HAL
open science

Evaluation et modélisation du vieillissement des supercondensateurs pour des applications véhicules hybrides

Ramzi Chaari

To cite this version:

Ramzi Chaari. Evaluation et modélisation du vieillissement des supercondensateurs pour des applications véhicules hybrides. Autre [cond-mat.other]. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2013. Français. NNT : 2013BOR14828 . tel-01086867

HAL Id: tel-01086867

https://theses.hal.science/tel-01086867

Submitted on 25 Nov 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 : 4828

THÈSE

Présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR

Par Ramzi CHAARI

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Électronique

****

Evaluation et modélisation du vieillissement des supercondensateurs pour des applications véhicules hybrides

****

Soutenue le 11 Juillet 2013

Devant la commission d'examen formée de :
Gérard COQUERY, Directeur de Recherche, IFSTTAR Président
Philippe LEMOIGNE, Professeur, Ecole Centrale Lille Rapporteur
Pascal VENET, Professeur, Université Lyon 1 Rapporteur
Olivier CAUMONT, Docteur Ingénieur, Blue Solutions Examinateur
Jean-Michel VINASSA, Professeur, Institut Polytechnique Bordeaux Directeur de thèse
Olivier BRIAT, Maître de Conférences, Université Bordeaux 1 Co-encadrant de thèse

Université Bordeaux 1
Les Sciences et les Technologies au service de l'Homme et de l'environnement

Remerciements

Je suis très honoré que Monsieur Philippe LEMOIGNE, Professeur à école Centrale Lille et Monsieur Pascal VENET, Professeur à l'Université de Lyon 1, aient accepté d'être rapporteurs de ma thèse. Je les remercie chaleureusement pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et pour les remarques constructives sur la poursuite de mes travaux.
Je remercie vivement Monsieur Gérard COQUERY, Directeur de Recherche à IFSTTAR Satory et Monsieur Olivier CAUMONT, Docteur Ingénieur à Blue Solutions, pour avoir accepté de participer à ce jury.

Je tiens particulièrement à remercier Monsieur Jean-Michel VINASSA, Professeur à l'Institut Polytechnique de Bordeaux et responsable de l'équipe puissance du groupe fiabilité au laboratoire IMS Bordeaux, pour m'avoir donné des conditions très favorables au développement et à la valorisation de mes travaux de recherches au sein de son équipe, pour ses qualités humaines et pour ses nombreux encouragements et conseils. Je tiens à remercier également Monsieur Olivier BRIAT, Maître de Conférences à l'Université Bordeaux 1, pour son soutien, sa motivation et sa forte implication dans la direction de ces travaux de thèse.

Mes remerciements seraient incomplets si je ne mentionnais pas l'ensemble des membres du laboratoire IMS, en particulier les membres de l'équipe puissance pour leur aide.

Enfin j'adresse mes remerciements les plus affectueux à mes parents, ma chère mère Monira qui a consacré toute sa vie à mon éducation, mon cher père Abddelhamid, pour ses efforts et ses conseils. Je dédie également cette thèse à ma femme Sirine, qui a toujours été présente pour m'encourager tout au long de ces années de thèse sans oublier. A mes filles Ella et Kenza que j'embrasse très fort.

Sommaire

Introduction générale **5**

1 Propriétés, utilisation et modélisation des supercondensateurs **7**

1.1 Introduction 7
1.2 Spécificités et caractéristiques principales 7
1.3 Technologie et principe de fonctionnement 10
1.3.1 Les constituants de la cellule supercondensateur 10
1.3.1.1 Electrodes et carbone activé 11
1.3.1.2 Electrolyte 12
1.3.1.3 Séparateur 13
1.3.1.4 Collecteur de courant 14
1.3.1.5 Assemblage de la cellule SC 14
1.3.2 Principe de stockage de charge 15
1.3.2.1 Processus électrostatique 16
1.3.2.2 Pseudo capacité 17
1.3.2.3 Différents types de supercondensateurs 18
1.4 Applications et enjeux principaux 19
1.4.1 Véhicules hybrides routiers 19
1.4.2 Transport ferroviaire 22
1.5 Vieillissement accéléré des supercondensateurs 23
1.6 Etat de l'art des modèles de supercondensateurs pour la simulation 24
1.6.1 Modélisation électrochimique 24
1.6.2 Modélisation à base de circuits électriques équivalents 25
1.6.2.1 Modèle simple de type RC 25
1.6.2.2 Modèle de type RC à 3 branches 26
1.6.2.3 Modèle de type « ligne de transmission » 27
1.6.3 Couplage avec des modèles thermiques 29
1.7 Conclusion 30

2 Quantification du vieillissement des supercondensateurs **31**

2.1 Introduction 31
2.2 Présentation de la plate-forme expérimentale 31
2.3 Méthodes de caractérisation électrique 33
2.3.1 Mesures dans le domaine temporel 33
2.3.2 Spectroscopie d'impédance 34
2.4 Vieillissement calendaire 36
2.4.1 Spécificités des essais calendaires 36
2.4.2 Définition d'un plan d'expérience 36
2.4.3 Suivi du courant de fuite 38
2.4.4 Conditions expérimentales pour le vieillissement calendaire 39
2.4.5 Résultats expérimentaux 40
2.4.5.1 Paramètres suivis en vieillissement calendaire 40
2.4.5.2 Evolution de l'impédance 41
2.4.5.3 Impact des conditions de tests 43
2.4.5.4 Dépendance du courant de fuite avec les conditions de vieillissement 44
2.4.5.5 Bilan des essais calendaires 45
2.5 Vieillissement en cyclage actif 45

2.5.1 Définition d'un profil de sollicitation 45
2.5.2 Caractérisation en ligne 47
2.5.3 Définition d'un plan d'expérience 47
2.5.4 Conditions expérimentales pour le vieillissement en cyclage actif 48
2.5.5 Assemblage des échantillons en module 49
2.5.6 Validation des assemblages et des protocoles de test 50
2.5.7 Résultats expérimentaux 52
2.5.7.1 Indicateur de vieillissement et critère de fin de vie en cyclage actif 52
2.5.7.2 Evolution des paramètres en cyclage actif 53
2.5.7.3 Influence des conditions de test 58
2.5.7.4 Comparaison des technologies avec électrolytes ACN et PC 62
2.5.8 Conclusion 63

3 Phénomène particulier propre au cyclage actif 64

3.1 Introduction 64
3.2 Phénomène de régénération 64
3.2.1 Définition des conditions expérimentales 65
3.2.2 Impact de la régénération sur l'évolution des performances 68
3.2.3 Quantification de la régénération de capacité 69
3.2.3.1 Méthode de quantification 69
3.2.3.2 Dépendance de la régénération en fonction du vieillissement 70
3.2.4 Effets des conditions d'arrêt sur la régénération de capacité 71
3.2.4.1 Influence de la tension d'arrêt 71
3.2.4.2 Influence de la température 73
3.2.5 Bilan des résultats 74
3.2.6 Modélisation de la régénération de la capacité 75
3.2.6.1 Définition du modèle 75
3.2.6.2 Validation du modèle 76
3.2.7 Conclusion 77
3.3 Comportement thermique en cyclage actif 78
3.3.1 Dépendance en température de l'impédance 78
3.3.2 Nature de l'auto-échauffement en cyclage actif 79
3.3.2.1 Pertes par effet Joule 80
3.3.2.2 Phénomènes réversibles 82
3.3.2.3 Source de chaleur totale 84
3.3.3 Modélisation thermique et validation 84
3.4 Conclusion 86

4 Modélisation du vieillissement des supercondensateurs 87

4.1 Introduction 87
4.2 Durée de vie d'un système de stockage d'énergie 87
4.3 Etat de l'art des modèles de vieillissement 89
4.4 Modélisation du vieillissement 91
4.4.1 Définition d'un modèle de vieillissement 91
4.4.1.1 Exploitation des résultats de la littérature 91
4.4.1.2 Proposition d'un nouveau modèle de vieillissement 93
4.4.1.3 Bilan des causes et conséquences du modèle 96
4.4.2 Validation du modèle de vieillissement 97
4.4.3 Introduction des facteurs de vieillissement 99
4.4.4 Identification et validation 100

4.5 Comparaison des modes de vieillissement 104
4.6 Prise en compte de la régénération dans la modélisation de la capacité en cyclage actif 106
4.7 Conclusion 107

Conclusion générale 110

Références.....113

Table des illustrations.....118

Tableaux.....120

Introduction générale

Motivés par les préoccupations énergétiques et environnementales, les décideurs du monde entier se tournent vers les véhicules électrifiés comme solution partielle à la réduction de la consommation des énergies fossiles et des émissions de CO_2. Dans ce sens, le développement des technologies de type véhicule électrique et hybride (VEH) est notable. Cette technologie fait appel à des systèmes de stockage d'énergie (SSE) associés à une propulsion électrique. L'utilisation d'un SSE hybridé, c'est-à-dire associant une source de puissance et une source d'énergie, devrait être avantageuse en termes d'énergie et de puissance spécifiques. Grace à leurs caractéristiques, les supercondensateurs constituent une solution pour satisfaire les échanges de puissance rapides. Leur utilisation vise à prolonger la durée de vie et améliorer le rendement de la source d'énergie qui leur est associée.

Le succès de l'intégration des supercondensateurs dans de telles applications nécessite la connaissance de leur comportement électrique et thermique, leur rendement au cours de l'utilisation et sur leur durée de vie. La fiabilité des supercondensateurs repose sur leur capacité à assurer les fonctionnalités requises par l'application dans des conditions d'usage données tout au long de la vie du système de stockage. Ainsi l'objectif de cette thèse est l'évaluation du vieillissement et la définition d'un modèle permettant la prédiction de l'état de santé des supercondensateurs.

Dans le premier chapitre, on aborde la technologie des supercondensateurs, leur constitution, leurs propriétés ainsi que leur principe de stockage d'énergie. Nous portons aussi un intérêt particulier aux derniers éléments commerciaux disponibles utilisés dans les modules supercondensateurs. L'étude de la fiabilité passe par des essais de vieillissement accéléré dont la méthodologie est présentée. Ce chapitre se termine par une présentation des différentes méthodes de modélisation électrique afin d'identifier tous les paramètres électriques susceptibles de nous renseigner sur l'évolution des performances au cours du vieillissement.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude du comportement de la cellule supercondensateur pour les deux modes de vieillissement en cyclage actif et en calendaire. Pour les tests de vieillissement accéléré, une définition des méthodes de caractérisation est proposée pour quantifier précisément le vieillissement. Grâce à la définition d'indicateurs de vieillissement et de critères de fin de vie, un plan d'expérience est proposé afin d'évaluer l'influence des facteurs majeurs, que sont la tension et la température, sur l'évolution des performances.

Dans le troisième chapitre, nous nous intéressons aux phénomènes non stationnaires propres au cyclage actif qui sont la régénération et le comportement thermique. Concernant la régénération des performances au cours du vieillissement, un plan d'expérience spécifique a été mis en œuvre en prenant en considération des arrêts réguliers uniformes. Une campagne de test en cyclage actif est menée pour quantifier la régénération et évaluer l'impact des conditions d'arrêt sur le comportement de la cellule durant les temps de repos. Cette partie se termine par la proposition d'un modèle prédictif de la capacité disponible après un temps de repos.

En complément, une étude thermique est entreprise pour une meilleure compréhension du phénomène d'auto-échauffement et des phénomènes thermiques réversibles. Le rôle des phénomènes de transport de charge dans la génération dynamique de la chaleur est étudié. Des essais thermiques sont exploités pour identifier la source de chaleur responsable de la variation de température sur des cycles de charge et décharge.

Dans le quatrième chapitre, différentes méthodes de modélisation du vieillissement applicables aux supercondensateurs sont présentées et discutées. Ensuite, un modèle de vieillissement non linéaire est développé pour la prédiction de l'évolution des indicateurs de vieillissement dans un domaine de validité restreint. La base de données expérimentale est utilisée pour l'identification et la validation du modèle de vieillissement. Pour une amélioration de l'estimation du vieillissement, la combinaison des modèles de régénération et de vieillissement est proposée.

1 Propriétés, utilisation et modélisation des supercondensateurs

1.1 Introduction

Les supercondensateurs sont connus comme des éléments de stockage d'énergie électrique caractérisés par une densité de puissance importante qui atteint des dizaines de kW/kg [1] [2]. L'utilisation du carbone activé pour les électrodes permet d'atteindre des grandes valeurs de capacité (jusqu'à 9000 F) et d'accroître la quantité d'énergie stockée. Grâce à ces propriétés, les supercondensateurs peuvent répondre à des besoins en puissance crête importante, difficilement couverts par des composants énergétiques comme les batteries d'accumulateurs.

Dans ce chapitre on aborde le développement de la technologie supercondensateur ainsi que les domaines d'applications. L'intégration de cette technologie dans le domaine du transport est détaillée en se basant sur des exemples de produits commercialisés.

La suite de ce chapitre est consacrée à la présentation des phénomènes physico-chimiques permettant le stockage d'énergie (électrostatique et faradique) ainsi qu'à celle des constituants des supercondensateurs.

Un état de l'art de la modélisation électrique est présenté. La complexité ainsi que la précision des modèles comportementaux sont discutées. Enfin, les phénomènes de vieillissement du SC au cours de l'utilisation sont analysés. Leur impact sur la structure interne de la cellule et les mécanismes responsables de la dégradation des performances énergétiques sont discutés.

1.2 Spécificités et caractéristiques principales

Grâce à leur principe général, les cellules électrochimiques utilisent deux électrodes séparées par un électrolyte pour stocker l'énergie électrique. Différents composant sont basés sur ce principe de fonctionnement et sont classés généralement selon leur capacité en énergie et en puissance. Pour les besoins importants en énergie, on trouve les batteries et les piles à combustibles. Pour les applications qui demandent des niveaux de puissances élevés durant des courtes durées, on trouve les condensateurs conventionnels.

En s'appuyant sur le diagramme de Ragone, la figure 1.1 montre que les supercondensateurs se positionnent entre les cellules énergétiques (batteries) d'un côté et les cellules avec une puissance importante de l'autre côté (condensateurs) [3].

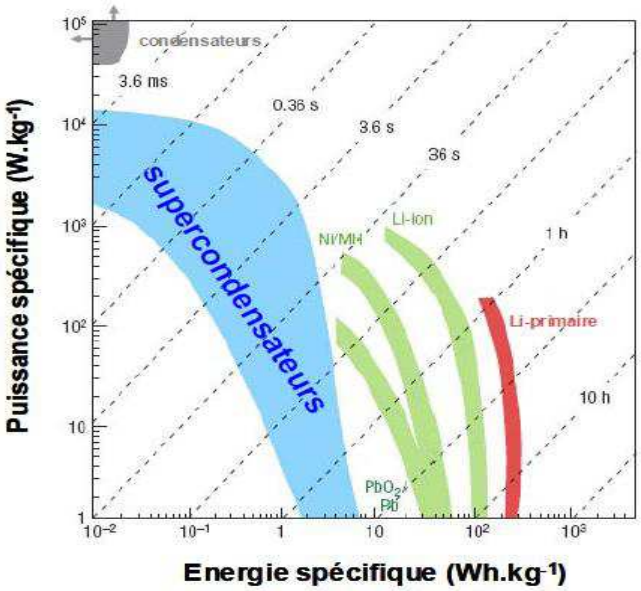


Figure 1.1 Comparaison des systèmes de stockage d'énergie dans le plan de Ragone

Le Tableau 1.1 est utilisé pour s'affranchir de l'interprétation du plan de Ragone en comparant les caractéristiques de quelques exemples d'éléments de stockage d'énergie.

Tableau 1.1 Caractéristiques d'une sélection d'éléments de stockage d'énergie

Système de stockage d'énergie	Condensateurs	Supercondensateur	Accumulateur Ni-MH	Accumulateur Li-ion
Principe de stockage d'énergie	Electrostatique	Electrostatique	Réactions faradiques	Réactions faradiques
Energie maximum (Wh/kg)	< 0.1	1 - 10	43 - 70	90 - 200
Puissance maximum (W/kg)	> 50.000	1000 - 20.000	250 - 1250	750 - 1250
Durée de vie (nb cycles)	infinie	1.000.000	1000	2.000 - 10.000
Temps de charge/décharge	ms	sec	min - h	min - h
Température de fonctionnement (°C)	-20 → 850	-40 → 65	-20 → 60	-20 → 60

Le principe de stockage d'énergie des supercondensateurs est non faradique. Il est basé sur l'adsorption des ions à la surface des électrodes poreuses, ce qui confère une grande rapidité dans le processus de charge/décharge (de l'ordre de la seconde), contrairement aux batteries qui sont basées sur des réactions faradiques beaucoup plus lentes (constante de temps de l'ordre de l'heure). Les supercondensateurs présentent une espérance de vie importante grâce à une très bonne cyclabilité (de l'ordre du million de cycles). Leur rendement énergétique est également élevé, même à fort niveau de puissance, de par leur principe de stockage électrostatique et leur faible résistance interne [4]. De plus, les supercondensateurs, comparés aux autres technologies, offrent une plage de température plus étendue, en particulier dans le froid (jusqu'à -40°C). Grâce, d'une part à la grande porosité du carbone activé, et d'autre part au principe de double couche électrique au niveau des deux interfaces électrode-électrolyte, la capacité spécifique atteinte est très importante. L'utilisation de collecteurs de courant à forte conductivité électronique et d'un électrolyte à forte conductivité ionique permet de minimiser la résistance série (inférieure au mΩ).

Grâce à ces caractéristiques, les supercondensateurs sont destinés à des applications nécessitant une forte densité de puissance sur une plage de température étendue. La technologie supercondensateur progresse constamment notamment grâce à production industrielle de nombreux constructeurs [5]. Le Tableau 1.2 présente les caractéristiques des principaux supercondensateurs commercialisés [1].

Tableau 1.2 Performances des supercondensateurs commercialisés

Constructeur	Pays	Electrolyte (*)	Un (V)	C (F)	R (mΩ)	E_{max} (W/kg)	Masse (g)
Maxwell	USA	ACN	2.7	650-3000	0.8-0.29	4.11-5.96	160-510
Batscap	France	ACN-PC	2.7	650-3000	0.8-0.27	4.2-6	150-500
LS Mtron	Corée	ACN-	2.7-2.8	3-3000	60-0.4	2.03-5.19	1.5-630
Nesscap (cyl)	Corée	ACN	2.7	650-3000	0.5-0.22	3.21-5.73	210-530
Nesscap (pris)	Corée	ACN	2.7	600-5000	0.64-0.25	2.9-5.44	210-930
Ioxus	USA	ACN	2.7	100-3000	4.2-0.26	5.1-6	200-510
Nippon chemicon	Japon	-	2.5	350-2300	0.8-1.2	-	90-490
Wima	Allemagne	-	2.5	100-6500	0.18-9	2.4-4.3	40-1250
JSR Micro (lami)	USA	Li ion	3.8	1100-2200	0.8-0.5	10-10	17-32
JSR Micro (pris)	USA	Li ion	3.8	2300-3300	0.6-0.7	8-12	-

(*) ACN pour l'acétonitrile et PC pour carbonate de propylène

La Figure 1.2 montre quelques exemples de supercondensateurs commercialisés sous forme de cellule seule (cylindrique ou prismatique) ou sous forme de module.

Figure 1.2 Exemples de supercondensateurs commercialisés (cellules, modules)

1.3 Technologie et principe de fonctionnement

Le principe de stockage est basé sur l'interaction électrostatique à l'interface électrode/électrolyte (épaisseur de l'ordre de quelques nanomètres) appelée double couche électrique ou électrochimique.

1.3.1 Les constituants de la cellule supercondensateur

La figure 1.3 illustre la structure simplifiée d'un supercondensateur. Elle est constituée de deux électrodes de part et d'autre d'un séparateur poreux assurant l'isolation électrique sans s'opposer au mouvement des charges ioniques. Les électrodes sont imprégnées par un électrolyte permettant le transfert ionique. Le collecteur de courant est utilisé pour assurer la liaison des électrodes avec l'extérieur.

La construction d'un supercondensateur prend en compte plusieurs points tels que:

- une grande surface active qui participe au stockage des charges, la distribution et la taille des pores sont accessibles aux ions de l'électrolyte.
- une grande conductivité électrique pour minimiser les pertes de puissances à travers la résistance des matériaux.

- une mouillabilité de l'électrolyte pour faciliter l'accès à la surface de l'électrode (capacité de l'électrolyte à s'insinuer dans la structure poreuse).

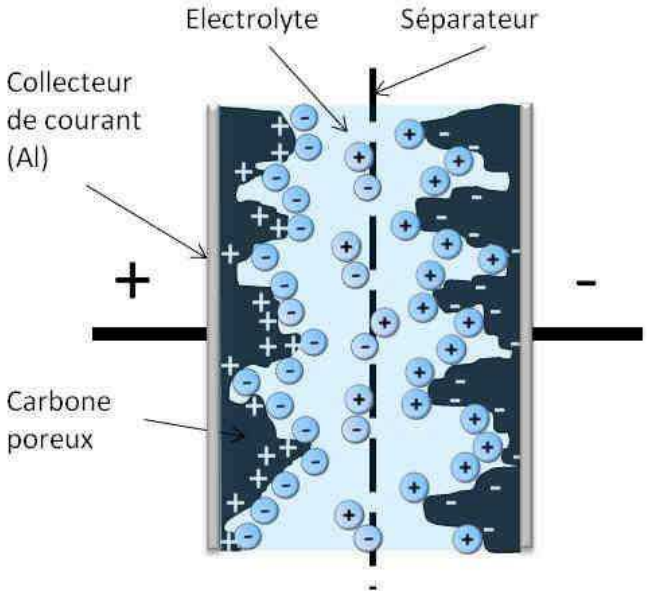


Figure 1.3 Structure simplifiée d'un supercondensateur

1.3.1.1 Electrodes et carbone activé

Le mécanisme de stockage de charge se fait au niveau de la double couche et par conséquent au niveau de la surface des deux électrodes. Les caractéristiques de la surface des deux électrodes ont une grande influence sur la capacité de la cellule SC et sur la densité de puissance [6]. Les propriétés de l'électrode sont déterminées par la sélection du matériau. Le carbone est souvent utilisé comme matière d'électrode, il est employé sous différentes formes, chacune ayant ses avantages et inconvénients:

- nanotube : caractérisé par une grande mouillabilité vis-à-vis de l'électrolyte mais limité en surface spécifique,
- aérogel : porosité contrôlée, bonne puissance mais énergie faible,
- tissus : surface spécifique élevée jusqu'à 3000 m^2g^{-1},
- carbone activé : hautes performances en termes d'énergie, puissance et simplicité de la mise en œuvre.

Actuellement, le carbone actif est la matière la plus utilisée au niveau des produits commercialisés et permet d'atteindre une capacité jusqu'à 200 Fg^{-1} pour des électrolytes organiques et aqueux. Généralement le carbone utilisé passe par un processus d'activation dans le but d'augmenter la porosité des électrodes [7] [8]. De ce fait, le matériau obtenu fortement poreux a une masse inférieure à sa masse initiale. L'activation du carbone peut être

physique ou chimique. Le carbone activé possède une surface spécifique et un volume spécifique importants, respectivement de l'ordre de 800 à 3000 m^2g^{-1} et 0.2 à 0.6 cm^3g^{-1}.

La mobilité des ions à l'intérieur des pores est différente de la mobilité des ions dans la masse de la solution électrolytique. Elle est fortement influencée par la taille des pores. Avec l'activation du carbone, les pores aux niveaux des électrodes peuvent être classés selon leur taille dans les trois catégories suivantes, également illustrées sur la figure 1.4 [9] [10].

- micropores : taille < 2 nm → représente 95% de la surface
- méso pores : 2nm <taille<50nm → représente moins de 5% de la surface
- macropores : taille > 50 nm

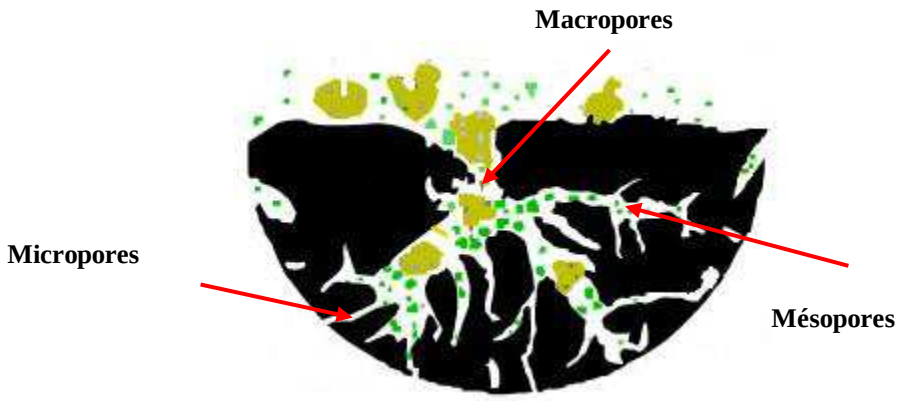


Figure 1.4 Structure poreuse du carbone activé

1.3.1.2 Electrolyte

Le choix d'un électrolyte est très important dans un supercondensateur. Les deux principaux critères sont le domaine de stabilité électrochimique et la conductivité ionique. La tension d'utilisation dépend de la tension de décomposition de l'électrolyte limitant la quantité d'énergie stockée. La densité de puissance dépend de la résistance équivalente qui est fortement liée à la conductivité de l'électrolyte [11].

