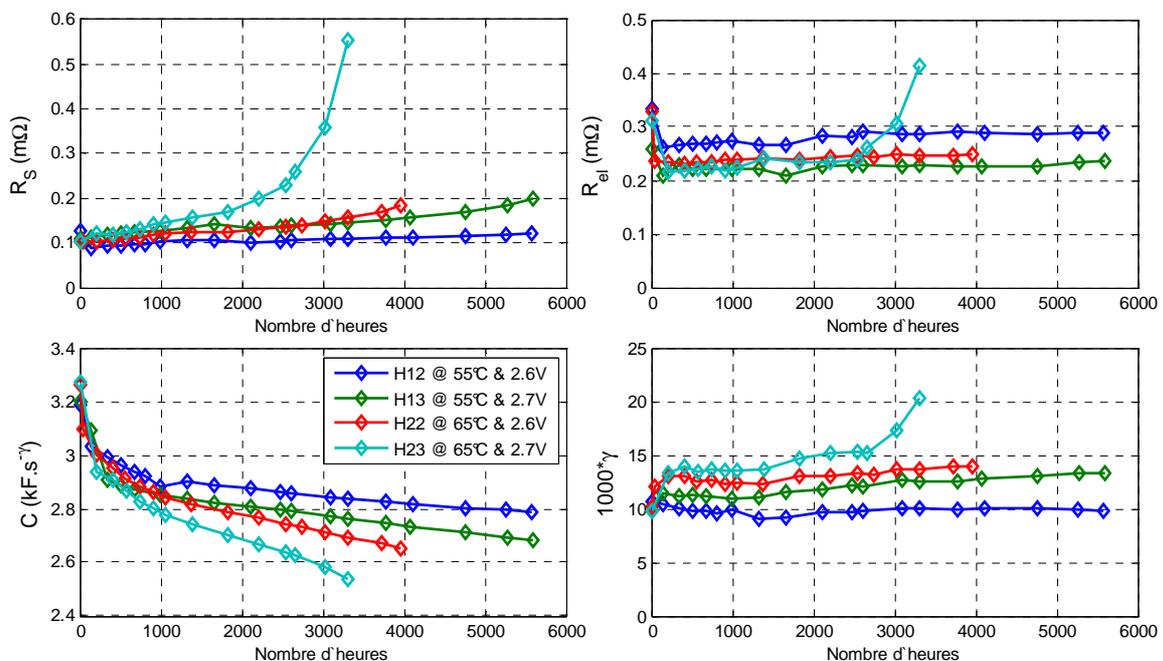


Figure 3.18 Evolution des paramètres des cellules H12, H13, H22 et H23.

En se basant, comme pour les cellules de type A, sur le taux d'évolution des paramètres, la cellule H23 atteint la fin de vie au bout de 3000 heures. A titre de comparaison, la cellule A23, testée dans les mêmes conditions, atteint un état de santé équivalent après seulement 2200 heures. Les cellules de type H sont donc plus résistantes au vieillissement calendaire que ne le sont les cellules A. Une comparaison de toutes les paires de cellules des types A et H testées dans les mêmes conditions a permis de généraliser ce constat pour toutes les cellules H.

En ce qui concerne l'influence des conditions de test, nous relevons les mêmes conclusions que pour les cellules A. La température et la tension accélèrent significativement le vieillissement des cellules. Cette accélération est plus accentuée quand la température est élevée de 10°C que pour une augmentation de 100mV de la tension de polarisation.

3.5.2 Eléments de même fabricant et de générations différentes

Nous nous focalisons dans cette partie sur les cellules de type B qui ont succédé aux cellules A chez Maxwell. Elles sont données pour une tension nominale de 2.7V soit 200mV de plus que les cellules A.

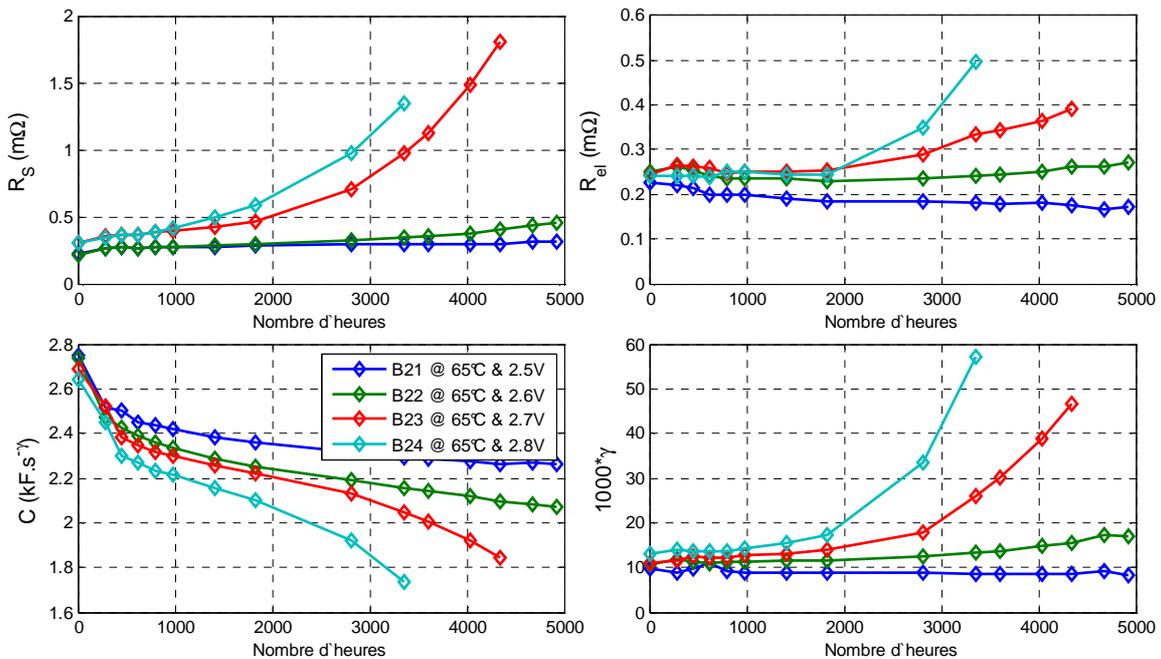


Figure 3.19 Evolution des paramètres des cellules B21, B22, B23 et B24

Pour les cellules B de générations récentes, on observe les mêmes tendances d'évolution des paramètres durant la phase 1 et une accélération du taux d'évolution de ces paramètres après une certaine durée de sollicitation. Cependant, on peut noter quelques différences entre les cellules. D'une part, l'accroissement du taux d'évolution des paramètres est plus lent que dans le cas des cellules A et d'autre part, R_{el} diminue légèrement au cours de la phase 1, surtout pour la cellule B21.

Du point de vue de l'impact de la tension sur la dégradation des performances, les résultats montrent clairement que celle-ci accélère significativement le vieillissement. Mais le plus important est d'analyser l'impact de l'élargissement de la gamme de tension sur la durée de vie. Pour cela, si nous comparons les cellules A22 avec B22 ou A23 avec B23 qui ont subi

deux à deux les mêmes contraintes, nous remarquons que les évolutions de la technologie semblent avoir accru la durée de vie. En effet, les cellules B22 et B23 présentent une durée de vie de 50% supérieure à celle des cellules A22 et A23.

Mais pour être pertinente la comparaison doit être relative à la tension nominale. On se focalise alors sur les deux cellules B24 et A22 testées à 100mV de plus que leur tension nominale et à la même température. D'après les résultats, ces deux cellules ont une durée de vie de 2000 et 3200 heures respectivement.

Au vu des résultats obtenus pour ces deux générations successives, on peut souligner une amélioration de la stabilité des performances à tension identique. Mais dès qu'on cherche à utiliser pleinement le gain lié à l'augmentation de la tension nominale, comme par exemple utiliser un élément à sa tension nominale ou à 100mV au dessus, les éléments de la génération supérieure vieillissent plus rapidement.

3.5.3 Éléments de même fabricant et de capacités différentes

Cette partie traite de l'incidence du packaging du SC sur le vieillissement. Pour cela des éléments d'un même fabricant de capacités différentes sont testés et les résultats comparés. Cette opération est appliquée à deux fabricants Maxwell et Batscap sur leurs éléments 2000 et 2600F de dernières générations.

3.5.3.1 Éléments B 2600F et C 2000F

Seuls les résultats des cellules C de 2000F sont présentés ici, ceux relatifs aux cellules B de 2600F ayant été donnés au paragraphe précédent sur la figure 3.19.

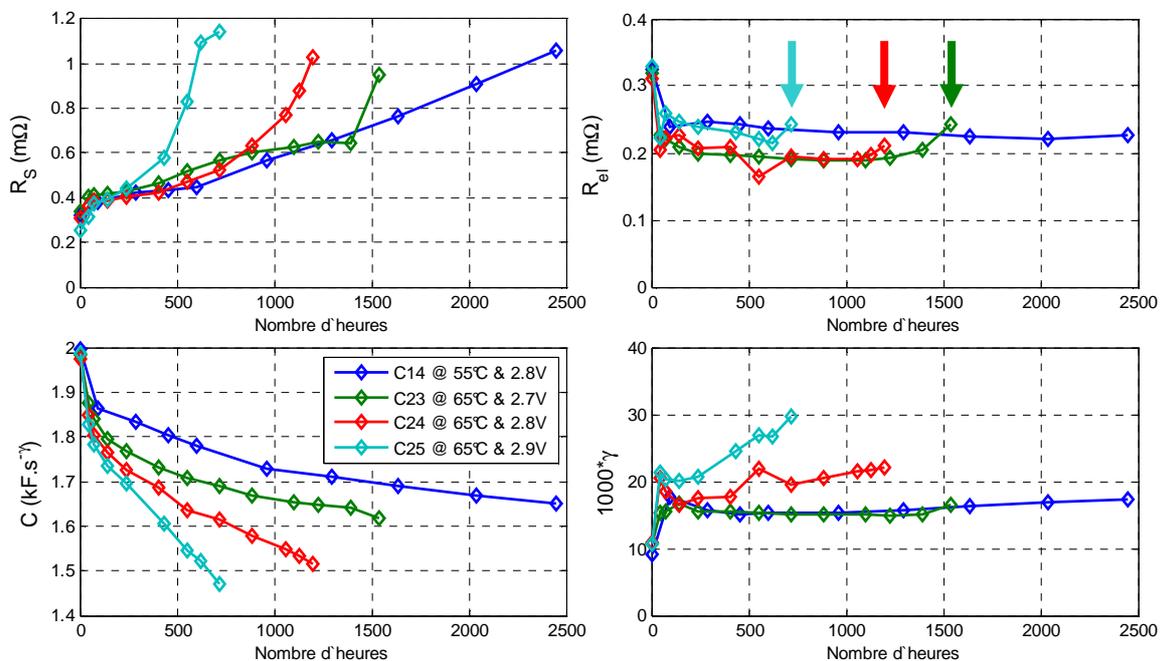


Figure 3.20 Evolution des paramètres des cellules C14, C23, C24 et C25

La figure 3.20 montre l'évolution des paramètres des cellules de type C. Les flèches repèrent l'apparition d'une fuite d'électrolyte après laquelle le test est arrêté. Cette évolution semble beaucoup plus accélérée que dans le cas des cellules B. Pour la cellule C23,

l'augmentation de la résistance série s'accélère à partir de 1500 heures de vieillissement. La cellule B23 atteint une durée de vie de 3000 heures environ. Cette différence de comportement peut être liée à la différence de volume entre les cellules.



Figure 3.21 Fuite d'électrolyte suite au vieillissement des cellules C 2000F

La figure 3.21 illustre l'état extérieur des cellules de type C après vieillissement. Les précipités blancs déposés sur les cellules traduisent une fuite d'électrolyte au niveau de la borne positive. Cette fuite a toujours lieu au même endroit, repéré par une flèche sur la photo, probablement à cause du positionnement de la zone amincie destinée à la dépressurisation des gaz accumulés. Ce positionnement est d'ailleurs différent de celui de l'élément A présenté sur la figure 3.9 où la fuite a lieu à la mi-hauteur de l'enveloppe. Enfin, la vis de remplissage en électrolyte située à proximité de la borne négative ne semble pas constituer un point de rupture puisque la fuite ne se fait jamais à cet endroit.

3.5.3.2 Eléments D 2600F et E 2000F

Dans cette partie, on s'intéresse aux résultats de vieillissement obtenus avec les cellules Batscap de capacité respective de 2000F et 2600F à base d'acétonitrile.

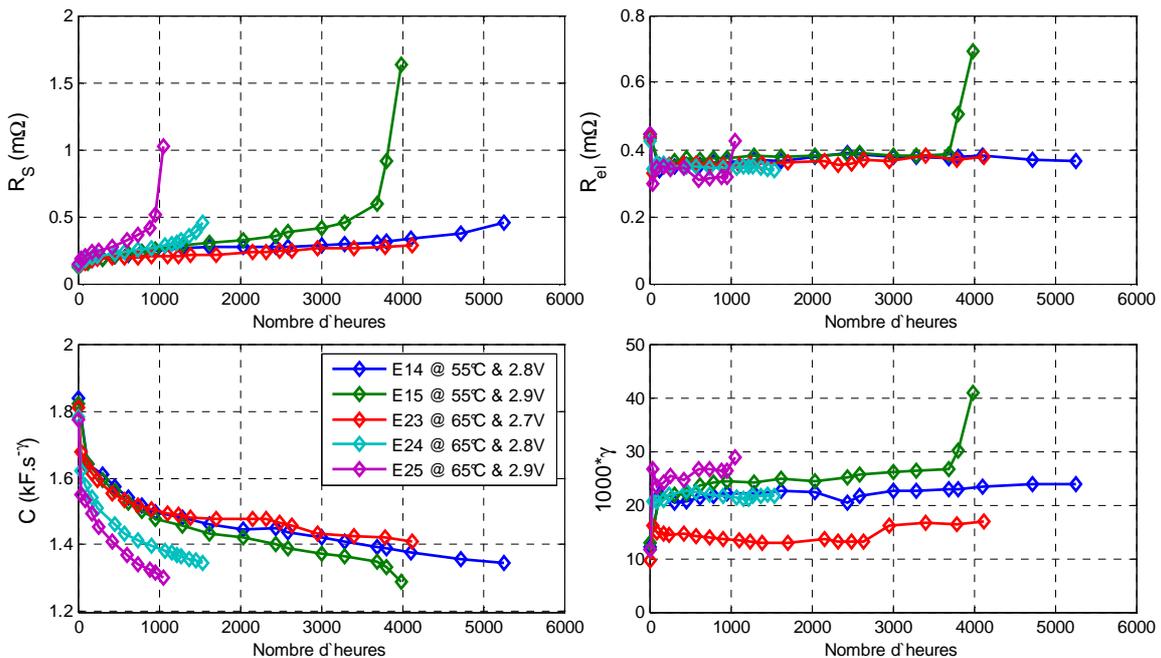


Figure 3.22 Evolution des paramètres des cellules E14, E15 E23, E24 et E25

Pour les cellules 2000F référencées par la lettre E, la figure 3.22 montre une bonne stabilité des paramètres R_{el} et γ . Le mode de vieillissement est ainsi indépendant de la technologie des cellules testées. On peut aussi noter la relative stabilité des performances par rapport aux cellules Maxwell de même taille.

En effet, les durées de vie enregistrées pour les cellules C sont plus faibles que celles obtenues pour les cellules E. Les échantillons C24 et C25 présentent une durée de vie de 700 et 1300 heures respectivement, à comparer aux 1000 et 2600 heures obtenues pour les cellules E24 et E25. La durée de vie de la cellule E25 est déterminée lorsque le taux d'évolution des paramètres s'accélère. Par mesure de sécurité, en l'absence de dispositif de dépressurisation de ces éléments, les essais réalisés sur les cellules E sont arrêtés dès qu'une modification de l'enveloppe de type gonflement est détectée.

L'espérance de vie des cellules qui n'ont pas atteint les critères définis précédemment est obtenue par extrapolation de la capacité. En ce qui concerne le critère de fin de vie adopté pour cette opération, la limite de la capacité est définie à partir des cellules qui présentent une cassure dans l'évolution des paramètres. Pour les cellules E, les échantillons E15 et E25 ont des performances fortement réduites quand la capacité atteint 1300F, ce qui correspond à environ 72% de la capacité initiale mesurée et 65% de la capacité nominale.



Figure 3.23 Déformation des cellules de type E après vieillissement

La photo de la figure 3.23 montre les cellules E après vieillissement. Les trois cellules en position verticale correspondent à deux cellules vieilles et une cellule neuve (au centre). Les modifications de l'enveloppe se traduisent par un allongement visible de la cellule qui atteint 4mm, soit environ 4% de la longueur. La cellule posée horizontalement montre le rétreint du revêtement isolant noir à proximité de la borne (flèche rouge) dû à l'allongement de l'enveloppe.

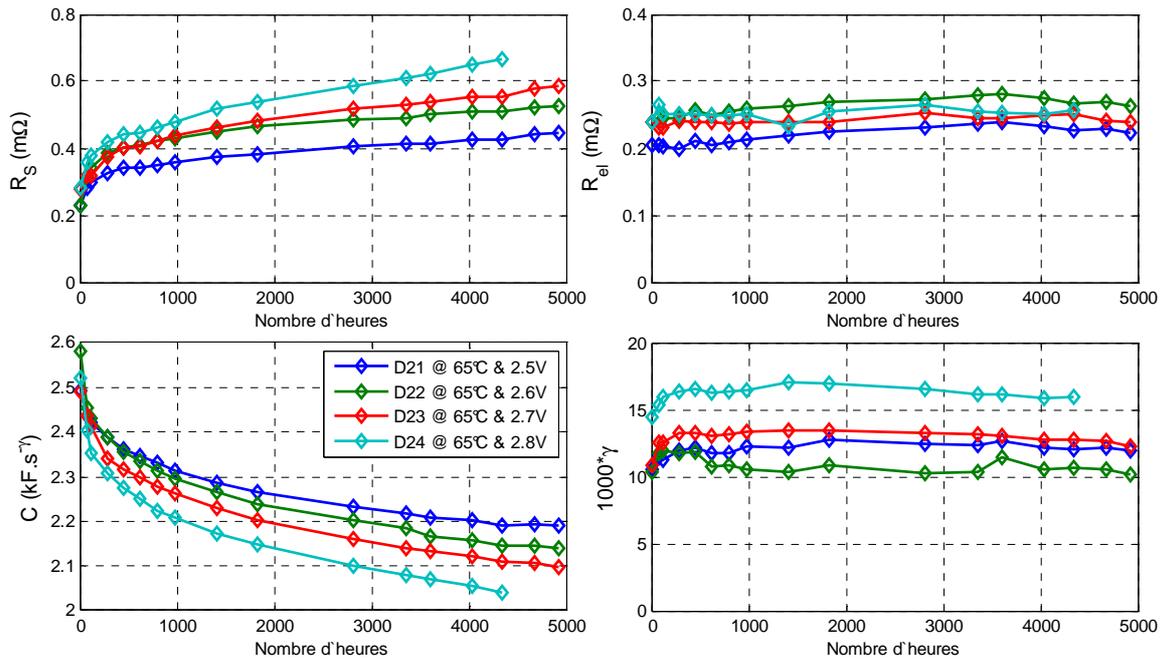


Figure 3.24 Evolution des paramètres des cellules D21, D22, D23 et D24

Pour ce qui concerne les cellules D 2600F, la figure 3.24 montre l'évolution des paramètres des échantillons D21, D22, D23 et D24 sur 4900 heures de vieillissement à 65°C et à différentes tensions de floating.

On remarque globalement que toutes les cellules présentent une évolution rapide des paramètres R_s et C en début d'essai puis qui se stabilise au cours du temps. La perte de 10% de la capacité intervient au bout de quelques centaines d'heures et correspond également à une augmentation significative de la résistance série. Pour ces quatre cellules, la caractérisation initiale a été faite à 65°C.

Pour les échantillons D21, D22, D23, l'essai est volontairement arrêté au bout de 4900 heures. Mais pour D24, l'essai a été interrompu au bout de 4350 heures car, comme on peut le constater sur figure 3.25, la cellule s'est ouverte, vraisemblablement à cause de la surpression.



Figure 3.25 Photo de l'élément D24 après défaillance

Sur cette photo, on peut remarquer la déformation du couvercle qui a perdu sa forme cylindrique sous l'effet de la pression. La paroi interne du couvercle et l'état du bobinot témoignent de l'arrachement des collecteurs de courant au niveau des soudures laser.

3.5.4 Résultats des éléments à base de carbonate de propylène

Outre la pureté des électrodes au carbone activé, la stabilité des performances des SC dépend fortement du solvant aprotique mis en jeu [Kurz08]. De ce fait, on se propose d'étudier l'impact de la nature du solvant sur la dégradation des performances. Pour cela, nous avons testé des cellules F 2600F à base de carbonate de propylène provenant de Batscap.

Le vieillissement calendaire est réalisé sur trois cellules F sous différentes conditions. Au vu des résultats de caractérisation périodique, on peut mettre en évidence une apparition rapide de la défaillance. En effet, comme le montre la figure 3.26, ces cellules ne dépassent guère 1000 heures même pour l'échantillon F13 testé à 2.7V et 55°C. Dans des conditions identiques, les cellules à base d'acétonitrile atteignent des durées de vie de plusieurs milliers d'heures.

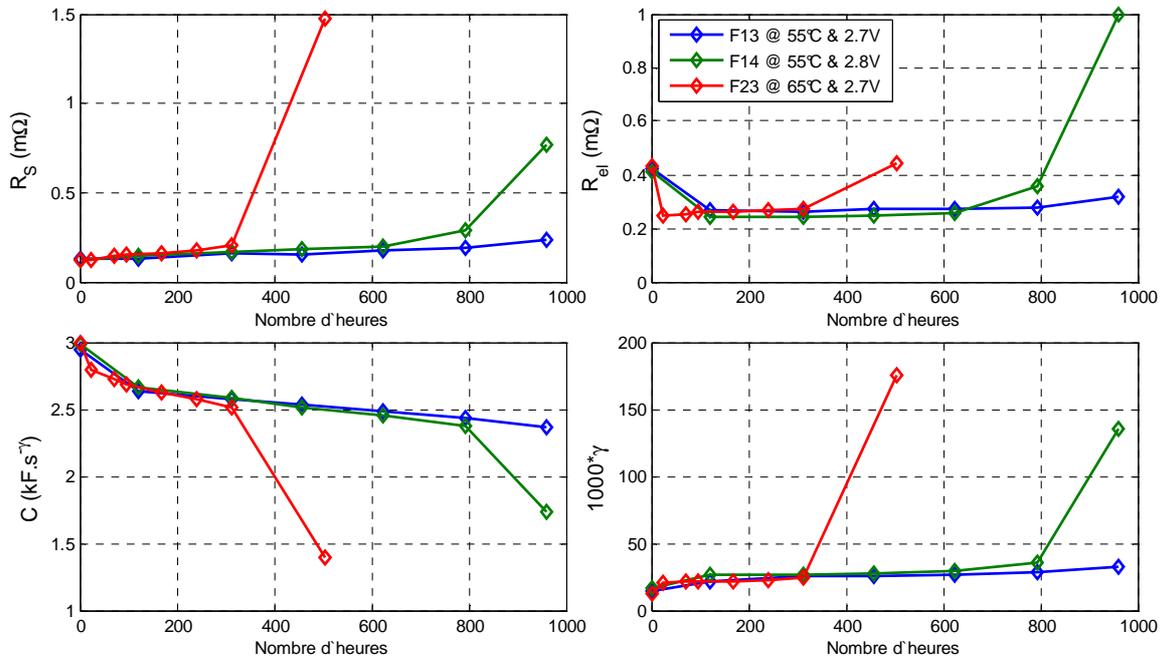


Figure 3.26 Vieillessement des cellules F13, F14 et F23 à base de carbonate de propylène

Pour mieux quantifier l'influence du solvant sur la stabilité des performances des SC, nous présentons, sur la figure 3.27, l'évolution des paramètres des cellules F14 et D14. Ces éléments proviennent du même fabricant, utilisent un packaging identique et sont testés dans les mêmes conditions. Seuls leurs électrolytes diffèrent.