En plus de la tension et de la conductivité, la température est un facteur important. En effet, il faut s'assurer, pour une plage d'utilisation en température, que le sel dans l'électrolyte reste soluble et que le solvant soit toujours en phase liquide. Usuellement, la gamme de température requise pour un supercondensateur commercial se situe entre - 30 et 65°C.

Actuellement, les électrolytes aqueux et organique sont les plus utilisés dans la plupart des produits commercialisés. Les principales caractéristiques de ces électrolytes sont résumées dans le Tableau 1.3.

Les électrolytes aqueux sont caractérisés par leur conductivité élevée qui permet d'obtenir des capacités élevées, de l'ordre de 200 $F.g^{-1}$, et des résistances internes faibles. De

plus, leur prix et leur impact environnemental restent faibles et, contrairement aux électrolytes organiques, il n'y a pas de risque d'explosion en cas de surchauffe. Leur plage d'utilisation en température est limitée à basse température aux environs - 20°C, par solidification de l'électrolyte. L'inconvénient de ce type d'électrolyte est la faible fenêtre de stabilité électrochimique de l'eau pour laquelle la décomposition survient à un potentiel thermodynamique de 1,23 V. La limite d'utilisation se situe donc aux environs de 1V.

Les supercondensateurs qui utilisent un électrolyte organique sont caractérisés par une tension de polarisation nominale située entre 2 et 3 V. Dans le cas des électrolytes à base de l'acétonitrile (ACN), la température de fusion est -46°C et la température d'ébullition autour de 82°C. La capacité d'un supercondensateur dépendant de la correspondance entre les ions positifs et négatifs vis-à-vis de la taille des pores de l'électrode, les sels composant l'électrolyte sont choisis en conséquence.

Tableau 1.3 Caractéristique des électrolytes utilisés dans un SC

Electrolyte	Tension d'utilisation (V)	Conductivité à 25°C ($mS.cm^{-1}$)	Température d'utilisation (°C)
aqueux	< 0.9	> 400	[-20, 100]
organique	~ 3	50	[-50, 100]
ionique	< 4	15	[-20, 100]

Les liquides ioniques sont des électrolytes beaucoup plus visqueux que les électrolytes aqueux ou organiques. Les supercondensateurs qui utilisent de tels électrolytes ont une résistance série importante, comparativement aux électrolytes organiques, et une capacité réduite vis à vis des électrolytes aqueux. Cependant, ils présentent une bonne stabilité thermique.

1.3.1.3 Séparateur

Les deux électrodes et l'électrolyte représentent les deux quantités nécessaires qui participent au stockage des charges lors de l'apparition d'une différence de potentiel. Le séparateur empêche le court-circuit électrique entre les deux électrodes. Grâce à sa forte conductivité ionique, le séparateur représente un milieu perméable aux ions électrolytiques et assure le transfert de charge. Plusieurs types de séparateur sont utilisés en fonction du type d'électrolyte. Le séparateur polymère ou papier peut être utilisé avec des électrolytes organiques. Des séparateurs en fibres de verre sont souvent utilisés avec les électrolytes aqueux [12]. Pour une meilleure performance du supercondensateur, le séparateur doit avoir

une résistance électrique très élevée, une conductivité ionique importante et une faible épaisseur. De manière générale, l'épaisseur du séparateur est comprise entre 15 et 50 µm. la porosité, volume de vide par rapport au volume total du matériau, est généralement comprise entre 45 et 90 %.

1.3.1.4 Collecteur de courant

Il est utilisé pour assurer la liaison et le passage d'une électrode vers la borne associée du supercondensateur. Il dispose d'une forte conductivité électrique dans le but de réduire la résistance totale du SC et d'améliorer la puissance spécifique. Pour les supercondensateurs à base d'électrolyte organique, l'aluminium est souvent utilisé [13] et une couche de passivation protège l'aluminium de la corrosion sans modifier notablement sa résistance.

1.3.1.5 Assemblage de la cellule SC

La majorité des composants supercondensateurs commercialisés utilisent la poudre de carbone activé pour les électrodes et un électrolyte liquide. La construction de la cellule SC débute par la fabrication des électrodes carbonées. Ces dernières sont reportées sur les collecteurs de courant par un liant de manière à pouvoir être facilement imprégnées par l'électrolyte sans affecter la tenue mécanique de l'électrode et son contact avec le collecteur.

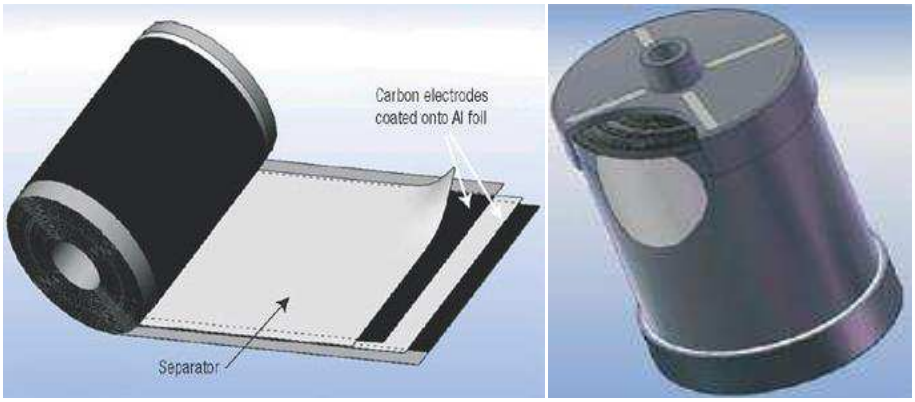


Figure 1.5 Réalisation d'une cellule SC : (a) constitution du bobinot (b) cellule assemblée

L'introduction de l'électrolyte liquide s'effectue généralement dans un dispositif déjà assemblé présentant l'empilement ou l'enroulement des autres constituants de la cellule SC (collecteurs/électrodes/séparateurs). Ces opérations doivent être effectuées en atmosphère anhydre dans le cas des électrolytes organiques. La figure 1.5 (a) illustre la constitution d'un empilement spiralé des électrodes carbonées et du séparateur. Le bobinot constitué est introduit dans un cylindre en aluminium refermé à ses extrémités par deux couvercles scellés assurant également le contact collecteur/borne. La figure 1.5 (b) illustre un exemple de cellule assemblée.

1.3.2 Principe de stockage de charge

Le stockage d'énergie dans un supercondensateur se fait en se basant sur la séparation des charges. L'application d'une différence de potentiel entre les deux électrodes entraine un excès d'électrons à l'électrode positive et de charges positives à l'électrode négative, comme le montre la figure 1.6. Ces charges libres dans les électrodes vont se positionner au niveau de l'interface électrode/électrolyte pour créer un champ électrostatique c'est-à-dire une différence de potentiel entre les deux électrodes, contrairement à l'état déchargé. Il va donc se créer à chaque interface un excès d'ions (venant de l'électrolyte) de charge opposée et de taille similaire à celles présentes dans l'électrode pour établir l'électro-neutralité.

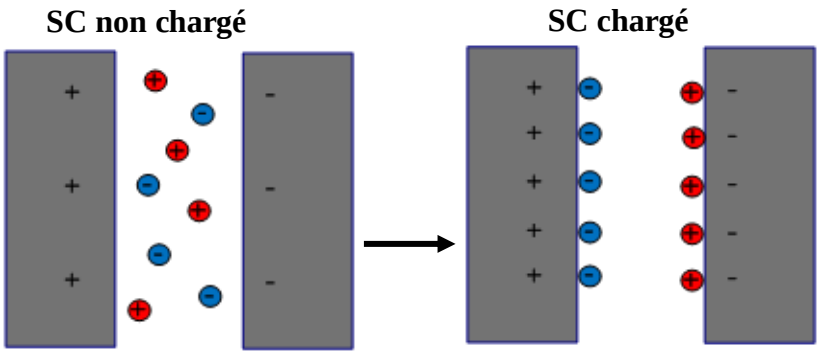


Figure 1.6 Mécanisme de stockage de charges

La quantité de charge (Q) stockée peut être déterminée par Eq. 1:

$$\boldsymbol{Q = C * V} \qquad \textbf{Eq. 1}$$

avec $C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{S}{D}$ (S est la surface de l'électrode, D correspond à la distance entre le centre de la charge présente dans l'électrolyte et le bord de l'électrode.et V la différence de potentiel entre les deux électrodes.

L'énergie emmagasinée est fonction de la différence de potentiel entre les deux électrodes et de la capacité C, comme l'indique Eq. 2:

$$\boldsymbol{E = \frac{1}{2} C * V^2} \qquad \textbf{Eq. 2}$$

En plus du stockage de charges de nature électrostatique, des processus électrochimiques faradiques parasites, tels que l'oxydoréduction, sont également présents dans le supercondensateur [14].

1.3.2.1 Processus électrostatique

Ce processus s'obtient par l'accumulation des charges électrostatiques à l'interface électrode/électrolyte donnant la capacité de double couche. La notion de double couche a été décrite et modélisée pour la première fois par Von Helmholtz au XIXe siècle à l'occasion de l'étude de la répartition de charges opposées à l'interface de particules colloïdales. La double couche de Helmholtz est semblable à celle de deux armatures d'un condensateur classique. Elle est basée sur la création de deux couches de charges opposées à l'interface électrode/électrolyte séparés par une distance atomique.

Le modèle Helmholtz a été amélioré par Gouy et Chapman [15] en considérant une distribution continue des ions au sein de l'électrolyte (cations et anions) due à l'agitation thermique. Ce modèle introduit la notion de couche diffuse, par opposition à la couche compacte de Helmholtz. Cependant, cette approche entraine une surestimation de la capacité de double couche liée à la non prise en compte de la taille des ions (charges ponctuelles sans volume et donc infiniment proches de la surface).

Plus tard, Stern a associé le modèle de Helmholtz avec le modèle de Gouy-Chapman. Une représentation schématique de la structure basée sur le modèle de Stern [16] pour une surface de l'électrode chargée positivement est illustrée sur la figure 1.7.

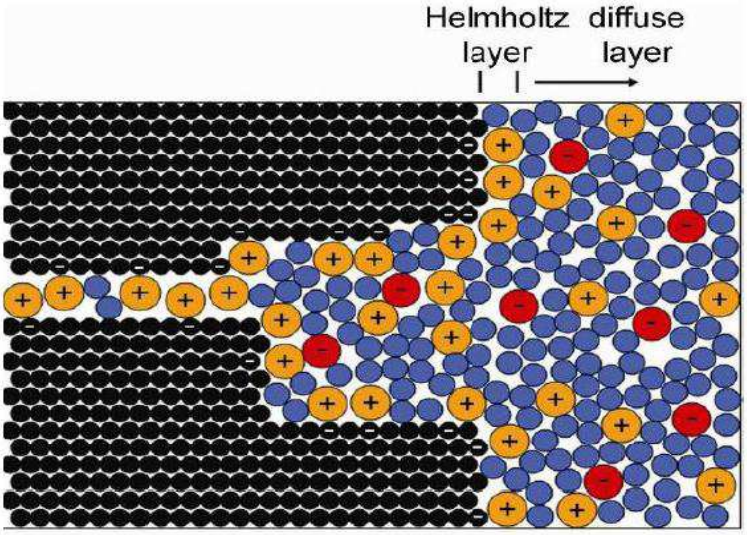


Figure 1.7 Illustration de la double couche selon le modèle de Stern

Selon Stern, il existe deux régions. La région interne, appelée couche compacte, est formée par des ions fortement adsorbés à la surface de l'électrode. La deuxième région représente la couche diffuse. La capacité de double couche C_{dl} peut être vue comme la mise en série de la capacité de Helmholtz C_H et de la capacité diffuse C_d, comme l'indique Eq. 3:

$$\frac{1}{C_{dl}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_d} \qquad \textbf{Eq. 3}$$

La capacité diffuse C_d est définie, selon Gouy-Chapman, par Eq. 4 :

$$C_d = \left(\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_r F^2 z^2 n}{RT}\right)^{\frac{1}{2}} \cosh\left(\frac{zF\varphi}{2RT}\right) \qquad \textbf{Eq. 4}$$

avec z la valence des ions, n la concentration en anions et cations à l'équilibre thermodynamique, T la température et φ le potentiel.

La capacité de double couche est théoriquement non-linéaire car dépendant de la tension. La figure 1.8 montre la validité du modèle de Stern pour un supercondensateur avec une capacité de 650F et une tension nominale de 2.7V.

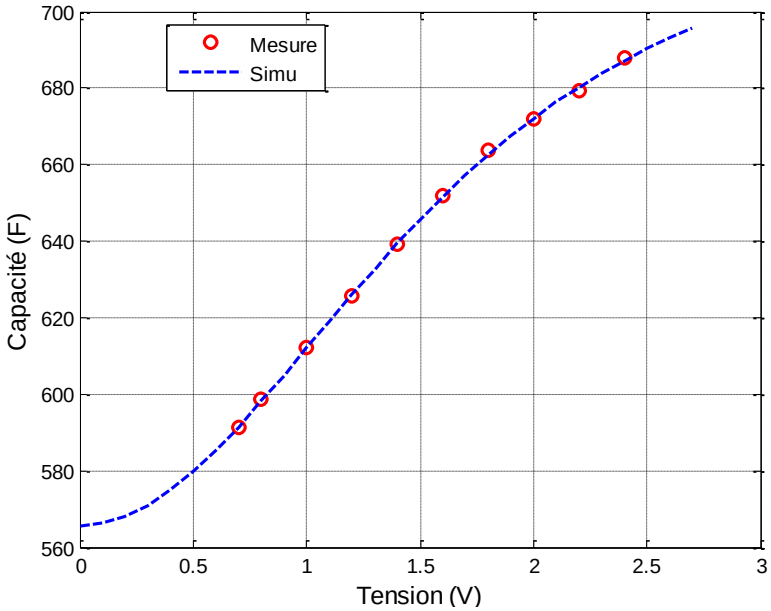


Figure 1.8 Capacité de double couche en fonction de la tension pour un SC 650F, 2.7V

1.3.2.2 Pseudo capacité

La pseudo capacité repose sur l'existence de réactions faradiques réversibles qui se produisent au niveau des électrodes et qui dépendent de la polarisation [17]. Cette réaction réversible correspond à la contribution de réactions d'oxydoréduction et de phénomènes d'adsorption de charges à l'interface électrode/électrolyte.

Les réactions d'oxydoréduction entrainent des transferts d'électrons et pour cette raison elles sont souvent reliées aux phénomènes électriques. Les électrons sont transférés d'une molécule à une autre. Le transfert d'électrons peut aussi s'effectuer entre une molécule et une phase solide, ou entre deux régions d'une molécule plus grande. Dans toutes les situations, un atome ou une molécule est le donneur des électrons selon la réaction :

$$A \rightarrow A^+ + e^- \ (oxydation)$$

Cette réaction est appelée oxydation et on dit que l'espèce A est oxydée en espèce A+. Pendant une oxydation, la charge nette de cette espèce augmente. Les électrons libérés sont acceptés par une autre molécule.

$$A^{+} + e^{-} \rightarrow A\ (réduction\ )$$

Cette réaction est appelée une réduction, l'espèce A+ est réduite en espèce A. Pendant une réduction, la charge nette (ou le degré d'oxydation) de cette espèce diminue. Les réactions individuelles d'oxydation et de réduction sont appelées les demi-réactions. Le dépôt d'ions pour former une monocouche sur le substrat d'électrode est un processus réversible qui entraîne un changement de transfert faradique, et donc donne lieu à la pseudo-capacité d'une manière similaire à celle montrée dans des réactions d'oxydoréductions.

A l'état chargé, les molécules Pseudo viennent se positionner au niveau de l'interface électrode électrolyte, les électrodes retiennent toutes les molécules venant à son contact dans le but de créer un excès en surface. Ce processus est appelé adsorption des charges au niveau des électrodes poreuses, le phénomène inverse (désorption) peut être envisagé.

1.3.2.3 Différents types de supercondensateurs

Les cellules supercondensateurs peuvent être classées en plusieurs catégories selon le principe de stockage de charge. On peut trouver généralement trois catégories:

- condensateurs à double couche EDLC : le stockage d'énergie se fait par adsorption des ions à la surface des électrodes,
- pseudo-condensateurs : ils correspondent à la combinaison entre des condensateurs et des accumulateurs. Ce type de cellule met en jeu des réactions faradiques, le stockage est basé sur des réactions redox réversibles,
- supercondensateurs hybrides : ils sont constitués généralement de deux électrodes de nature différente, une électrode de type capacitif et l'autre de type pseudocapacitif.

Tableau 1.4 Caractéristiques des différentes technologies de supercondensateurs

Technologies	Matériau de l'électrode	Mécanisme de stockage d'énergie	Tension (V)	Densité d'énergie (Wh/kg)	Densité de puissance (kW/kg)
condensateur à double couche	*Carbone*	*Séparation des charges*	*2.5-3*	*5-7*	*1-3*
pseudo-condensateurs	*oxydes métalliques*	*réactions redox*	*2-3.5*	*10-15*	*1-2*
hybrides	*Carbone / oxydes*	*Séparation des charges/ réactions redox*	*1.5-3.3*	*10-15*	*1-2*

Le Tableau 1.4 présente les caractéristiques pour les différentes technologies de supercondensateur existantes [18].

1.4 Applications et enjeux principaux

Grâce au développement de la technologie SC en matière de durée de vie, de puissance spécifique, de performances au froid, ces composants deviennent une réalité pour les applications nécessitant des niveaux de puissance importants. Les modules SC peuvent être utilisés par exemple pour la récupération de l'énergie de freinage dans des applications transport.

Le développement des véhicules électriques hybrides entraine une demande croissante des systèmes de stockage d'énergie électrique [19]. Les accumulateurs ne peuvent pas répondre à la contrainte de forte demande de puissance sans surdimensionnement excessif ou sans une diminution de leur durée de vie [20]. Alors les supercondensateurs peuvent se positionner dans ces applications pour satisfaire la demande de puissance.

1.4.1 Véhicules hybrides routiers

Le concept des véhicules hybrides parallèles, utilisant un moteur électrique comme complément du moteur à combustion interne (MCI) sur des durées de quelques secondes, est appelé à se développer de façon massive [21]. En effet, il répond aux aspirations de réduction de consommation et d'émissions de polluant, tout en permettant un accroissement de la puissance électrique installée L'hybridation peut être classée selon la fonctionnalité en plusieurs catégories comme illustré sur la figure 1.9.

La micro-hybridation est connue par la fonction Stop/Start qui permet d'arrêter puis redémarrer le moteur à combustion interne fréquemment. Ce fonctionnement autorise un gain notable sur la consommation et la réduction d'émission dans un trafic routier congestionné. Une amélioration de ce système consiste à exploiter les phases de freinage du véhicule pour récupérer l'énergie dans un système de stockage acceptant les recharges à puissance élevée (par exemple en associant batterie au plomb avec des supercondensateurs).

En augmentant encore la puissance électrique (de 6 à 20kW), ce principe autorise la fonctionnalité boost qui assiste la propulsion du véhicule par un apport de couple.

Le full hybrid correspond à un véhicule dont les deux motorisations utilisant des énergies différentes, carburant et électricité le plus souvent, assurent la propulsion. Ces deux moteurs peuvent fonctionner séparément ou ensemble suivant les conditions de vitesse, de puissance et de réserve d'énergie. Cela nécessite des puissances supérieures à 20 kW. Le plug-in hybrid, est un véhicule hybride qui peut se recharger sur le réseau électrique et peut être utilisé en mode tout électrique pour les petits trajets.

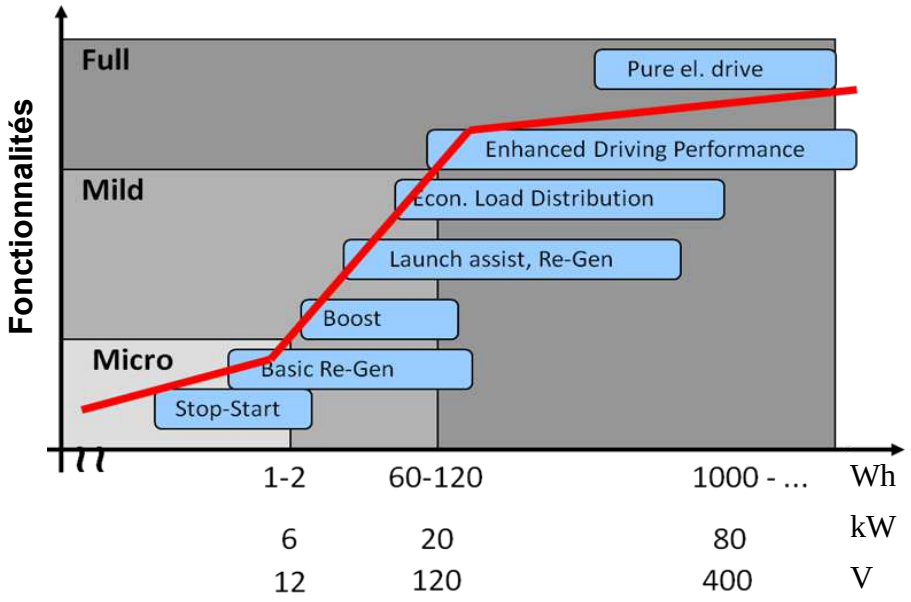


Figure 1.9 Catégories d'hybridation et fonctionnalités associées

Dans l'automobile, la technologie supercondensateur peut satisfaire les fonctions de démarrage, surtout aux basses températures, d'assistance à l'accélération, de récupération d'énergie au freinage et d'alimentation de certains organes auxiliaires. Les systèmes de stockage d'énergie à SC peuvent être envisagés pour répondre aux pics de puissance pendant des durées de l'ordre des secondes et aussi pour un nombre de cycles très important [22] [23].

Sur le marché des véhicules hybrides, on trouve des produits commercialisés où le supercondensateur a pris sa place pour satisfaire des missions bien précises :

- L'architecture e-HDi de Peugeot Citroën correspond à l'association d'un moteur HDi, d'un système Stop-Start avec alternateur réversible de deuxième génération i-StARS de Valeo, d'un e-booster à module SC de Continental, d'un système de pilotage électronique de l'alternateur et d'une boîte de vitesses aux rapports optimisés. La figure 1.10 montre cette architecture. La figure 1.10 (a) illustre le positionnement autour du moteur à combustion interne de l'alterno-démarreur (2,2kW) et du e-booster dont le module supercondensateur (2x1200F) est détaillé figure 1.10 (b). Grâce à eux, le moteur diesel peut être redémarré en 400 millisecondes, soit deux fois plus vite qu'avec un démarreur conventionnel. Cette combinaison assure un fonctionnement dans des conditions climatiques froides et minimise les vibrations et les bruits indésirables du moteur pendant le démarrage.

(a) Intégration du stop-start et du e-booster **(b) Détail du module SC**

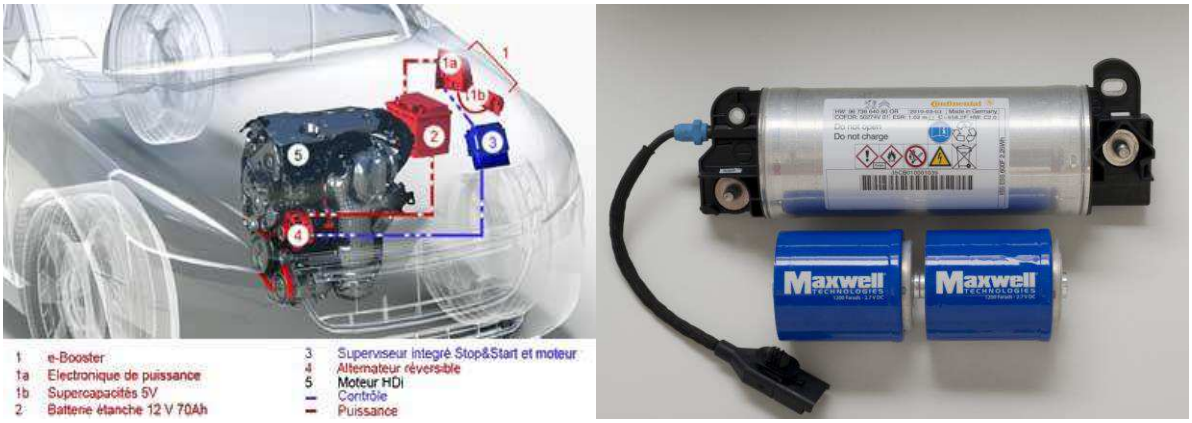


Figure 1.10 Système e-HDi de Peugeot Citroën

- Le système i-ELOOP de Mazda utilise des supercondensateurs pour récupérer l'énergie cinétique du véhicule lors de la phase de freinage. Cette fois le système ne sert plus uniquement pour l'alimentation du système Stop-Start appelé i-STOP chez Mazda ; il sert également à alimenter les systèmes électriques du véhicule. Le système permet également de recharger la batterie classique du véhicule, lorsque le moteur est arrêté. La récupération d'énergie opère au moment où le conducteur relâche la pédale d'accélérateur et le véhicule commence à décélérer. L'alternateur génère de l'électricité à tension variable jusqu'à 25V. L'alternateur charge les supercondensateurs en quelques secondes. Ce système devrait équiper la prochaine génération de la Mazda 6 comme l'indique la figure 1.11.

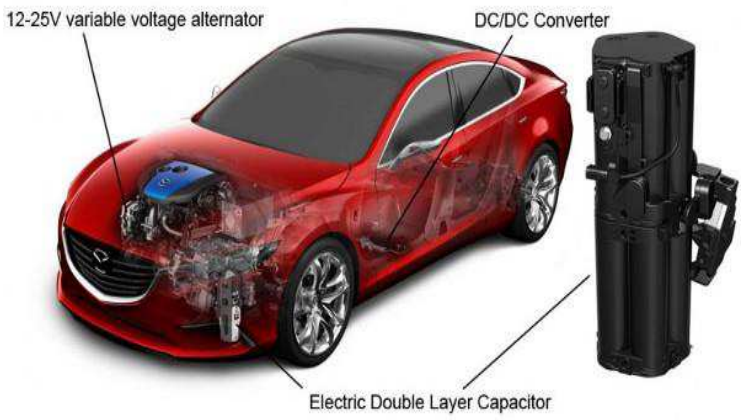


Figure 1.11 Concept I-ELOOP de Mazda

Ces exemples confirment l'intérêt des supercondensateurs pour la récupération l'énergie de freinage et l'aide au démarrage d'un véhicule au sein des applications micro-hybrides.

1.4.2 Transport ferroviaire

Le transport ferroviaire représente un enjeu important compte tenu de l'énergie cinétique disponible lors du freinage, énergie qui est classiquement perdue sous forme de chaleur [24]. Grâce à leurs performances en termes de puissance et de rapidité, les modules à supercondensateurs peuvent stocker cette énergie pour la restituer durant l'accélération. Pour les locomotives électriques, l'hybridation peut aussi assurer la continuité du fonctionnement dans les zones non électrifiés. La figure 1.12 présente deux exemples qui utilisent ce concept.

- Le Mitrac Energy Saver de Bombardier embarque 600 éléments supercondensateurs 2600F (BCAP0008 de Maxwell) qui sont montés en série pour une tension totale de 750V [25]. Ce concept permet une économie d'énergie de 30%. Lors du freinage, le module SC stocke l'énergie cinétique et la fournie pour booster l'accélération lors des démarrages.

(a) Mitrac Energy Saver (Bombardier) **(b)STEEM (Alstom, RATP)**

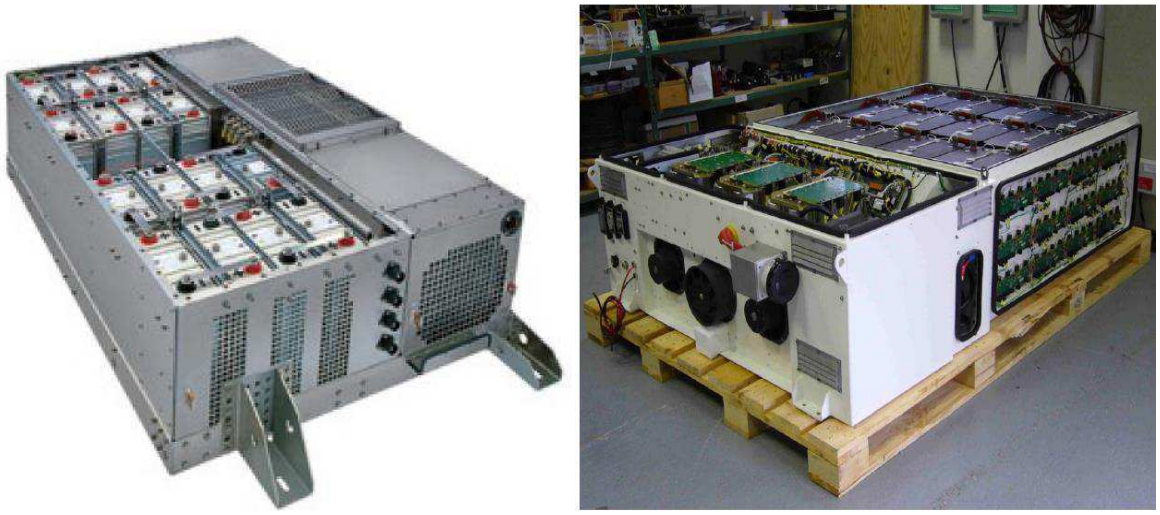


Figure 1.12 Systèmes de récupération d'énergie ferroviaire

- STEEM (Maximised Energy Efficiency Tramway System) est issu d'un partenariat entre ALSTOM et RATP pour faire une économie d'énergie de 15% [26]. Un ensemble de 48 modules supercondensateurs est installé sur le toit du tramway pour stocker l'énergie régénérée pendant le freinage. La recharge peut également être faite à partir de la caténaire durant 20 secondes. Cela permet au véhicule de rouler entre les arrêts sans l'aide de la caténaire. Le module SC utilisé dans ce système est de tension nominale de 54V et de capacité de l'ordre de 130F.

1.5 Vieillissement accéléré des supercondensateurs

Après s'être intéressé à la technologie des supercondensateurs et à leur utilisation au sein de certaines applications, il est important de connaitre l'évolution de leurs performances causée par le vieillissement au cours du temps d'usage. Cette connaissance peut venir du retour d'expérience sur le terrain. Mais la plupart du temps, l'approche expérimentale s'appuie fortement sur des tests de vieillissement en laboratoire qui, pour atteindre une durée d'essai raisonnable, sont accélérés en augmentant les contraintes sur le composant par rapport à celles rencontrées en fonctionnement réel. La difficulté de l'accélération consiste à éviter de mettre en jeu d'autres mécanismes de dégradation que ceux présents dans la vie réelle du composant. Ensuite, les résultats de vieillissement accéléré peuvent être extrapolés aux conditions nominales d'usage grâce à l'utilisation de lois de type Arrhenius et Eyring.

Les méthodes de vieillissement accéléré peuvent être classées généralement en deux grandes familles:

- vieillissement calendaire ou endurance: il s'agit de conditions stationnaires où la température est constante dans le temps, tout comme la tension qui est maintenue avec un échange d'énergie minimal de manière à compenser l'autodécharge du supercondensateur [29]. Ce mode de vieillissement peut représenter une part importante de la vie du composant qui dans le cas de l'automobile correspond au mode parking.

- vieillissement en cyclage actif : il désigne l'évolution du composant pour des sollicitations électriques dynamiques d'un niveau représentatif du fonctionnement réel. Le profil de sollicitation utilisé est mis sous la forme d'une série de cycles combinant charges, décharges et repos du supercondensateur [30] [31]. L'évolution des performances dans ce mode de vieillissement est donc plutôt donnée en fonction du nombre de cycles.

Les tests en cyclage actif utilisent des cycles parfois réels mais majoritairement faits de profils rectangulaires idéaux définis à puissance constante ou à courant constant [23]. La figure 1.13 illustre la différence entre ces deux types de profils. Dans le profil à puissance constante, figure 1.13 (a), le produit courant-tension étant à chaque instant maintenu invariant, le courant diminue à l'approche de l'état chargé et augmente (en valeur absolue) à proximité de l'état déchargé (en valeur absolue). Ce type de profil est assez proche de l'application des supercondensateurs en source de puissance mais il engendre des formes d'ondes complexes, pas toujours adaptées à l'analyse du vieillissement par conditions invariantes. On est donc amené à utiliser des profils simplifiés à courant constant, dont un exemple est illustré sur la figure 1.13 (b).

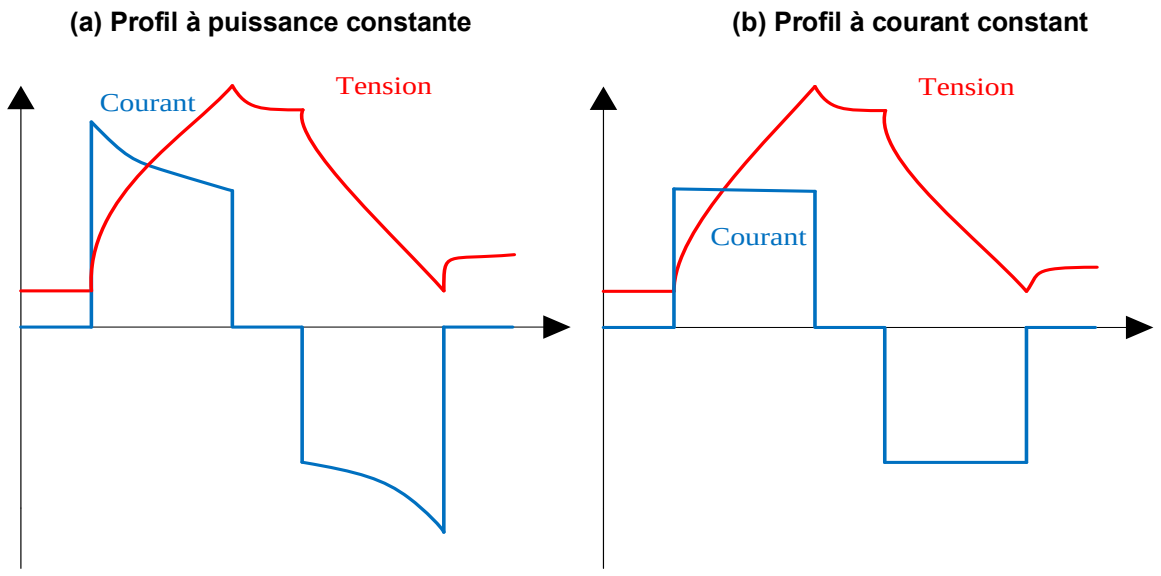


Figure 1.13 Exemples de profils de sollicitation électrique utilisés en cyclage actif

Dans notre étude, le vieillissement calendaire et le vieillissement en cyclage actif à courant constant vont être utilisés pour étudier la fiabilité des supercondensateurs.

1.6 Etat de l'art des modèles de supercondensateurs pour la simulation

Dans cette partie on présente un état de l'art de la modélisation des supercondensateurs. Afin de décrire leur comportement, plusieurs approches avec des degrés de complexité différents sont présentées [32].

1.6.1 Modélisation électrochimique

La modélisation électrochimique prend en compte les caractéristiques physiques, chimiques et électriques de la cellule. Cette approche de modélisation utilise des équations aux dérivés partielles pour décrire les phénomènes en différents points de la cellule. Cette modélisation repose essentiellement sur une description plus ou moins fine de la double couche. Par symétrie mais également par souci de simplification, les modèles présentés dans la littérature sont principalement unidimensionnels (normale à la surface d'électrode supposée plane) [33] comme montré sur la Figure 1.14.

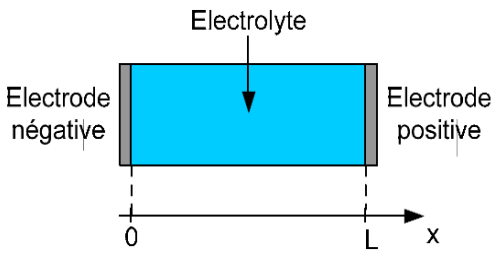


Figure 1.14 Modèle 1D d'une cellule

Le phénomène de diffusion des ions ainsi que l'électro-migration peuvent être prises en compte [33]. Dans le cadre de la thèse de Bertrand, ce modèle électrochimique est simulé sur Comsol Multiphysics. La différence de potentiel entre les deux électrodes entraine une modification des profils de concentration des anions et cations aux abords des interfaces électrode-électrolyte. Ensuite, il est possible de déterminer les différentes composantes du courant total. A l'inverse, ce modèle se révèle assez mal adapté pour reproduire la réponse en tension pour un profil de courant donné.

Les modèles électrochimiques sont les plus intéressants pour décrire le comportement d'un supercondensateur en partant de la structure interne d'une cellule. Ils permettent de simuler des grandeurs physiques qui ne sont pas directement ou difficilement mesurables. En contre-partie, l'inconvénient majeur réside d'une part dans la difficulté d'identification des paramètres et d'autre part dans les ressources de calcul importantes qu'ils nécessitent ce qui complexifie leur implémentation dans un système embarqué de gestion d'énergie.

1.6.2 Modélisation à base de circuits électriques équivalents

1.6.2.1 Modèle simple de type RC

D'un point de vue électrique, le modèle de base d'un supercondensateur correspond à l'association série d'une résistante et d'une capacité. Ce modèle présente l'avantage d'être facilement implémenté dans un système embarqué. La Figure 1.15 montre l'architecture d'un modèle de type circuit équivalent, composé d'une capacité, d'une résistance série équivalente ESR et éventuellement d'une résistance parallèle équivalente EPR pour prendre en compte les pertes faradiques [34]. Dans le cas de cycles de charge et de décharge rapides, la constante de temps liée à ces phénomènes lents, conduit à négliger la résistance Rp, le modèle se résumant dans ce cas à une capacité en série avec une résistance Rs. Ces deux derniers paramètres sont directement liés aux performances en énergie et en puissance de la cellule supercondensateur.

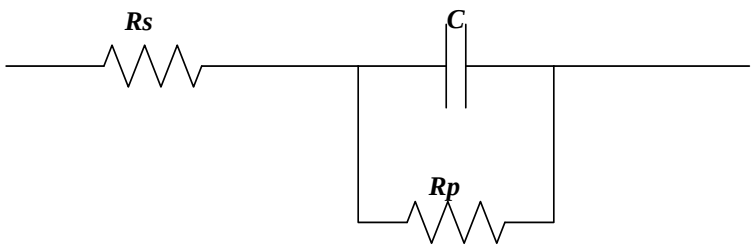


Figure 1.15 Modèle simple de type RC

La résistance ESR peut être calculée en déterminant le changement de tension ΔV en réponse à un échelon de courant ΔI, en charge et en décharge, comme indiqué dans Eq. 5

$$\mathbf{ESR} = \frac{\Delta \mathbf{V}}{\Delta \mathbf{I}} \qquad \textbf{Eq. 5}$$

La détermination de la capacité est basée sur la quantité d'électricité échangée pendant la charge ou la décharge selon Eq. 6:

$$\mathbf{C} = \frac{t_2 - t_1}{\mathbf{I}.(\mathbf{V_2} - \mathbf{V_1})} \qquad \textbf{Eq. 6}$$

avec V_2 la tension à t_2, V_1 la tension à t_1, I le courant

Ce modèle peut être utilisé pour un suivi du comportement des modules SCs au cours du vieillissement. En revanche, ce modèle n'est pas capable de décrire avec précison le comportement dynamique et non-linéaire d'un supercondensateur. Des améliorations peuvent cependant être apportées notamment en prenant en compte l'influence de la température et la dépendance de la capacité avec la tension.

1.6.2.2 Modèle de type RC à 3 branches

Zubieta et al. ont été les premiers qui à proposer cette structure de modèle [32]. La méthodologie mise en œuvre consiste à découpler les comportements dynamiques de la cellule supercondensateur en différentes branches, chacune d'elles étant caractérisée par une constante de temps spécifique. Le modèle le plus connu est constitué de 3 branches en parallèle comme illustré sur la Figure 1.16.

La première branche (à gauche) correspond aux phénomènes rapides présents au niveau de la double couche. De plus, la dépendance de la capacité en tension est prise en compte au travers de la capacité C_v.

Les branches R_2C_2 et R_3C_3 modélisent la redistribution de charges.

La résistance R_f permet de prendre en compte le phénomène d'auto-décharge.

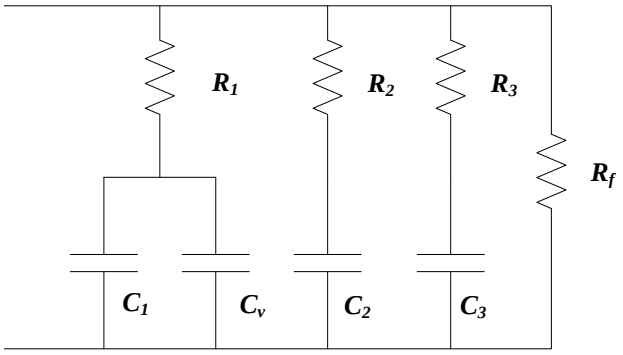


Figure 1.16 Modèle trois branches parallèles

L'avantage de ce modèle réside dans la relative simplicité d'identification de ses paramètres qui peut être faite dans le domaine temporel. Ce modèle est adapté pour des simulations du comportement dynamique sur quelques minutes. Au-delà, pour des durées plus importantes, on observe des dérives qui sont dues essentiellement à la non prise en compte de l'influence de la température et des phénomènes de diffusion.

1.6.2.3 Modèle de type « ligne de transmission »

Une part importante du comportement dynamique d'un supercondensateur est attribuée à la structure non homogène des pores de l'électrode qui influe sur les mouvements des ions et sur leur accessibilité à des sites situés au plus profond des pores. La pénétrabilité des charges dans la structure poreuse est donc un facteur limitant au niveau de la cinétique des mécanismes de transport de charges à l'interface électrode/électrolyte.

Une méthodologie basée d'une part sur des modèles électrochimiques et d'autre part sur une analogie avec les phénomènes de propagation dans une ligne de transmission permet de développer un nouveau type de modèle de supercondensateurs.

De Levie fût le premier a modéliser la structure poreuse des électrodes et l'interface électrode/électrolyte. Ce modèle suppose des pores cylindriques avec un diamètre uniforme, une conductivité idéale de l'électrode et que les pores de l'électrode sont remplis totalement par l'électrolyte. La contribution de la résistance de l'électrode peut être négligée devant celle de l'électrolyte puisque généralement la conductivité électronique de l'électrode est plus grande par rapport à la conductivité ionique de l'électrolyte. La Figure 1.17 illustre le modèle de type ligne de transmission.

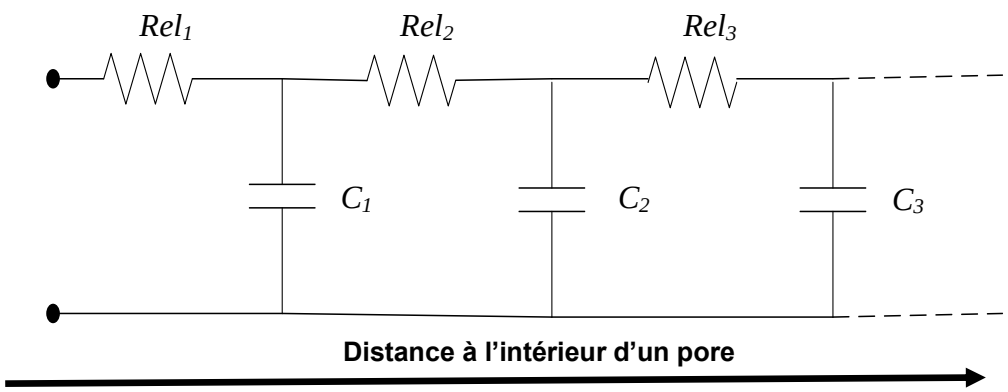


Figure 1.17 Modèle de type ligne de transmission

De Levie [35] a démontré que l'impédance équivalente de l'électrode poreuse peut s'écrire de la manière suivante (dans le domaine de Laplace):

$$\boldsymbol{Z(p)} = \sqrt{\frac{R_{el}}{pC_{dl}}}\,\mathbf{coth}(\sqrt{R_{el}\,C_{dl}\,p}) \quad \textbf{Eq. 7}$$

avec C_{dl} la capacité de double couche, R_{el} la résistance de l'électrolyte.

Ce premier modèle proposé ne prend pas en compte la distribution de la taille des pores. De plus, il est limité en basse fréquence puisque les phénomènes lents tels que la distribution de charge et l'autodécharge sont négligés.

Kötz et al. [36] ont proposé une amélioration du modèle en prenant en compte la dispersion des dimensions des pores grâce à l'introduction d'un exposant non entier dans le modèle d'impédance de De Levie, tel que décrit par Eq. 8 :

$$\boldsymbol{Z(p)} = \boldsymbol{R_s} + \sqrt{\frac{R}{C\,p^{1-\gamma}}}\,\mathbf{coth}(\sqrt{R\,C\,p^{1-\gamma}}) \quad \textbf{Eq. 8}$$

avec R_s la résistance série qui correspond à la somme des résistances des collecteurs, du séparateur et des bornes.

Le modèle de El Brouji utilise à la fois la théorie de la ligne de transmission et la dérivation non entière [37] et est défini par Eq. 9

$$\boldsymbol{Z(p)} = \boldsymbol{ESR} + \frac{1}{C_{dl}\,p^{1-\gamma}} \quad \textbf{Eq. 9}$$

La complexité d'un modèle en fonction du nombre de paramètres est un facteur très important. L'implémentation d'un modèle dans un système embarqué nécessite à la fois la précision ainsi qu'une limitation du nombre des paramètres.

Dans notre étude de la fiabilité des supercondensateurs au cours du vieillissement, la modélisation du vieillissement sera traitée dans le but d'estimer la durée de vie selon des

critères bien définis. Dans ce sens, le suivi en ligne de l'état du SC parait nécessaire pour étudier l'évolution des performances des supercondensateurs et se fera par la suite sur la base d'un modèle de type RC simple.

1.6.3 Couplage avec des modèles thermiques

L'étude de la fiabilité d'un système de stockage d'énergie est complexe et nécessite la considération de tous les phénomènes mis en œuvre au cours de l'utilisation. Un modèle qui sera utilisé pour une description fiable et précise du comportement électrique doit prendre en compte trois facteurs importants: la température, la tension et le vieillissement. Dans ces conditions, le couplage entre un modèle thermique, un modèle de vieillissement et un modèle électrique est indispensable pour ajuster les paramètres au cours de l'usage [38]. La Figure 1.18 illustre le principe de couplage de ces trois modèles.

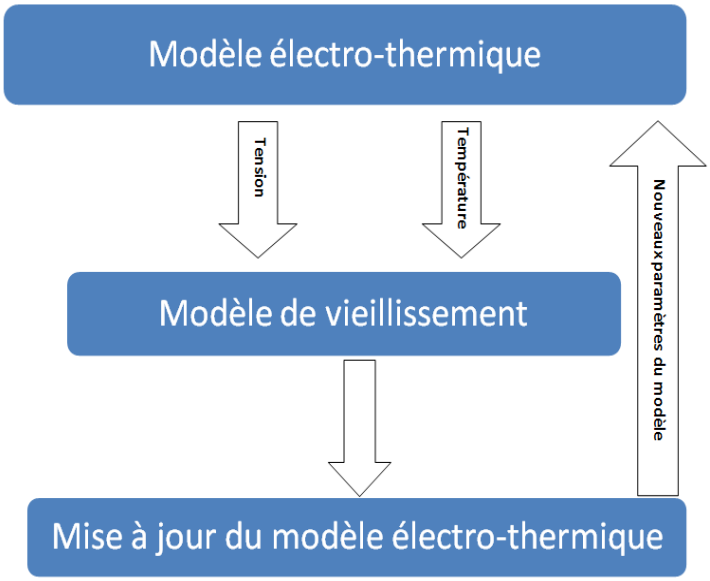


Figure 1.18 Couplage des modèles électrique, thermique et de vieillissement

Le modèle électrique, suite à un passage de courant, permet de déterminer la réponse en tension de la cellule SC. Le passage du courant va introduire une puissance dissipée par effet Joule. En conséquence, via le modèle électrique, l'estimation des pertes est possible. L'auto-échauffement est déterminé par le modèle thermique ce qui permet de recalculer les paramètres en fonction de la température. Le modèle de vieillissement prend en compte les conditions de tension et de température déterminées par les modèles électrique et thermique et adapte les lois de vieillissement en conséquence.

1.7 Conclusion

Le supercondensateur représente un élément de stockage d'énergie très puissant, il a continué à évoluer ses performances énergétiques au niveau de la capacité de stockage pour satisfaire certaines fonctionnalités. Dans ce contexte, la première partie du chapitre traite du développement de la cellule SC ainsi que de son utilisation notamment dans le domaine du transport où elle est pressentie pour les fortes demandes en puissance. Une description de la constitution de la cellule SC a été présentée pour faciliter la compréhension des principes de stockage de charge.

L'intégration des supercondensateurs dans ces applications nécessite d'établir un modèle décrivant le comportement de la cellule, qui puisse être implanté dans un simulateur. Une revue de la modélisation des supercondensateurs a permis de dégager deux grandes familles de modèles : électrochimiques et comportementaux basés sur des circuits équivalents. Notre choix s'est porté sur la modélisation électrique par schéma équivalent qui peut être améliorée en étant couplé à un modèle thermique pour une meilleure estimation de l'état de santé des supercondensateurs.

2 Quantification du vieillissement des supercondensateurs

2.1 Introduction

L'étude du comportement des supercondensateurs en vieillissement accéléré s'appuie largement sur des essais à la fois en mode cyclage actif et en mode calendaire. Bien qu'étant combinés dans le cas d'un usage réel, dans le cadre de cette étude, ces deux modes sont traités et exploités de manière découplée.

La méthodologie mise en œuvre est commune aux deux types d'essais s'appuie sur le suivi de paramètres électriques grâce à des protocoles de caractérisation périodique et en ligne. La dégradation des performances peut être quantifiée au travers de l'évolution de la capacité et de la résistance série, qui sont directement liés aux performances énergétiques et en puissance des supercondensateurs. Dans le cas particulier du vieillissement calendaire, le suivi du courant de fuite est mis en œuvre en vue d'apporter des éléments de compréhension supplémentaires au niveau des mécanismes de dégradation.