Pour la cellule F14, la fin de vie apparaît après environ 800 heures. Quant à la cellule D14, elle garde des performances correctes jusqu'à 4000 heures de test. En outre, comme illustré sur la figure 3.28, les cellules F montrent soudainement un gonflement excessif qui précède la chute rapide des performances.

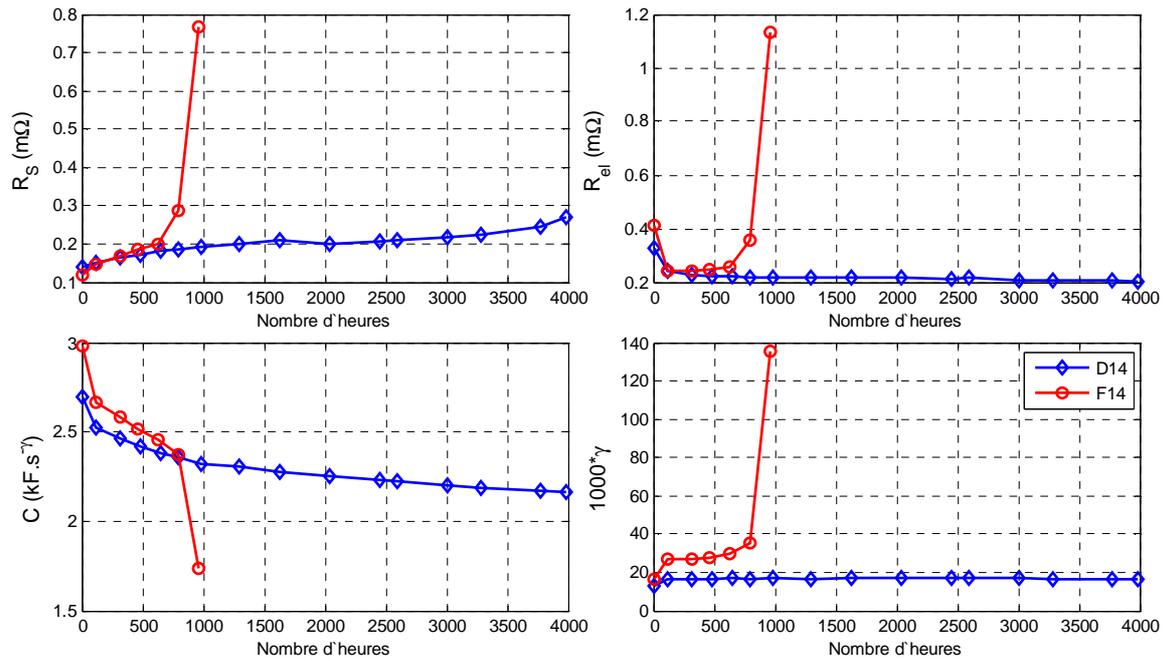


Figure 3.27 Impact de la nature du solvant sur l'évolution des paramètres au cours du vieillissement calendaire

Cette défaillance prématurée des cellules à base de carbonate de propylène par rapport aux cellules à base d'acétonitrile, montre que la nature de l'électrolyte a une influence importante sur le vieillissement. Pourtant, les conditions peuvent paraître moins sévères dans le cas du carbonate de propylène eu égard à l'éloignement de la tension de floating adoptée relativement à la tension de décomposition de l'électrolyte, supérieure à celle de l'acétonitrile comme nous l'avons indiqué au chapitre 1 [Ueid94].



Figure 3.28 Déformation des éléments SC au cours du vieillissement

La photo de la figure 3.28 montre la déformation de deux cellules F sous l'effet du vieillissement. On constate un gonflement des cellules par rapport à la cellule neuve située au centre de la photo. Ce gonflement conduit à augmenter la distance entre les bornes comme le montre la différence de hauteur des cellules posées sur un support plan. En outre, on remarque une légère fuite d'électrolyte sur la cellule de gauche.

La différence de vieillissement entre les cellules à base d'acétonitrile et de celle utilisant du carbonate de propylène est en accord avec les travaux de Kötzt et al dont les résultats sont discutés au chapitre 1 [Kotz08]. En effet, selon ces mêmes auteurs, les conditions sévères auxquelles sont soumises les cellules conduisent, dans le cas des cellules à base d'acétonitrile, à une augmentation progressive du volume de gaz généré par les réactions électrochimiques internes. Par contre, dans le cas du carbonate de propylène, la quantité de gaz dégagée reste très faible voire inexistante durant les premières heures de vieillissement, puis augmente subitement. Cet emballement au niveau de la génération de gaz, conduit à une augmentation rapide de la pression interne et diminue significativement la durée de vie.

3.5.5 Evolution de la capacité à vide en fonction de la technologie

Au début de ce chapitre, nous avons mis en évidence que la capacité à vide est faiblement affectée par le vieillissement calendaire dans le cas de la cellule A22. Nous proposons ici de vérifier ce point pour les autres technologies. Ainsi, la figure 3.29 montre l'évolution au cours du vieillissement de la capacité à vide et de la capacité à l'état chargé des cellules A12, F13, H12 et H13.

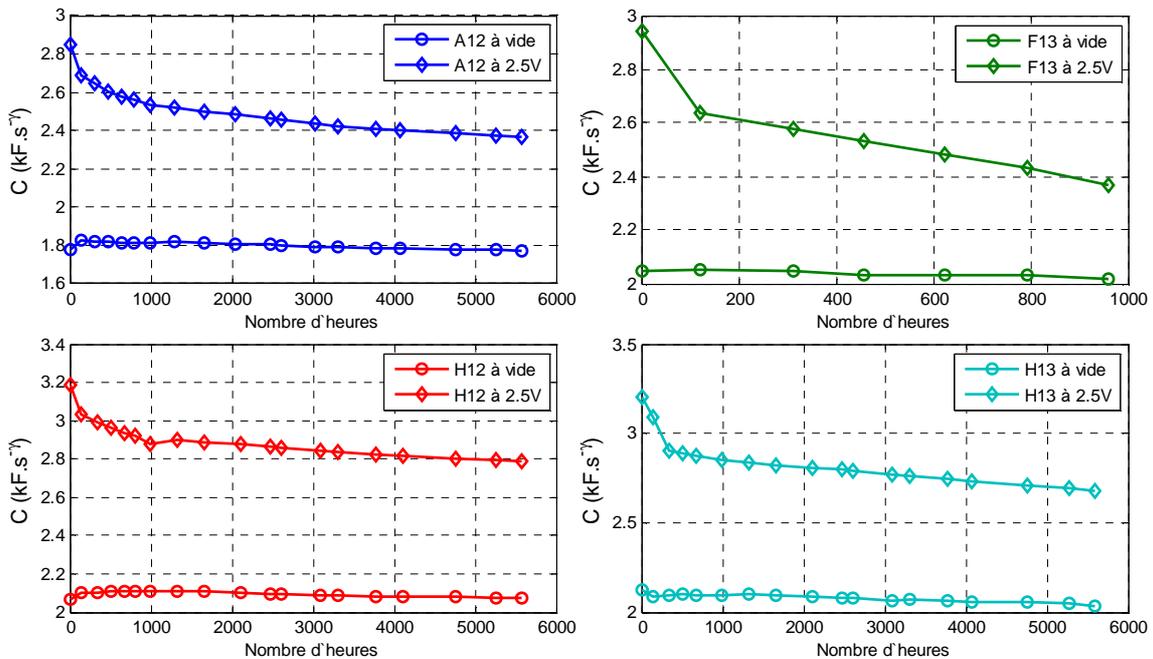


Figure 3.29 Evolution de la capacité à l'état chargé et à vide des cellules A12, F13, H12 et H13

Pour ces quatre cellules, la capacité à vide évolue très peu durant le vieillissement comparée à la capacité à l'état chargé. Ce phénomène s'explique par le fait que la part électrostatique du stockage est peu sensible au vieillissement calendaire. D'un autre côté, la perte de capacité à l'état chargé traduit un épuisement de la part électrochimique du stockage, induit en particulier par l'élimination des groupes redox à la surface des électrodes de carbone. Cette conclusion s'appuie sur des résultats d'analyses physico-chimiques menées sur des électrodes vieilles qui montrent que les groupes fonctionnels de surface, à l'origine de la pseudo-capacité, accélèrent considérablement la perte de performances des SC au cours de l'usage [Azai03], [Zhou08], [Ruiz08b], [Zhou07].

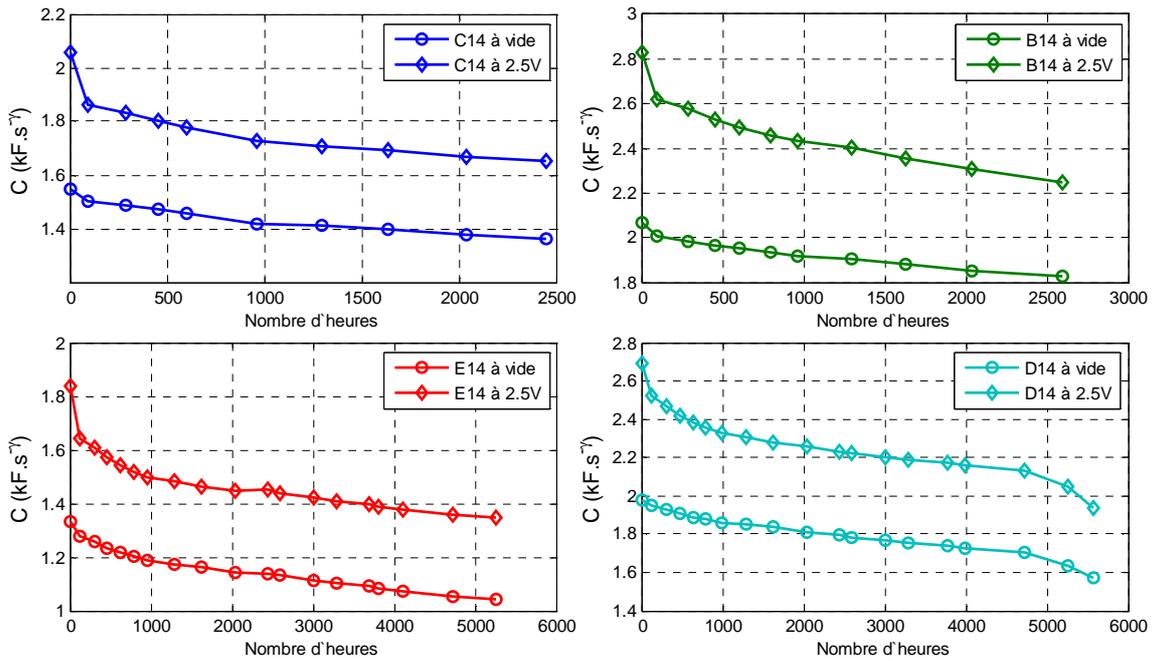


Figure 3.30 Evolution de la capacité à l'état chargé et à vide des cellules C14, B14, E14 et D14.

La figure 3.30 illustre l'évolution de la capacité à vide et à l'état chargé pour les cellules B14, C14, E14 et D14. Pour ces quatre cellules, nous constatons que, contrairement aux échantillons précédents, les deux capacités diminuent avec le vieillissement. De plus, la capacité à l'état chargé montre une diminution plus marquée.

La décomposition des groupes de surface, phénomène de nature électrochimique, conduit à réduire la capacité surfacique des électrodes et à diminuer la capacité à l'état chargé. Ces réactions ont également un impact sur le plan électrostatique. En effet, les produits de décomposition bloquent l'accès aux pores, ce qui engendre une diminution de la surface spécifique des électrodes et donc une diminution de la capacité, tant à vide qu'en charge. Ces produits sont majoritairement sous forme gazeuse et peuvent rester piégés à l'intérieur des pores [Zhou08] ou dans le volume disponible de la cellule [Kotz08], [Kurz06]. Dans ce dernier cas, ces gaz n'altèrent pas la surface spécifique globale ce qui a pour conséquence une conservation de la part électrostatique de stockage de charge qui est l'image de capacité à vide. En revanche, quand aucune place n'est disponible, ces gaz restent piégés à l'intérieur de la structure poreuse ce qui réduit considérablement la surface accessible et par la même occasion réduit la capacité à vide.

Pour expliquer la différence dans l'évolution de la capacité à vide, intéressons nous maintenant à ce qui différencie les cellules A et B grâce aux radiographies aux rayons X de la figure 3.31. La structure interne des cellules A est illustrée sur la figure 3.31.a. Du point de vue du packaging, on note la présence d'un volume important entre le couvercle et l'extrémité du bobinage. Ce vide pourrait avoir un rôle positif sur les performances de la cellule au cours du vieillissement car les gaz générés peuvent y être stockés, libérant ainsi les pores des électrodes carbonées. En revanche, comme le montre la figure 3.31.b pour les cellules de type B plus compactes, le volume disponible est beaucoup plus faible. Dans ce cas, tous les résidus générés au cours du vieillissement restent bloqués à l'intérieur des électrodes, ce qui contribue à réduire la surface effective.

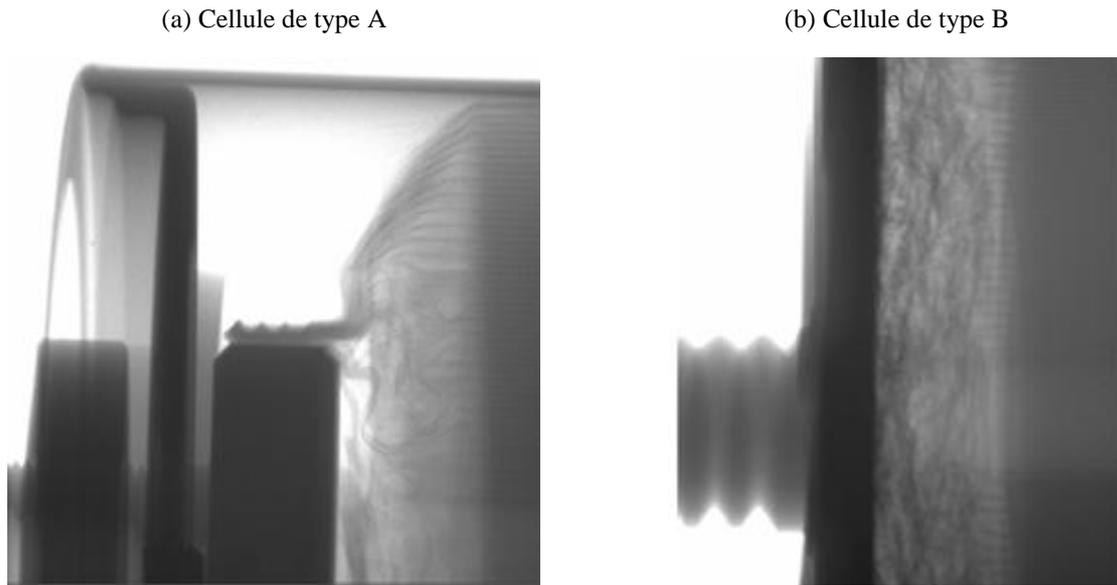


Figure 3.31 Radiographie X des cellules A et B à l'état neuf

De manière générale, les éléments d'ancienne génération (A et H) ont en commun un volume disponible pour les gaz générés relativement important en regard des cellules de génération plus récente. Les résultats confirment que ce volume disponible joue en faveur d'une durée de vie étendue en vieillissement calendaire.

Pour ce qui concerne les cellules F à base de carbonate de propylène, la figure 3.32 montre des radiographies X d'une cellule neuve et d'une cellule vieillie.

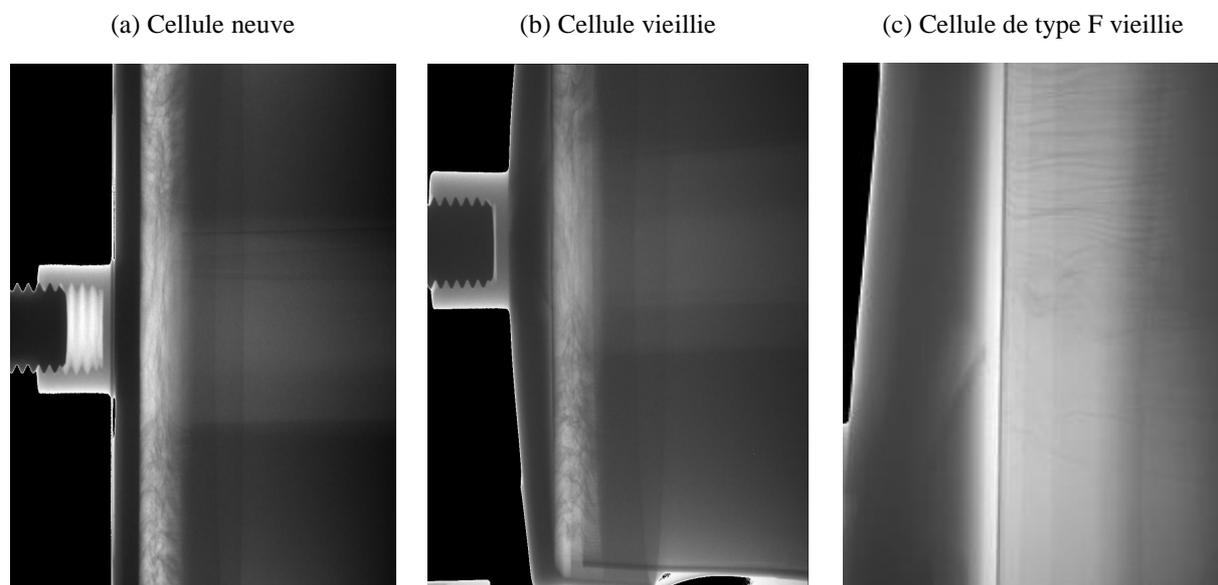


Figure 3.32 Radiographie X de cellules F neuves et vieilles

La figure 3.32.a correspond à une cellule F neuve pour laquelle on remarque un volume relativement réduit entre le couvercle et l'extrémité du bobinage. Si le packaging a une influence sur le vieillissement, on peut supposer au premier abord une évolution similaire pour les cellules F et B avec notamment une baisse de la capacité à vide. Or d'après les

résultats obtenus, les cellules F présentent elles aussi une capacité à vide quasi constante durant la première phase de vieillissement. Ce phénomène est essentiellement dû au volume très réduit de gaz produit dans ce type de cellules pendant les premières phases de vieillissement. Mais, à partir d'une certaine durée de vieillissement, le dégagement gazeux augmente très rapidement, entraînant une surpression interne qui conduit aux déformations illustrées sur la figure 3.32.b. La figure 3.32.c montre le détail de la déformation du couvercle qui a provoqué un étirement des collecteurs de courant.

3.5.6 Relation entre courant de fuite et vieillissement calendaire

D'après la littérature, le courant de fuite constitue un indicateur du taux de dégradation des performances des supercondensateurs [Burk00] [Kotz10]. Ce courant est mesuré pour chacune des cellules lorsqu'elles sont en configuration de floating. Cette mesure est interrompue pour permettre la caractérisation périodique par spectroscopie d'impédance et par voltammétrie cyclique. La figure 3.33 représente l'évolution du courant de floating au cours du vieillissement, pour les cellules de type A. Pour le courant de fuite, seule la valeur de courant mesurée avant l'arrêt pour caractérisation peut être retenue, ce qui permet de s'affranchir du régime transitoire lié à l'arrêt/reprise du floating, comme nous l'avons expliqué précédemment pour la seule cellule A22.

En premier lieu, on remarque que le courant de fuite ne cesse de décroître au cours du vieillissement pour les 4 cellules. Ces résultats mettent également en évidence que le courant de fuite est proportionnel au niveau de contrainte engendré à la fois par la tension et par la température. La cellule A12, qui est la moins contrainte, présente le courant de fuite le plus faible du lot, contrairement à la cellule A23 dont les conditions sont les plus sévères. Pour les cellules A13 et A22, le courant de fuite est différent ce qui conforte le fait qu'un écart de 10°C ou de 100mV n'aura pas le même impact sur la durée de vie des éléments en vieillissement calendaire. En revanche, on peut vérifier grâce à ces résultats que le courant de fuite est inversement proportionnel à la durée de vie. Il s'agit donc là d'un critère supplémentaire pour quantifier l'état de santé d'une cellule.