L'objectif de ce chapitre est d'une part d'exploiter les résultats expérimentaux de ces deux modes de vieillissement pour quantifier les facteurs d'accélération en fonction des contraintes en tension et en température et d'autre part de faire la synthèse de ces résultats pour développer des modèles de vieillissement.

2.2 Présentation de la plate-forme expérimentale

Les études menées au sein du Laboratoire IMS sur les éléments de stockage type batteries et supercondensateurs s'appuient majoritairement sur la plate-forme de Caractérisation et Cyclage des Systèmes de Stockage de l'Energie Electrique (CACYSSEE). Comme illustré en partie sur la figure 2.1, cette plate-forme regroupe différents équipements et outils dédiés qui forment un ensemble de voies d'essais, configurables en mode cyclage actif ou en mode vieillissement calendaire. Ces équipements permettent de réaliser d'une part l'excitation électrique des éléments en environnement thermique contrôlé et d'autre part l'acquisition des tensions, courants et températures, en continu tout au long des essais de vieillissement ou bien ponctuellement lors de phases de caractérisation spécifiques.

En outre, la sécurisation de la plate-forme est assurée par un réseau de capteurs gaz et incendie associé à un système de supervision couplé à une centrale d'alarme.

Ainsi, la plate-forme est composée des équipements principaux suivants:

- bancs de charge/décharge: il s'agit d'alimentations programmables 2 quadrants qui possèdent des calibres en courant de ±400A permanent, ±1000A crête et des temps de réponse charge-décharge de l'ordre de la milliseconde. De plus, certaines voies permettent de maintenir la valeur crête du courant de décharge jusqu'à 0V ce qui est particulièrement intéressant dans le cas d'éléments supercondensateurs. Ces bancs de puissance sont pilotés par un contrôleur principal associé à des cartes d'acquisition multi-voies avec entrées différentielles. Ces entrées analogiques peuvent être utilisées, par exemple, pour mesurer en temps réel et de manière simultanée, les tensions individuelles d'éléments batterie ou supercondensateur au sein d'un module. Le contrôleur est également associé à un module d'acquisition de température muni d'entrées pour thermocouples.
- stations électrochimiques: ces appareils, en version intégrée ou modulaire, sont composés d'un potentiostat, d'un module d'analyse de réponse fréquentielle (de 10µHz à 100kHz) et dans notre cas d'un amplificateur de courant (booster) qui permet de disposer de calibres allant jusqu'à 100A, permettant d'accroître ainsi la précision de mesure pour les très faibles impédances (de l'ordre de 10µΩ). Outre la mesure d'impédance, des mesures temporelles peuvent également être réalisées (charge-décharge à courant constant, voltampérométrie cyclique…)
- enceintes climatiques et étuves: elles sont utilisées pour imposer la température ambiante des essais de vieillissement et offrent un environnement confiné et de protection en cas de défaillance d'un dispositif sous test.

Figure 2.1 Plate-forme expérimentale CACYSSÉE

En plus de ces équipements, les moyens mis en œuvre au sein de la plate-forme comptent un certain nombre de dispositifs et outillages dédiés (circuits d'équilibrage,

instrumentation et interfaces, portes-échantillons…) développés pour répondre aux spécificités des essais et des différentes technologies d'éléments de stockage.

2.3 Méthodes de caractérisation électrique

Pour aborder la problématique du vieillissement, il faut commencer par la définition des méthodes de caractérisations électriques qui vont permettre de suivre l'évolution des performances du composant au cours des essais de vieillissement. C'est notamment sur la base de ces caractérisations que l'on va s'appuyer pour définir des indicateurs du vieillissement et évaluer leur sensibilité vis-à-vis les conditions de tests. Pour cela, il est indispensable de mettre en œuvre des méthodes de caractérisation spécifiques. De manière générale, les caractérisations doivent avoir un impact négligeable sur le vieillissement et ne pas introduire d'effets supplémentaires indésirables [39].

Généralement on trouve deux types de caractérisation électrique dans le domaine temporel et fréquentiel.

2.3.1 Mesures dans le domaine temporel

La caractérisation temporelle est basée sur le suivi de la réponse en tension suite à l'excitation de la cellule par un profil de courant composé d'une séquence de charge et de décharge. Cette méthode permet de déterminer les caractéristiques de la cellule en termes de capacité et de résistance équivalente série ESR (en se basant sur un modèle RC classique). La figure 2.2 illustre un profil de courant type, utilisé pour la caractérisation temporelle. Celui-ci correspond à une séquence charge-pause-floating-décharge, encadrée par une phase de pause initiale et finale.

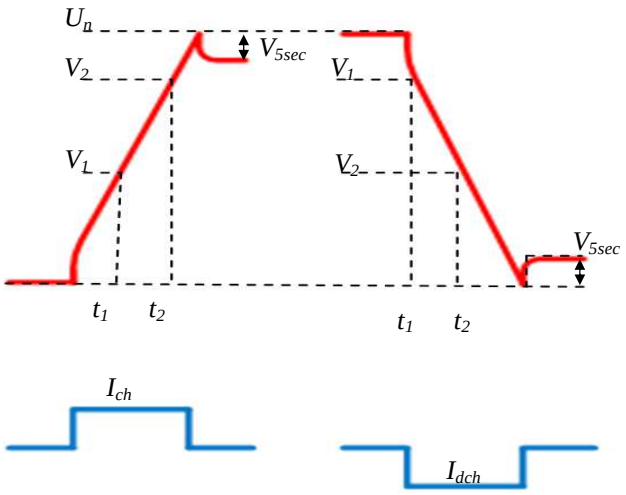


Figure 2.2 Protocole de caractérisation dans le domaine temporel

Ces essais de caractérisation ont la particularité de pouvoir mettre en évidence le comportement non linéaire de la capacité avec la tension et conduisent à la définition d'une procédure normalisée pour la détermination de cette capacité. Dans ce sens, la norme IEC 62391 de 2004 définit une plage de tension pour la détermination de la capacité entre $0.4U_n$ et $0.8U_n$ et une durée de floating de 30 min [40]. En 2009, la norme IEC 62576 spécifie une nouvelle plage de tension entre $0.7U_n$ et $0.9U_n$ et la durée de floating est réduite à 5 min [41].

La capacité C est déterminée selon la relation (Eq. 10) en mesurant la quantité de charge fournie $I\Delta t$ sur l'intervalle de temps (t_2 - t_1) écoulé entre les deux tensions V_2 et V_1.

$$\boldsymbol{C = \frac{I\Delta t}{\Delta V} = \frac{I(t_2 - t_1)}{V_2 - V_1}} \qquad \textbf{Eq. 10}$$

Dans les deux normes IEC, la capacité est déterminée en décharge. C'est cette capacité en décharge qui sera retenue par la suite pour quantifier le vieillissement et développer des lois d'estimation de l'état de santé des supercondensateurs.

Selon les normes IEC, la détermination la résistance interne généralement basé sur l'approximation linéaire aux caractéristiques de chute de tension, de la tension de début de calcul (V_2) à la tension de fin de calcul (V_1) en utilisant la méthode des moindres carrés.

Une autre méthode pour la détermination de la résistance est définie par des fabricants des SC pour la qualification de leur produits, elle est définie par (Eq. 11) est basée sur la mesure de la tension V_{5sec} à 5 secondes durant le temps de repos, après la fin de la décharge ou charge. Cette méthode permet une redistribution interne de bonne charge et elle est compatible avec la détermination en ligne, même avec un échantillonnage lent. Grace à sa simplicité, cette méthode va être utilisée dans la thèse.

$$\boldsymbol{ESR = \frac{\Delta V}{I} = \frac{V_{5sec} - V_{end}}{I}} \qquad \textbf{Eq. 11}$$

Avec I est le courant fin décharge et V_{end} est la tension fin décharge.

2.3.2 Spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance est basée sur l'application d'un signal variable $s(t)$ autour d'un point de fonctionnement. Le signal d'excitation est couramment sinusoïdal avec une faible amplitude pour conserver une réponse sinusoïdale en sortie. Suivant le mode de mesure choisi, le signal $s(t)$ est soit une tension, soit un courant. D'une manière générale, l'impédance est une grandeur complexe, définie par le rapport entre la valeur complexe de la tension et du courant en fonction de la fréquence.

Dans le cas de cellules électrochimiques, la gamme de fréquence choisie doit permettre de couvrir les dynamiques associées aux principaux phénomènes physico-chimiques impliqués dans leur comportement [42].

La perturbation du point de fonctionnement peut être faite en utilisant une excitation en tension dans le cas du mode potentiostatique ou une excitation en courant pour le mode galvanostatique. Dans notre cas, la méthode potentiostatique permet d'éviter les problèmes de dérive de tension pendant la mesure d'impédance.

Au cours des essais de vieillissement, l'impédance des cellules est mesurée à une tension d'équilibre avec une amplitude U_{AC} de 10mV et à température donnée. La gamme de fréquence étudiée est [10mHz-1kHz].

La figure 2.3(a) montre le diagramme de Nyquist de l'impédance pour une cellule neuve (2000F) pour trois températures (0, 25 et 60°C) et une tension de polarisation de 2.2V. On constate que la température a peu d'effet sur la partie imaginaire de l'impédance et par conséquent sur la capacité. En revanche, la dépendance en température de la partie réelle de l'impédance est significative.

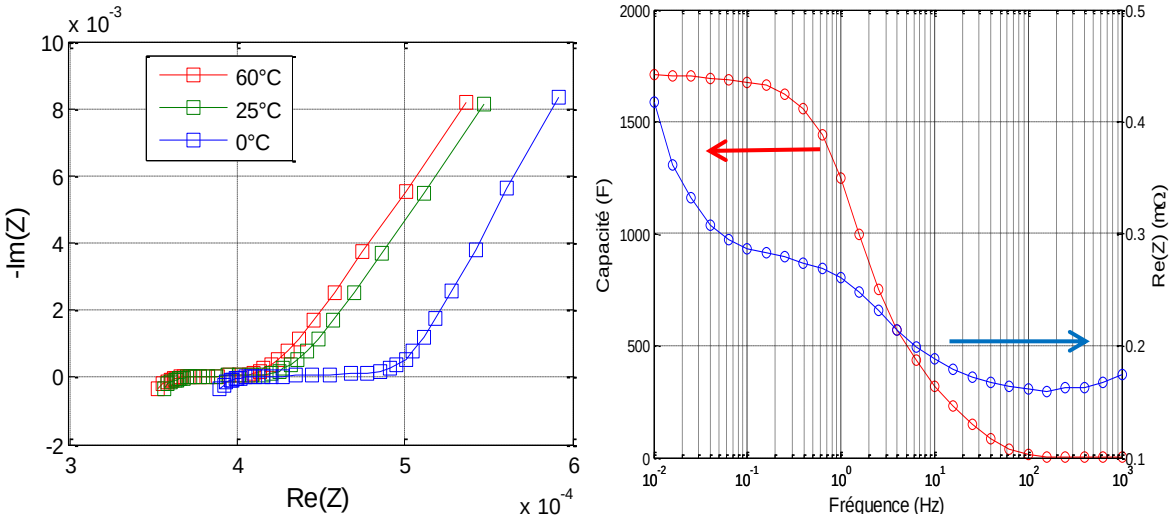


Figure 2.3 Exemple de caractérisation fréquentielle pour un SC neuf : (a) Impédance dans le plan de Nyquist @(0, 25 et 60°C), (b) Capacité et partie réelle en fonction de la fréquence

Les mesures d'impédances sont exploitées durant la totalité des tests de vieillissement pour quantifier la dégradation de la capacité et de la résistance. Dans ce but, 2 fréquences sont définies pour suivre l'évolution de ces deux paramètres : 10mHz pour suivre la capacité et 100mHz pour la résistance. La partie réelle de l'impédance et la capacité déduite de la partie imaginaire d'une cellule ACN 2000F à 60°C, sont illustrées sur la figure 2.3(b).

Avec $C = 1/(\omega.\mathrm{Im}(\underline{Z}))$ et $\underline{Z}$ correspond à l'impédance complexe de l'élément.

Dans la suite, le suivi des performances des cellules testées s'appuie sur une détermination de la capacité *C* à 10mHz et la résistance série équivalente calculée à partir de la partie réelle à 100mHz.

2.4 Vieillissement calendaire

Dans le cadre des applications automobile, la durée du stationnement représente une part importante de l'usage réel du véhicule. Ainsi, dans le cas particulier d'une architecture hybride intégrant des supercondensateurs, les phases de stationnement correspondent à des périodes de repos durant lesquelles les éléments peuvent se retrouver dans un état d'équilibre électrique et thermique, entretenu par des conditions d'échange énergétique minimal.[43].

2.4.1 Spécificités des essais calendaires

D'un point de vue thermique, la température est maintenue constante au cours des essais par l'intermédiaire d'un environnement climatique contrôlable. Il n'y a donc aucun échange thermique entre la cellule SC et son environnement. D'un point de vie électrique, les échanges énergétiques sont minimaux. En effet, la tension en circuit ouvert ne cessant de décroître au cours du temps, le maintien du niveau de charge impose une compensation de l'autodécharge par injection d'un courant de l'ordre de quelques mA.

Un dispositif électronique de maintien de la tension (floating) a été spécialement conçu pour ces essais. Le principe repose sur une source de courant associée à un asservissement de la tension aux bornes de l'élément à une valeur de consigne ajustable. Une fois validé, le circuit électronique de base, correspondant à une voie de test indépendante, a été reproduit autant de fois que le nombre d'échantillons à tester. L'ensemble des voies de test est associé à une centrale d'acquisition chargée de mesurer et enregistrer les tensions et courant de floating.

Les tests de vieillissement calendaire sont interrompus périodiquement pour réaliser des mesures de spectroscopie d'impédance et des caractérisations temporelles basées sur des profils de courant dédiés. Les caractérisations sont réalisées à une température identique à celle choisie pour les tests de vieillissement pour éviter de perturber thermodynamiquement les échantillons testés.

2.4.2 Définition d'un plan d'expérience

Une étape importante dans la mise en œuvre des essais de vieillissement accéléré concerne la définition d'un plan d'expérience, avec comme double objectif de réduire la durée des essais et d'apporter des résultats quantitatifs sur l'influence des différents facteurs de

vieillissement et ce, avec un nombre limité d'échantillons et de voies d'essai disponibles. Pour aborder cette problématique, il convient donc d'identifier avant tout, les k facteurs qui influent sur le phénomène à étudier et sur lesquels il est possible d'agir de manière indépendante.

En s'appuyant plus spécifiquement sur l'expérience acquise sur les supercondensateurs et également sur des études similaires menées dans le domaine de la fiabilité des condensateurs électrolytiques, il ressort que la température et la tension sont les deux facteurs indépendants, et de premier ordre, qui ont un rôle majeur dans la dégradation des performances de ces composants, qu'il s'agisse de vieillissement en cyclage actif ou calendaire. Cependant, il demeure difficile à ce stade, d'apporter des justifications scientifiques à cet état de fait. Il est possible toutefois, d'établir un lien avec une vision thermodynamique de l'élément dans son environnement de test, où température et tension sont considérées comme des variables d'état.

A défaut de disposer de données pertinentes sur la durée de vie des composants, le choix à priori des conditions de test pour aboutir à un facteur d'accélération donné, s'appuie la plupart du temps sur des lois statistiques de type Arrhénius, Eyring, Coffin-Manson,...[44]. Ces lois, issues de la cinétique chimique et du domaine de la fatigue thermomécanique, sont largement exploitées dans le domaine de la fiabilité des composants électroniques et permettent d'établir de manière empirique des modèles simples d'estimation de durée de vie à partir d'un niveau de contraintes donné.

Le dispositif expérimental qui a été conçu et mis en œuvre permet de combiner plusieurs conditions de tension et de température et de traiter simultanément plusieurs échantillons, éventuellement de technologies différentes.

Les essais de vieillissement calendaire ont été réalisés pour deux températures, 55°C et 65°C. Ces valeurs se situent en dessous de la température maximale de fonctionnement (70°C pour les électrolytes organiques) et correspondent à la température de boîtier. Pour ce qui concerne la tension, les valeurs ont été choisies pour encadrer la valeur nominale *Un*. Le

tableau 2.**1** représente la matrice des contraintes de tension et de température qui a été définie pour chaque technologie testée.

Dans le but de faire des comparaisons entre les deux modes de vieillissement, les technologies testées en mode calendaire seront également testées en cyclage actif.

Tableau 2.1 Choix des tensions et températures en vieillissement calendaire

Tension	Température
Un-100mV	55°C
Un	
Un+100mV	
Un+200mV	
Un-100 mV	65°C
Un	
Un+100 mV	
Un+200 mV	

2.4.3 Suivi du courant de fuite

En circuit ouvert, le comportement d'un supercondensateur est affecté par le phénomène d'auto-décharge qui correspond à une diminution de la tension à vide et par conséquent de l'énergie stockée. L'origine de l'autodécharge peut être attribuée à plusieurs phénomènes tels que la redistribution des charges au niveau des électrodes poreuses et à des phénomènes chimiques de type oxydoréduction [45].

Des mesures montrent que la dynamique d'évolution de cette tension à vide a une allure de type exponentielle décroissante. Ainsi, la méthode classique pour prendre en compte le phénomène d'autodécharge dans les modèles électriques consiste à ajouter une résistance R_f en parallèle avec la capacité de double couche. Dans ces conditions, la constante de temps de l'autodécharge correspond au produit R_fC avec C la capacité de double couche [46].

Pour compenser cette autodécharge, il est nécessaire d'injecter un courant, appelé courant de floating, de telle sorte que la tension soit maintenue constante. Il s'agit là du point clé pour pouvoir réaliser des essais de vieillissement calendaire.

Grace aux circuits de floating qui ont été réalisés et mis en œuvre, le courant de floating est mesuré en permanence. La figure 2.4 montre un exemple d'évolution du courant de fuite d'une cellule, avec une capacité de 2000F et une tension nominale de 2.7V, maintenu à 2.7V et 55°C pendant 100 heures. Ce courant de fuite est caractérisé par une diminution continue au cours du vieillissement. Après 72 heures (durée définie par les fabricants de supercondensateurs pour spécifier le courant de fuite), ce courant vaut 13.5 mA. Cette valeur est à comparer à la valeur de 4mA à 25°C donnée par le constructeur, ce qui met en évidence que ce courant de fuite dépend également de la température.

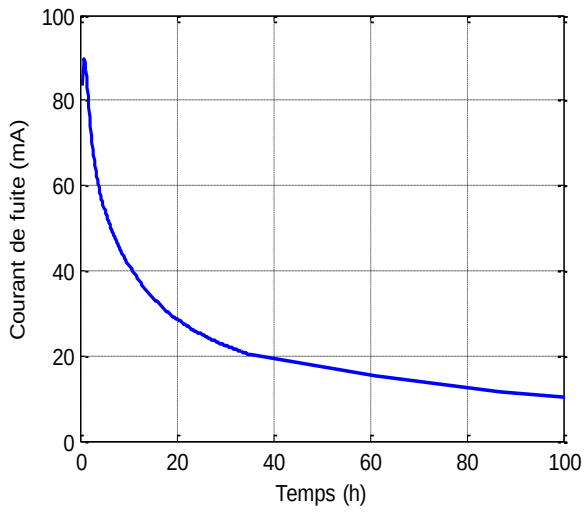


Figure 2.4 Mesure du courant de fuite sur un élément Maxwell à 2.7V 55°C

Le courant de fuite est un indicateur important pour l'étude du vieillissement calendaire. En effet, un suivi en ligne de cet indicateur permet de compléter les résultats des caractérisations périodiques. De plus, son augmentation au cours du vieillissement peut signaler la fin de vie [47].

2.4.4 Conditions expérimentales pour le vieillissement calendaire

Le plan d'expérience proposé pour l'étude du vieillissement calendaire a pour objectif d'évaluer l'impact de la tension et de la température pour deux technologies de composants. Le tableau 2.2 présente les différentes conditions de tests appliquées à chaque échantillon.

Pour des raisons de commodité, l'identification des échantillons s'appuie sur le format <Technologie{Mc,Bc}> <Niveau de tension{3=2.8V, 4=2.9V}> <Niveau de température {1=55°C,2=65°C}>. La lettre c permet de préciser qu'il s'agit d'éléments testés en mode calendaire. Les deux technologies testées en calendaire sont identiques à celles testées en cyclage actif.

Tableau 2.2 Définition des conditions de tests en calendaire

SC. ID	Tension (V)	Température (°C)
Mc31	2.8	55
Bc31	2.8	
Bc41	2.9	
Mc22	2.7	65
Mc32	2.8	
Mc42	2.9	
Bc32	2.8	
Bc42	2.9	

2.4.5 Résultats expérimentaux

Cette partie présente les résultats expérimentaux issus des essais de vieillissement calendaire. De plus, ces résultats sont exploités pour quantifier l'impact de la température et de la tension sur ce mode de vieillissement.

2.4.5.1 **Paramètres suivis en vieillissement calendaire**

Plusieurs paramètres peuvent être utilisés pour quantifier le vieillissement : capacité, résistance série, courant de fuite. Le courant de fuite est mesuré lorsque la cellule est en configuration floating (tension constante). Il ne cesse de décroitre au cours du vieillissement et est proportionnel au niveau de contrainte en tension et en température. La fin de vie des SC est caractérisée par une forte augmentation de ce courant de fuite. Ainsi, il représente le seul indicateur en mode calendaire pouvant être mesuré en ligne d'où son intérêt pour détecter de manière précoce la fin de vie sans pour autant aller jusqu'à la défaillance [47].

La figure 2.5 superpose l'évolution de la capacité et de l'ESR avec celle du courant de fuite au cours du temps pour Bc42 testé à 2.9V et 65°C jusqu'à la fin de vie. La fin de vie est caractérisée par une forte augmentation de la résistance alors que la capacité continue de décroitre avec un taux quasi-constant. On remarque qu'à l'augmentation de la résistance correspond une augmentation du courant de fuite.

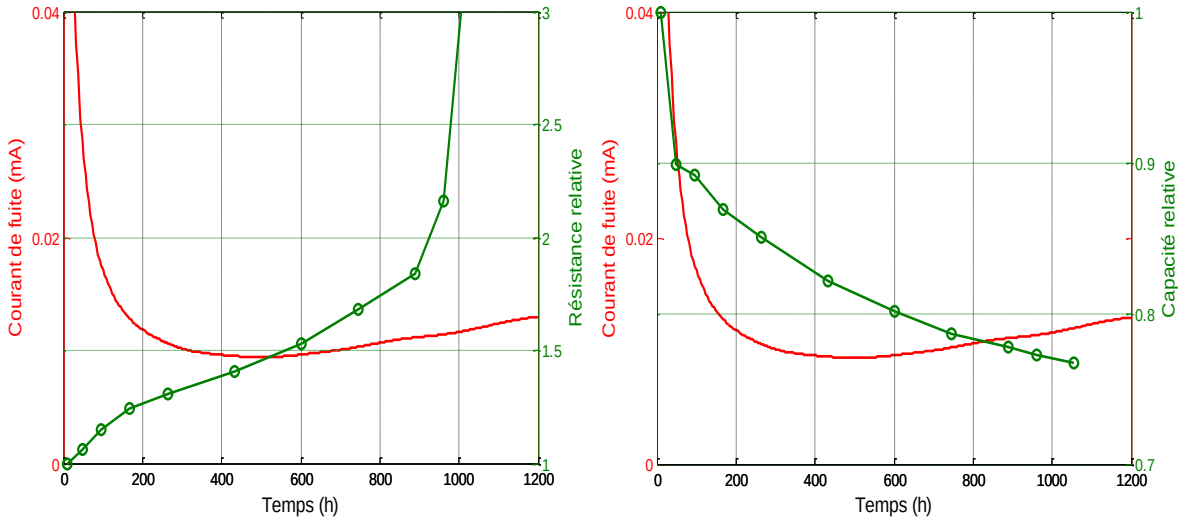


Figure 2.5 Evolution des paramètres en vieillissement calendaire (échantillon Bc42)

A partir de 500 heures environ, le courant de fuite montre une légère croissance. A cet instant, l'augmentation relative de l'ESR et la diminution relative de la capacité valent respectivement 48% et 19%.

2.4.5.2 Evolution de l'impédance

Les essais de vieillissement calendaire sont périodiquement interrompus par des essais de caractérisation dans le domaine fréquentiel. Toutes les mesures d'impédance ont été effectuées à la même tension de polarisation de 2.5V. La figure 2.6 représente l'évolution de la partie réelle de l'impédance et de la capacité déduite de la partie imaginaire pour la cellule Bc42, après environ 4000 heures.

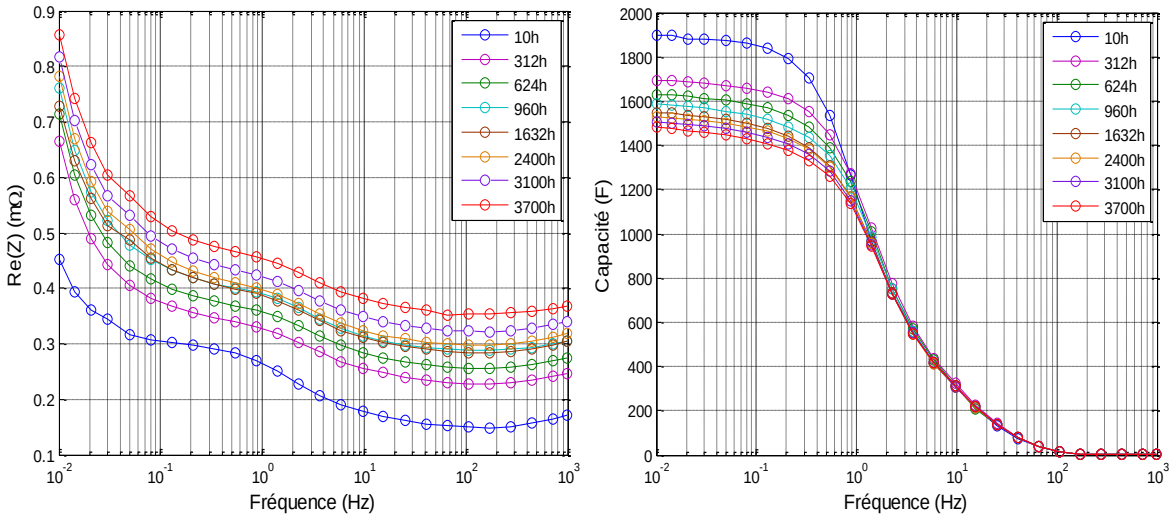


Figure 2.6 Evolution de la partie réelle de l'impédance et de la capacité au cours du vieillissement calendaire pour l'élément Bc42

Ces résultats mettent en évidence une augmentation de la partie réelle de l'impédance sur toute la plage de fréquence considérée ainsi qu'une diminution de la capacité en basse fréquence. Dans la suite, on ne retiendra que la capacité à 10mHz et la résistance à 100mHz comme illustré sur la figure 2.7 pour l'échantillon Bc31.

Sur la base de ces résultats, il est possible de distinguer trois phases successives d'évolution des paramètres. La première phase, ou « jeunesse », correspond à une évolution rapide de C et ESR jusqu'à 1000h environ. Ensuite, la phase de vie utile correspond à un ralentissement de la cinétique de dégradation jusqu'à 2700h environ. Enfin, la dernière phase, identifiée comme la fin de vie est caractérisée par une accélération de l'augmentation de l'ESR, jusqu'à la défaillance [2].

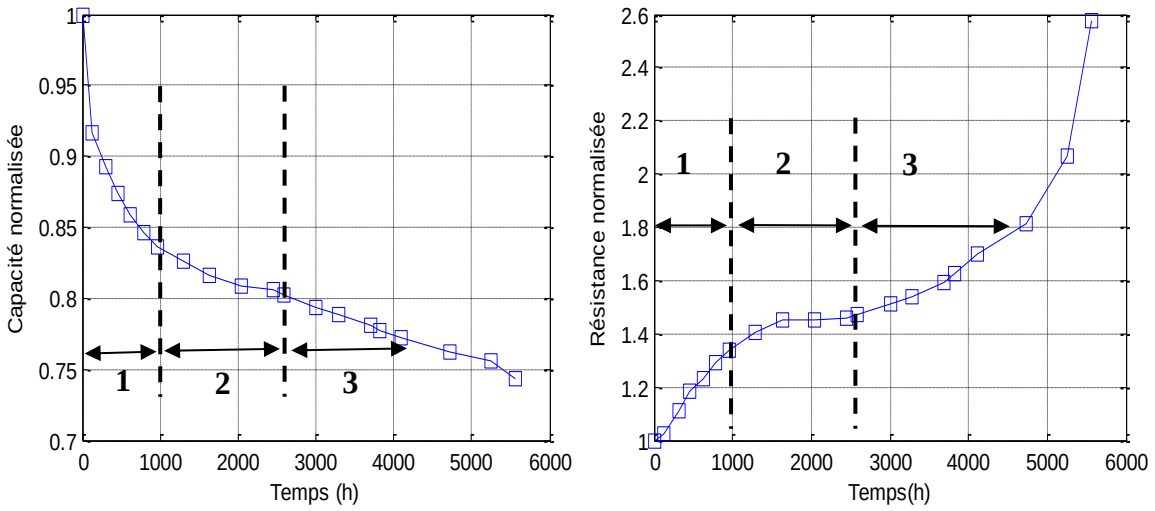


Figure 2.7 Evolution de la capacité @10mHz et de la résistance @100mHz pour l'échantillon Bc31 testé à 2.8V et 65°C

Cette défaillance se traduit par des fuites d'électrolyte entrainant une diminution des charges ioniques qu'il contient et par conséquent une forte augmentation de sa résistivité. Au cours des deux premières phases, des réactions électrochimiques faisant intervenir des groupes fonctionnels parasites aux interfaces électrodes-électrolyte produisent des gaz qui ont pour conséquence une augmentation de la pression interne. Au-delà d'un certain seuil (troisième phase), la pression interne est telle qu'elle affecte la cohésion de l'assemblage [48].

La figure 2.8 illustre la diminution de la capacité en fonction de l'augmentation de la résistance ce qui permet de s'affranchir du temps de vieillissement.

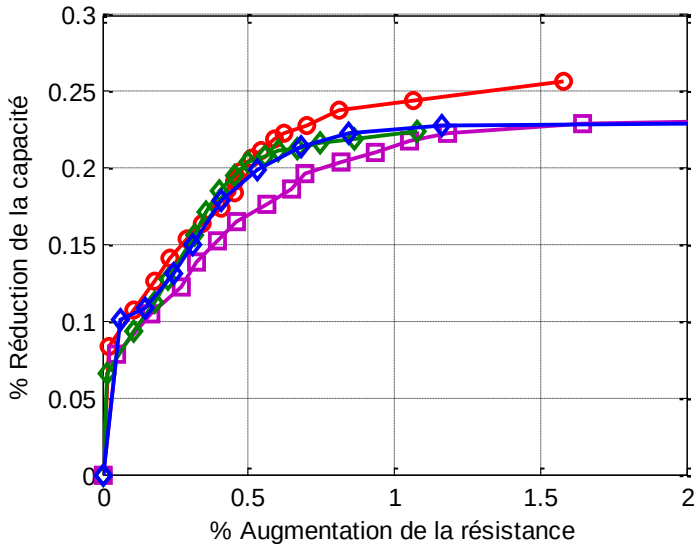


Figure 2.8 Evolution de la perte de la capacité relative en fonction de l'augmentation de la résistance relative pour la technologie Bc

Ces résultats montrent que la limite de la perte de capacité de 20% est atteinte avant l'augmentation de 100% de la résistance pour les 4 éléments Bc. Ainsi, l'évolution peut être

divisée en deux régions, chacune correspondant à une dynamique différente de la dégradation des performances. Cette représentation met en évidence qu'une fois la limite de la perte de capacité de 20% atteinte, la pente des courbes diminue fortement. Dans cette zone, une faible diminution de capacité correspond à une forte augmentation de l'ESR [49].

2.4.5.3 Impact des conditions de tests

Cette partie dresse un bilan sur l'influence de la température et de la tension sur la dynamique du vieillissement calendaire. La durée des essais n'est pas la même pour tous les composants, donc pour évaluer l'impact des conditions de tests, on s'intéresse à quantifier la perte de la capacité et l'augmentation de la résistance pour les deux technologies Bc et Mc pour la même durée de vieillissement (1000h). La figure 2.9 illustre la perte relative de la capacité et l'augmentation relative de la résistance pour la technologie Bc. Une augmentation de 10°C de la température semble affecter davantage le vieillissement calendaire qu'une augmentation de 100mV de la tension.

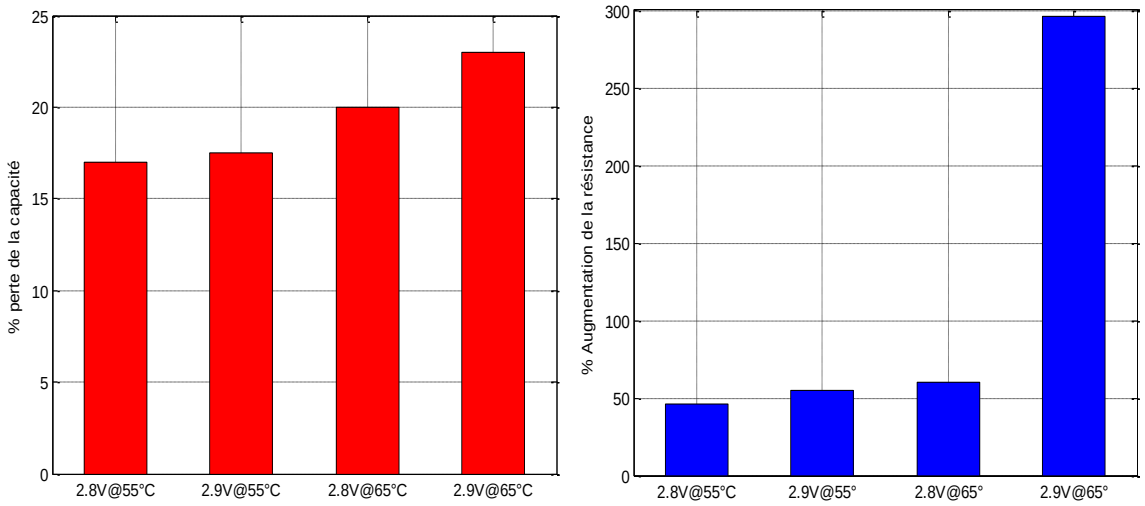


Figure 2.9 Bilan sur les pertes de la capacité et sur l'augmentation de la résistance pour la technologie B à 1000 heures

La figure 2.10 montre les résultats de vieillissement pour les éléments Mc jusqu'à 1000 heures. Ces résultats confirment les observations faites sur les éléments Bc et conduisent donc à définir des facteurs d'accélération du vieillissement calendaire différents pour la température et la tension calendaire [50]. Pour les mêmes conditions de vieillissement, la technologie Mc présente une dégradation moindre au niveau de la capacité et de la résistance que pour la technologie Bc.

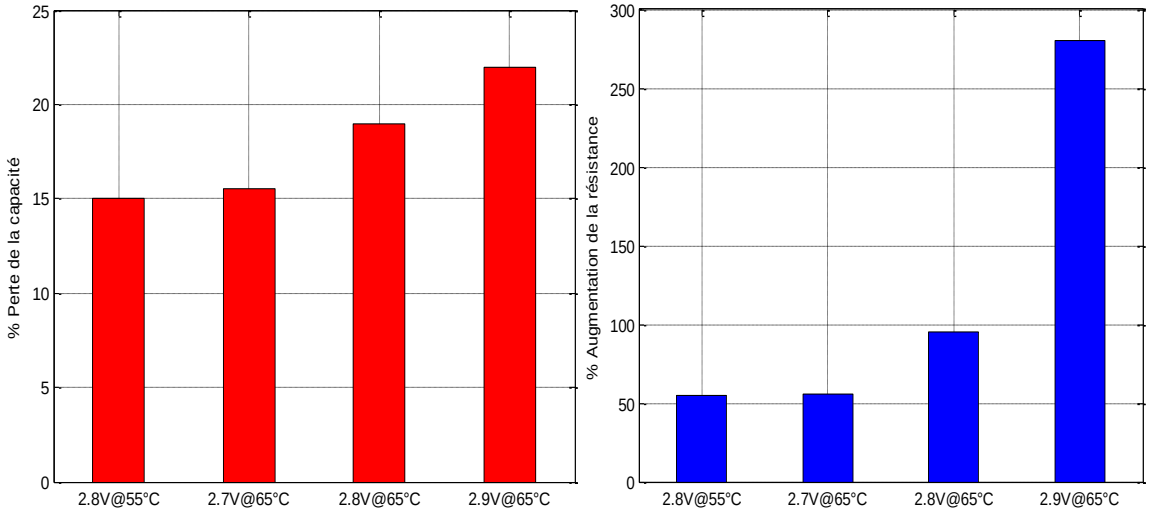


Figure 2.10 Bilan sur les pertes de la capacité et sur l'augmentation de la résistance pour la technologie M à 1000 heures

2.4.5.4 Dépendance du courant de fuite avec les conditions de vieillissement

Le courant de fuite représente un indicateur de vieillissement qu'il est possible de suivre en ligne, c'est-à-dire mesurable en continu au cours des essais de vieillissement. La figure 2.11 présente l'évolution du courant de fuite pour les deux technologies testées après avoir supprimé les phases transitoires qui succèdent les phases de caractérisation périodique.

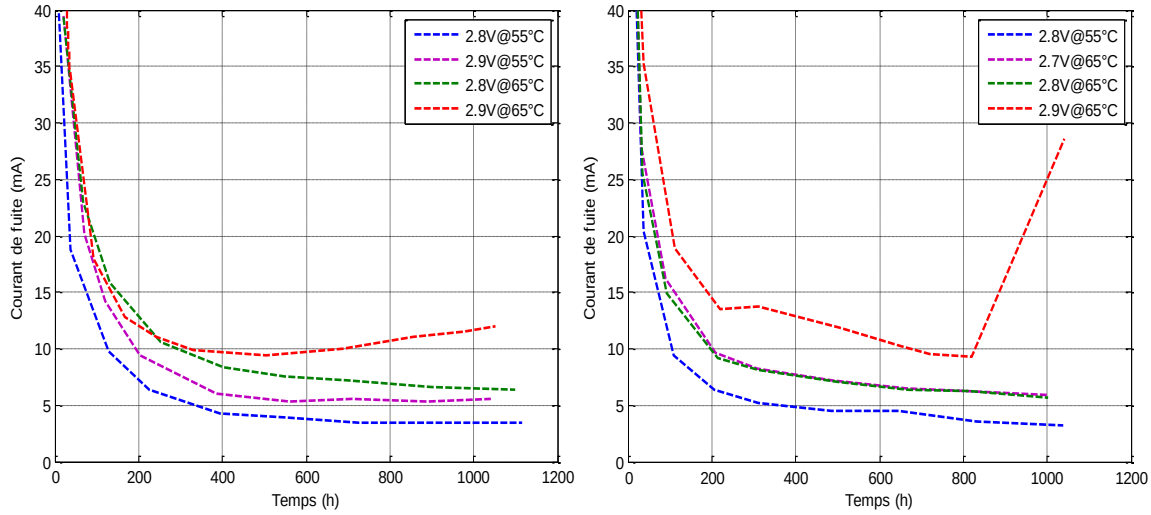


Figure 2.11 Impact des conditions de vieillissement sur l'évolution du courant de fuite pour les technologies Bc et Mc

Ces résultats montrent que le courant de fuite augmente avec la tension et la température.

Le courant de fuite peut être lié à la décomposition des groupes de surface et de l'électrolyte au niveau des pores[51]. Le vieillissement cause une dégradation des phénomènes pseudo capacitives ce qui fait apparaitre l'autodécharge et par conséquent fournir un courant pour récompenser cette décroissance [4]. A la fin de vie, les cellules sont accentuées par une augmentation de l'autodécharge (Mc42), le courant If augmente et peut constituer le seul indicateur en ligne.

2.4.5.5 **Bilan des essais calendaires**

Dans le cas des essais de vieillissement calendaire, la structure d'électrode est en équilibre thermodynamique, ce qui conduit à une répartition de charge uniforme sur toute la surface d'électrode. Dans ces conditions, la variation de capacité est uniforme pour l'ensemble de la surface de l'électrode et la capacité disponible diminue. Le vieillissement calendaire n'affecte pas trop la géométrie des pores. La mobilité des ions dans la structure poreuse est donc inchangée et la résistance de l'électrolyte est supposée constante.

Les résultats d'essais permettent de constituer une base de données expérimentale pour l'étude du vieillissement calendaire pour différents niveaux de contraintes en tension et en température et pour différentes technologies. L'ensemble de ces résultats sont essentiels pour le développement et la validation d'un modèle de vieillissement.

En se basant sur les critères de fin de vie conventionnels et en considérant une diminution constante de la durée de vie pour une augmentation de 100mV de la tension et une augmentation de 10°C de la température, deux facteurs d'accélération peuvent être définis. Ils vont être utilisés pour définir une tension caractéristique en cyclage actif.

2.5 Vieillissement en cyclage actif

On aborde dans ce chapitre l'étude du vieillissement en cyclage actif avec des profils définis sur la base d'un usage réel dans le cadre d'une application véhicule mild-hybride.

2.5.1 Définition d'un profil de sollicitation

La spécification des essais de vieillissement accéléré en cyclage actif repose sur une première étape qui consiste à définir, sur la base d'une synthèse des contraintes d'usage réel propres à l'application, un profil de sollicitation de l'élément de stockage étudié. Ensuite, l'accélération du vieillissement à proprement parler peut être obtenue en augmentant le niveau de contrainte par l'intermédiaire d'un ou plusieurs paramètres du profil de base.

Dans le cadre de notre étude de la fiabilité des supercondensateurs et de leur cycle de vie, l'application visée concerne principalement les véhicules de type mild-hybride. Une

synthèse des fonctionnalités et des besoins en termes d'énergie et de puissance électrique pour ces véhicules constitue l'approche adoptée pour la définition d'un profil de sollicitation.

Le profil défini dans le cadre du projet SIMSTOCK (Modélisation du comportement de systèmes de stockage d'énergie) est un profil en courant qui correspond à un micro-cycle d'usage urbain pour un véhicule de type mild-hybride. Ce micro-cycle est composé d'une succession de plusieurs phases et, pour des raisons d'homothétie et de comparaison entre différentes technologies, les niveaux de courant se rapportent à la capacité de l'élément, c'est-à-dire dans le cas des supercondensateurs, en mA/F.

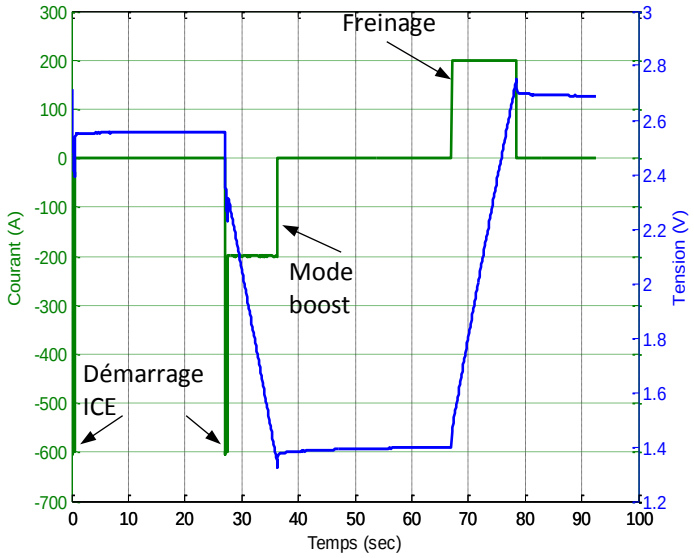


Figure 2.12 Profil en courant et réponse en tension mesurés sur un élément neuf 2000F-2.7V

Le micro-cycle ainsi défini débute par l'activation de la fonction Start-Stop qui permet un démarrage rapide du moteur thermique du véhicule (ICE : Internal Combustion Engine). Ce démarrage conduit à une impulsion de décharge du module supercondensateurs (pack SC) de -300mA/F pendant 0.5s. Cette phase est suivie d'une pause pendant laquelle l'ICE est à l'arrêt. A l'issue de cette pause, la fonction Start-Stop redémarre l'ICE à partir du pack SC (impulsion de décharge de -300mA/F, 0.5s) puis le véhicule accélère en bénéficiant d'une assistance de couple (mode boost) fournie par la machine électrique du système alterno-démarreur. Cette phase qui dure environ 10s correspond à une décharge de -100mA/F.[52] Ensuite, après une phase de roulage, le véhicule décélère en mode freinage récupératif ce qui correspond à une recharge de 100mA/F jusqu'à une valeur de tension maximale Umax. La dernière phase du profil correspond à une pause en circuit ouvert d'une durée d'environ 15s. Au final, les essais de cyclage actif sont réalisés sur la base de ce micro-cycle dont la périodicité a été fixée à 97s. Un exemple de micro-cycle et de réponse en tension pour un élément neuf 2000F-2.7V est illustré sur la figure 2.12. Un des objectifs du cyclage actif est

d'aboutir à un vieillissement accéléré des éléments. Pour cela, la valeur efficace du courant est de l'ordre de 120A (proche de la valeur limite constructeurs) et conduit au bout de quelques cycles à un auto-échauffement significatif de l'élément par effet Joule [53]. De plus, la température de l'élément ne va cesser de croître au cours de l'essai du fait de l'augmentation de l'ESR avec le vieillissement. Cette spécificité du cyclage actif d'un point de vue thermique implique donc à priori un choix judicieux de la température ambiante et une surveillance continue d'une température élément pour ne pas excéder la valeur maximum spécifiée par le constructeur.

2.5.2 Caractérisation en ligne

La quantification en cyclage actif peut être faite périodiquement en utilisant les méthodes de caractérisation déjà définies précédemment. En effet, les essais de cyclage réalisés dans le cadre du projet SIMSTOCK, sont interrompus tous les 16000 cycles pendant environ 24 heures pour réaliser une caractérisation temporelle et une mesure de spectroscopie d'impédance.

Le profil de sollicitation en cyclage nous a permis de développer et mettre en œuvre une méthode de caractérisation en ligne afin de suivre l'évolution de la capacité C et de l'ESR au cours du vieillissement [54]. Dans cette caractérisation en ligne, C est déterminée sur la décharge à 200A du micro-cycle, entre 0.9Un et 0.7Un et la résistance est calculée à partir d'une mesure de la tension 5 secondes après la fin de cette décharge. Pour limiter le volume de points issus de cette caractérisation en ligne, celle-ci est réalisée tous les 100 cycles.

2.5.3 Définition d'un plan d'expérience

La définition du plan d'expérience repose sur un choix pertinent des conditions de test en vue d'accélérer les mécanismes de vieillissement sans introduire de mécanismes supplémentaires non observés en usage réel [55].

Dans le cas particulier du cyclage actif, l'élément testé échange avec son environnement de l'énergie sous forme de chaleur et de nature électrique. Ainsi, comme première hypothèse au sens de la thermodynamique, cela revient donc à considérer intuitivement, que le niveau de contrainte appliqué à l'élément est lié à son énergie interne au travers de la température et de la tension.

Dans le cas du cyclage actif des supercondensateurs, la température et la tension sont des grandeurs non stationnaires dont les variations résultent du profil de sollicitation. Cependant, pour l'exploitation finale des résultats et notamment dans l'optique de comparer les résultats des essais de cyclage et calendaire, il est plus judicieux de faire référence à des valeurs fixes pour ces deux facteurs de vieillissement. Ainsi, dans le cadre du projet

SIMSTOCK, le facteur température correspond à la température moyenne visée (50°C ou 60°C) au niveau du boîtier de l'élément. Le facteur tension, quant à lui, correspond à la tension à vide sur la dernière phase de repos du profil (cf. Figure 2.12). Cette tension caractéristique du micro-cycle, notée U_{cyc}, a été définie à *Un* et *Un*-200mV. Le tableau 2.3 représente la matrice d'expérience, de type multifactoriel, mise en œuvre dans le projet SIMSTOCK pour chacune des technologies de supercondensateurs testées.

Tableau 2.3 Matrice d'expérience du projet SIMSTOCK par technologie

50°C U_n	60°C U_n
50°C U_n-200mV	60°C U_n-200mV

Ces combinaisons tension U_{cyc} haute / température haute permettent de réduire la durée prévisionnelle des essais de vieillissement. Toutefois, ces conditions expérimentales restent inférieures aux valeurs limites de tension et de température fixées par les fabricants et au-delà desquelles peuvent apparaître des mécanismes de dégradation différents de ceux observés en régime nominal.

Les essais sont menés sur des éléments issus de deux constructeurs différents mais caractérisés par des tensions nominales et des capacités identiques. La plupart des éléments testés est basée sur un électrolyte à base d'acétonitrile (ACN), et les autres sur un électrolyte à base de carbonate de propylène (PC).

Pour augmenter le nombre d'échantillons sans augmenter les durées de tests, ceux-ci sont réalisés sur des assemblages constitués chacun de 4 cellules en série.

Le critère choisi pour stopper les essais de cyclage correspond à une perte de 20% de la capacité initiale ou le dédoublement de la résistance initiale. Cependant, une variation brusque au niveau de l'évolution de la capacité ou de la résistance peut également constituer un critère d'arrêt alors même que les limites précédentes ne sont pas atteintes.

2.5.4 Conditions expérimentales pour le vieillissement en cyclage actif

Le tableau 2.4 présente les conditions expérimentales pour le vieillissement en cyclage actif ainsi que les caractéristiques des trois technologies mises en œuvre.