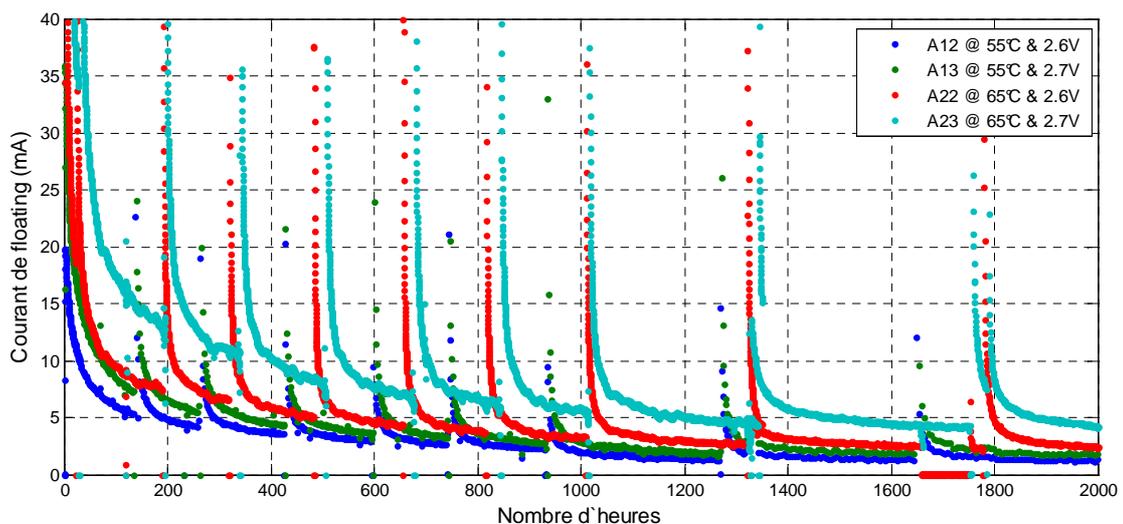


Figure 3.33 Courant de floating des cellules A en fonction du vieillissement

Pour compléter et conforter ces observations, on représente sur la figure 3.34, les courants de fuite mesurés sur des cellules de type C, H, E, et F. Pour les cellules H, on remarque globalement les mêmes tendances d'évolution que pour les cellules A, hormis l'ordre des courants qui n'est plus représentatif du niveau de contrainte à partir de 500 heures. C'est particulièrement le cas pour la cellule H23 dont le courant de fuite devient inférieur à celui de la cellule H13.

En ce qui concerne les cellules F (carbonate de propylène), l'ordre des courants de fuite coïncide avec les durées de vie atteintes. Pour la cellule F14, on remarque que le courant a tendance à augmenter légèrement vers la fin de l'essai, soit au bout de 800 heures environ. Cette augmentation peut être attribuée à l'augmentation du paramètre γ observée sur cette même cellule après 800 heures comme illustré sur la figure 3.26. Cette augmentation s'accompagne d'une accentuation du phénomène de relaxation et se traduit par un allongement de la durée du régime transitoire à la reprise du floating. Dans ces conditions, il devient très difficile de discerner, dans le courant de floating, la part de courant liée à la relaxation et celle liée à la compensation de l'autodécharge.

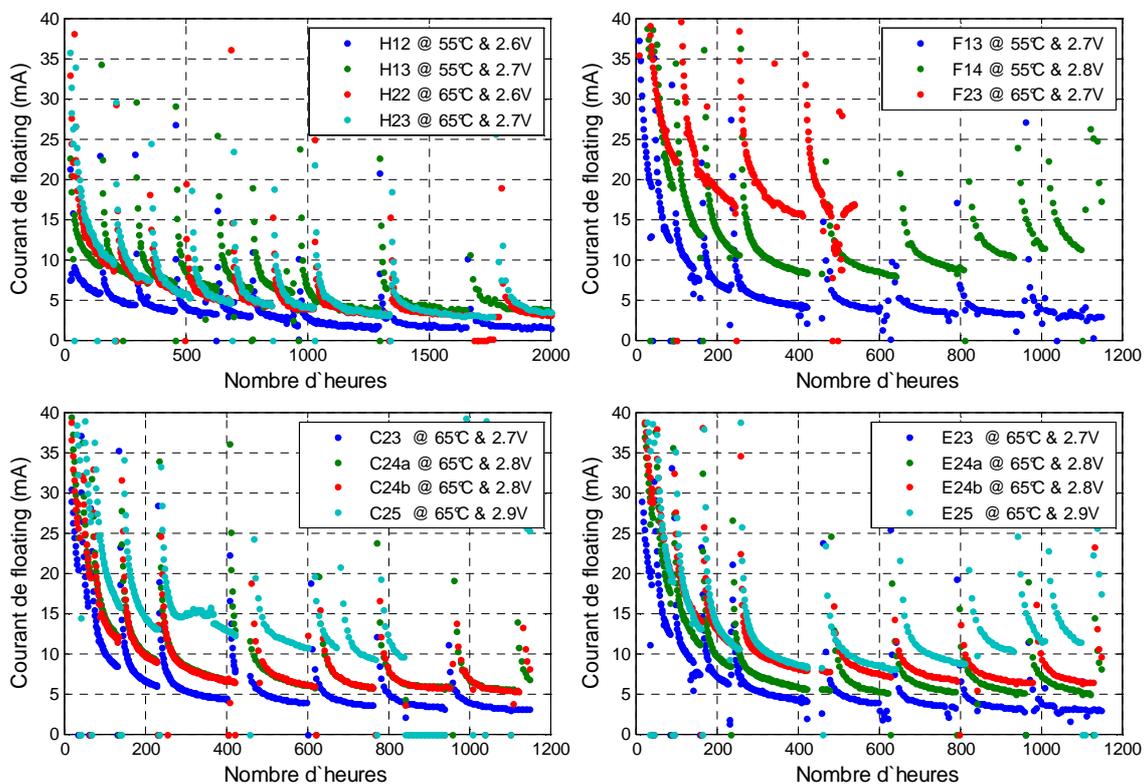


Figure 3.34 Evolution du courant de floating pour les cellules C, E, F et H

Dans le but d'évaluer l'impact du courant de fuite sur le vieillissement calendaire, nous avons sélectionné deux cellules de type C et E ayant des courants de fuite les plus éloignés possible (grâce à la dispersion des caractéristiques des cellules). Ces éléments, C24a, C24b, E24a et E24b, sont tous vieillis dans les mêmes conditions, à savoir 65°C et 2.8V. Leur courant de floating, représentés sur la figure 3.34 sont à mettre en regard avec les résultats de caractérisation périodique illustrés sur la figure 3.35 qui montre l'évolution de la capacité et de la résistance R_s normalisés au cours du vieillissement pour ces 4 cellules.

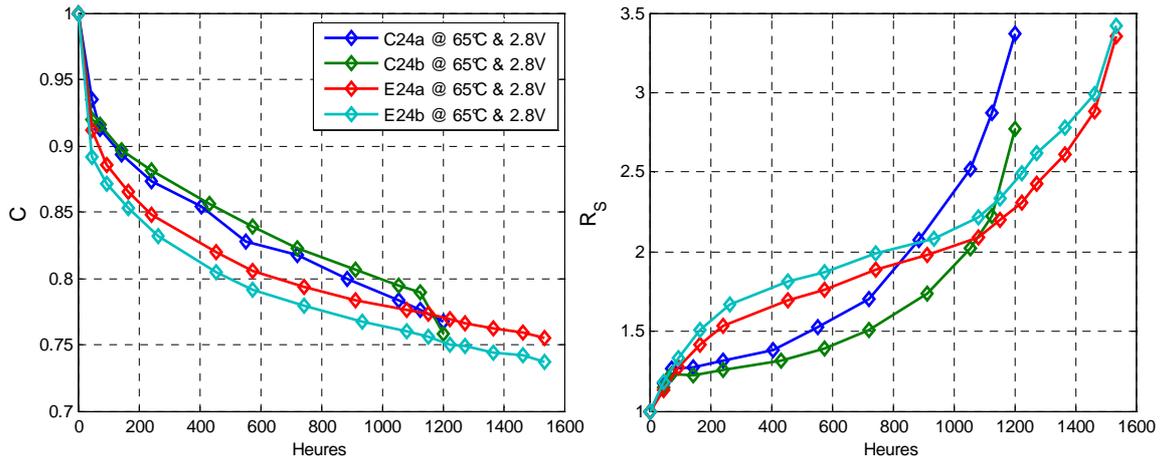


Figure 3.35 Variation de la résistance série et de la capacité par rapport à l'état initial pour les cellules C24a, C24b, E24a et E24b.

Pour les cellules C24a et C24b, l'écart relatif entre les courants de fuite et l'écart relatif entre les capacités restent très faibles sur la totalité de l'essai. Par contre, il n'en est rien pour la résistance série qui évolue différemment pour les deux cellules. Pour les cellules E24a et E24b, l'écart sur l'évolution de la capacité est plus marqué, celui concernant la résistance est plus faible. La cellule E24a pour laquelle la diminution de capacité et l'augmentation de résistance sont les plus lentes a un courant de fuite plus faible que celui de la cellule E24b. On peut donc supposer que ces trois paramètres (capacité, résistance série et courant de fuite) sont liés depuis l'état neuf jusqu'à la fin de vie.

Outre la capacité et la résistance, l'évolution du courant de fuite est donc liée au vieillissement. D'après les études de [Zhou07], [Pond06], [Mori96], l'origine de ce courant provient de la présence de groupes oxygénés à la surface des électrodes. Ce sont ces mêmes composés qui induisent les processus électrochimiques responsables de la pseudo-capacité. L'amplitude du courant de fuite correspond à la cinétique des réactions de décomposition des composés oxygénés. En effet, le vieillissement calendaire entraîne une réduction de la part pseudo-capacitive du stockage de charge causée par la consommation des groupes actifs de surface par réaction irréversible. Ceci fait apparaître de l'autodécharge et implique donc de fournir du courant pour compenser la chute de la tension.

3.6 Bilan des essais de vieillissement calendaire

Les essais réalisés sur l'ensemble des échantillons disponibles ont permis de rassembler un grand nombre de données expérimentales indispensable à l'évaluation de la durée de vie et à la prise en compte du vieillissement dans les modèles. Cette partie correspond donc à une synthèse des résultats en termes de durée de vie pour chaque famille d'échantillons et en fonction des contraintes en température et en tension. Pour chaque cellule, la durée de vie est définie par la durée au bout de laquelle l'évolution des paramètres du modèle subit une forte augmentation. En revanche pour les cellules qui ne font pas encore apparaître ce changement de mode de vieillissement, nous avons estimé cette durée de vie par extrapolation malgré les limites inhérentes à cette méthode. Ainsi, la figure 3.36.a montre les durées de vie des cellules A issues des mesures pour toutes les conditions de test adoptées.

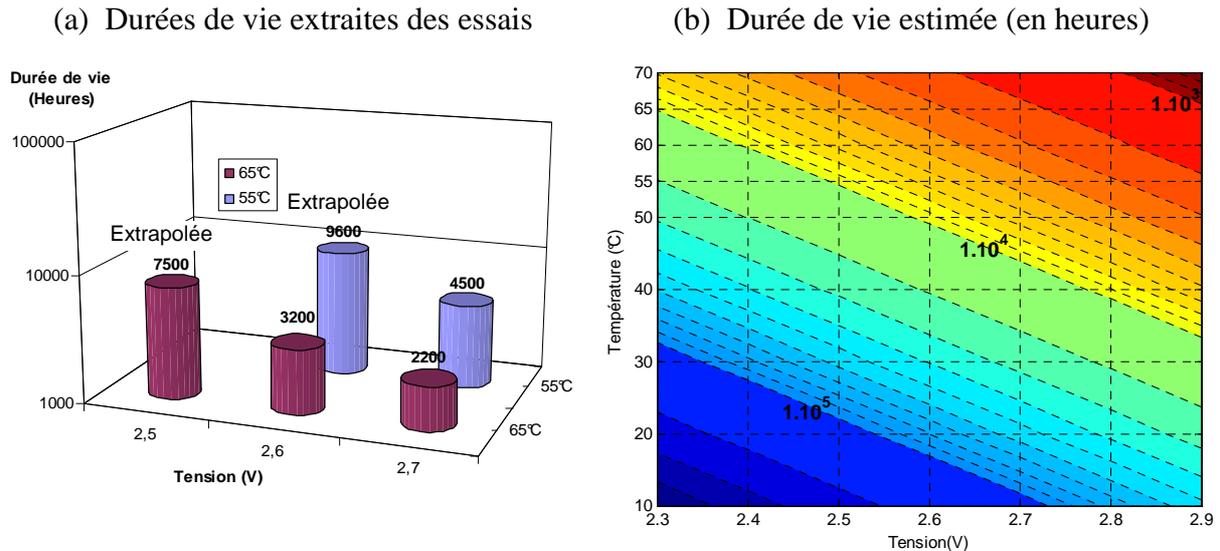


Figure 3.36 Durées de vie extraites des essais sur les cellules A et durée de vie estimée en fonction de la tension et de la température

Pour l'estimation de la durée de vie, représentée sur la figure 3.36.b, la méthode de détermination comporte les étapes suivantes. Tout d'abord, nous considérons que la durée de vie diminue de manière constante pour chaque augmentation de 100mV de la tension et pour chaque augmentation de 10°C de la température. Nous identifions deux facteurs d'accélération, un pour la tension et un pour la température. Nous nous basons sur les durées de vie extraites des essais de vieillissement pour diverses conditions de test. Dans le cas des cellules A, nous disposons de cinq durées de vie identifiées. Néanmoins, nous privilégions l'utilisation des durées de vie obtenues par apparition de défaillance au lieu de celles obtenues par extrapolation pour limiter les erreurs.

En pratique, pour la tension, les cellules testées à 2.6V et 2.7V pour une température de 65°C donnent un facteur d'accélération de 1.45 pour une augmentation de 100mV. En ce qui concerne l'impact de la température, nous utilisons les cellules testés 2.7V et pour les deux températures 55°C et 65°C ce qui donne un facteur d'accélération de 2.05. Sur la base de ces deux facteurs d'accélération et de la durée de vie à 2.7V et 65°C, nous avons simulé la durée de vie pour diverses conditions d'utilisation en tension et en température. Les résultats sont représentés sur la figure 3.36.b. Pour des conditions d'utilisations moins sévères telles que 2.5V et 30°C, on trouve une durée de vie de 57000 heures soit l'équivalent de plus de 6 ans.

Les diagrammes de la figure 3.37 exploitent la méthode d'estimation précédente, mais appliquée aux cellules de type C et E. Ces cellules montrent toutes deux un facteur d'accélération en température de 3 et un facteur d'accélération en tension de 2. Sur la base de ces deux facteurs d'accélération, nous avons estimé la durée de vie de ces deux échantillons. Mais compte tenu de l'écart entre les durées de vie de référence qui sont de 1500 et 2500 respectivement pour les cellules C et E à 2.8V et 55°C, nous obtenons une meilleure espérance de vie pour les cellules de type E dans toutes les conditions d'utilisation.

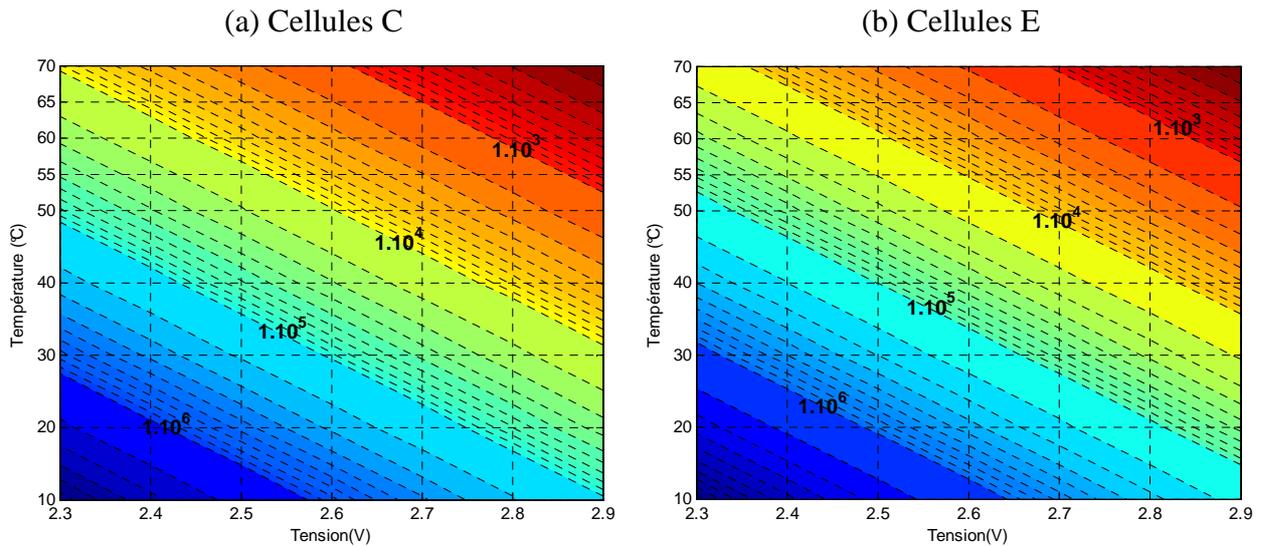


Figure 3.37 Durées de vie estimées pour les cellules de type C et E.

Pour les autres cellules (B, D, F, G), nous avons refait le même traitement des résultats et en avons extrait la même modélisation de la durée de vie. Ces résultats reflètent les mêmes tendances que les cellules A, C et E à savoir un facteur d'accélération en tension inférieur au facteur d'accélération en température et une durée de vie qui dépasse quelques années dans des conditions d'utilisation plus proches de l'usage conventionnel (2.5V et 30°C). Seules les cellules F utilisant le carbonate de propylène montrent des durées de vie limitées.

3.7 Conclusion

Dans le cadre de cette étude, l'élément est traité de manière individuelle et soumis à des niveaux de contraintes en tension et en température imposées qui ne doivent pas excéder celles qui seront rencontrées dans l'application réelle, où l'élément fera partie d'un module, lui-même sous-système de l'application. En suivant l'évolution du comportement des cellules grâce à des caractérisations périodiques durant des essais de vieillissement calendaire, nous avons révélé des changements comportementaux des cellules avec l'application de ces contraintes.

Nous avons tout d'abord montré la diminution progressive de l'aptitude des cellules à assurer leurs fonctions à savoir une diminution de leur énergie et surtout de leur puissance spécifique pour cause de baisse de la capacité des cellules et d'augmentation de leur résistance. Ensuite, nous avons analysé plus en détail le changement du comportement des cellules grâce aux essais de spectroscopie d'impédance, de cycles de charge/décharge et de voltammétrie cyclique. Le suivi de l'évolution des paramètres du modèle d'impédance nous a permis de détecter un mode de dégradation des performances propre au vieillissement calendaire qui consiste en la baisse de la capacité et en l'augmentation de la résistance tout en conservant l'homogénéité des électrodes. La comparaison de l'évolution des paramètres en deux états de charge (à vide et chargé à 2.5V) montre une deuxième spécificité du vieillissement calendaire qui est la conservation de la capacité à vide principalement due au processus électrostatique de la double couche de Helmholtz.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons analysé l'impact de ce type de vieillissement sur un grand nombre de cellules issues de divers fabricants. Nous avons noté que la baisse des performances est étroitement liée à la constitution des cellules tels que la nature du solvant utilisé mais aussi du packaging utilisé, toutes générations de composants confondues.

Finalement, les résultats de vieillissement pour différentes conditions de test en tension et en température nous ont permis de bâtir une méthode d'estimation de la durée de vie pour chaque tension et température d'utilisation. Il reste maintenant à confronter ces résultats de vieillissement calendaire aux résultats de vieillissement dans les conditions d'utilisation des supercondensateurs proches d'un usage dans des applications du type véhicules électriques et hybrides.

4. Comparaison du vieillissement calendaire et cyclique à forts niveaux de courant

4.1 Introduction

Après avoir étudié le vieillissement calendaire des supercondensateurs, on aborde dans ce chapitre l'étude de leur vieillissement dans des conditions de cyclage avec des profils définis sur la base d'un usage réel dans le cadre d'une application véhicule micro-hybride. Dans ce type de véhicule, les supercondensateurs sont utilisés essentiellement en tant que source de puissance et doivent répondre, notamment en usage urbain, à des sollicitations répétées dont l'amplitude dépend de chaque fonctionnalité du véhicule hybride. Ainsi, il en va de la demande à faible puissance pour alimenter les auxiliaires comme la climatisation, aux phases demandant une forte puissance tels l'assistance de couple (assistance au décollage) ou le redémarrage du moteur thermique.

En plus de ces sollicitations électriques, il convient de prendre en compte également les contraintes thermiques qui, contrairement aux essais calendaires, ne sont pas stationnaires et dépendent d'un facteur supplémentaire : l'auto-échauffement. L'ensemble de ces contraintes a inévitablement un impact sur la durée de vie des supercondensateurs. Un des objectifs de ce chapitre est d'étudier les modes de dégradation en cyclage actif et de mettre en évidence des différences ou des similitudes avec ceux observés en vieillissement calendaire où les cellules sont soumises à des contraintes fixes en tension et en température.

Pour cette étude, des essais de vieillissement en cyclage ont été réalisés à la fois sur des éléments simples et sur des modules de supercondensateurs. Dans un premier temps, l'accent est mis sur l'impact du profil en courant et de sa réponse en tension sur la durée de vie. Pour cela, les performances des éléments testés sont quantifiées au moyen de caractérisations périodiques dans le domaine fréquentiel et temporel. Dans le but de comparer les modes de vieillissement mis en jeu, nous travaillons avec des éléments neufs identiques à ceux déjà utilisés en vieillissement calendaire. Pour parvenir à une comparaison pertinente, une méthode est proposée pour déterminer, à partir des profils et des résultats de cyclage actif, les conditions en tension et en température qui, appliquées dans le cadre d'essais calendaires, conduiraient à un vieillissement équivalent en termes de durée d'essai. A ce titre, on s'intéresse en particulier au phénomène de régénération des performances qui apparaît pendant les périodes d'arrêt du cyclage actif. Cette méthode est ensuite appliquée à plusieurs modules de supercondensateurs.

Finalement, nous présentons les résultats de l'étude par la simulation d'une architecture véhicule micro-hybride. L'objectif est ici d'évaluer, au niveau système, l'impact du vieillissement sur certaines fonctionnalités du véhicule hybride lorsque le module de supercondensateurs arrive en fin de

4.2 Mise en œuvre du cyclage actif des SC

4.2.1 Protocole expérimental

Les essais de cyclage des supercondensateurs (éléments simples ou modules) sont réalisés au sein de la plateforme CACYSSÉE présentée au chapitre 2. Une fois instrumentés en tension et en température (borne positive et boîtier), les éléments sont placés dans une enceinte climatique programmée pour maintenir la température ambiante à une valeur de consigne déterminée en fonction de l'auto-échauffement produit et de la température cible en début et en fin de cyclage. Les bancs de charge/décharge sont programmés pour d'une part imposer les profils en courant et d'autre part surveiller en permanence les tensions et les températures pour qu'elles n'atteignent pas des valeurs extrêmes.

Pour suivre l'évolution des performances des éléments, on réalise des caractérisations périodiques tout au long du cyclage. Ces essais comprennent de la spectroscopie d'impédance et des mesures à courant constant.

4.2.2 Spécification des profils

Dans un véhicule électrique et hybride, l'utilisation en source de puissance crête des supercondensateurs conduit à des sollicitations importantes en courant qui peuvent atteindre quelques centaines d'ampères sur de très faibles durées. Une synthèse des besoins en termes de puissance a permis de définir des profils en courant idéalisés qui ont été ensuite reproduits sur le banc de charge/décharge.

Dans un premier temps, nous nous sommes contentés de définir des profils de courant composés de charge et de décharge à courant constant, séparés par des phases de repos, dans le seul but de reproduire un auto-échauffement significatif au niveau de l'élément [Lajn07c], [Lajn05], [Vina07], [Rizo06b]. Cette approche permet une grande souplesse dans le choix de la valeur efficace du courant et de la plage de tension balayée. Ainsi, des campagnes de cyclage ont été menées sur deux éléments Ac1, Ac2 et sur un élément Hc1. Les résultats et les conditions de cyclage sont regroupés dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 Cellules utilisées pour le cyclage actif et leurs conditions de test respectives.

Référence	Marque	Caractéristiques nominales C_{Nom}, U_{Nom}	Nombre de cycles	Température initiale T_0 (°C)	I_{RMS} / I_{max} (A)
Ac1	Maxwell	2600F, 2.5V	100 000	55	180 / 400
Ac2			25 000	55	180 / 300
Hc1	Epcos	2700F, 2.5V	100 000	55	200 / 400

T_0 désigne la température élément moyenne atteinte en début de cyclage. Cette valeur cible est choisie de telle sorte que la température maximale de fonctionnement de l'élément soit atteinte lorsque la résistance série a doublé, ceci pour une valeur efficace de courant et une température ambiante données.

4.3 Résultats de cyclage actif d'un élément

4.3.1 Résultats de caractérisations périodiques

4.3.1.1 Evolution du comportement fréquentiel

Pour analyser l'évolution du comportement fréquentiel lors du cyclage actif, nous avons choisi de représenter d'abord les données sous la forme du spectre d'impédance puis l'évolution des quatre paramètres identifiés selon la méthode définie au chapitre 2.

Ainsi, la figure 4.1 représente l'évolution du spectre d'impédance de l'élément Ac1 au cours de 20 000 cycles. Toutes ses mesures d'impédance sont effectuées pour une tension de polarisation de 2V et pour une température ambiante de 25°C.

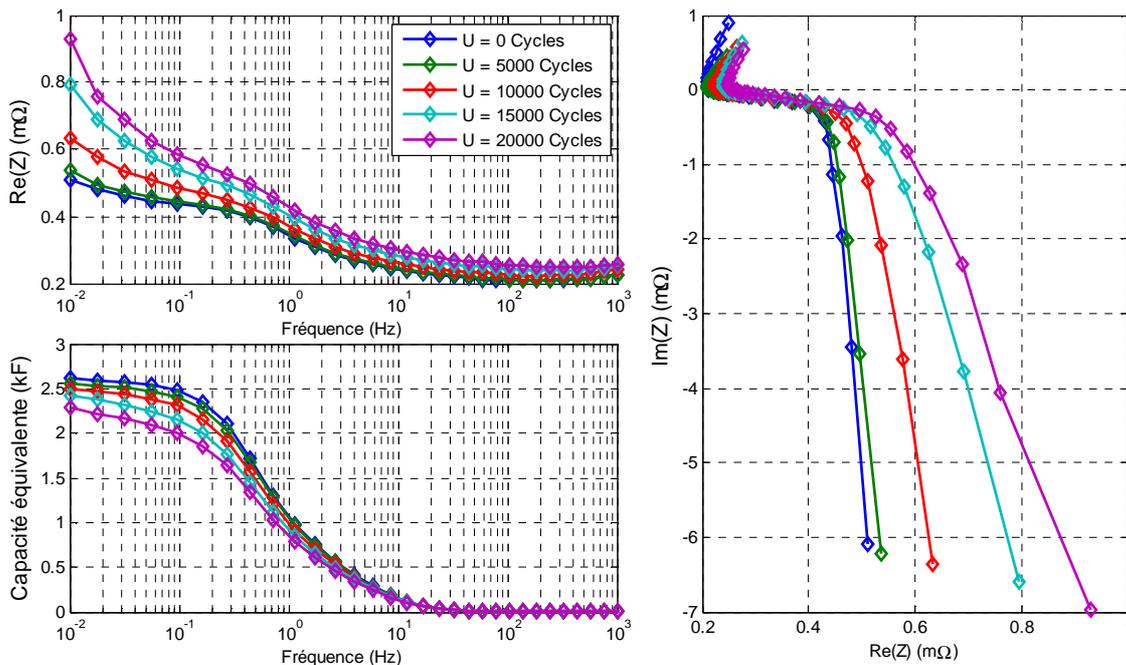


Figure 4.1 Evolution du spectre d'impédance au cours du cyclage actif

La partie réelle de l'impédance montre une augmentation continue durant le cyclage. Cette augmentation est plus accentuée aux basses fréquences où on peut noter un doublement de la partie réelle à 10mHz après 20 000 cycles. Dans la perspective de l'identification d'un modèle, la déformation de l'allure de la partie réelle renseigne sur l'évolution des trois paramètres résistifs R_s , R_{el} et γ . Ainsi, l'augmentation de la partie réelle en haute fréquence est significative d'un accroissement de la résistance série R_s . Ensuite, l'évolution de la différence de partie réelle entre hautes et moyennes fréquences montre une augmentation de la résistance de l'électrolyte R_{el} .

Le fléchissement de la partie réelle en basse fréquence révèle une augmentation du paramètre γ . Ce dernier point peut être validé sur le diagramme de Nyquist qui montre une

augmentation significative de la pente en basse fréquence avec le nombre de cycles [Brou09b].

L'exploitation de la partie imaginaire permet de suivre la diminution de la capacité équivalente. Cette évolution de la capacité permet également de valider l'accroissement du γ à cause de l'augmentation de son inclinaison en basses fréquences.

L'ensemble de ces constatations, faites sur l'impédance, impactent directement les paramètres identifiés à partir des essais de caractérisation. La figure 4.2 donne d'ailleurs l'évolution de ces quatre paramètres jusqu'à 20000 cycles pour la cellule Ac1.

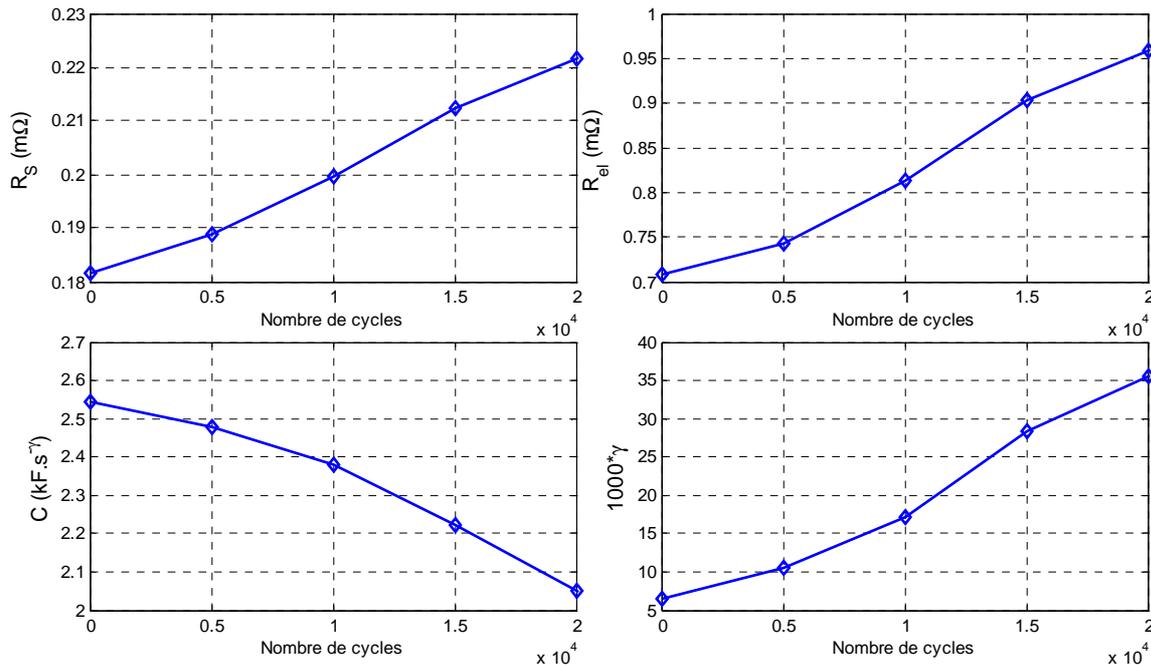


Figure 4.2 Evolution des paramètres de la cellule Ac1 au cours de 20 000 cycles

Les évolutions des paramètres reportées la confirment les conclusions de l'analyse de l'impédance. En effet, contrairement au vieillissement calendaire, tous les paramètres évoluent de manière significative durant le cyclage actif. On peut bien sûr remarquer une baisse de la capacité et une augmentation de la résistance série, comme dans le cas du vieillissement calendaire. Mais la différence essentielle se situe au niveau des deux paramètres R_{el} et γ qui augmentent durant le cyclage, particulièrement γ . La résistance R_{el} augmente de 22% et la valeur de γ est multipliée par 4 après 20 000 cycles.

Ces résultats confirment que la différence de sollicitation entre les deux modes de vieillissement résulte d'une modification du mécanisme de vieillissement. Le vieillissement en cyclage actif a été obtenu avec une température de 55°C et pour une tension maximale de 2.5V. Ces conditions sont beaucoup moins sévères que celles adoptées pour le vieillissement calendaire, pourtant le vieillissement est beaucoup plus accentué dans le cas du cyclage actif.

De plus, nous remarquons que le vieillissement cyclique semble modifier notablement l'homogénéité des électrodes puisque les performances se dégradent en basse fréquence, comme l'indique l'augmentation des deux paramètres R_{el} et γ [Brou08c].

4.3.1.2 Evolution du comportement temporel

Afin de conforter les résultats de caractérisation par spectroscopie d'impédance, nous avons analysé l'influence du vieillissement cyclique sur le comportement temporel des SC grâce à des cycles de charge-décharge. Les résultats sont représentés sur la figure 4.3.

L'augmentation des deux paramètres R_{el} et γ traduit une dégradation de la structure poreuse des électrodes. Cette évolution des paramètres va conduire inévitablement à une modification de la réponse en tension de l'élément à un profil de mission donné comme étudié dans le chapitre 2.

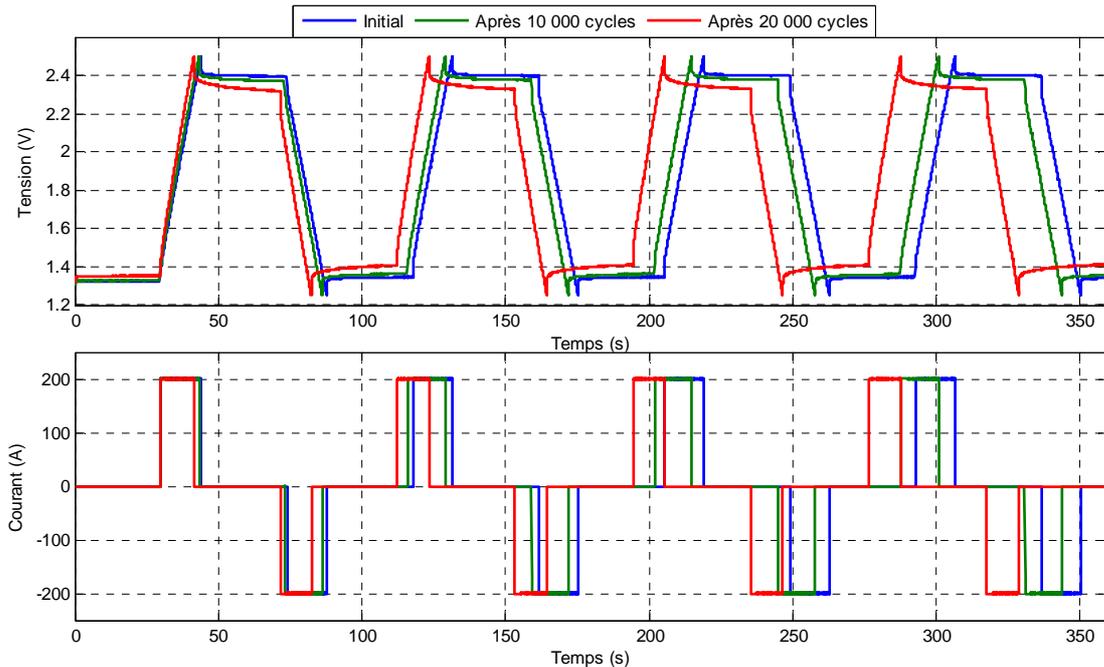


Figure 4.3 Evolution de la réponse en tension pour des cycles de charge/décharge à 200A

La figure 4.3 représente la réponse en tension d'un élément pour 3 états de vieillissement distincts (neuf, au bout de 10000 et de 20000 cycles) sur des cycles de charge-pause-décharge à 200A, dans la plage de tension [1.25V, 2.5V]. Ces résultats mettent en évidence la réduction de la durée des phases de charge et de décharge due à la diminution de la capacité au cours du vieillissement. On remarque également l'effet de l'augmentation de la résistance série et du phénomène de relaxation qui joue sur la dynamique d'évolution de la tension à vide.

4.3.2 Régénération des performances

Lors des essais de vieillissement en cyclage actif, l'expérience montre que le délai entre l'arrêt du cyclage et le déroulement de la caractérisation périodique a une influence importante sur les résultats obtenus [Hamm06], [Brou08d]. En effet, durant cette période, les tendances de la capacité à augmenter et de la résistance à diminuer sont inverses aux effets avérés du vieillissement ; on parle alors de phénomène de régénération des performances. Pour s'affranchir non pas du phénomène mais de ses effets, la solution adoptée durant le test de vieillissement consiste à employer un protocole extrêmement strict sur le début de la mesure de caractérisation après l'arrêt périodique du cyclage. Dans le cas des résultats présentés précédemment, cette durée vaut 24 heures.

L'essai de cyclage actif de l'élément Ac1 a été poursuivi jusqu'à 100 000 cycles. Pour observer le phénomène de régénération, au cours de cet essai, trois phases de repos ont été introduites pour quantifier le changement des paramètres identifiés du SC en l'absence de sollicitation. Ces arrêts, d'une durée de 120, 15 et 100 jours, interviennent après un nombre de cycles de 25000, 60000 et 100000 respectivement. L'arrêt final a été particulièrement surveillé puisqu'une caractérisation par spectroscopie d'impédance a été faite régulièrement durant les 100 jours de repos consécutifs.

La figure 4.4 représente l'évolution des paramètres de la cellule Ac1 durant 100 000 cycles. On observe une très forte diminution des performances puisque, à la fin du cyclage, la capacité C perd 58 %, la résistance série R_s a doublé, la résistance de l'électrolyte R_{el} a augmenté de 75% et le paramètre γ voit sa valeur multipliée par 13. L'ampleur de ces changements pourrait faire croire à une forte dégradation des performances. Mais en réalité, la cellule a tendance à retrouver un état beaucoup moins éloigné de son état initial dès que la sollicitation en courant est arrêtée.

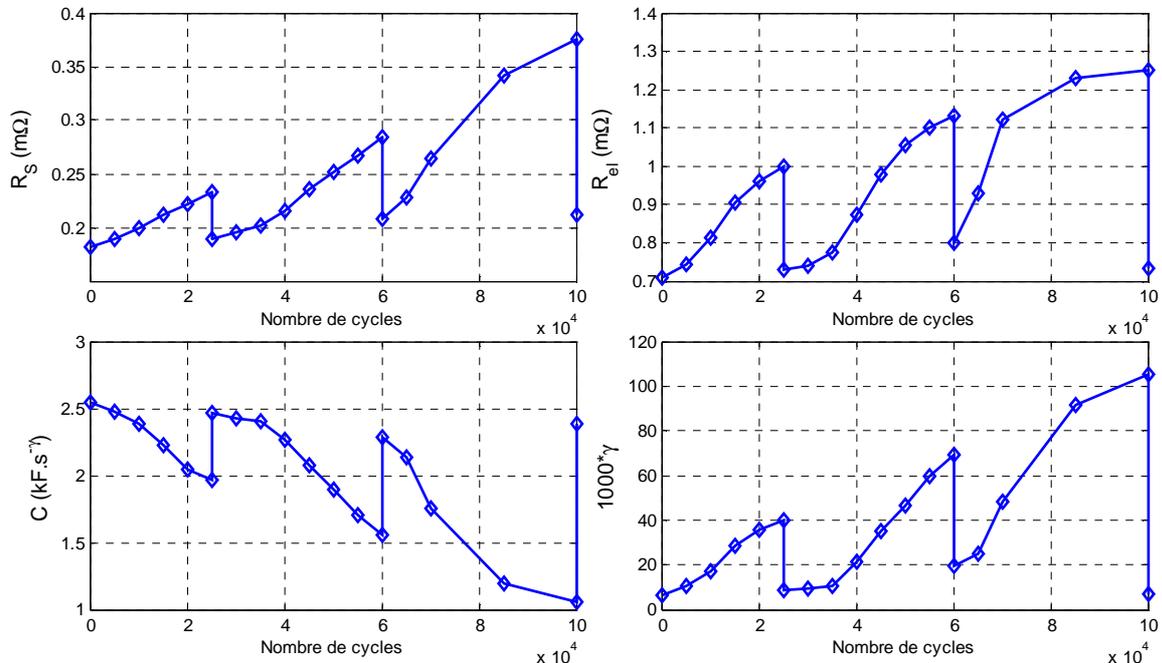


Figure 4.4 Evolution des paramètres de la cellule Ac1 en fonction du nombre de cycles

A la fin des 100 000 cycles, l'évolution des paramètres a été enregistrée durant 100 jours grâce à des caractérisations régulières par spectroscopie d'impédance. Les résultats sont montrés sur la figure 4.4.

Nous observons un effacement partiel de la détérioration des performances causés par le cyclage actif. Cette régénération prend place durant les 20 premiers jours suivant l'arrêt du cyclage. Après cette phase de régénération, nous observons une stabilisation des paramètres à une valeur asymptotique correspondant à un réel vieillissement irréversible. Au final, la capacité perd environ 7 % de sa valeur initiale et la résistance série augmente à 8 % de sa valeur initiale. En ce qui concerne la résistance de l'électrolyte elle stagne à 5% de plus que sa valeur initiale alors qu'en même temps le paramètre γ retrouve sensiblement le niveau qu'il avait à l'état neuf.

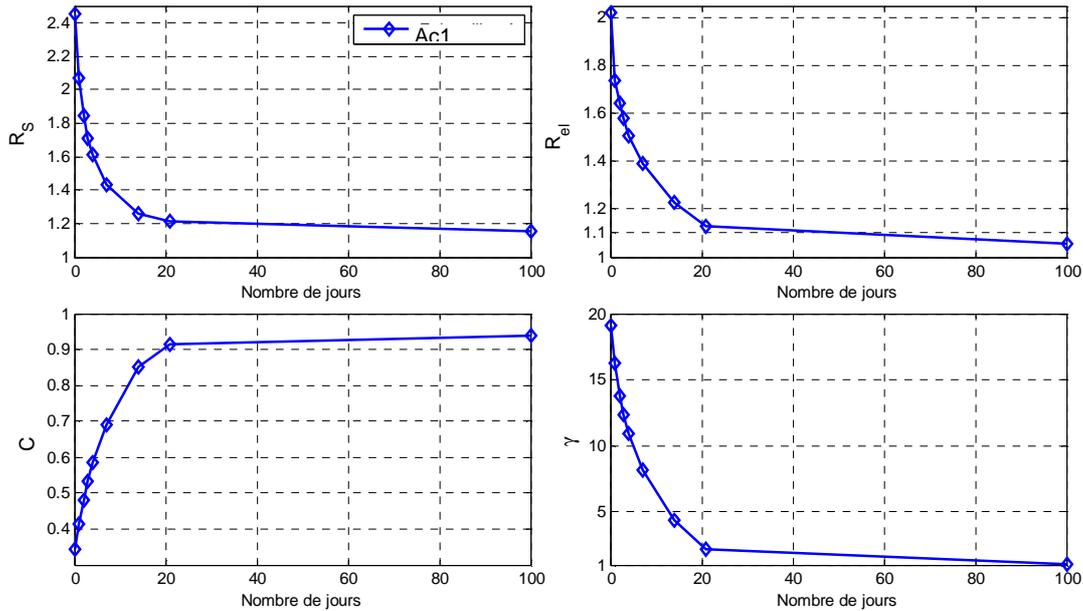


Figure 4.5 Evolution des paramètres de la cellule Ac1 normalisés par rapport aux paramètres initiaux en fonction du nombre de jours de repos après 100 000 cycles

Suivi d'une longue phase de repos, les paramètres de la cellule Ac1 ont donc atteint un niveau voisin de leur état initial. Néanmoins, une dégradation irréversible est observée et peut correspondre à un vieillissement calendaire se produisant simultanément avec le cyclage actif.

4.3.3 Influence du profil de courant

Pour mettre en évidence l'influence de la variation de l'état de charge et de la discontinuité du profil de courant sur le vieillissement obtenu en cyclage actif, nous avons testé la cellule Ac2 avec un profil de courant caractérisé par la même valeur efficace que celui choisi pour la cellule Ac1.

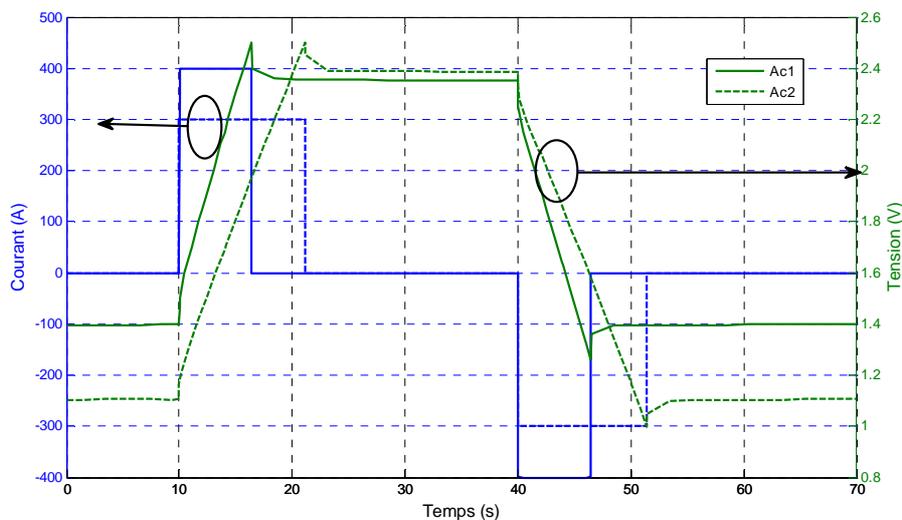


Figure 4.6 Profils de courant et réponse en tension initiale pour les cellules Ac1 et Ac2

Le vieillissement est fait à la même température élément pour faciliter la comparaison des résultats. Néanmoins nous avons opté pour une valeur maximale de courant inférieure à celle choisie pour Ac1 à savoir 300A au lieu de 400A. La Figure 4.6 représente les deux profils de courant choisis et leurs réponses en tensions respectives.