Tableau 2.4 Définition des échantillons et des conditions de tests en cyclage actif

Fabricant	Electrolyte	C (F)	Un (V)	Temp. (°C)	U_{max}(V)	Réf. modules
Batscap	*ACN*	*2000*	*2.7*	*60*	*2.5*	*B12*
				60	*2.7*	*B22*
				50	*2.7*	*B21*
				50	*2.5*	*B11*
	PC	*2600*	*2.7*	*60*	*2.7*	*C22*
				50	*2.7*	*C21*
Maxwell	*ACN*	*2000*	*2.7*	*60*	*2.7*	*M22*
				50	*2.7*	*M21*
				60	*2.5*	*M12*
				50	*2.5*	*M11*

2.5.5 Assemblage des échantillons en module

Les dispositifs de tests en cyclage actif correspondent à des modules de 4 éléments associés en série, instrumentés individuellement en tension et en température de boîtier. La mesure de tension au niveau de chaque élément est faite de telle manière que la résistance de contact entre les bornes et les barrettes de connexion n'a aucune influence sur la mesure. La température moyenne des éléments est maintenue à la valeur définie en ajustant manuellement la consigne de l'enceinte climatique. La disposition des éléments dans l'enceinte climatique est faite avec une attention particulière dans le but d'assurer un flux d'air identique sur toute la surface de la cellule et aussi pour éviter une disparité de température trop importante entre les éléments d'un même module. Les enceintes climatiques mises en œuvre ont également un rôle de confinement des modules qui s'avère être indispensable pour mener à bien de tels essais sur ce type de composants. La figure 2.13 illustre deux modules instrumentés.

Des dispersions de tension entre les éléments d'un module peuvent apparaitre au cours des tests, notamment à cause de différences de cinétique dans les processus de vieillissement. De ce fait, il est nécessaire de mettre en œuvre des dispositifs capables de réduire ces écarts de tension [56]. Dans notre cas, les modules testés en cyclage actif sont associés à un système d'équilibrage dont le principe repose sur la mise en parallèle de résistances avec les éléments par l'intermédiaire d'interrupteurs électroniques commandés par des étages de comparateurs à seuil.. La fermeture d'un interrupteur et donc la mise en parallèle de l'élément SC et de la résistance associée intervient lorsque la tension de cet élément dépasse une valeur de référence réglée au préalable à U_{max} (*cf.* Tableau 2.4). Cette solution permet de déconnecter automatiquement les résistances d'équilibrage pour des niveaux de tension inférieurs à U_{max} ce qui indispensable pour ne pas perturber l'identification de la capacité et de l'ESR: ce

système d'équilibrage est conçue pour ne pas perturber la caractérisation des performances qui se fait à des valeurs de tension inférieur.

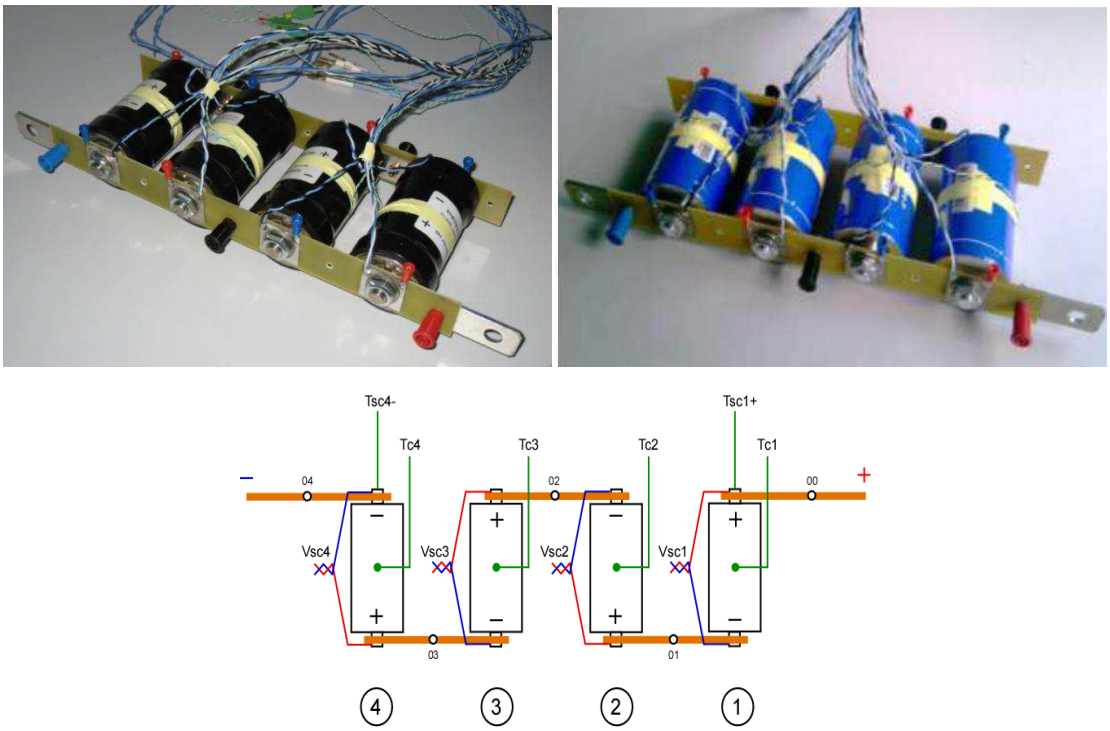


Figure 2.13 Illustration de modules supercondensateur instrumentés

2.5.6 Validation des assemblages et des protocoles de test

Au niveau des assemblages en module, la connectique joue un rôle important. Une mauvaise connectique peut conduire à l'apparition de points chauds qui vont à termes influer sur la durée de vie des éléments. Aussi, des mesures d'impédance ont été réalisées sur les modules pour quantifier la résistance de la connectique qui correspond à la somme :

$$R_{connectique} = 4.R_{barrette} + 8.R_{contact}$$

La résistance totale du module est la somme des ESR de chaque élément et de la résistance de la connectique soit :

$$R_{totale} = 4.ESR + R_{connectique}$$

La figure 2.14 (a) représente la somme de la partie réelle de l'impédance des éléments et la partie réelle du module mesurées toutes les deux à tension nulle. La résistance de la connectique seule est présentée sur la figure 2.14 (b). L'assemblage des éléments peut être validé comme la valeur de la résistance de connectique de l'ordre de 0.2mΩ négligeable devant la résistance des quatre cellules SC. La résistance de la connectique a été suivie au

cours du vieillissement grâce à la méthode de suivi en ligne, le comportement de cette grandeur montre une stabilité au cours du vieillissement.

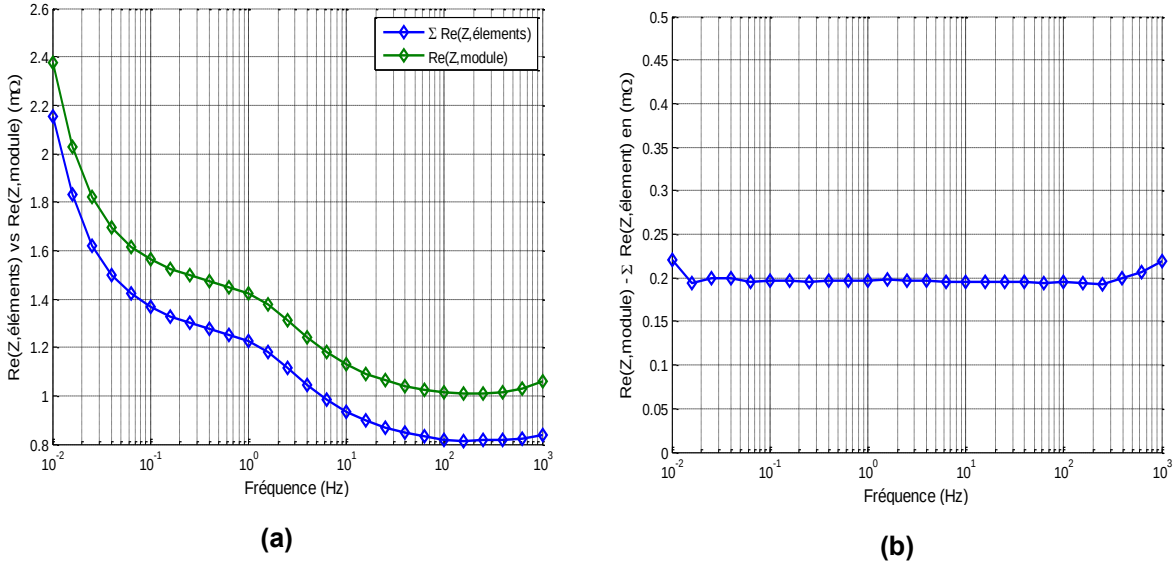


Figure 2.14 Evaluation de la résistance de contact

Cette validation de l'impédance de la connectique s'accompagne d'une validation du comportement thermique des assemblages. La répétition du profil de sollicitation défini au §2.5.1 va induire un auto-échauffement. Ainsi, une phase de pré-cyclage de chaque module a été réalisée nous permettant d'une part de valider l'instrumentation des modules et d'autre part de mesurer l'auto-échauffement au niveau de chaque élément.

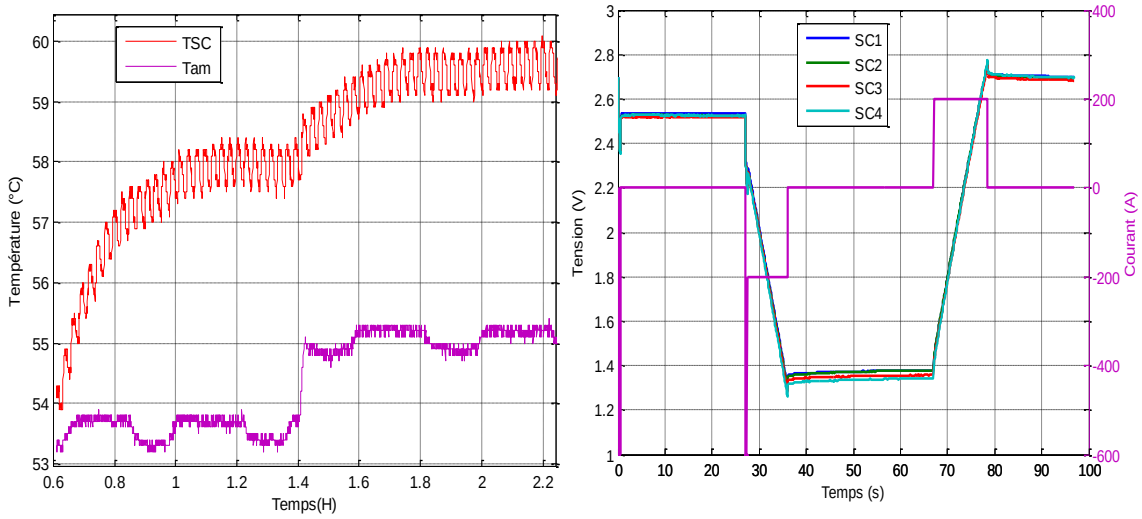


Figure 2.15 Pré-cyclage : (a) auto-échauffement sur plusieurs cycles, (b) réponse en tension des éléments d'un module

La figure 2.15 (a) illustre l'évolution de la température d'un élément au sein du module B22 qui doit être testé à 60°C ainsi que la température ambiante. Cette étape de pré-

cyclage conduit à un auto-échauffement moyen en régime permanent de l'ordre de 5°C, ce qui permet d'ajuster la température de l'enceinte à 55°C.

La figure 2.15 (b) représente l'évolution des tensions individuelles des 4 cellules constituant le module B22 et confirme que ces éléments ont des caractéristiques très proches à l'état neuf.

2.5.7 Résultats expérimentaux

2.5.7.1 Indicateur de vieillissement et critère de fin de vie en cyclage actif

L'étude de fiabilité des supercondensateurs repose nécessairement sur l'exploitation et l'interprétation des résultats expérimentaux de vieillissement, sur la connaissance des modes de dégradation et sur les phénomènes physiques internes. Dans ce but, la quantification du vieillissement peut être faite avec le suivi de plusieurs paramètres internes comme la capacité, la résistance interne (résistance série équivalente) et le courant de fuite. Au cours des tests de cyclage actif accéléré, le suivi de ces paramètres peut être fait périodiquement en utilisant des analyses d'impédance électrochimique ou une caractérisation temporelle. Cependant, comme la fin de vie est généralement inattendue, une méthode de suivi en ligne est intéressante. Ainsi, dans nos essais de cyclage, l'évolution des performances des échantillons est quantifiée en permanence grâce à l'identification dans le domaine temporel de la capacité et de l'ESR. La figure 2.16 représente l'évolution en ligne de la capacité et de l'ESR pour un module testé avec une tension maximale de 2.5V et une température de 60°C.

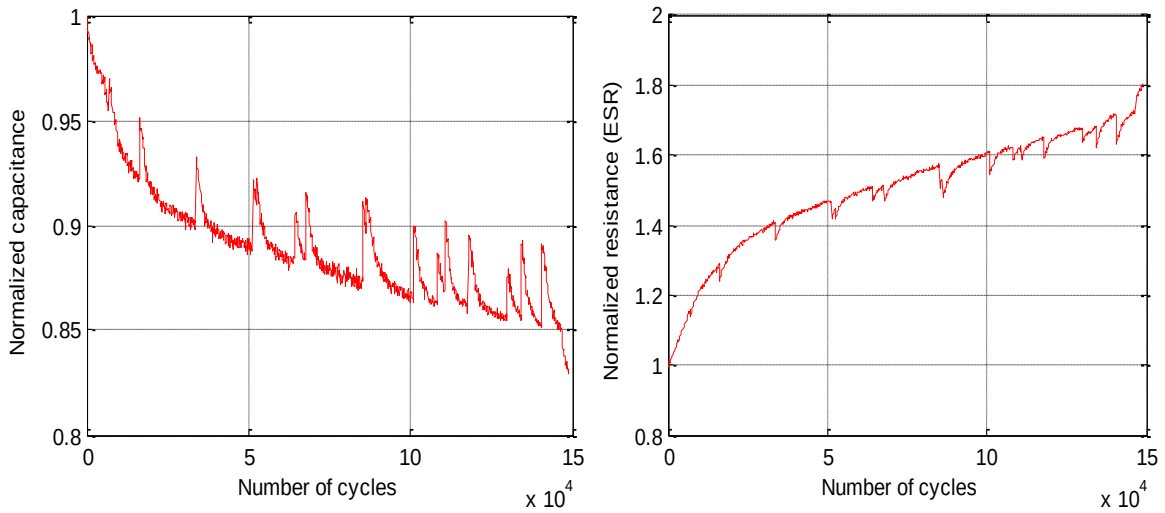


Figure 2.16 Evolution de C et ESR en ligne pour un module SC testé à 2.5V et 60°C

La fin de vie est caractérisée par une évolution rapide de ces deux paramètres ce qui valide les avantages de l'utilisation de la caractérisation en ligne. En cyclage, la mesure du

courant de fuite est difficile puisqu'il nécessite des phases de floating (charge à tension constante) de durée suffisante ce qui n'est pas envisageable dans le cas du cyclage.

2.5.7.2 Evolution des paramètres en cyclage actif

L'analyse de la réponse en tension pour un profil de courant en cyclage actif peut être exploitée pour étudier l'effet du vieillissement sur le comportement des modules testés. La figure 2.17 illustre la réponse en tension pour un module SC testé à 2.7V et 60°C à l'état neuf et vieilli. Ces résultats mettent en évidence une diminution des durées de charge et de décharge, ce qui témoigne d'une diminution de la capacité. L'impact du vieillissement sur la résistance est moins perceptible.

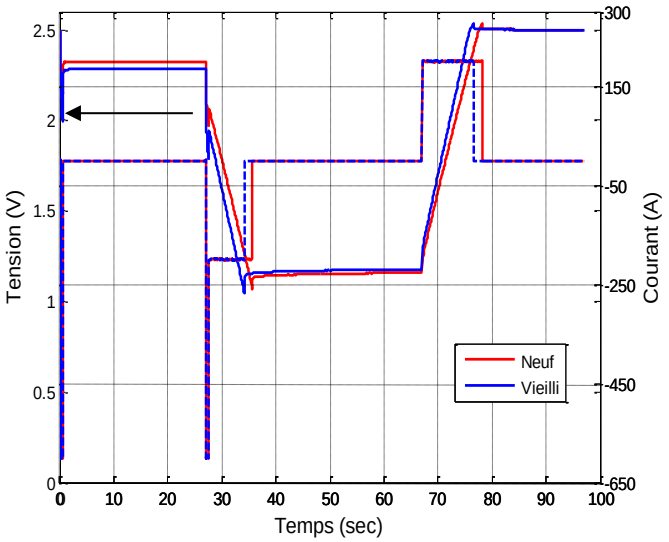


Figure 2.17 Réponse en tension pour une cellule neuve et vieillie

Au cours du vieillissement, des caractérisations périodiques dans le domaine temporel et aussi en mode fréquentiel sont faites durant des arrêts de 24 heures environ tous les 16000 cycles à la température de vieillissement. Pour analyser l'évolution du comportement fréquentiel, on présente la partie réelle de l'impédance et la capacité déduite de la partie imaginaire au cours du vieillissement.

La figure 2.18 (a) montre l'évolution du spectre d'impédance d'un élément du module B12 testé à 2.5V et 60°C pendant 150000 cycles dans la gamme de fréquence [10mHz, 1kHz]. Ces mesures sont effectuées en mode potentiostatique pour une tension de polarisation de 2.2V, à la température de 60°C. On observe une dégradation significative de la capacité et de la partie réelle de l'impédance en début de cyclage notamment aux basses fréquences puis un ralentissement de cette dégradation en particulier au niveau de la capacité.

La figure 2.18 (b) présente l'évolution de la résistance à 100mHz et de la capacité à 10mHz en fonction du nombre de cycles. La présence de trois phases de vieillissement est confirmée. Une première phase correspond à une forte évolution suivie par la stabilisation et

la décélération de la vitesse de dégradation durant la deuxième phase. A partir de 130000 cycles, on observe une augmentation rapide de la partie réelle de l'impédance et une diminution rapide de la capacité ainsi qu'un début de fuite d'électrolyte sur certaines cellules.

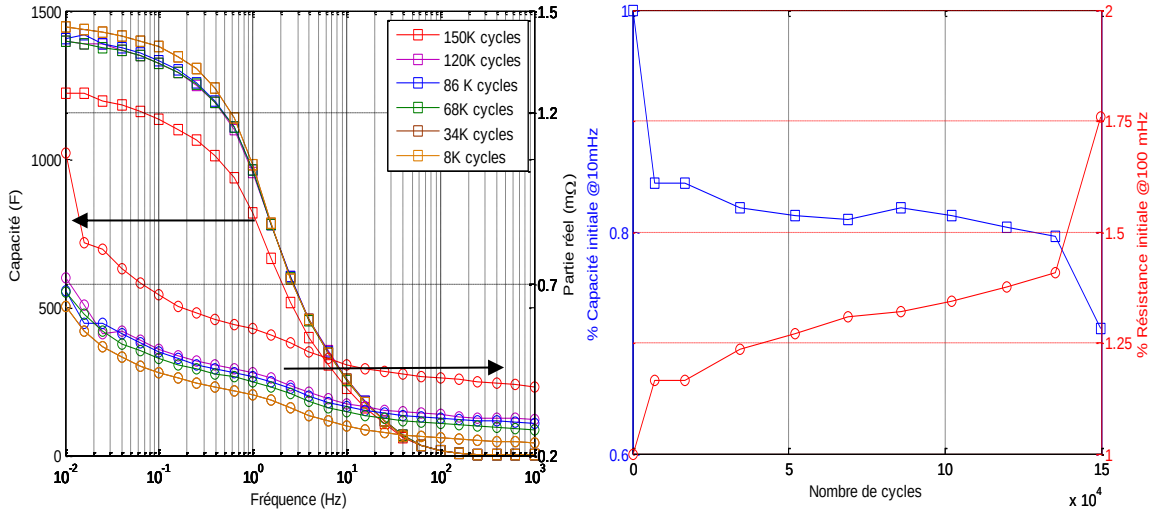


Figure 2.18 (a) Evolution du spectre d'impédance en cyclage actif pour SC4 du module B12
(b) Suivi de la capacité et de la résistance en fonction du nombre de cycles

A la suite des mesures d'impédance, une caractérisation temporelle est réalisée à la température d'essai. La figure 2.19 présente, pour le module B12, l'évolution des valeurs normalisées de la capacité et de la résistance identifiées par la méthode détaillée au chapitre 2.

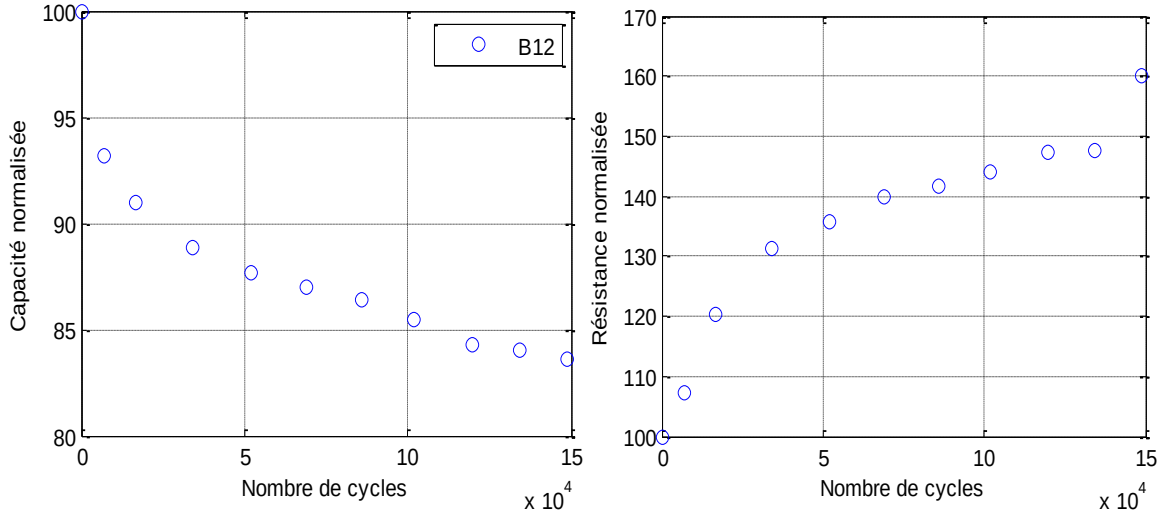


Figure 2.19 Evolution des performances de l'élément SC4 du module B12

La figure 2.19 met en évidence une dégradation monotone des performances en fonction du nombre de cycles avec une augmentation rapide de la résistance vers 130000 cycles (fuites d'électrolyte constatées). Pour les deux modes de caractérisation périodique

(fréquentiel et temporel), le critère de fin de vie (20% de perte de la capacité et 100% d'augmentation de la résistance) n'est pas atteint alors qu'une ouverture de l'une des cellules est observée.

Résultats de caractérisation en ligne

En exploitant la caractérisation en ligne dans le domaine temporel, la figure 2.20 illustre respectivement la dégradation de la capacité relative et l'augmentation de l'ESR relative en fonction du nombre de cycles pour les quatre cellules du module B22 testé à 60°C et 2.7V.

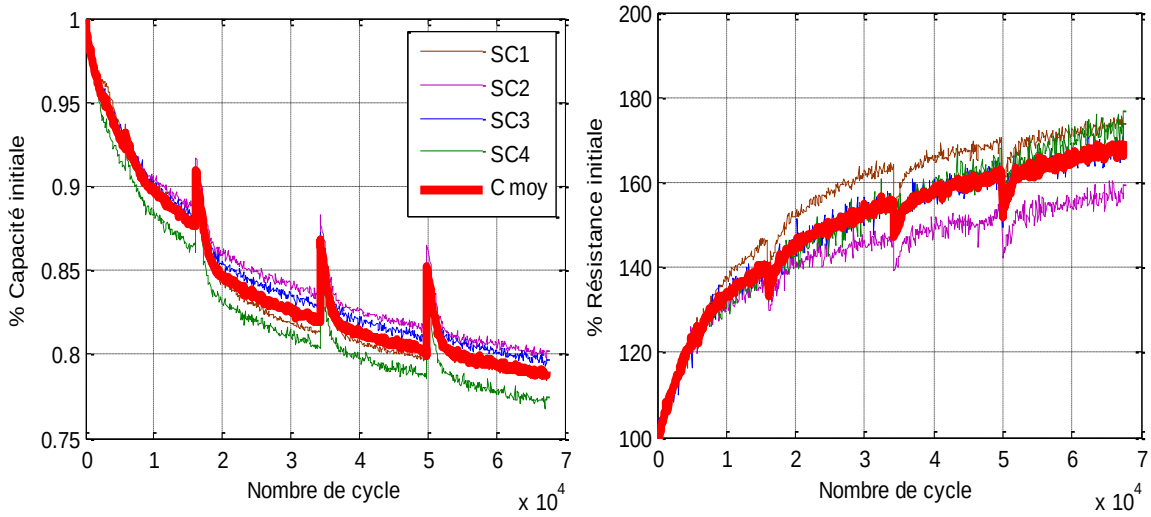


Figure 2.20 Evolution en ligne des performances du module B22 (60°C, 2.7V)

Ces résultats témoignent que le taux d'évolution des paramètres est identique pour les quatre cellules mais n'est pas constant sur la totalité du test. En effet, une première phase rapide jusqu'à environ 20000 cycles peut être définie et correspond à un taux d'évolution élevé suivi par une deuxième phase qui se caractérise par une évolution lente linéaire. En outre, l'évolution en ligne de la capacité et la résistance montre que les critères de fin de test (perte de capacité de 20% ou 100% d'augmentation d'ESR) ne sont pas atteints simultanément. L'évolution de la capacité est plus rapide par apport à celle de la résistance. En effet durant les premiers 20000 cycles, la perte de la capacité atteint 15% alors que l'augmentation de la résistance atteint 40%. La bonne précision des méthodes de caractérisation à la fois périodiques et en ligne, a permis de mettre en évidence des différences très faibles dans le comportement entre les cellules à l'intérieur de chaque module, notamment sur la capacité. Ainsi, afin de simplifier l'interprétation des résultats de vieillissement, nous nous concentrons uniquement sur les valeurs moyennes de la capacité et de l'ESR.