Les différences entre les deux profils de courant induisent des profils de tension très différents, et par conséquent on peut s'attendre à une différence en termes de rapidité de vieillissement entre les deux profils car celui-ci est étroitement lié à la tension comme cela est démontré pour le vieillissement calendaire. En effet, la tension moyenne est de 1.87V et 1.74V pour les profils 400A et 300A, respectivement. Cela devrait induire un vieillissement plus accéléré pour la cellule Ac1. Pour vérifier cela, nous présentons sur la l'évolution des paramètres des deux cellules Ac1 et Ac2.

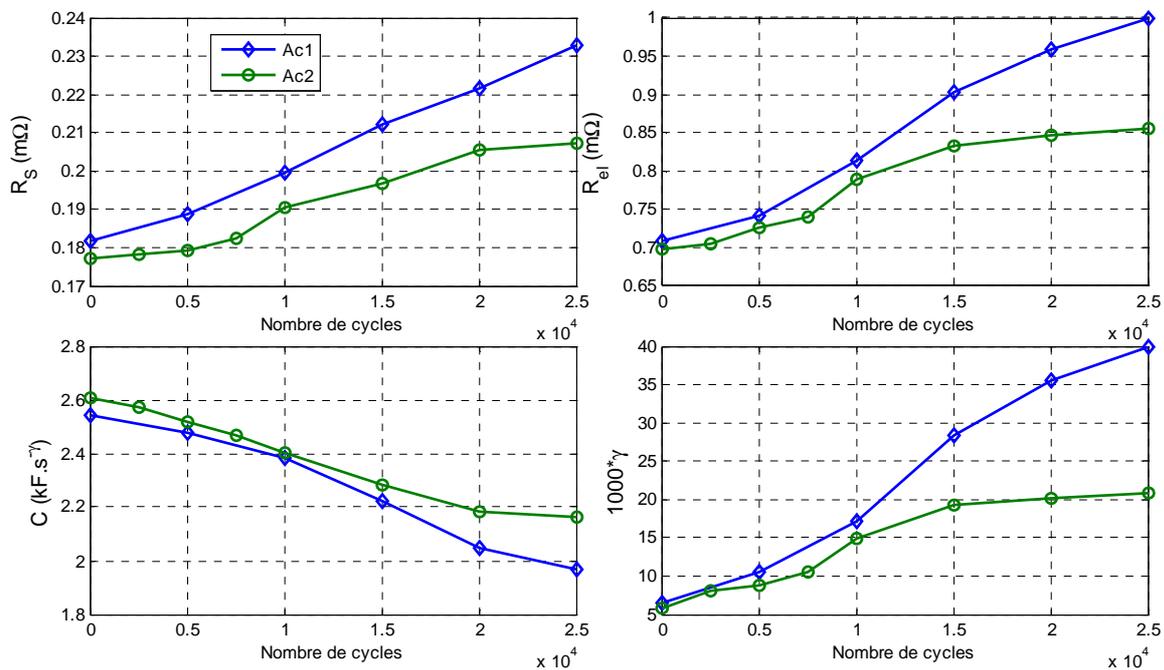


Figure 4.7 Influence du profil de courant de cyclage sur les paramètres de Ac1 et Ac2

Les résultats d'évolution des paramètres témoignent d'un vieillissement plus accentué dans le cas de la cellule Ac1. Ceci confirme nos précédentes hypothèses tirées de l'analyse des deux profils de tension. Nous pouvons confirmer qu'en plus de l'auto-échauffement induit par le profil de courant, la fenêtre d'évolution de la tension durant le cyclage est aussi un paramètre dont il faut tenir compte pour évaluer la durée de vie des SC.

4.3.4 Influence de la technologie

Dans un souci d'extension des premiers résultats aux autres technologies, cette partie est consacrée aux résultats de cyclage actif obtenus sur une cellule de type H. La figure 4.8 montrent les résultats obtenus durant 100 000 cycles pour la cellule Hc1.

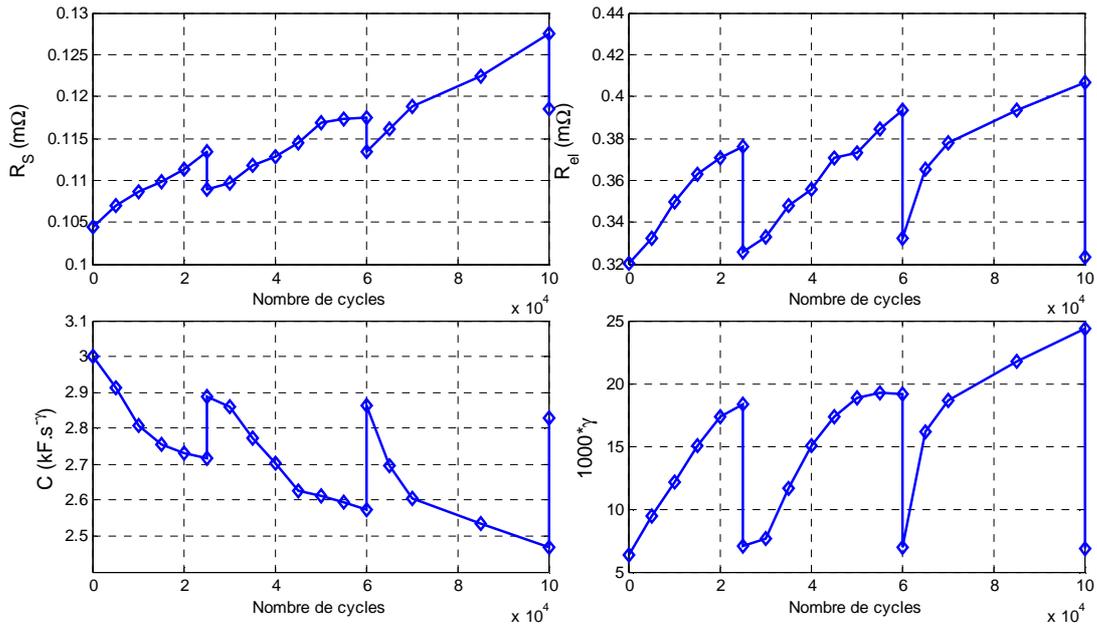


Figure 4.8 Evolution des paramètres de la cellule Hc1 en fonction du nombre de cycles

Les résultats de cyclage actif de l'élément Hc1 montrent les mêmes tendances que pour la cellule Ac1 mais avec une différence entre les taux d'évolution. Après 100 000 cycles, la capacité perd 18%, la résistance série et la résistance de l'électrolyte augmentent de 22% et 27% respectivement, et la valeur de γ est multipliée par 4. Ces résultats montrent la relative stabilité des performances des cellules H au cours du vieillissement cyclique comme nous l'avons observé pour le vieillissement calendaire. En ce qui concerne la régénération des performances, celle-ci se produit également pour les cellules H mais de manière beaucoup moins spectaculaire que pour la cellule Ac1. Ainsi après 100 jours de repos suivant les 100 000 cycles, les paramètres C et R_s se stabilisent respectivement à -6% et +14% de leur valeurs initiales. En même temps, les paramètres R_{el} et γ retrouvent quasiment leur niveau initial.

4.3.5 Discussion des résultats obtenus

Un des objectifs principaux de cette étude est de comparer les résultats obtenus pour les deux types de vieillissement réalisés. Dans le cas du vieillissement calendaire, toute l'électrode est soumise aux mêmes conditions de test, à la fois en tension et en température. Cela conduit à un changement uniforme de la surface des électrodes. L'homogénéité des électrodes est conservée et la réponse basse fréquence des cellules n'est pas affectée par ce vieillissement. Ceci a pour principale conséquence la conservation des valeurs des deux paramètres R_{el} et γ .

4.3.5.1 Contraintes thermiques

Dans le cas du cyclage actif, la répétition des phases de charge/décharge conduit à une évolution permanente de la tension de l'élément et donc de son état de charge. Un lien direct avec le vieillissement calendaire n'est donc pas évident. Mais la principale différence entre les deux types de sollicitations est l'auto-échauffement des cellules. En effet, une quantité de chaleur conséquente est générée à l'intérieur de la cellule du fait du passage d'un courant de valeur efficace importante malgré la faible résistance des éléments.

Cette chaleur est échangée avec le milieu environnant, par conduction jusqu'à la surface externe des cellules, puis par convection avec l'air ambiant de l'enceinte. La température de l'élément, qui atteint 55°C en début de cyclage pour un élément neuf, est mesurée sur la borne positive de la cellule. Pendant l'essai, on ne peut accéder aux températures des différents points de la cellule car celle-ci est scellée. Il peut être démontré par des considérations thermiques qu'il existe un gradient de température entre l'axe de la cellule et sa surface externe [Mill08], [Pasc08a], [Pasc08b], [Sakk09].

On peut donc s'attendre à ce que la température au cœur de la cellule soit supérieure à 55°C. En conséquence, les couches d'électrodes situées près de l'axe de la cellule devraient présenter un vieillissement plus prononcé que celles situées près de la surface. Cette disparité des conditions de température à l'intérieur des cellules conduit à dégrader l'homogénéité des électrodes, ce qui se répercute sur le comportement en basses fréquences. Ce dernier point peut être la principale cause de différence entre l'évolution des paramètres pour les deux types de vieillissement.

4.3.5.2 Origine de la régénération

Dans ces conditions de vieillissement, la régénération des performances peut être liée à la disparité des vieillissements localisés et à la rétention des gaz à l'intérieur des pores. L'arrêt du cyclage conduit à équilibrer la distribution de ces gaz à l'intérieur de la cellule. Ceci permet de libérer une partie de la structure poreuse bloquée par ces gaz et ainsi régénérer une partie de la capacité perdue au cours du cyclage. A la fin de ce phénomène de régénération des performances, la cellule se retrouve dans un état similaire à celui d'une cellule qui a subi un vieillissement calendaire car les différentes couches de l'électrode se retrouvent dans un état homogène. Ceci explique le retour des paramètres vers leur état initial après une longue phase de repos.

Nous avons remarqué, dans le cas du vieillissement calendaire des cellules A, que la quantité de gaz accumulée au cours du vieillissement conduit à un gonflement des cellules suivi d'une fuite d'électrolyte dès que la capacité perd 20% de sa valeur initiale. En revanche dans le cas du cyclage actif de l'élément Ac1 et bien que la perte de capacité atteigne 58% après 100 000 cycles, aucun incident de ce type n'a été relevé. Ainsi, la quantité de gaz générée dans le cas du cyclage actif semble plus faible ce qui conforte la thèse d'une rétention des gaz à l'intérieur des couches d'électrode et de leur libération après l'arrêt du cyclage [Brou08d].

La capacité et la résistance série ne se régènèrent pas totalement car la production de gaz est le fruit d'une perte de la capacité surfacique. Nous pensons qu'une fois la régénération des performances achevée, le vieillissement observé sur la capacité et sur la résistance série correspond au vieillissement calendaire de la cellule dans les conditions de tension et de température du cyclage.

4.3.5.3 Définition d'une tension caractéristique du cyclage

En ce qui concerne la tension, nous avons vu au chapitre 3 que le vieillissement est accéléré par un rapport allant de 1.4 à 2 pour chaque augmentation de la tension de 100mV, ce qui donne plus d'importance aux tensions élevées. On comprend donc l'intérêt de définir une valeur caractéristique de l'évolution de la tension de la cellule tout au long des cycles. Cette

valeur équivalente peut être déduite en pondérant les différentes mesures de tension par leur facteur d'accélération respectif.

Pour trouver une valeur caractéristique du profil de tension, nous commençons par calculer la moyenne A_V sur un cycle des facteurs d'accélération instantanés en tension a_V selon Eq.36.

$$A_V = \frac{1}{T} \int_T a_V dt \quad \text{Eq. 36}$$

En prenant comme référence la tension nominale U_n , pour laquelle a_V vaut 1, pour une tension U donnée, le facteur d'accélération a_V est donné par Eq.37 où b_V est le facteur d'accélération pour 100mV.

$$a_V = [b_V]^{\frac{U-U_n}{0.1}} \quad \text{Eq. 37}$$

Le facteur d'accélération ainsi obtenu est caractéristique du profil en tension utilisé. Il est converti en une tension équivalente U_{cyc} par inversion de l'expression Eq.37

$$U_{cyc} = U_n + 0.1 \frac{\log(A_V)}{\log(b_V)} \quad \text{Eq. 38}$$

Du point de vue vieillissement calendaire, tout se passe comme si la tension de la cellule était maintenue à U_{cyc} durant tout le cycle. Pour les cellules Ac1 et Ac2 et Hc1, on trouve respectivement une tension caractéristique de 2.16V, 2.13V et 2.25V en début de cyclage. La validité de la valeur U_{cyc} dépend du respect scrupuleux de l'allure de la tension au cours d'un cycle en début de test. Il est donc souhaitable d'opter initialement pour un profil de sollicitation de la cellule qui conduise au minimum de modification de la réponse en tension, particulièrement aux hautes tensions. Il est important de noter que pour les cellules Ac1 et Ac2 de même technologie donc comparables, les facteurs d'accélération qui peuvent apparaître comme proches à première vue, correspondent en réalité à une différence de vieillissement conséquente. Cet écart est d'ailleurs en accord avec les résultats expérimentaux obtenus et représentés sur la figure 4.7.

En ce qui concerne la température, il est plus délicat de trouver une valeur caractéristique du cyclage car nous ne disposons pas de la distribution de la température au sein de la cellule. Néanmoins, elle est forcément supérieure à la température initiale de l'essai à savoir 55°C.

Pour vérifier toutes ses hypothèses, nous comparons les résultats de vieillissement calendaire de la cellule A12 qui est testée à 2.6V et 55°C avec les données de cyclage actif de la cellule Ac1 issue du même fabricant. Cette comparaison est étendue aux cellules H12 et Hc1. La figure 4.9 représente les évolutions comparées de C et R_s pour ces cellules.

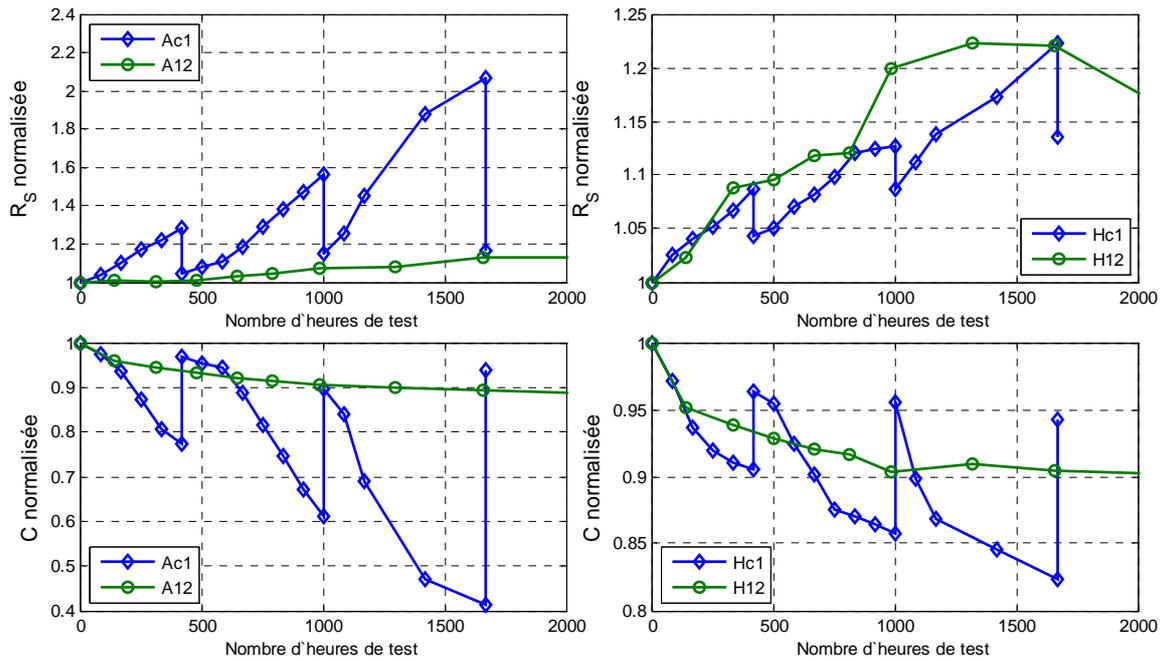


Figure 4.9 Comparaison du vieillissement cyclage / calendaire des éléments A et H

Nous remarquons que pour les cellules A, le niveau atteint par les paramètres C et R_s après régénération des performances est comparable à celui atteint après un vieillissement calendaire. Bien que les conditions de test ne soient pas comparables en tout point, ces résultats semblent montrer que seule la part du vieillissement calendaire est irréversible.

4.4 Résultats pour des modules de supercondensateurs

Après avoir étudié le vieillissement d'éléments supercondensateur aussi bien en calendaire qu'en cyclage actif, on s'intéresse à présent à un module de supercondensateurs. Nous présentons dans cette partie les résultats de vieillissement de modules constitués de plusieurs éléments de type C d'une capacité nominale de 2000F.

Le cyclage actif de ces modules est basé sur un profil de courant défini dans le cadre d'une application micro-hybride. Il peut être composé typiquement de phases de démarrage à $-600A$ durant 0.5 secondes, de phases de freinage récupératif avec un courant de $200A$ durant quelques secondes et de phases d'accélération avec un courant de $-200A$. La consommation des auxiliaires est aussi prise en compte avec un débit faible et permanent de $20A$. La période de répétition du cycle avoisine la minute. Plusieurs modules sont testés avec des profils de courant qui se distinguent par leurs valeurs efficaces ainsi que par leurs tensions caractéristiques U_{cyc} entre autres.

Ces conditions expérimentales sont choisies pour évaluer l'importance des différents paramètres influents. La différence se situe essentiellement au niveau des températures de cyclage des éléments et donc de l'auto-échauffement.

Nous avons qualifié les profils de tension utilisés par des tensions caractéristiques. Pour cela, on utilise les résultats de vieillissement calendaire des cellules C. Ceux-ci montrent que le vieillissement est accéléré d'un rapport de 2 pour chaque augmentation de la tension de $100mV$. Nous avons donc calculé les tensions U_{cyc} avec $b_v=2$. La figure 4.10 montre la pondération du profil de tension utilisé pour le module 4 avec l'évolution du facteur

d'accélération en tension. On remarque que seules les tensions proches de la tension nominale ont de l'importance pour le vieillissement. Pour ce profil nous avons trouvé une tension caractéristique équivalente de 2.53V.

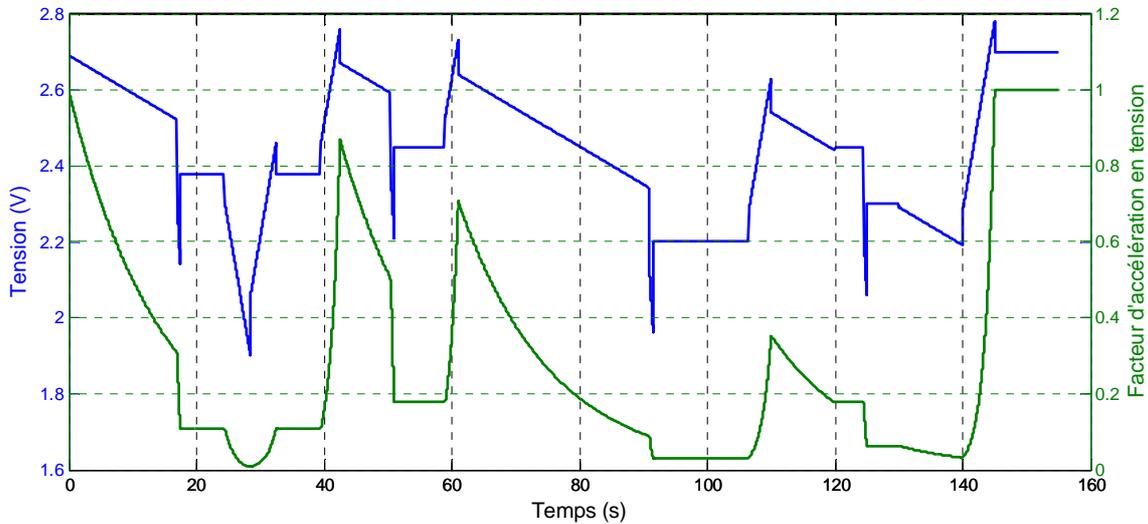


Figure 4.10 Pondération du profil de tension avec les facteurs d'accélération

La figure 4.11 représente le niveau atteint par la capacité après 90 000 cycles pour l'ensemble des modules testés ainsi que les tensions caractéristiques respectives.

Les conditions de test induisent un vieillissement plus prononcé pour le module 1 que pour le module 2. Ceci révèle le rôle important que joue le profil de tension durant le vieillissement cyclique. En effet, ces deux modules sont testés à la même température de 50°C mais avec des tensions caractéristiques décalée 70mV. Les mêmes conclusions découlent de la comparaison des deux modules 4 et 5 qui sont testés avec un profil de courant identique mais avec un décalage du profil de tension de 100mV.

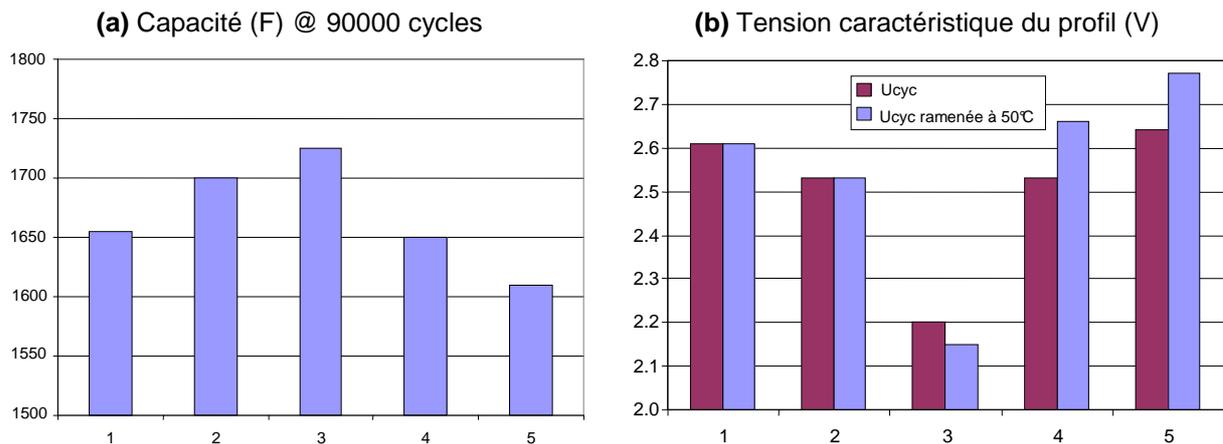


Figure 4.11 Comparaison du vieillissement des modules après 90 000 cycles

Pour s'affranchir des écarts de température entre modules, les tensions caractéristiques des profils ont été corrigées au prorata de l'écart par rapport à 50°C. Pour cela, nous avons utilisé les deux facteurs d'accélération en tension et en température identifiés au chapitre 3 qui ont pour valeurs 2 et 3 respectivement. Ainsi, la tension équivalente du module 3 est légèrement diminuée car sa température réelle de cyclage est de 47°C. Pour les

deux modules 4 et 5 la tension équivalente est augmentée pour tenir compte des 8°C d'écart de température.

La comparaison des 5 modules montre une très bonne corrélation entre les capacités mesurées après 90 000 cycles et les tensions caractéristiques. En effet, le module 3, dont la tension équivalente est la plus basse, présente la plus faible évolution de la capacité. Pour les autres modules, les capacités ont des valeurs classées dans l'ordre inverse des tensions caractéristiques.

Les résultats de ces essais de vieillissement cyclique de modules nous ont permis de confirmer les résultats obtenus pour une cellule. Nous avons vérifié également que les dégradations obtenues avec une forte valeur de courant efficace restent valables pour des valeurs efficaces de courant plus faibles. Cependant, il reste le point de la régénération des performances que nous n'avons pas abordé pour le cyclage des modules. Pour cela, nous avons utilisé la caractérisation en ligne pour suivre l'évolution cycle par cycle des paramètres du module 5. Nous mettons l'accent sur l'évolution de la capacité durant les arrêts de caractérisation périodique. Les résultats sont représentés sur la figure 4.12.

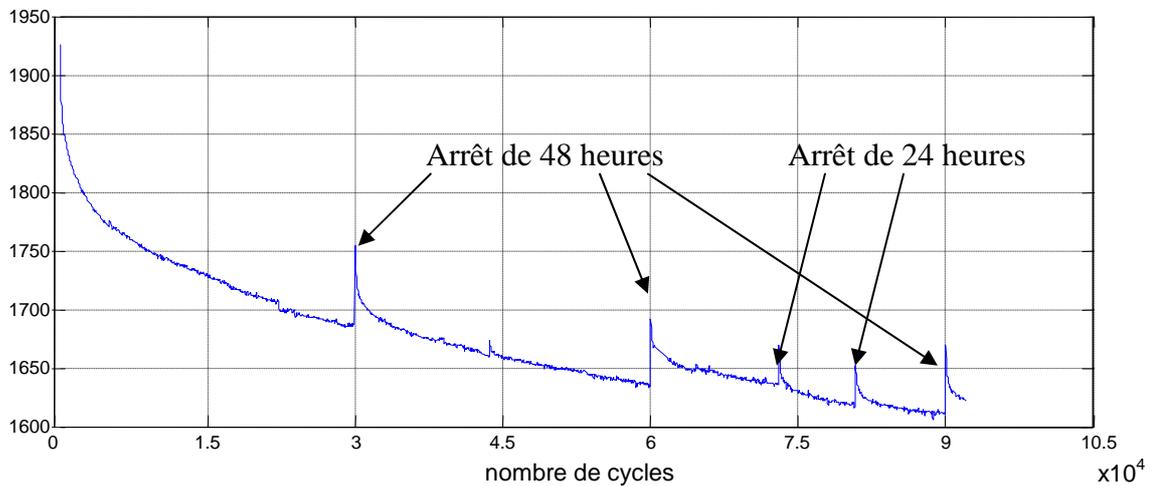


Figure 4.12 Evolution de la capacité au cours du cyclage actif du module 5

Nous retrouvons sur ces résultats les tendances d'évolution observées pour le cyclage actif d'une cellule et en particulier le phénomène de régénération des performances. La capacité baisse de 15 % après 90 000 cycles mais cette perte n'est que temporaire en raison du phénomène de régénération des performances.

Les résultats obtenus précédemment pour les cellules de première génération A semblent correspondre aux cellules plus récentes de type C. La régénération des performances n'est pas seulement due à la forte valeur efficace de courant adoptée pour les cellules mais au mécanisme de vieillissement dans le cas du cyclage actif comme discuté précédemment.

4.5 Impact du vieillissement des SC dans une application véhicule micro-hybride

4.5.1 Introduction

Les nouvelles fonctionnalités des véhicules hybrides électriques imposent de développer de nouvelles architectures de réseaux de bord, dimensionnés pour subvenir aux besoins croissants en puissance et en énergie électrique [Armi06].

Dans le cas d'un véhicule micro-hybride, l'architecture type est représentée sur la figure 4.13. Elle comprend le réseau classique (bus 14V) alimenté par la batterie plomb conventionnelle et un réseau dit de puissance fonctionnant sous une tension plus élevée composé d'un ensemble machine-convertisseur couplé mécaniquement au moteur thermique dont le rôle est d'assurer le redémarrage, l'assistance de couple et la récupération au freinage. Un module de supercondensateurs est connecté à ce bus de puissance et un convertisseur statique, pouvant être réversible en courant, assure l'adaptation des niveaux de tension entre les deux réseaux.

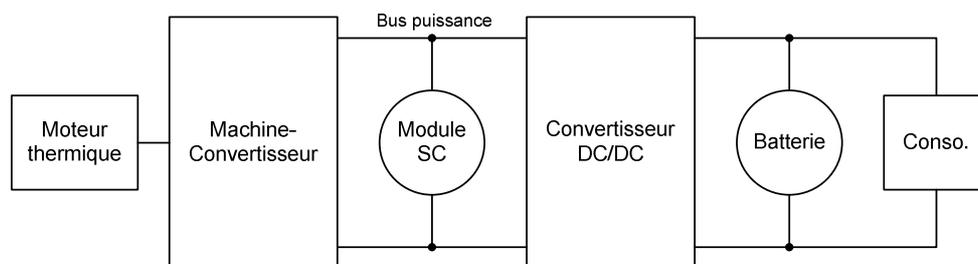


Figure 4.13 Architecture électrique d'un véhicule micro-hybride

Un des objectifs des simulations réalisées est d'évaluer l'impact du vieillissement du module SC sur le comportement et le fonctionnement du système. On cherche donc à prendre en compte non seulement l'état de charge des stockeurs mais également leur « état de santé » en vue d'élaborer des stratégies de gestion optimale de l'énergie embarquée avec comme critère principal la réduction de la consommation de carburant.

4.5.2 Modélisation systémique

Le système, limité aux deux réseaux de bord avec stockeurs et au convertisseur statique est modélisé dans Matlab/Simulink et illustré sur la figure 4.15. Le convertisseur DC/DC est basé sur un modèle pseudo-continu capable de reproduire le comportement dynamique des courants et tensions et intègre une boucle de régulation de la tension batterie avec limitation en courant. Ce convertisseur permet, d'une part de disposer d'un réseau de bord régulé moins sensible aux appels de charge que le réseau conventionnel et d'autre part d'assurer la recharge de la batterie sous tension constante.

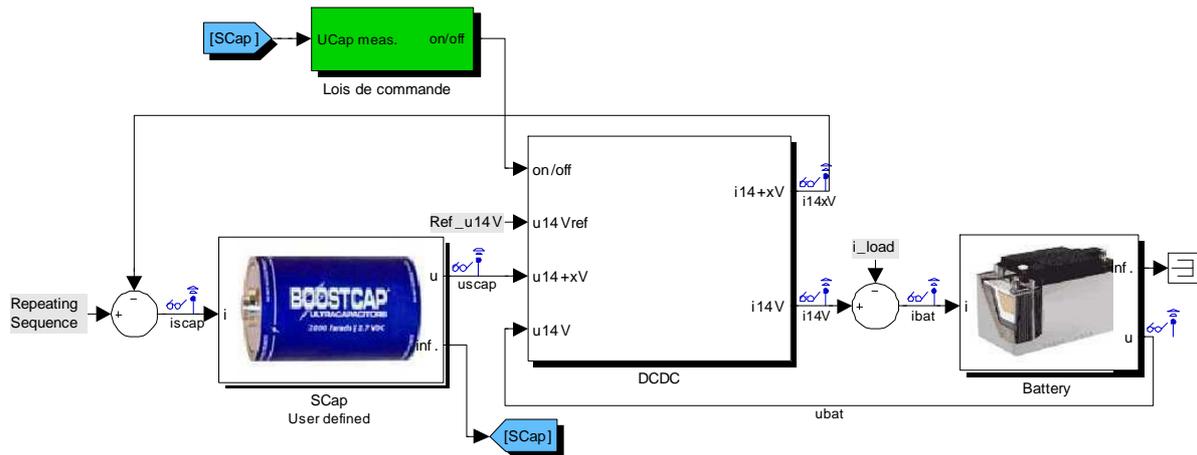


Figure 4.15 Modèle du système dans Simulink

La validation des résultats de simulation du système complet est étroitement liée aux modèles des éléments de stockage, SC et batterie. Afin de respecter le principe de causalité, les modèles des stockeurs ont une entrée courant et une sortie tension. Pour le module de supercondensateurs on utilise le modèle présenté associé à un jeu de paramètres pour l'état neuf et vieilli. Pour la batterie plomb, on utilise un modèle de type Randles, modifié pour prendre en compte la dépendance de la tension à vide et de la résistance série vis-à-vis de l'état de charge (SoC) mais aussi le courant de floating en recharge.

4.5.3 Résultats de simulation

Dans l'application micro-hybride visée, les niveaux de puissance sont étroitement liés à l'usage et aux différentes fonctionnalités propres à ce type de véhicule. Une synthèse des besoins a permis de définir un profil type, représentatif d'un usage urbain, pour le courant fourni par l'ensemble machine-convertisseur. Ce profil, représenté sur la figure 4.16, comprend la phase de redémarrage du moteur thermique (500A, 1s), une phase d'assistance de couple (150A, 3s), un freinage récupératif (150A, 3s) et finalement une phase d'arrêt, le tout correspondant à une période de 60s.

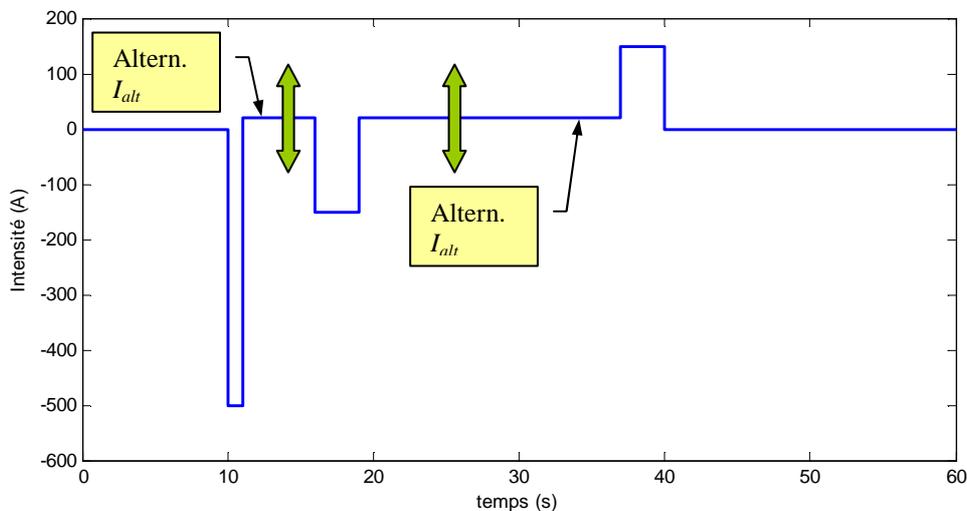


Figure 4.16 Profil de courant en entrée du groupe machine-convertisseur

Pour maintenir la tension et donc l'état de charge du module supercondensateurs dans une plage donnée sur un nombre de cycles important, le cycle de référence a été équilibré en ajustant le niveau de courant pendant les phases où le moteur thermique est peu sollicité mécaniquement, c'est-à-dire en mode alternateur. Ainsi, on peut déterminer, pour une valeur donnée du courant I_{alt} en mode alternateur, la valeur efficace correspondante du courant qui traverse le module SC. Ce point est important car il permet de s'assurer, pour ces conditions de simulation, de la validité du jeu de paramètres utilisé [Brou09c].

Les résultats de simulation illustrés sur la figure 4.17 correspondent à deux états de vieillissement du module SC et deux niveaux de consommation sur le réseau batterie.

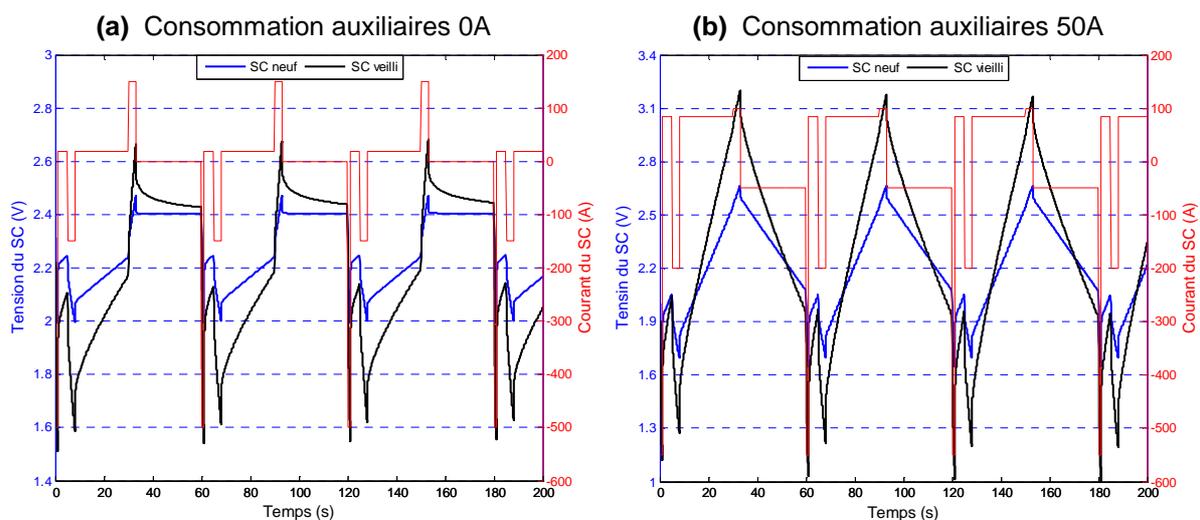


Figure 4.17 Tension et courant d'un élément neuf et vieilli, à deux consommations d'auxiliaires

Dans le cas d'un module neuf, l'excursion de la tension du réseau de puissance reste dans des limites acceptables, à la fois pour le DC/DC et pour le module SC. En revanche, dans le cas d'un module vieilli, pour une consommation d'auxiliaires de 50A, la tension devient d'une part trop basse lors du redémarrage pour assurer le bon fonctionnement du DC/DC et d'autre part trop élevée pour le module SC lors du freinage récupératif. Dans ces conditions, la stratégie de commande des convertisseurs doit être en mesure d'inhiber certaines fonctionnalités du véhicule.

La connaissance de l'évolution de la tension du bus de puissance permet de qualifier le comportement dynamique du convertisseur en vérifiant notamment l'influence sur la dynamique de réglage de la tension batterie.

4.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de vieillissement en cyclage. Ces essais sont réalisés dans un premier temps sur des éléments simples selon un protocole basé sur un profil de cyclage spécifique et sur des phases de caractérisation périodique, à la fois dans le domaine fréquentiel que temporel.

Les caractérisations périodiques ont permis d'identifier et de suivre l'évolution des paramètres du modèle proposé en fonction du nombre de cycles. Une des particularités du cyclage est la présence du phénomène de régénération des performances pendant les phases

de repos. Malgré tout, on observe, sur un nombre de cycles important, une part de vieillissement irréversible qui peut s'apparenter à du vieillissement calendaire.

Pour comparer les résultats pour ces deux modes de vieillissement, nous avons été amenés à définir, dans le cas du cyclage, une tension caractéristique du cycle. Cette valeur est calculée à partir des facteurs d'accélération déterminés en vieillissement calendaire. La comparaison des résultats obtenus pour les deux modes de vieillissement montre que, pour des niveaux de contraintes équivalents en tension et en température, les valeurs des paramètres après régénération correspondent sensiblement aux valeurs obtenues en calendaire pour des durées d'essai identiques.

Dans une deuxième partie, nous présentons les résultats de vieillissement cyclique obtenus sur des modules de supercondensateurs. Dans ce cas, on démontre que la valeur de tension caractéristique du cycle est corrélée à la diminution de capacité en cyclage.

Enfin, d'un point de vue système, nous avons évalué par la simulation, l'impact que peut avoir le vieillissement d'un module de supercondensateurs sur le comportement et les fonctionnalités d'un véhicule micro-hybride. Pour cela, nous nous sommes intéressés à l'évolution des grandeurs électriques des réseaux de bord en s'appuyant sur le modèle de SC développé et sur les paramètres identifiés au cours des essais de vieillissement.

5. Conclusion générale

Les travaux présentés dans ce mémoire s'inscrivent dans le cadre d'une démarche globale visant à prédire la durée de vie des systèmes de stockage d'énergie. Dans la continuité des précédentes études menées au laboratoire, notre contribution porte sur l'amélioration de la modélisation des supercondensateurs, la quantification de leur vieillissement calendaire et sa prise en compte pour l'évaluation de la durée de vie.

Ainsi, dans un premier temps, nous nous sommes imprégnés de la problématique complexe du supercondensateur en passant en revue les principaux travaux académiques qui lui sont consacrés. L'intérêt est porté sur les éléments courants utilisant une électrode au carbone activé à forte surface spécifique et un solvant aprotique comme électrolyte. Ces deux principaux constituants confèrent à ces cellules une capacité spécifique élevée allant jusqu'à 5kF/kg. Même si le principe théorique de stockage est purement électrostatique, dans la réalité, une partie des charges l'est sous forme électrochimique engendrant une pseudo-capacitance. Cet effet parasite, dû aux composés oxygénés à la surface des électrodes poreuses, a un effet néfaste sur la fiabilité des cellules. Combinés aux traces d'eau restante, ces impuretés l'autodécharge et accélèrent les mécanismes de dégradation responsables du vieillissement.

Notre première contribution concerne la modélisation des supercondensateurs dans le but d'étudier l'évolution de leur comportement durant le vieillissement. Nous avons développé des méthodes analytiques à même d'expliquer les mécanismes physiques mis en jeu dans les cellules. Elles sont basées sur une modélisation théorique du comportement des cellules combinée à une procédure expérimentale de caractérisation et d'identification des paramètres des éléments sous test.

Deux sortes de modélisations sont proposées, un modèle d'impédance pour le domaine fréquentiel et un circuit électrique équivalent pour le domaine temporel. Le modèle d'impédance est élaboré à l'aide de l'étude théorique d'une structure poreuse réelle, c'est-à-dire en tenant compte de l'inhomogénéité des électrodes (dispersion des dimensions des pores, rugosité de la surface). Cette modélisation utilise quatre paramètres représentatifs de la résistance série, de la résistance de l'électrolyte, de la capacité et de l'homogénéité des électrodes. La procédure d'identification de ces paramètres est définie sur la base des résultats de spectroscopie d'impédance. Grâce aux validations effectuées, cette modélisation est

suffisamment précise pour décrire le comportement des cellules dans toutes les conditions d'utilisation que ce soit en termes de tension de fonctionnement ou de température ambiante d'utilisation. En outre, cette modélisation reste aussi valable pour les cellules vieilles moyennant une évolution des paramètres initiaux.

La seconde méthode de modélisation est issue du modèle d'impédance grâce à la transformation en circuit électrique équivalent. Le comportement capacitif non idéal est décrit par un élément à phase constante qui rend compte de la dérive du comportement des supercondensateurs par rapport au condensateur idéal. Ce modèle utilise les mêmes paramètres que précédemment mais identifiés à l'aide de caractérisations à courant constant. Après validation, ce modèle a permis d'appréhender la dépendance de la capacité en fonction du courant et le phénomène de la relaxation.

Notre deuxième contribution concerne l'évaluation du vieillissement calendaire des supercondensateurs. Le protocole expérimental adopté pour cette étude repose sur l'application d'essais de vieillissement accéléré avec des niveaux de contraintes sévères à la fois pour se rapprocher des conditions réelles d'utilisation mais également pour obtenir des durées d'essais raisonnables. Ce niveau de contraintes est limité à une gamme en tension et en température où les modes de défaillance semblent tout de même identiques à ceux se produisant en usage normal. Le suivi du changement du comportement fréquentiel des cellules durant ces essais est fait grâce à des caractérisations périodiques par spectroscopie d'impédance. L'analyse du comportement est effectuée pour deux états de charge différents (à vide et à 2.5V). De plus, le comportement temporel est également analysé grâce à l'application de cycles de charge décharge et de tests de voltammétrie cyclique.

Le changement de comportement à l'état chargé montre, comme prévu, une augmentation de la résistance série et une diminution de la capacité. En revanche, la résistance de l'électrolyte et le paramètre représentatif de l'homogénéité des électrodes présentent une stabilité qui témoigne d'une conservation de la structure poreuse des électrodes. En outre, pour les cellules de première génération, l'analyse de l'évolution du changement à vide montre une relative stabilité de la capacité qui est essentiellement due, pour cet état de charge, au stockage électrostatique. Ce dernier point témoigne d'une conservation de la surface spécifique des électrodes. La part de capacité perdue durant le vieillissement, à l'état chargé, semble donc correspondre à une partie de la pseudo-capacitance. En revanche, pour les cellules de dernière génération, les deux capacités à vide et à l'état chargé diminuent significativement au cours du vieillissement.

La synthèse des résultats de vieillissement calendaire sur l'ensemble des technologies testés semble démentir une loi communément admise qui accorde une équivalence d'accélération du vieillissement entre une augmentation de 100mV de la tension et une augmentation de 10°C de la température. L'exploitation des résultats nous a plutôt amené à proposer des facteurs d'accélération du vieillissement différenciés en température et en tension. D'autre part, l'exploitation de ces essais, dont certains ont conduit à la défaillance, a permis de mettre en évidence l'influence du packaging et des propriétés de l'électrolyte sur les mécanismes de dégradation très fortement liés à la production de gaz à l'intérieur de la cellule. On peut penser que la gestion de ces gaz constitue un déficit majeur pour aller vers une fiabilité accrue des supercondensateurs.

Enfin, pour se rapprocher de l'aspect applicatif, nous avons souhaité utiliser les résultats obtenus en vieillissement calendaire dans le cadre d'une sollicitation des supercondensateurs proche de l'usage. Les résultats des tests de vieillissement en cyclage actif, dépourvus du phénomène de régénération des performances, montrent qu'une part extrêmement importante du vieillissement apparent en cyclage est réversible pour ne laisser que la part calendaire. Nous avons donc proposé un formalisme qui exploite les facteurs d'accélération propres au vieillissement calendaire pour évaluer des caractéristiques équivalentes. D'ailleurs, dans le cadre d'essais conduits sur des modules de supercondensateurs, grâce à l'utilisation combinée des facteurs d'accélération en tension et en température, nous avons pu montrer que notre modèle de prédiction reproduit correctement l'ordonnement de la sévérité des contraintes.