La figure 2.21 montre l'évolution en ligne de la capacité et de l'ESR pour M22. Ces résultats confirment les mêmes tendances observées pour B22 soit: 20% de réduction de capacité atteinte alors que la résistance a augmenté de 40% uniquement.

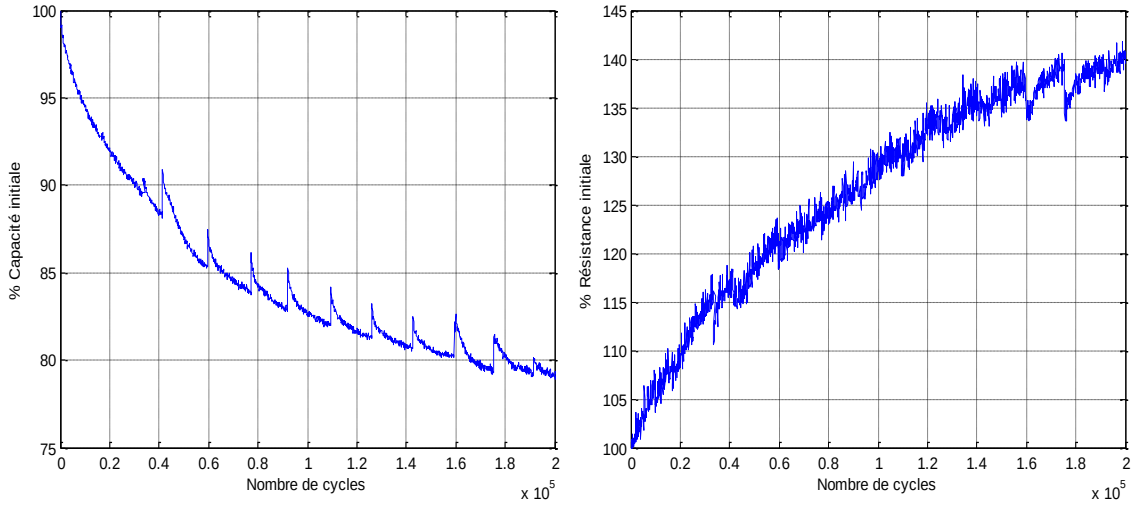


Figure 2.21 Evolution en ligne des performances du module *M22* (60°C et 2.7)

La méthode d'identification en ligne permet de mettre en évidence la régénération des performances après un temps d'arrêt. Cette régénération est définie par une augmentation de la capacité et une diminution de la résistance. Au cours du vieillissement en cyclage, les cellules subissent deux mécanismes de vieillissement dont le premier est irréversible et le deuxième réversible (régénération pendant les phases de repos).

$$Perte_{tot} = Perte_{irr} + Perte_{rev}$$

La figure 2.22 illustre un exemple de perte relative de la capacité et d'augmentation relative de la résistance pour M12 (2.5V, 60°C) (courbes rouges). En supposant que le temps de repos est suffisant pour récupérer la partie réversible perdue au cours du vieillissement, les courbes bleues (celles qui passent par les points après un arrêt) correspondent aux pertes irréversibles. La différence entre la perte totale et la perte irréversible correspond à la partie réversible (courbes vertes).

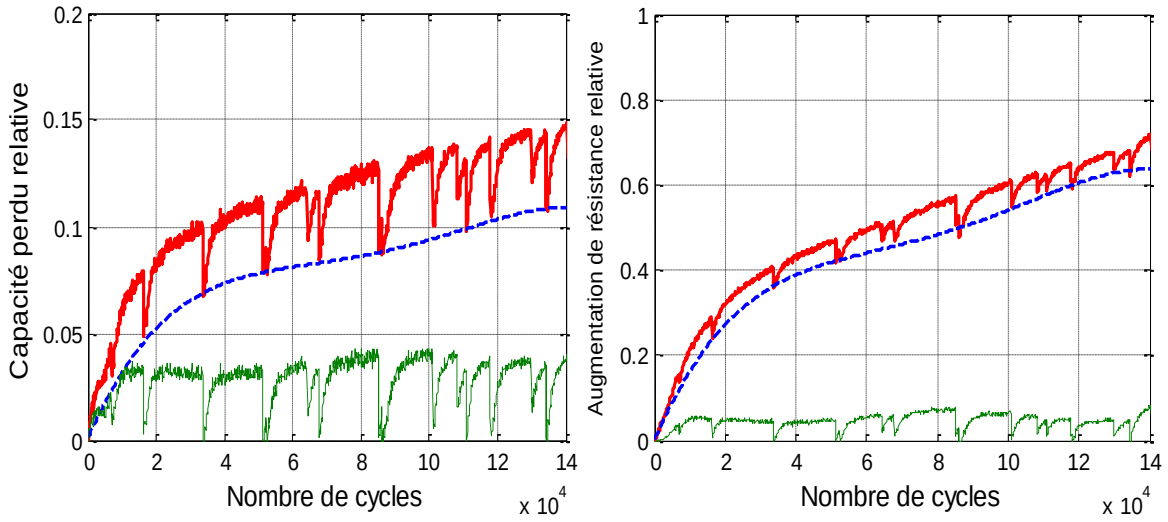


Figure 2.22 Décomposition de la perte en cyclage actif: Rouge (Perte totale), Bleue (perte irréversible), Verte (perte réversible)

La figure 2.23 présente l'évolution de la perte de la capacité en fonction de l'augmentation de la résistance pour le module B12 testé jusqu'à 150000 cycles. La perte de 20% de la capacité est atteinte avant le dédoublement de la résistance série équivalente ESR. Cette constatation est confirmée pour quasiment tous les modules testés en cyclage actif. De ce fait, la perte de la capacité peut être prise comme critère de fin de vie.

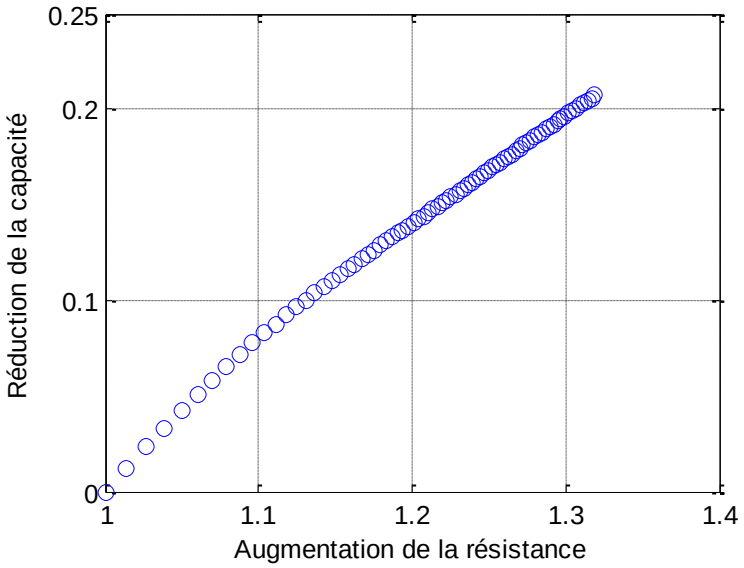


Figure 2.23 Evolution de la perte de la capacité avec l'augmentation de la résistance pour B12

Bilan des méthodes de caractérisation

La figure 2.24 présente un bilan pour toutes les méthodes de caractérisation périodiques et en ligne appliquées sur B22 (2.7V et 60°C).

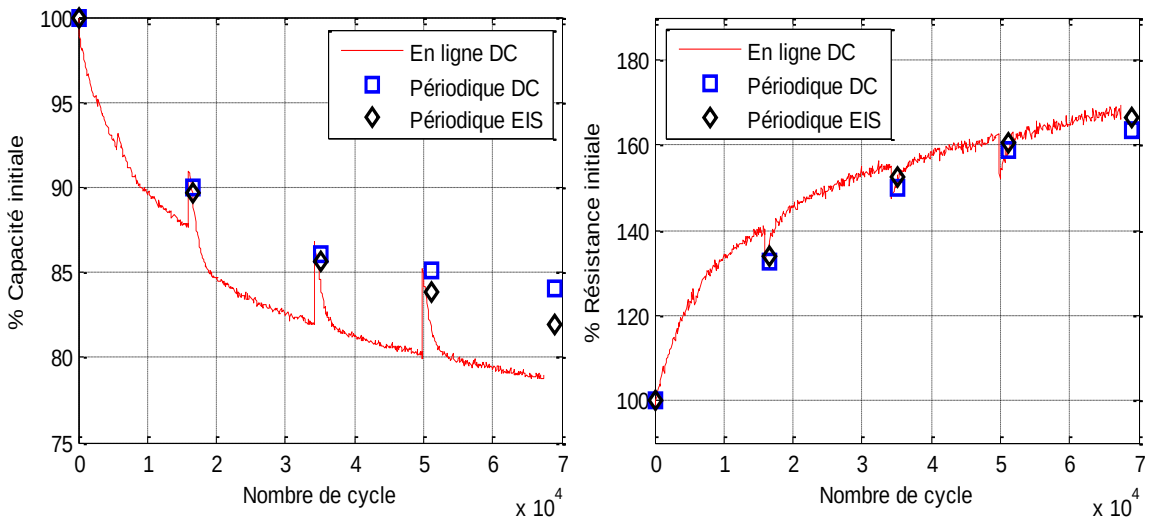


Figure 2.24 Comparaison des différentes méthodes de caractérisation appliquées sur B22

La caractérisation périodique dans les domaines temporel et fréquentiel conduit à une faible dégradation des performances par rapport à la caractérisation en ligne. Le critère de fin de test basé sur la perte de 20% de la capacité est atteint uniquement pour la caractérisation en ligne. L'identification périodique semble donc être influencée par les phases d'arrêt où une régénération des performances est observée. Ce point met en évidence la difficulté de définir un critère de fin de test précis en particulier pour les applications avec des périodes de repos importantes.

2.5.7.3 Influence des conditions de test

Le vieillissement des supercondensateurs est engendré par des processus physiques et chimiques. La température constitue l'un des facteurs d'accélération les plus importants du vieillissement. La loi d'Arrhenius définit la cinétique des réactions internes en fonction de la température, soit :

$$cinétique = e^{\frac{-E_a}{KT}}$$

où E_a est l'énergie d'activation et K la constante de Boltzmann.

Certaines réactions chimiques dépendent du potentiel appliqué au niveau des électrodes comme par exemple les réactions d'oxydation-réduction. Le potentiel est considéré également comme un des facteurs influant l'état de santé des cellules électrochimiques. Pour étudier l'effet du potentiel sur le vieillissement, on a défini une tension caractéristique propre au microcycle qui correspond à la tension à vide maximale OCV_{max} ou U_{cyc} (*Un, Un-200mV*).

Dans cette partie, on s'intéresse donc à étudier l'impact de ces deux facteurs sur l'évolution des performances des supercondensateurs en cyclage actif.

Impact de l'augmentation de la tension

Dans un premier temps, on se focalise sur l'étude de l'influence d'une augmentation de 200mV de la tension à vide maximale OCV_{max}. Cette augmentation de 200 mV par cellule conduit à une différence de 800mV sur la tension totale du module. La figure 2.25 montre l'évolution en ligne de la capacité et de l'ESR pour les modules B12 et B22 qui sont testés respectivement à (2.5V, 60°C) et à (2.7V, 60°C).

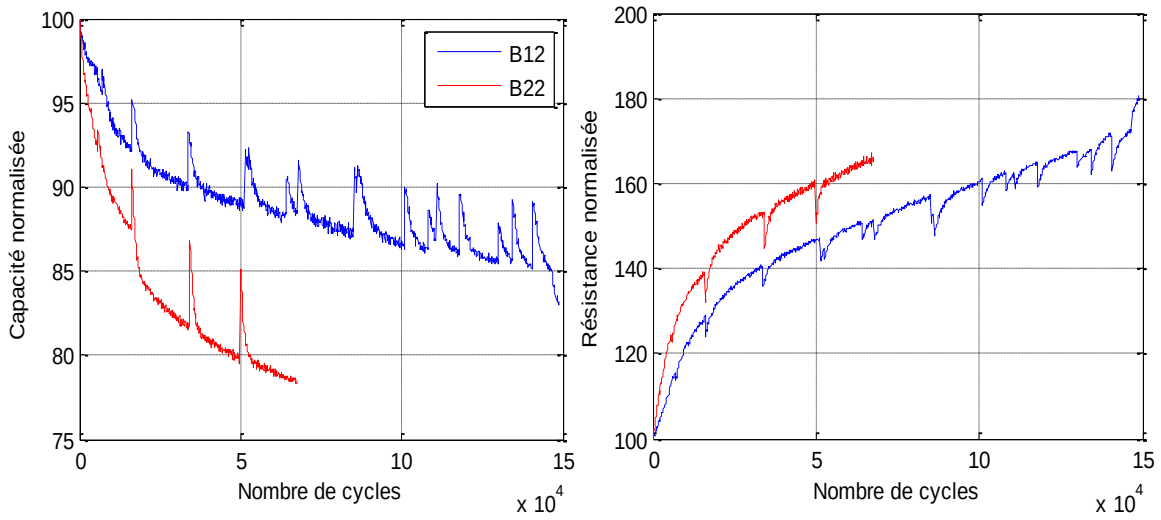


Figure 2.25 Impact de l'augmentation de 200mV de la tension à vide maximale sur les performances de B12 et B22

L'allure des résultats est identique pour les deux modules. La caractérisation en ligne des performances témoigne d'une accélération du vieillissement avec l'augmentation de la tension. La perte de 20% de la capacité pour B22 est atteinte à 50000 cycles alors que pour B12 elle serait atteinte, par extrapolation, vers 210000 cycles. Un facteur d'accélération de l'ordre de 3.2 est obtenu pour une augmentation de 200mV de la tension à 60°C. Pour ce qui concerne l'évolution de la résistance, l'augmentation de la tension accélère son évolution mais le critère de fin de vie pour ce paramètre (dédoublement de la valeur) n'est pas atteint pour les deux modules contrairement à la capacité.

L'effet de la tension est traité aussi pour 50°C. Les modules B11 et B21 sont testés respectivement à (2.5V, 50°C) et (2.7V, 50°C). La figure 2.26 montre qu'après 60000 cycles, la perte de la capacité et l'augmentation de la résistance sont respectivement de 15% et 45% pour B11, alors que pour B21 ces valeurs sont respectivement de 19% et 46%. Contrairement à la capacité, à 50°C l'évolution de l'ESR au cours du vieillissement n'est pas trop influencée par l'augmentation de la valeur maximale de la tension. L'analyse des résultats pour la technologie M confirme ces observations

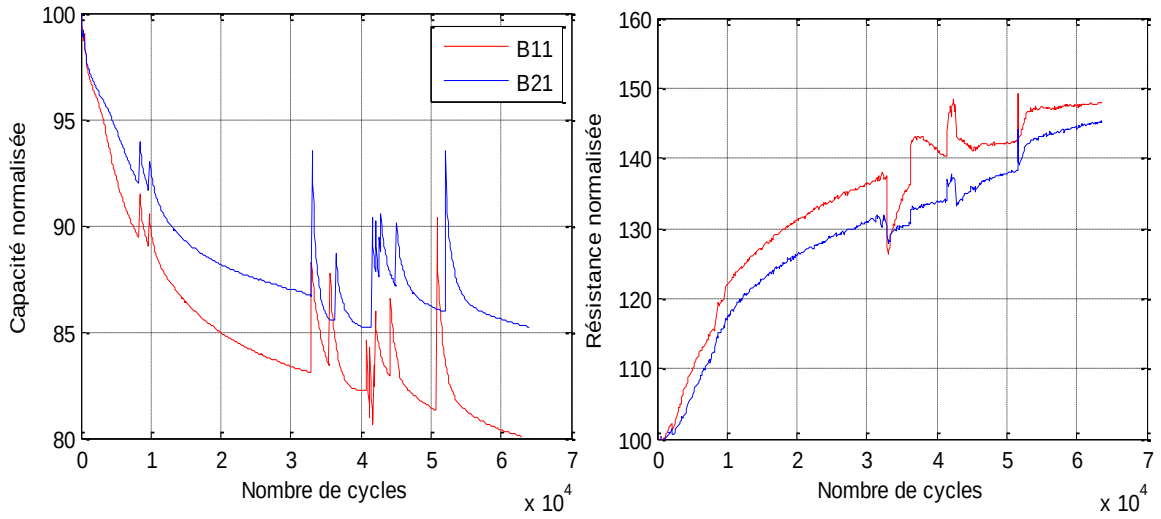


Figure 2.26 Impact d'une augmentation de 200mV de la tension sur les performances des modules B11 et B21

Impact de la température

En cylage actif, la température de boitier des cellules est maintenue constante en ajustant la consigne des enceintes climatiques. Deux températures (50°C et 60°C) ont été utilisées pour les tests de vieillissement. L'écart de 10°C a été choisi pour avoir des températures suffisamment distinctes entre les deux modules sachant que la dispersion des températures au sein d'un module qui peut atteindre 2°C.

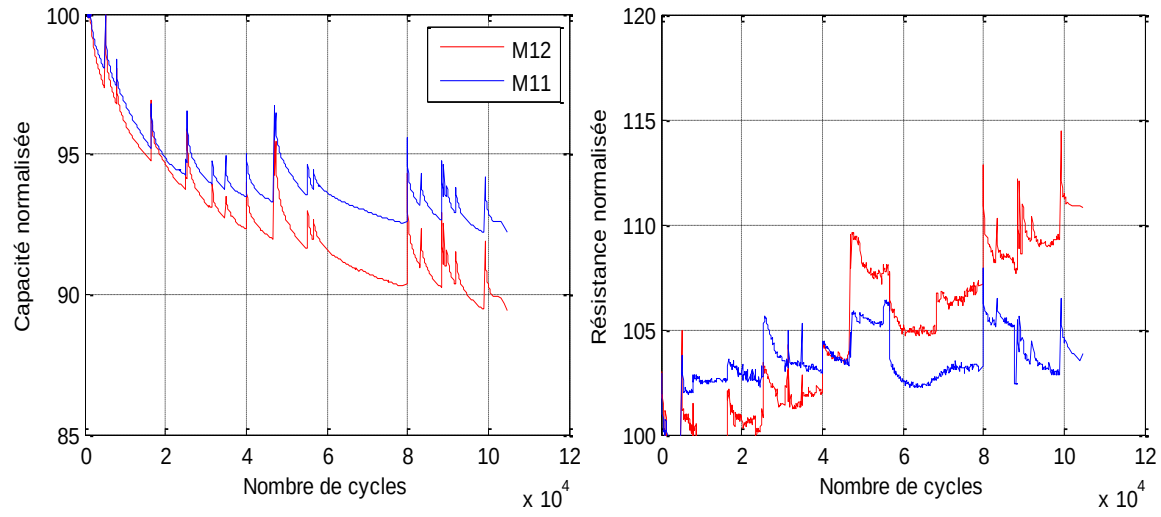


Figure 2.27 Impact d'un écart de 10°C de la température sur les performances de M12 et M11

La figure 2.27 présente l'évolution relative de la capacité et de l'ESR en fonction du nombre de cycles pour les modules M11 et M12 testés respectivement à (2.5V, 50°C) et (2.5V, 60°C). Ces résultats montrent que la vitesse de dégradation des performances est plus

rapide pour M12. En effet à 100000 cycles, la perte de la capacité et l'augmentation de l'ESR sont respectivement de 17% et 12% pour M12, et 19% et 6% pour M11.

Bilan de dépendance de vieillissement avec les conditions de test

Les essais réalisés sur l'ensemble des modules supercondensateurs nous permettent d'avoir une base de données expérimentale pour évaluer le comportement des cellules avec différents niveaux de stress dans le but de développer des lois de vieillissement pour l'estimation de la durée de vie. Pour tous les modules, l'évolution de la capacité et de l'ESR atteint la deuxième phase de vieillissement caractérisée par un taux d'évolution relativement constant. Le critère de fin de vie (20% de perte de la capacité ou 100% d'augmentation de la résistance) n'est pas atteint pour tous les modules.

Pour hiérarchiser les conditions de tests en termes de tension et de température, nous avons choisi de présenter la perte relative de la capacité et l'augmentation relative de la résistance pour les différents modules d'une même technologie et pour un nombre de cycles significatif. Ainsi, la figure 2.28 représente un bilan des essais en cyclage actif pour les deux technologies B et M.

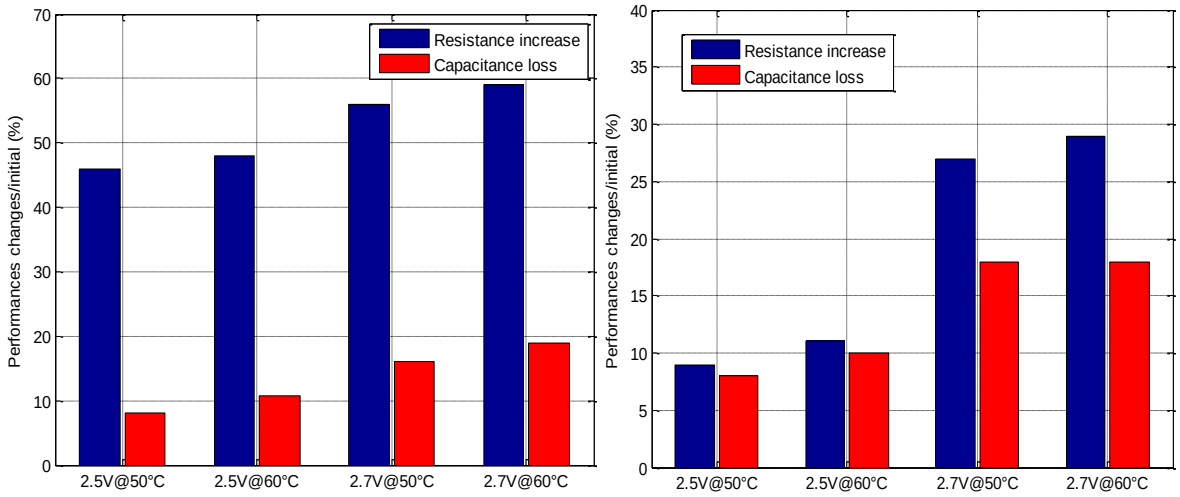


Figure 2.28 Pertes de la capacité et augmentation de la résistance pour les technologies B (à gauche) et M (à droite)

Dans un premier temps, on remarque que la hiérarchie des niveaux de contraintes se répercute dans le même ordre sur la perte de capacité et sur l'augmentation de l'ESR pour les deux technologies. D'un point de vue quantitatif, en comparant la dégradation des performances de B12 (2.5V, 60°C) et de B21 (2,7, 50°C), il apparaît que les pertes de capacité sont respectivement de 11,75% et 17% et les augmentations de résistance de 48,32% et 57%. Ces résultats mettent en évidence que l'augmentation de 200mV de la tension OCV_{max} a plus d'influence sur le taux de vieillissement que l'augmentation de 10°C de la température. Ce constat est fait également sur les deux modules M12 et M21.Une comparaison des deux modes de vieillissement sera envisagée en s'appuyant sur un modèle de vieillissement.

Pour les deux technologies, les résultats montrent que la sévérité des contraintes d'utilisation (tension, température) est respectée avec une prépondérance de la contrainte tension. Pour les mêmes conditions de tests, on observe une différence représentative au niveau du taux de vieillissement pour les mêmes conditions qui peut être lié à une différence probable d'état de vieillissement initial.

2.5.7.4 Comparaison des technologies avec électrolytes ACN et PC

Les électrolytes organiques utilisés dans les supercondensateurs ont un domaine de stabilité de tension allant jusqu'à 2.7V. Cependant, par rapport aux électrolytes aqueux, les électrolytes organiques sont caractérisés par une faible conductivité et un rayon plus grand des ions solvatés. Ces deux propriétés conduisent à une plus faible capacité spécifique d'environ 100F.g-1 par rapport aux cellules aqueuses. Les solvants organiques couramment utilisés sont le carbonate de propylène (PC) et l'acétonitrile (ACN). Les résultats de la caractérisation en ligne pour les modules C22 et B22, testés tous les deux à 60°C, 2.7V sont illustrés sur la figure 2.29.