6. Références bibliographiques

- [Alci07] G. Alcicek, H. Gualous, P. Venet, R. Gallay, A. Miraoui, "Experimental study of temperature effect on ultracapacitor ageing", in *Proc. of 12th European Conference on Power Electronics and Applications (EPE)*, Aalborg (Denmark), pp 1-7, 2-5 sept. 2007.
- [Arbi01] C. Arbizzani, M. Mastragostino, F. Soavi, "New trends in electrochemical supercapacitors", *Journal of Power Sources*, vol. 100 (1-2), pp 164-170, 30 nov 2001.
- [Armi06] P. Armiroli, U. Despres, Y. Dubel, G. Menou, D. Richard, « Stop-Start : the cornerstone of Hybridization », *Congrès Alternatives Energétiques dans l'Automobile*, Futuroscope, avr. 2006.
- [Arul04] M. Arulepp, L. Permann, J. Leis, A. Perkson, K. Rumma, A. Jänes, E. Lust, "Influence of the solvent properties on the characteristics of a double layer capacitor", *Journal of Power Sources*, vol. 133 (2), pp 320-328, 4 jun. 2004.
- [Atci06] S. Atcitty, "Electrochemical Capacitor Characterization for Electric Utility Applications", *Ph.D Thesis from faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University*, 16 nov. 2006
- [Azai03] P. Azais, "Recherche des causes du vieillissement des supercondensateurs à électrolyte organique à base de carbones activés", *Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans*, 27 nov. 2003.
- [Azai07] P. Azais, L. Duclaux, P. Florian, D. Massiot, M-A. Lillo-Rodenas, A. Linares-Solano, J-P Peres, C. Jehoulet, F. Béguin, "Causes of supercapacitors ageing in organic electrolyte", *Journal of power sources*, vol. 171, no 2, pp 1046-1053, sept. 2007.
- [Bald04] A. Balducci, U. Bardi, S. Caporali, M. Mastragostino, F. Soavi, "Ionic liquids for hybrid supercapacitors", *Electrochemistry Communications*, vol. 6 (6), jun 2004, pp 566-570,
- [Barb05] O. Barbieri, M. Hahn, A. Herzog, R. Kötz, "Capacitance limits of high surface area activated carbons for double layer capacitors", *Carbon*, vol 43 (6), pp 1303-1310, may 2005.
- [Bats06] H. Drevet, I. Rey, Isabelle; M. Peillet, F. Aribat, "Electrode de supercondensateur à taux de charges élevé et procédé d'obtention par extrusion", *Brevet WO/2006/082172 pour Batscap*, 10 aug. 2006.
- [Bats08] F. Tertrais, "Advanced ultracapacitor cell technology", in *Proc. of 3rd European Symposium on Supercapacitors and Applications (ESSCAP)*, Roma (Italy), 6-7 nov. 2008.
- [Belh01] F. Belhachemi, "Modélisation et caractérisation des super-condensateurs à couche double électrique utilisés en électronique de puissance", *Thèse de doctorat de l'Institut Polytechnique de lorraine*, 19 dec. 2001.
- [Bert08a] N. Bertrand, O. Briat, J-M. Vinassa, J. Sabatier, H. El Brouji, "Porous electrode theory for ultracapacitor modelling and experimental validation", in *Proc. of 4th Annual IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*, Harbin (China), pp 1-6, 3-5 sept. 2008.
- [Bert08b] N. Bertrand, O. Briat, J-M. Vinassa, H. El Brouji, E. Woïrgard, "Development of a physics-based impedance model of ultracapacitor", in *Proc. of 3rd European Symposium on Supercapacitors and Applications (ESSCAP)*, Roma (Italy), 6-7 nov. 2008.

- [Bert09] N. Bertrand, O. Briat, J-M. Vinassa, H. El Brouji, “Influence of relaxation process on supercapacitor time response”, in *Proc. of 13th European Conference on Power Electronics and Applications (EPE)*, Barcelona (Spain), pp 1-8, 8-10 sept. 2009.
- [Bled07] M.J. Bleda-Martínez, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, “Polyaniline/porous carbon electrodes by chemical polymerisation: Effect of carbon surface chemistry”, *Electrochimica Acta*, vol. 52 (15), pp 4962-4968, 20 apr. 2007.
- [Bohl07a] O. Bohlen, J. Kowal, D. U. Sauer, “Ageing behaviour of electrochemical double layer capacitors Part I. Experimental study and ageing model”, *Journal of Power Sources*, vol. 172 (1), pp 468-475, 11 oct. 2007.
- [Bohl07b] O. Bohlen, J. Kowal, D. U. Sauer, “Ageing behaviour of electrochemical double layer capacitors Part II. Lifetime simulation model for dynamic applications”, *Journal of Power Sources*, vol. 173 (1), pp 626-632, 8 nov 2007.
- [Bran07] E. J. Brandon, W. C. West, M. C. Smart, L. D. Whitcanack, G. A. Plett, “Extending the low temperature operational limit of double-layer capacitors”, *Journal of Power Sources*, vol. 170 (1), pp 225-232, 30 jun. 2007.
- [Bros07] T. Brousse, P. L. Taberna, O. Crosnier, R. Dugas, P. Guillemet, Y. Scudeller, Y. Zhou, F. Favier, D. Bélanger, P. Simon, “Long-term cycling behavior of asymmetric activated carbon/MnO₂ aqueous electrochemical supercapacitor”, *Journal of Power Sources*, vol. 173 (1), pp 633-641, 8 nov. 2007.
- [Brou08a] H. El Brouji, J-M. Vinassa, O. Briat, N. Bertrand, E. Woïrgard, “Parameters evolution of an ultracapacitor impedance model with ageing during power cycling tests”, in *Proc. of 39th Annual IEEE Power Electronics Specialists Conference (PESC)*, Rhodes (Greece), pp 4624-4629, jun. 2008.
- [Brou08a] H. El Brouji, J-M. Vinassa, O. Briat, W. Lajnef, N. Bertrand, E. Woïrgard, “Parameters evolution of an ultracapacitor impedance model with ageing during power cycling tests”, in *Proc. of 39th Annual IEEE Power Electronics Specialists Conference (PESC)*, Rhodes (Greece), pp 4624-4629, jun. 2008.
- [Brou08b] H. El Brouji, J-M. Vinassa, O. Briat, N. Bertrand, E. Woïrgard, “Ultracapacitors self discharge modelling using a physical description of porous electrode impedance”, in *Proc. of 4th Annual IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*, Harbin (China), pp 1-6, 3-5 sept. 2008.
- [Brou08c] H. El Brouji, O. Briat, J.-M. Vinassa, N. Bertrand, E. Woïrgard, “Comparison between changes of ultracapacitors model parameters during calendar life and power cycling ageing tests”, *Microelectronics reliability*, vol. 48 (8-9), pp 1473-1478, sept 2008.
- [Brou09a] H. El Brouji, O. Briat, J.-M. Vinassa, H. Henry, E. Woïrgard, “Analysis of the dynamic behavior changes of supercapacitors during calendar life test under several voltages and temperatures conditions”, *Microelectronics reliability*, vol. 49 (9-11), pp 1391-1397, sept-nov. 2009.
- [Brou09b] H. El Brouji, O. Briat, J-M. Vinassa, N. Bertrand, E. Woïrgard, “Impact of Calendar Life and Cycling Ageing on Supercapacitor Performance”, *IEEE Trans. On Vehicular technology*, vol. 58 (8), pp 3917-3929, oct. 2009.
- [Brou09c] H. El Brouji, J-M. Vinassa, O. Briat, N. Bertrand, H. Henry, B. Dessirier, “Impact du vieillissement cyclique des supercondensateurs sur les performances dans une application véhicule hybride”, in *Proc. of 3rd Les Journées Electrotechnique du Futur (EF)*, Compiègne (France), sep. 2009.
- [Bull02] S. Buller, E. Karden, D. Kok, RW. De Doncker, “Modeling the dynamic behavior of supercapacitors using impedance spectroscopy”, *IEEE Transactions on Industry Applications*, vol. 38 (6), pp 1622-1625, nov.-dec. 2002.
- [Burk00] A. Burke, “Ultracapacitors: why, how, and where is the technology”, *Journal of Power Sources*, vol. 91 (1), nov. 2000, pp 37-50.
- [Burk07] A. Burke, “R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors”, *Electrochimica Acta*, vol. 53 (3), pp 1083-1091 dec. 2007.

- [Butl08] S. Butler, A. Klementov, and J. R. Miller, "Electrochemical Capacitor Life Predictions Using Accelerated Test Methods", in *Proc. of 3rd European Symposium on Supercapacitors and Applications (ESSCAP)*, Roma (Italy), 6-7 nov. 2008.
- [Cast03] D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, S. Shiraiishi, H. Kurihara, "Influence of pore structure and surface chemistry on electric double layer capacitance in non-aqueous electrolyte", *Carbon*, vol. 41 (9), pp 1765-1775, mar. 2003.
- [Cent06] T. A. Centeno, F. Stoeckli, "The role of textural characteristics and oxygen-containing surface groups in the supercapacitor performances of activated carbons", *Electrochimica Acta*, vol. 52 (2), pp 560-566, 25 oct. 2006.
- [Chan08] J. K Chang, S. H. Hsu, W. T. Tsai, I. W. Sun, "A novel electrochemical process to prepare a high-porosity manganese oxide electrode with promising pseudocapacitive performance", *Journal of Power Sources*, vol. 177 (2), pp 676-680, 1 mar. 2008.
- [Chmi08] J. Chmiola, C. Largeot, P-L. Taberna, P. Simon, Y. Gogotsi, "Desolvation of ions in subnanometer pores, its effect on capacitance and double-layer theory". *Angewandte Chemie, International Edition*. vol. 47 (18), pp 3392-3395, jan. 2008.
- [Chri00] T. Christen, M. W. Carlen, "Theory of Ragone plots", *Journal of Power Sources*, vol. 21 (2), pp 210-2160, 1 dec. 2000.
- [Conw99] B. E. Conway, "Electrochemical Supercapacitors Scientific Fundamentals and Technological Applications", *Kluwer Academic / Plenum Publisher*, ISBN 0-306-45736-9, 1999.
- [Cugn08] M. Cugnet, "Intégration du vieillissement à la gestion d'une batterie plomb automobile", *Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux I*, 29 avr. 2008.
- [Deva08] T. Devarajan, S. Higashiya, C. Dangler, M. Rane-Fondacaro, J. Snyder, P. Haldar, "Novel ionic liquid electrolyte for electrochemical double layer capacitors", *Electrochemistry Communications*, vol. 11 (3), pp 680-683, mar. 2009.
- [Diab09] M. Diab Yasser, "Etude et modélisation des supercondensateurs : applications aux systèmes de puissance", *Thèse de doctorat de l'Université de Lyon 1*, 13 mar. 2009.
- [Ding04] M. S. Ding, K. Xu, J. P. Zheng, T. R. Jow, " γ -Butyrolactone-acetonitrile solution of triethylmethylammonium tetrafluoroborate as an electrolyte for double-layer capacitors", *Journal of Power Sources*, vol. 138 (1-2), pp 340-350, 15 nov. 2004.
- [Duff08] N. W. Duffy, W. Balasing, A. G. Pandolfo, "The nickel-carbon asymmetric supercapacitor-Performance, energy density and electrode mass ratios", *Electrochimica Acta*, vol. 54 (2), pp 535-539, dec. 2008.
- [Eede84] V-D. Eeden and J-H. Sluyters, "The metal side of the electrical double layer at the metal/electrolyte interface An ab initio quantum chemical cluster study", *Journal of electroanalytical chemistry*, vol. 171, pp 195-217, 1984.
- [Fang07] Baizeng Fang, Leo Binder, "Influence of hydrophobisation of carbon surface on electrochemical capacitor performance", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 609 (2), pp 99-104, 1 nov. 2007.
- [Fish08] H. Fischle, D. Busch, B. Schmitz, H. Herrmann, S. Winterheimer, "New Separator Material For Supercapacitors", in *Proc. of 3rd European Symposium on Supercapacitors and Applications (ESSCAP)*, Roma (Italy), 6-7 nov. 2008.
- [Frac01] E. Frackowiak, F. Béguin, "Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors", *Carbon*, vol. 39 (6), pp 937-950, may 2001.
- [Frac06] E. Frackowiak, G. Lota, J. Machnikowski, C. Vix-Guterl, F. Béguin, "Optimisation of supercapacitors using carbons with controlled nanotexture and nitrogen content", *Electrochimica Acta*, vol 51 (11), pp 2209-2214, 15 feb. 2006.
- [Frac07] E. Frackowiak, "Carbon materials for supercapacitor application", *Physical chemistry chemical physics*, vol. 9 (1), pp 1774-1785, mar. 2007.
- [Free04] "Freedom CAR Ultracapacitor Test Manual", *DOE/NE ID*. Revision 0. sept. 2004.

- [Fuer04] A. B. Fuertes, F. Pico, J. M. Rojo, "Influence of pore structure on electric double-layer capacitance of template mesoporous carbons", *Journal of Power Sources*, vol. 133 (2), pp 329-336, jun. 2004.
- [Fuer05] A.B. Fuertes, G. Lota, T.A. Centeno, E. Frackowiak, "Templated mesoporous carbons for supercapacitor application", *Electrochimica Acta*, vol. 50 (14), pp 2799-2805, may 2005.
- [Gane06] V. Ganesh, S. Pitchumani, V. Lakshminarayanan, "New symmetric and asymmetric supercapacitors based on high surface area porous nickel and activated carbon", *Journal of Power Sources*, vol. 158 (2), pp 1523-1532, 25 aug. 2006.
- [Ghod08] O. Ghodhbane, J.-L. Pascal, F. Favier, "Microstructural effects on Charge Storage Properties in MnO₂ based Electrochemical Supercapacitors", in *Proc. of 3rd European Symposium on Supercapacitors and Applications (ESSCAP)*, Roma (Italy), 6-7 nov. 2008.
- [Gute04] C. V. Guterl, S. Saadallah, K. Jurewicz, E. Frackowiak, M. Reda, J. Parmentier, J. Patarin, F. Beguin, "Supercapacitor electrodes from new ordered porous carbon materials obtained by a templating procedure", *Materials Science and Engineering B*, vol. 108 (1-2), pp 148-155, 25 Apr. 2004.
- [Hahn03] M. Hahn, M. Baertschi, O. Barbieri, J.-C. Sauter, R. Kötz, and R. Gally, "Interfacial Capacitance and Electronic Conductance of Activated Carbon Double-Layer Electrodes", *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 7 (2), A33-A36, 15 dec. 2003.
- [Hahn05] M. Hahn, A. Würsig, R. Gally, P. Novák, R. Kötz, "Gas evolution in activated carbon/propylene carbonate based double-layer capacitors", *Electrochemistry Communications*, vol. 7 (9), pp 925-930, sept. 2005.
- [Hahn06a] M Hahn, O Barbieri, FP Campana, R Kötz, R. Gally, "Carbon based double layer capacitors with aprotic electrolyte solutions: the possible role of intercalation/insertion processes", *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol 82 (4), pp 633-638, 4 mar. 2006.
- [Hahn06b] M. Hahn, R. Kötz, R. Gally, A. Siggel, "Pressure evolution in propylene carbonate based electrochemical double layer capacitors", *Electrochimica Acta*, vol. 52 (4), pp 1709-1712, 1 dec. 2006.
- [Hall08] P. J. Hall, E. J. Bain, "Energy-storage technologies and electricity generation", *Energy Policy*, vol. 36 (12), pp 4352-4355, dec. 2008.
- [Halp06] M. S. Halper, J. C. Ellenbogen, "Supercapacitors: A Brief Overview", *The MITRE Corporation, McLean, Virginia, USA*, MP 05W0000272, mar. 2006.
- [Hamm06] A. Hammar, "Modélisation du supercondensateur et étude de son vieillissement : utilisation dans les applications de transports ferroviaire", *Thèse de doctorant de l'Université de Lyon 11*, Juillet 2006.
- [Hsie02] C.-T. Hsieh, H. Teng, "Influence of oxygen treatment on electric double-layer capacitance of activated carbon fabrics", *Carbon*, vol. 40 (5), pp 667-674, apr. 2002.
- [Hung09] K. Hung, C. Masarapu, T. Ko, B. Wei, "Wide-temperature range operation supercapacitors from nanostructured activated carbon fabric", *Journal of Power Sources*, vol. 193 (2), pp 944-949, 5 sept. 2009.
- [IEC04] D. IEC, W. 62391-1, "Fixed electric double layer capacitors for use in electronic equipment" Part I : Generic specification, *IEC 40/1378/CD: 2003*, jun. 2004.
- [IEC09] D. IEC, W. 62576, "Electric double-layer capacitors for use in hybrid electric vehicles – Test methods for electrical characteristics", ISBN 2-8318-1059-2, aug. 2009.
- [Ishi09] S. Ishimoto, Y. Asakawa, M. Shinya, K. Naoi, "Degradation Responses of Activated-Carbon-Based EDLCs for Higher Voltage Operation and Their Factors", *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 156 (7), pp. A563-A571, 8 may. 2009.
- [Izma08] M. Izmaylova, E. Barishnikova, K. Denshchikov, A. Zhuk, "Specific features of energy storage of supercapacitors with electrolyte based on ionic liquids, in *Proc. of 3rd European Symposium on Supercapacitors and Applications (ESSCAP)*, Roma (Italy), 6-7 nov. 2008.
- [Jang04] J-H. Jang, S-M. Oh, "Complex Capacitance Analysis of Porous Carbon Electrodes for Electric Double-Layer Capacitors", *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 151 (4), pp. A571-A577, feb. 2004.

- [Jure01] K. Jurewicz, S. Delpoux, V. Bertagna, F. Béguin, E. Frackowiak, "Supercapacitors from nanotubes/polypyrrole composites", *Chemical Physics Letters*, vol. 347 (1-3), pp 36-40, 19 oct. 2001.
- [Kotz00] R. Kötz, M. Carlen, "Principles and applications of electrochemical capacitors", *Electrochimica Acta*, vol 45 (15-16), pp 2483-2498, 3 may 2000.
- [Kotz05] R. Kötz, M. Hahn, O. Barbieri, F. Campana, A. Foelske, A. Würsig, P. Novák, R. Gally, "Pseudo capacitive processes and lifetime aspects of electrochemical double-layer capacitors", in *Proc. of the 15th International Seminar on Double Layer Capacitors and Hybrid Energy Storage Devices, Deerfield Beach (USA), 5-7 dec. 2005*.
- [Kotz06] R. Kötz, M. Hahn, R. Gally, "Temperature behavior and impedance fundamentals of supercapacitors", *Journal of Power Sources*, vol. 154 (2), pp 550-555, 21 mar. 2006.
- [Kotz08] R. Kötz, M. Hahn, P. Ruch, R. Gally, "Comparison of pressure evolution in supercapacitor devices using different aprotic solvents", *Electrochemistry communications*, vol 10 (3), pp 359-362, mar. 2008.
- [Kotz10] R. Kötz, P.W. Ruch, D. Cericola, "Aging and failure mode of electrochemical double layer capacitors during accelerated constant load tests", *Journal of Power Sources*, vol 195 (3), pp 923-928, 1 feb. 2010.
- [Kurz04] P. Kurzweil, "AC Impedance Spectroscopy- A powerful Tool for the Characterization of Materials and Electrochemical Power Sources", in *Proc. of The 14th International Seminar On Double Layer Capacitors*, 6-8 dec. 2004, Deerfield Beach (FLorida, U.S.A).
- [Kurz06] P. Kurzweil, M. Chwistek, "Electrochemical and Spectroscopic Studies on Rated Capacitance and Aging Mechanisms of Supercapacitors", in *Proc. of 3rd European Symposium on Supercapacitors and Applications (ESSCAP)*, Lausanne (Switzerland), 2-3 nov. 2006.
- [Kurz08] P. Kurzweil, M. Chwistek, "Electrochemical stability of organic electrolytes in supercapacitors: Spectroscopy and gas analysis of decomposition products", *Journal of Power Sources*, vol. 176 (2), pp 555-567, feb. 2008.
- [Lafo01] A. Laforgue, "Synthèse et caractérisation de polymères conducteurs Application au stockage de l'énergie", *Thèse de doctorat de l'Université de Paris 12*, 2001.
- [Lajn05] W. Lajnef, J.-M. Vinassa, O. Briat, E. Woïrgard, "Specification and use of pulsed current profiles for ultracapacitors power cycling", *Microelectronics and Reliability*, vol. 45 (9-11), pp 1746-1749, sept.-nov. 2005
- [Lajn06a] O. Briat, W. Lajnef, J.-M. Vinassa, E. Woïrgard, "Power cycling tests for accelerated ageing of ultracapacitors", *Microelectronics and Reliability*, vol. 46 (9-11), pp 1445-1450, sept.-nov. 2006.
- [Lajn06b] 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", *Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux 1*, 5 dec. 2006.
- [Lajn07a] W. Lajnef, J.-M. Vinassa, O. Briat, S. Azzopardi, E. Woïrgard, "Characterization methods and modelling of ultracapacitors for use as peak power sources", *Journal of Power Sources*, vol. 168 (2), pp 553-560, jun 2007.
- [Lajn07b] W. Lajnef, J.-M. Vinassa, O. Briat, H. El Brouji, S. Azzopardi, E. Woïrgard, "Ultracapacitors ageing quantification during cycle-life tests with current profiles characteristics of HEV applications", *IET Electric Power Applications*, vol. 1 (5), pp 683-689, sept. 2007.
- [Lajn07c] W. Lajnef, J.-M. Vinassa, O. Briat, H. El Brouji, E. Woïrgard, "Monitoring fading rate of ultracapacitors using online characterization during power cycling", *Microelectronics and Reliability*, vol. 47 (9-11), pp 1751-1755, sept.-nov. 2009.
- [Lazz08] M. Lazzari, F. Soavi, M. Mastragostino, "High voltage, asymmetric EDLCs based on xerogel carbon and hydrophobic IL electrolytes", *Journal of Power Sources*, vol 178 (1), pp 490-496, 15 mar.. 2008.
- [Levi67] R. De Levie, "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", *Interscience*, vol. 4, p. 329, 1967.
- [Liga09] W. J. Li, F. Gao, "Analysis of electrodes matching for asymmetric electrochemical capacitor", *Journal of Power Sources*, vol. 194 (2), pp 1184-1193, dec. 2009.

- [Lium06] P. Liu, M. Verbrugge, S. Soukiazian, "Influence of temperature and electrolyte on the performance of activated-carbon supercapacitors", *Journal of Power Sources*, vol. 156 (2), pp712-718, jun. 2006.
- [Lota08] G. Lota, T.A. Centeno, E. Frackowiak, F. Stoeckli, "Improvement of the structural and chemical properties of a commercial activated carbon for its application in electrochemical capacitors", *Electrochimica Acta*, vol. 53 (5), pp 2210-2216, 1 jan. 2008.
- [Mart01] A. Martinent, "Etude Physico-Chimique des Electrolytes d'Hexafluorophosphate de Lithium pour une Application dans la Batterie Lithium-Ion", *Thèse de doctorat de l'Université de Grenoble*, 28 sep. 2001.
- [Mast02] M. Mastragostino, C. Arbizzani, F. Soavi, "Conducting polymers as electrode materials in supercapacitors", *Solid State Ionics*, vol. 148 (3-4), pp 493-498, 2 jun. 2002.
- [Maxw08] L. Zhong, X. Xiaomei, B.Zou, "Electrochemical double layer capacitor", *US Patent 20080106850*, may. 2008.
- [Mich04] M. S. Michael, S. R. S. Prabakaran, "High voltage electrochemical double layer capacitors using conductive carbons as additives", *Journal of Power Sources*, vol 136 (2), pp 250-256, 1 oct. 2004.
- [Mill07] JR Miller, "A brief history of supercapacitors", *Battery+ Energy Storage Technology*, ISSN1741-8666, Oct. 2007.
- [Mill08] J.R. Miller, S.M. Butler, "The Impact of Cell Temperature Non-Uniformity on Electrochemical Capacitor System Reliability", in *Proc. of 3rd European Symposium on Supercapacitors and Applications (ESSCAP)*, Roma (Italy), 6-7 nov. 2008.
- [More00] L. Moreau, "Etude de carbones activés microporeux de très haute surface spécifique pour supercondensateur à électrolyte organique", *Thèse de doctorat de l'Université de Paris 6*, 2000.
- [Mori96] T. Morimoto, K. Hiratsuka, Y. Sanada, K. Kurihara, "Electric double-layer capacitor using organic electrolyte", *Journal of Power Sources*, vol 60 (2), pp 239-247, jun. 1996.
- [Moss08] P. L. Moss, "Study of capacity fade of lithium-ion polymer battery with continuous cycling & power performance modeling og energy storage device", *Ph.D Theis from college of engineering, The Florida State University*, Spring Semester, 2008.
- [Mysy09] R. Mysyk, E. Raymundo-Piñero and F. Béguin, "Saturation of subnanometer pores in an electric double-layer capacitor", *Electrochemistry Communications*, vol. 11 (3), pp 554-556, mar. 2009.
- [Nozu09] R. Nozu, M. Iizuka, M. Nakanishi, M. Kotani, "Investigation of the life process of the electric double layer capacitor during float charging", *Journal of Power Sources*, vol 186 (2), pp 570-579, 15 jan. 2009.
- [Obre08] V. V. N. Obreja, "On the performance of supercapacitors with electrodes based on carbon nanotubes and carbon activated material-A review", *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vo 40 (7), pp 2596-2605, may 2008.
- [Pand06] A. G. Pandolfo, A.-F. Hollenkamp, "Carbon properties and their role in supercapacitors", *Journal of power sources*, vol. 157 (1), pp 11-27, apr 2006.
- [Pasc08a] C. Pascot, Ph. Guillemet, Y. Scudeller, T.Brousse, "Measurement of Heat Generation Rate of Double-Layer Super-Capacitors", in *Proc. of 3rd European Symposium on Supercapacitors and Applications (ESSCAP)*, Roma (Italy), 6-7 nov. 2008.
- [Pasc08b] C. Pascot, Ph. Guillemet, Y. Scudeller, T.Brousse, "Compact Thermal Models of Double-Layer-Super-capacitors", in *Proc. of 3rd European Symposium on Supercapacitors and Applications (ESSCAP)*, Roma (Italy), 6-7 nov. 2008.
- [Port05] C. Portet, P. L. Taberna, P. Simon, E. Flahaut, C. L. Robert, "High power density electrodes for Carbon supercapacitor applications", *Electrochimica Acta*, vol. 50 (20), pp 4174-4181, jul 2005.
- [Qush02] Deyang Qu, Hang Shi, "Studies of the activated carbons used in double-layer supercapacitors", *Journal of power sources*, vol. 109 (2), pp 403-411, jul. 2002.
- [Rehm08] C. Rehme, A. Rota, M. Wachtler, E. R. Piñero, F. Béguin, "Biobased Carbon Nano-Composites for Supercapacitor Applications, in *Proc. of 3rd European Symposium on Supercapacitors and Applications (ESSCAP)*, Roma (Italy), 6-7 nov. 2008.

- [Rick00] B. W. Ricketts, C. Ton-That, "Self-discharge of carbon-based supercapacitors with organic electrolytes", *Journal of Power Sources*, vol. 89 (1), pp 64-69, jul. 2000.
- [Righ66] R. A. Rightmire, "Electrical energy storage apparatus", *US Patent 3.288.641*, nov. 1966.
- [Rizo06a] N. Rizoug, "Modélisation électrique et énergétique des supercondensateurs et méthodes de caractérisation : Application au cyclage d'un module de supercondensateurs basse tension", *Thèse de doctorat de l'Ecole Centrale de Lille - Université des sciences et technologies de Lille*, 2006.
- [Rizo06b] N. Rizoug, P. Bartholomeus, P. Le Moigne, Study of the ageing process of a supercapacitor module using direct method of characterization", in *Proc. of 2nd European Symposium on Supercapacitors and Applications (ESSCAP)*, Lausanne (Switzerland), 2-3 nov. 2006.
- [Ruiz08a] V. Ruiz, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, "Effect of the thermal treatment of carbon-based electrodes on the electrochemical performance of supercapacitors", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 618 (1-2), pp 17-23, jul 2008.
- [Ruiz08b] V. Ruiz, C. Blanco, M. Granda, R. Santamaría, "Enhanced life-cycle supercapacitors by thermal treatment of mesophase-derived activated carbons", *Electrochimica Acta*, vol. 54 (2), pp 205-310, nov. 2008.
- [Ruiz08c] V. Ruiz, H. Malmberg, C. Blanco, A. Lundblad, P. Björnbo, R. Santamaría, "A study of Faradaic phenomena in activated carbon by means of macroelectrodes and single particle electrodes", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 618 (1-2), pp 33-38, jul. 2008.
- [Sakk09] M. Al Sakka, H. Gualous, J-V Mierlo, H. Culcu, "Thermal modeling and heat management of supercapacitor modules for vehicle applications", *Journal of Power Sources*, vol 194 (2), pp 581-587, 1 dec 2009.
- [Simo08] P. Simon, Y. Gogotsi, "Materials for electrochemical capacitors", *Nature Materials*, vol. 7 (11), pp. 845-854, nov. 2008.
- [Song00] H.-K. Song, H.-Y. Hwang, K.-H. Lee, 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, mar. 2000.
- [Song99] H.-K. Song, H.-Y. Hwang, K.-H. Lee, L.-H. Dao, "Electrochemical impedance spectroscopy of porous electrodes: the effect of pore size distribution", *Electrochimica Acta*, vol. 44 (20), pp 3513-3519, jun. 1999.
- [Tian08] Y. Tian, Y. Song, Z. Tang, Q. Guo, L. Liu, "Influence of high temperature treatment of porous carbon on the electrochemical performance in supercapacitor", *Journal of Power Sources*, vol. 184 (2), pp 675-681, 1 oct. 2008.
- [Tsud07] T Tsuda, C. L Hussey, "Electrochemical Applications of Ionic Liquids Room Temperature", *Electrochemical Society Interface. vol 16*, pp 42-49, 2007.
- [UeId94] M. Ue, K. Ida, S. Mori, "Electrochemical Properties of Organic Liquid Electrolytes Based on Quaternary Onium Salts for Electrical Double-Layer Capacitors", *Journal of the Electrochemical Society*, vol 141 (11), pp. 2989-2996, nov.1994.
- [Umem03] T. Umemura, Y. Mizutani, T. Okamoto, T. Taguchi, K. Nakajima, K. Tanaka, "Life expectancy and degradation behavior of electric double layer capacitor part I". in *Proc. of the 7th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials*, vol. 3 (1), pp 944-948, jun. 2003.
- [Urba09] M. Urbain, "Modélisation électrique et énergétique des accumulateurs Li-Ion. Estimation en ligne de la SOC et de la SOH", *Thèse de doctorat de Institut Polytechnique de lorraine*, 4 jun. 2006.
- [Vene07] P. Venet, "Amélioration de la sûreté de fonctionnement des dispositifs de stockage d'énergie", *Habilitation à diriger des recherches de l'Université de Lyon 1*, 24 oct. 2007.
- [Vina07] J-M. Vinassa, "Conversion et stockage de l'énergie dans le véhicule automobile, électrique et hybride : Approche expérimentale de l'évolution des performances et modélisation comportementale", *Habilitation à diriger des recherches de l'Université de Bordeaux 1*, 18 dec. 2007.

- [Wahd09] B. Wahdame, D. Candusso, X. François, F. Harel, J.-M. Kauffmann, G. Coquery, “Design of experiment techniques for fuel cell characterisation and development”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34 (2), pp 967-980, jan. 2009
- [Wang07] L. Wang, T. Morishita, M. Toyoda, M. Inagaki, “Asymmetric electric double layer capacitors using carbon electrodes with different pore size distributions”, *Electrochimica Acta*, vol 53 (2), pp 882-886, 1 dec. 2007
- [Weif05] Y.-Z. Wei, B. Fang, S. Iwasa, M. Kumagai, “A novel electrode material for electric double-layer capacitors”, *Journal of Power Sources*, vol. 141 (2), pp 386-391, 1 mar. 2005
- [Wrig01] R. B. Wright, C. G. Motloch, “Calendar-Life Studies of Advanced Technology Development Program Gen 1 Lithium Ion Batteries”, *INEEL for the US DOE*, DOE/ID-10844, mar. 2001.
- [Wuha07] M.-S. Wu, Y.-A. Huang, C.-H. Yang, J.-J. Jow, “Electrodeposition of nanoporous nickel oxide film for electrochemical capacitors”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32 (17), pp 4153-4159, dec. 2007
- [XuDi01] K. Xu, M. S. Ding, T. R. Jow, “Quaternary Onium Salts as Nonaqueous Electrolytes for Electrochemical Capacitors”, *Journal of the Electrochemical Society*, vol 148 (3), pp A267-A274, mar.2001.
- [Yang08] J. Yang, Y. Liu, X. Chen, Z. Hu, G. Zhao, “Carbon Electrode Material with High Densities of Energy and Power”, *Acta Physico-Chimica Sinica*, vol. 24 (1), pp 13-19, jan. 2008.
- [Yoon05] S. Yoon, J-H. Jang, B-H. Ka and S-M. Oh, “Complex capacitance analysis on rate capability of electric-double layer capacitor (EDLC) electrodes of different thickness”, *Journal of The Electrochemical society*, vol. 152 (7), pp A1418-A1422, jun. 2005.
- [Zhan09] Y. Zhang, H. Feng, X. Wu, L. Wang, A. Zhang, T. Xia, H. Dong, X. Li and L. Zhang, “Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34 (11), jun. 2009, pp 4889-4899.
- [Zhou07] S. Y. Zhou, X. H. LI, Z. X Wang, H. J. Guo, W. J. Peng, “Effect of activated carbon and electrolyte on properties of supercapacitor”, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 17 (6), pp 1328-1333, dec. 2007.
- [Zhuw08] M. Zhu, C. J. Weber, Y. Yang, d, M. Konuma, U. Starke, K. Kern, A. M. Bittner, “Chemical and electrochemical ageing of carbon materials used in supercapacitor electrodes”, *Carbon*, vol. 46 (14), pp 1829-1940, nov. 2008.

7. Table des illustrations

Figure 1.1 Premiers prototypes de supercondensateur de General Electric et SOHIO	12
Figure 1.2 Exemples de supercondensateurs commercialisés	14
Figure 1.3 Schéma de construction des électrodes, épaisseurs des couches: collecteur (30 μ m), matière active (100 μ m), conducteur électronique (10 μ m), séparateur (30 μ m).	15
Figure 1.4 Processus de stockage de l'énergie électrique	17
Figure 1.5 Principe de fonctionnement du processus hybride	17
Figure 1.6 Concordance entre la taille des particules et des pores dans le cas de l'acétonitrile	22
Figure 1.7 Comparaison des solvants en utilisant des paramètres normalisés	26
Figure 1.8 Evolution d'un solvant AN / GBL en fonction du pourcentage d'AN	27
Figure 1.9 Principe d'assemblage des supercondensateurs Batscap [Bats08]	28
Figure 1.10 Comparaison du dégagement gazeux de cellules à base de AN, PC, GBL [Kotz08]	30
Figure 1.11 Dégradations de cellules à base de carbone activé et de propylène carbonate durant des essais de vieillissement à différents niveau de tension et à 60°C [Ishi09].	31
Figure 1.12 Composition du gaz dégagé pour une électrode vieillie à 4V et 60°C pendant 50h	32
Figure 2.1 Plateforme expérimentale (CACYSSÉE - IMS)	34
Figure 2.2 Procédure de mesure de la capacité et de la résistance série équivalente d'un SC	35
Figure 2.3 Mesure de la capacité selon la norme IEC 62576 pour deux échantillons C et E	37
Figure 2.4 Mesure de la résistance série équivalente pour les deux échantillons C et E	37
Figure 2.5 Mesure de la capacité avec correction de la chute de tension	38
Figure 2.6 Mesures d'EIS en mode potentiostatique pour différents U_{AC}	40
Figure 2.7 Courants I_{AC} induits par les amplitudes U_{AC} du potentiostat	40
Figure 2.8 Evolution des amplitudes de la tension pour l'EIS en mode galvanostatique	41
Figure 2.9 Mesures EIS sur deux échantillons C et E (Diagramme de Nyquist à gauche, zoom sur les moyennes fréquences à droite)	43
Figure 2.10 Structure et modèle électrique équivalent d'une électrode poreuse	44
Figure 2.11 Modèle électrique équivalent d'un pore cylindrique uniforme	45
Figure 2.12 Simulation du modèle d'impédance d'un pore	46
Figure 2.13 Simulation du modèle d'une électrode poreuse réelle et impact du paramètre γ sur sa réponse fréquentielle	48
Figure 2.14 Procédure d'identification des paramètres du modèle d'impédance ZSC	50
Figure 2.15 Comparaison mesure/modèle ZSC pour deux échantillons C et E pour une tension de polarisation $U_{DC}=2V$	51
Figure 2.16 Spectres d'impédance pour un SC de type E à différentes tensions de polarisation	52
Figure 2.17 Evolution des paramètres du modèle avec la tension (échantillons C et E)	53
Figure 2.18 Evolution de l'impédance d'une cellule E en fonction de la température ambiante	54
Figure 2.19 Evolution des paramètres du modèle ZSC en fonction de la température ambiante	54
Figure 2.20 Développement du modèle TLM en circuit électrique équivalent.	55

Figure 2.21	Résultats d'impédance du circuit électrique équivalent au modèle TLM en fonction du nombre de branches RC	56
Figure 2.22	Circuit électrique équivalent d'un supercondensateur (CESC)	57
Figure 2.23	Comparaison mesure/modèle CESC pour deux échantillons A et B	57
Figure 2.24	Influence de γ sur l'évolution de la tension d'un CPE durant une charge pour $C/I=100F.s^{-1}/A$ et pour un temps de charge de 100s	58
Figure 2.25	Mise en évidence des deux processus d'évolution de la tension en circuit ouvert	60
Figure 2.26	Procédure d'identification de γ sur un cycle de charge/décharge à 400A	60
Figure 2.27	Valeurs identifiées de γ pour les échantillons C et E	61
Figure 2.28	Procédure d'identification des paramètres R_s et R_{el}	61
Figure 2.29	Valeurs identifiées pour les deux résistances R_s et R_{el} en charge et en décharge	62
Figure 2.30	Cycle de charge/décharge avec un courant de 50A pour les échantillons C et E.	62
Figure 2.31	Capacité identifiée en charge et en décharge pour les échantillons C et E.	63
Figure 2.32	Capacité identifiée en tenant compte du comportement CPE en charge et en décharge pour les échantillons C et E	64
Figure 2.33	Comparaison mesure/simulation du modèle CESC pour un profil en courant type	65
Figure 2.34	Détail de la comparaison mesure/simulation du modèle CESC	66
Figure 2.35	Voltampérogramme des échantillons C et E pour des vitesses de balayage de 1, 10 et 20 $mV.s^{-1}$.	67
Figure 2.36	Capacité en charge et en décharge extraite des essais de voltammétrie cyclique pour les deux vitesses de balayage 1 et 20 $mV.s^{-1}$	67
Figure 2.37	Influence des paramètres du modèle du SC sur la forme du voltampérogramme	68
Figure 3.1	Schéma de principe du système de « floating »	72
Figure 3.2	Banc de vieillissement calendaire pour supercondensateurs	73
Figure 3.3	Evolution de l'impédance à 2.5V de la cellule A22 en vieillissement calendaire	76
Figure 3.4	Evolution des paramètres du modèle d'impédance à 2.5V de l'élément A22	77
Figure 3.5	Evolution de l'impédance à 0V de la cellule A22 en vieillissement calendaire	78
Figure 3.6	Evolution des paramètres du modèle d'impédance à 0V de l'élément A22	79
Figure 3.7	Evolution de l'impédance à 2.5V de la cellule A22 après changement de mode de vieillissement.	80
Figure 3.8	Evolution des paramètres du modèle d'impédance pour l'élément A22	81
Figure 3.9	Fuite d'électrolyte de la cellule A22 en fin de vie	82
Figure 3.10	Réponse en tension de la cellule A22 et évolution avec le vieillissement	82
Figure 3.11	Evolution des capacités à 0V et à 2.5V pour la cellule A22.	83
Figure 3.12	Evolution du voltamogramme de la cellule A22 pour un balayage à 10mV/s	84
Figure 3.13	Courant de floating pour la cellule A22	84
Figure 3.14	Impact des conditions de test sur l'évolution des paramètres des cellules A	86
Figure 3.15	Impact d'une augmentation de 100mV sur les paramètres des cellules A22 et A23	87
Figure 3.16	Impact d'une augmentation de 10°C sur les paramètres des cellules A13 et A23	87
Figure 3.17	Détermination des critères de fin de vie en vieillissement calendaire	88
Figure 3.18	Evolution des paramètres des cellules H12, H13, H22 et H23.	89
Figure 3.19	Evolution des paramètres des cellules B21, B22, B23 et B24	90
Figure 3.20	Evolution des paramètres des cellules C14, C23, C24 et C25	91
Figure 3.21	Fuite d'électrolyte suite au vieillissement des cellules C 2000F	92
Figure 3.22	Evolution des paramètres des cellules E14, E15 E23, E24 et E25	92
Figure 3.23	Déformation des cellules de type E après vieillissement	93
Figure 3.24	Evolution des paramètres des cellules D21, D22, D23 et D24	94
Figure 3.25	Photo de l'élément D24 après défaillance	94
Figure 3.26	Vieillessement des cellules F13, F14 et F23 à base de carbonate de propylène	95
Figure 3.27	Impact de la nature du solvant sur l'évolution des paramètres au cours du vieillissement calendaire	96
Figure 3.28	Déformation des éléments SC au cours du vieillissement	96
Figure 3.29	Evolution de la capacité à l'état chargé et à vide des cellules A12, F13, H12 et H13	97
Figure 3.30	Evolution de la capacité à l'état chargé et à vide des cellules C14, B14, E14 et D14.	98
Figure 3.31	Radiographie X des cellules A et B à l'état neuf	99

Figure 3.32 Radiographie X de cellules F neuves et vieilles	99
Figure 3.33 Courant de floating des cellules A en fonction du vieillissement	100
Figure 3.34 Evolution du courant de floating pour les cellules C, E, F et H	101
Figure 3.35 Variation de la résistance série et de la capacité par rapport à l'état initial pour les cellules C24a, C24b, E24a et E24b.	102
Figure 3.36 Durées de vie extraites des essais sur les cellules A et durée de vie estimée en fonction de la tension et de la température	103
Figure 3.37 Durées de vie estimées pour les cellules de type C et E.	104
Figure 4.1 Evolution du spectre d'impédance au cours du cyclage actif	109
Figure 4.2 Evolution des paramètres de la cellule Ac1 au cours de 20 000 cycles	110
Figure 4.3 Evolution de la réponse en tension pour des cycles de charge/décharge à 200A	111
Figure 4.4 Evolution des paramètres de la cellule Ac1 en fonction du nombre de cycles	112
Figure 4.5 Evolution des paramètres de la cellule Ac1 normalisés par rapport aux paramètres initiaux en fonction du nombre de jours de repos après 100 000 cycles	113
Figure 4.6 Profils de courant et réponse en tension initiale pour les cellules Ac1 et Ac2	113
Figure 4.7 Influence du profil de courant de cyclage sur les paramètres de Ac1 et Ac2	114
Figure 4.8 Evolution des paramètres de la cellule Hc1 en fonction du nombre de cycles	115
Figure 4.9 Comparaison du vieillissement cyclage / calendaire des éléments A et H	118
Figure 4.10 Pondération du profil de tension avec les facteurs d'accélération	119
Figure 4.11 Comparaison du vieillissement des modules après 90 000 cycles	119
Figure 4.12 Evolution de la capacité au cours du cyclage actif du module 5	120
Figure 4.13 Architecture électrique d'un véhicule micro-hybride	121
Figure 4.15 Modèle du système dans Simulink	122
Figure 4.16 Profil de courant en entrée du groupe machine-convertisseur	122
Figure 4.17 Tension et courant d'un élément neuf et vieilli, à deux consommations d'auxiliaires	123

Tableaux

Tableau 1.1 Performances des supercondensateurs commercialisés [Burk07]	13
Tableau 1.2 Différents types de supercondensateurs et électrodes mises en jeu.....	19
Tableau 1.3 Propriétés des solvants organiques [UeId94]	25
Tableau 1.4 Evolution des caractéristiques des électrodes avec le vieillissement [Zhuw08]	29
Tableau 1.5 Influence du vieillissement sur la composition chimique à la surface d'une électrode au carbone activé	31
Tableau 2.1 Données constructeurs de deux échantillons C et E.....	36
Tableau 2.2 Paramètres obtenus par la procédure d'identification (ident.) et par optimisation (optim.) pour une tension de polarisation $U_{DC}=2V$	51
Tableau 3.1 Liste des échantillons de test et conditions expérimentales.....	74
Tableau 3.2 Protocole de caractérisation périodique.....	75
Tableau 4.1 Cellules utilisées pour le cyclage actif et leurs conditions de test respectives.	108