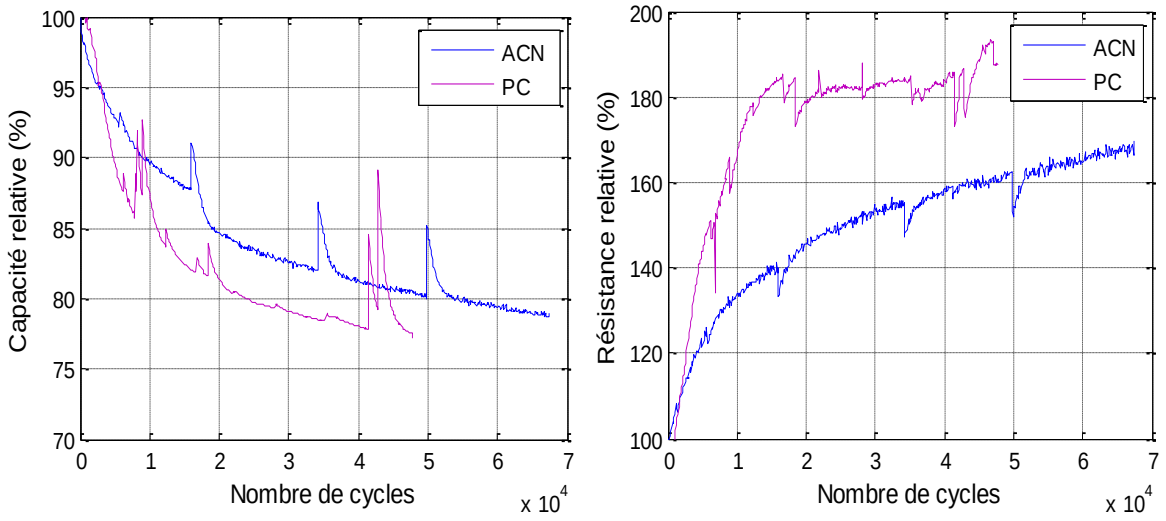


Figure 2.29 Mise en évidence de la différence d'évolution de C et ESR au cours du vieillissement entre des technologies ACN et PC

La figure 2.29 montre que l'allure globale de l'évolution de la capacité et de la résistance est similaire pour les deux technologies. Dans les deux cas, la dégradation des performances est caractérisée par un taux élevé durant la première phase jusqu'à 20000 cycles suivie d'une seconde phase avec un taux d'évolution plus faible. Cependant, pour les mêmes conditions de vieillissement, les cellules PC présentent une dégradation plus rapide des performances au cours de la phase de vieillissement par rapport aux cellules ACN.

2.5.8 Conclusion

La quantification de l'évolution des performances des supercondensateurs pour des modes de vieillissement accéléré en cyclage actif en calendaire est faite en se basant sur des méthodes de caractérisations électriques appliquées périodiquement et en ligne. L'exploitation des résultats obtenu a été faite à la fois dans le domaine temporel et fréquentiel.

L'impact des conditions de tests en tension et en température a été traité pour les deux modes de vieillissement. Dans un premier temps, on a pu valider de manière qualitative la hiérarchisation de la sévérité des contraintes et mettre en évidence l'existence de trois phases dans l'évolution de la capacité et de la résistance. En effet, quel que soit le mode de vieillissement, on observe une dégradation rapide des performances en début de vie suivie par une phase caractérisée par un taux de dégradation quasi-constant. Enfin, la dernière phase correspondant à la fin de vie conduit à la défaillance des éléments qui se produit par la fuite d'électrolyte. Les critères de fin de vie classiques qui correspondent à une perte de capacité de 20% et une augmentation de résistance de 100% ne sont pas atteints simultanément selon le mode de vieillissement. Ainsi, ces critères sont difficilement exploitables pour une estimation de l'espérance de vie en usage réel caractérisé par une combinaison cyclage/calendaire. Dans le cas particulier, du vieillissement calendaire, le suivi du courant de fuite représente un paramètre supplémentaire qui peut être exploité pour conforter certaines hypothèses sur les phénomènes internes de dégradation des performances.

3 Phénomène particulier propre au cyclage actif

3.1 Introduction

Les résultats des essais de vieillissement présentés au Chapitre 2 ont permis de mettre en évidence et de quantifier la dégradation des performances des éléments supercondensateurs en termes de perte de capacité et d'augmentation de la résistance interne. Le processus de vieillissement dépend principalement de la température et de la tension.

Contrairement au cas du vieillissement calendaire, des phénomènes non stationnaires particuliers sont observés en cyclage actif tels que l'auto-échauffement et la régénération des performances pendant les phases de repos. L'étude détaillée de ces phénomènes propres au cyclage actif fait l'objet de ce chapitre.

Un profil de mission typique d'un véhicule hybride, comprend des phases de pause qui peuvent durer de quelques secondes dans le cas d'un cycle de conduite urbaine jusqu'à plusieurs heures voire plusieurs jours lorsque le véhicule est stationné. Des travaux de recherche montrent que ces arrêts ont un impact significatif sur les performances du module SC [30][57][58]. Pendant ces phases d'arrêt, un phénomène de régénération des performances est observé et se traduit par une diminution de la résistance équivalente série et une augmentation de la capacité. Pour étudier ce phénomène de régénération, une méthodologie de caractérisation est mise en place en essayant d'introduire une variabilité des conditions expérimentales notamment au niveau de la tension d'arrêt et de la température. L'objectif principal est d'aboutir à un modèle de régénération de la capacité qui, couplé aux lois de vieillissement, permette de prédire avec précision la durée de vie sur des supercondensateurs en usage réel.

Le deuxième volet de ce chapitre porte sur l'étude du comportement thermique en cyclage actif qui est un point clé d'un point de vue de la fiabilité, de l'intégration en module et de la sécurité. Dans ce contexte, un des objectifs est de développer et valider un modèle thermique dynamique afin de pouvoir simuler l'auto-échauffement des éléments pour un profil de sollicitation donné. Pour cela, des expérimentations sont mises en œuvre afin d'identifier la nature de la source de chaleur qui sera intégré au modèle thermique.

3.2 Phénomène de régénération

La technique de caractérisation en ligne décrite au chapitre 2 présente l'avantage de pouvoir quantifier en continu l'évolution de la capacité et de l'ESR au cours du cyclage. Elle permet également de mettre en évidence un phénomène particulier de régénération de ces

paramètres dès lors que le cyclage est interrompu pour permettre notamment, de réaliser les caractérisations périodiques, ce qui correspond à des durées de « pause » typiques de quelques heures. Concrètement, ce phénomène de régénération se traduit par une augmentation de la capacité et une diminution de l'ESR.

Une des particularités de ce phénomène vient du fait qu'il est propre au cyclage actif et a été observé sur l'ensemble des technologies testées. Au vu des différents résultats expérimentaux, l'évolution des performances en cyclage actif apparaît comme la combinaison de comportements réversible et irréversible, ce qui rend délicat la comparaison directe des résultats entre les deux modes de vieillissement, calendaire et cyclage actif.

Après avoir mis en évidence ce phénomène de régénération, l'objectif principal de cette partie est de quantifier, grâce à la mise en œuvre d'un protocole de caractérisation, l'évolution de la capacité et de l'ESR sur une campagne d'essais spécifiques en cyclage actif. De plus, cette étude expérimentale s'appuie sur un plan d'expérience pour évaluer l'influence sur ce phénomène de régénération, des facteurs tension, température et nombre de cycles.

3.2.1 Définition des conditions expérimentales

Pour l'étude du phénomène de régénération, le choix des échantillons s'est porté sur des éléments Batscap 650F-2.7V composés d'un électrolyte à base d'acétonitrile. Si la nature exacte du phénomène de régénération n'est pas connue à priori, celui-ci est susceptible de dépendre de plusieurs paramètres caractéristiques des phases de cyclage (nature du profil, niveaux de courant, plage de tension, température…) mais également des phases d'arrêt (durée, tension à vide, température…). Pour obtenir des résultats exploitables et suffisamment précis, il est indispensable de maitriser ces paramètres tout au long des essais. D'autre part, il faut définir un protocole de caractérisation reproductible et ayant un impact négligeable sur le phénomène de régénération qui, par expérience, est d'autant plus significatif lorsque l'élément n'est plus excité sur une période de repos de plusieurs heures.

Pour ce qui concerne le cyclage, les essais ont été réalisés à une température ambiante de 50°C et sont basés sur un micro-cycle dont l'allure de la tension et du courant est illustrée sur la Figure 3.1.

Ce micro-cycle, dont la période est d'environ 40s, est composé de créneaux de charge et de décharge à courant constant (80A), séparés par des phases de repos en circuit ouvert pour permettre une caractérisation en ligne telle que décrite au §2.3. Pour limiter le volume de données expérimentales, cette procédure de caractérisation en ligne, qui permet de suivre l'évolution de la capacité et de l'ESR au cours du cyclage, est appliquée tous les 100 micro-cycles. La réponse en tension du micro-cycle est caractérisée par une plage de variation [1V, 2.7V]. Le profil de courant est quant à lui caractérisé par une valeur efficace de l'ordre de 62A, proche de la valeur constructeur.

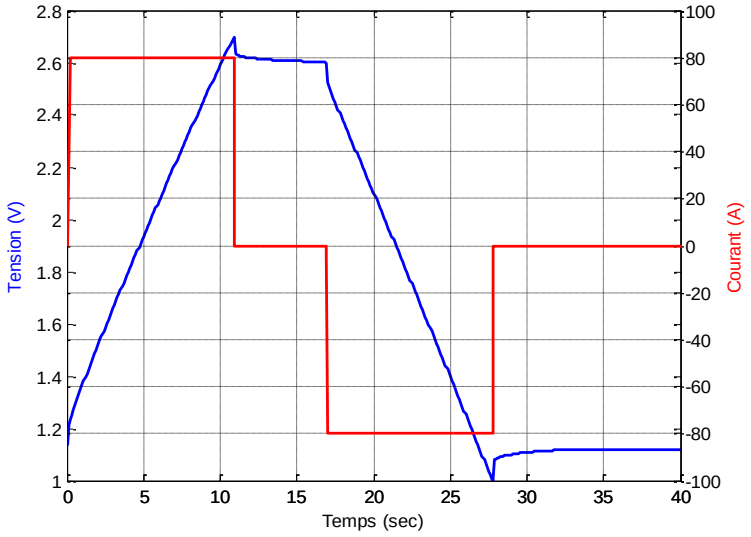


Figure 3.1 Profil de courant et réponse en tension du micro-cycle utilisé pour l'étude de la régénération

Dans ces conditions, un auto-échauffement de 4°C en régime permanent a été mesuré sur un élément neuf lors d'un essai de validation. La consigne de température de l'enceinte climatique a été fixée à 46°C en début d'essai puis réajustée régulièrement pour compenser l'évolution de température due à l'augmentation de l'ESR avec le vieillissement.

Un premier élément (SC1) a été cyclé en continu jusqu'à la défaillance. Cet essai correspond à un essai de référence à partir duquel on va pouvoir quantifier l'impact de la régénération sur l'évolution des paramètres C et ESR. Outre l'intérêt évident pour l'étude du phénomène de régénération, cet essai de référence renseigne sur le comportement en cyclage actif, de cette technologie, pour cette gamme de capacité.

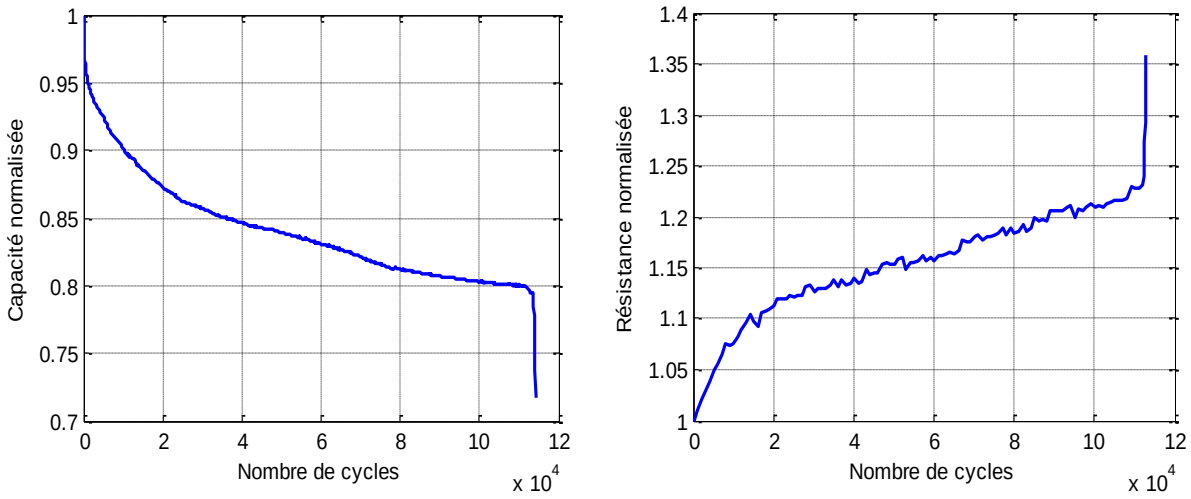
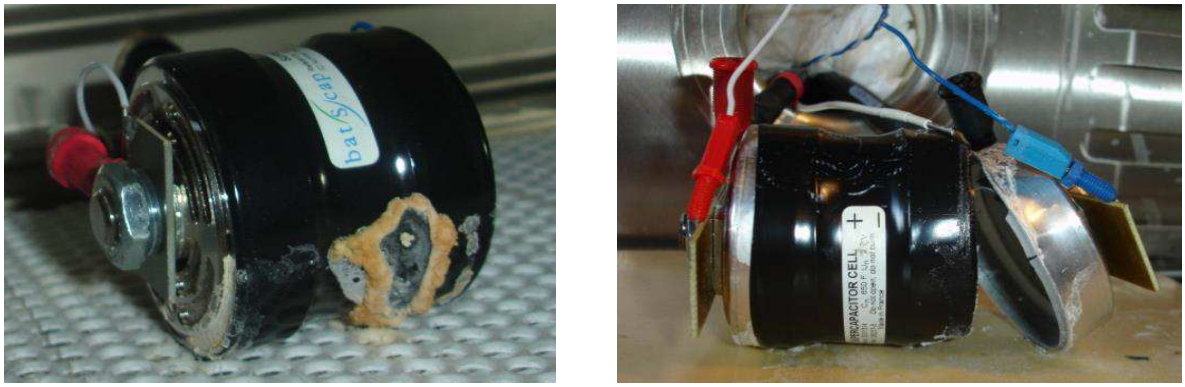


Figure 3.2 Evolution des performances relatives de SC1 en fonction du nombre de cycles (50°C et 2.7V)

Ainsi, la figure 3.2 représente l'évolution relative de C et ESR de l'élément SC1 en fonction du nombre de cycles. L'évolution globale de ces paramètres correspond à l'allure déjà observée lors des essais de cyclage actif sur des technologies équivalentes (*cf* Figure 2.19).

Ces résultats mettent en évidence une évolution rapide des paramètres en début de vie, jusqu'à environ 20000 cycles, suivie par une évolution quasi-linéaire jusqu'à la défaillance de l'élément qui intervient à 115000 cycles et correspond à une baisse de capacité de 20%.

La figure 3.3 représente l'échantillon SC1 pour deux états successifs de la fin de vie. Celle-ci est tout d'abord caractérisée par la fuite d'électrolyte et l'évaporation du solvant, identifiées par la présence de résidus de sels cristallisés au niveau de la borne positive et au milieu de l'élément. Au final, la défaillance définitive, provoquée par une surpression interne, se traduit par l'ouverture du boîtier et la rupture, du côté de la borne négative, de la connexion entre les collecteurs de courant et le couvercle.



(a) (b)

Figure 3.3 Illustration de la défaillance de l'échantillon SC1 :
(a) apparition de fuite d'électrolyte, (b) ouverture du boîtier

Dans le cadre de l'étude du phénomène de régénération, 4 éléments identiques à SC1 ont été testés avec des interruptions programmées du cyclage. Ces périodes de repos en circuit ouvert ont une durée fixe de 24h et sont réalisées pour différentes valeurs de tension d'arrêt et de température ambiante. La tension d'arrêt correspond au critère d'arrêt du cyclage actif et intervient systématiquement en décharge, ce qui revient à modifier en conséquence la limite basse de tension du micro-cycle.

Les valeurs de tension d'arrêt et de température ainsi que la périodicité des arrêts (en nombre de cycles) sont regroupées dans le Tableau 3.1.

Tableau 3.1 Définition des conditions d'arrêt

Echantillon	Tension d'arrêt (V)	Température de pause (°C)	Série de cycles	Durée pause/durée cyclage
SC2	0.3	50	5000	0.432
SC3	1	50	5000	0.432
SC4	1	70	5000	0.432
SC5	0.3	50	15000	0.144

L'étude du phénomène de régénération s'appuie sur une caractérisation en ligne mais également sur une caractérisation périodique pendant les phases d'arrêt du cyclage. Cette caractérisation périodique de type DC est faite toutes les 2h. Elle est basée sur le même profil que celui utilisé en cyclage, ce qui permet d'obtenir une évolution continue de C et ESR sur l'ensemble de l'essai, phases d'arrêt comprises.

3.2.2 Impact de la régénération sur l'évolution des performances

La figure 3.4 illustre une comparaison de l'évolution en ligne de C et ESR pour SC1, SC2 et SC5 jusqu'à 35000 cycles. Ces résultats, obtenus pour des conditions de température identiques (50°C), permettent de mettre en évidence l'impact du rapport duré de pause/durée de cyclage sur l'évolution des paramètres.

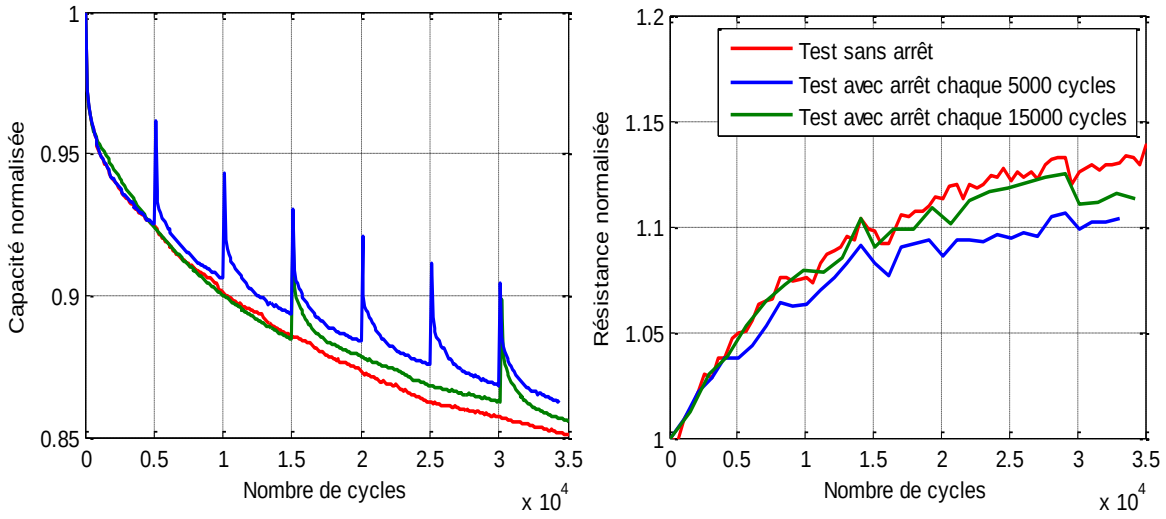


Figure 3.4 Evolution de C et ESR avec le nombre de cycles pour différents rapports durée arrêt/durée cyclage

D'une manière globale, la tendance d'évolution de C et ESR pour ces 3 échantillons correspond à celle déjà observée sur les autres résultats d'essais de cyclage actif avec des technologies équivalentes. Ainsi, on note pour les éléments SC2 et SC5, une forte sensibilité

de la capacité aux périodes de pause et à la reprise du cyclage contrairement à la résistance qui semble peu affectée par le phénomène de régénération. De plus, la dynamique associée à ce phénomène présente, à première vue, une certaine reproductibilité au cours du vieillissement [59] [57].

D'un point de vue physique, l'impact significatif du phénomène de régénération sur la capacité laisse supposer qu'il s'agit principalement d'un phénomène de surface au niveau des interfaces électrodes-électrolyte. Ainsi, une des hypothèses envisagée consiste à dire qu'une partie des espèces indésirables adsorbées à la surface (gaz, groupes fonctionnels,…) est désorbée pendant les phases de repos, libérant ainsi de la surface accessible aux ions.

Le tableau 3.2 présente une synthèse des résultats du vieillissement pour ces trois éléments SC jusqu'à 30000 cycles en normalisant par rapport à C_0 et R_0 qui correspondent respectivement à la capacité et à l'ESR à l'état initial.

Tableau 3.2 Bilan de l'évolution de C et ESR pour les 3 rapports pause/cyclage

	15000 cycles		30000 cycles	
Echantillon	C/C_0 (%)	R/R_0 (%)	C/C_0 (%)	R/R_0 (%)
SC1	11.5	9	14.4	13
SC2	10.5	8	12.5	10
SC5	11.5	9	13.8	12

Pour la résistance, on ne peut réellement parler de phénomène de régénération car il n'y a pas de diminution significative de sa valeur suite à un arrêt du cyclage. L'évolution de la résistance s'apparente donc à un phénomène irréversible qui dépend uniquement des phases de cyclage.

Ainsi, dans la suite de l'étude du phénomène de régénération, on ne s'intéressera qu'à l'évolution de la capacité.

3.2.3 Quantification de la régénération de capacité

Dans cette partie, une méthode de quantification du phénomène de régénération de la capacité est proposée puis appliquée sur les résultats de cyclage présentés précédemment.

3.2.3.1 Méthode de quantification

La quantification de la régénération de la capacité a été réalisée pour chaque période de repos selon le même protocole de caractérisation en ligne utilisé sur les phases de cyclage. L'identification de la capacité est faite toutes les 2 heures dans le but de suivre la dynamique sans perturber l'état d'équilibre électrothermique des cellules.

La Figure 3.5 présente l'évolution en ligne de la capacité pour la cellule SC2 en fonction du temps (le nombre de cycles est converti en temps) en concaténant les phases de cyclage et de pause. La régénération de la capacité peut être caractérisée en amplitude et en temps en se basant sur la définition des deux paramètres :

ΔC : augmentation de la capacité pendant la pause (24h dans notre cas)

Δt : durée du régime transitoire au bout duquel C retrouve sa valeur d'avant la pause

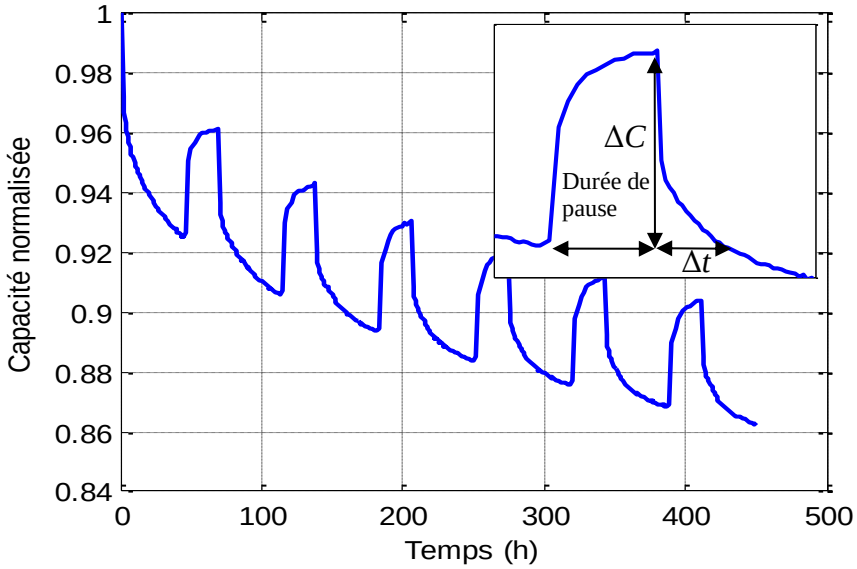


Figure 3.5 Méthode de quantification de la régénération de capacité

3.2.3.2 Dépendance de la régénération en fonction du vieillissement

L'évolution de ΔC normalisée par rapport à la capacité initiale et l'évolution de Δt en fonction du nombre de cycles cumulés sont présentées sur la Figure 3.6 pour l'élément SC2.

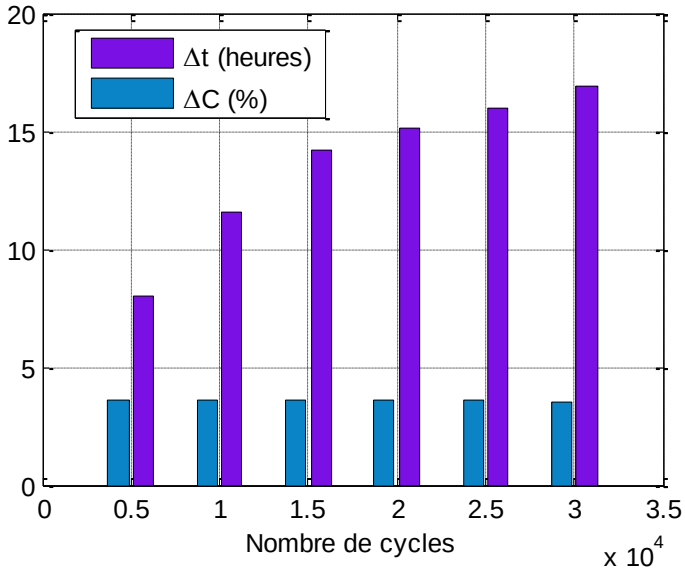


Figure 3.6 Evolution de ΔC et Δt avec le nombre de cycles cumulés

Il apparaît que ΔC est quasi constante au cours de vieillissement et vaut environ 67% de la capacité perdue sur la série de cycles qui précède. D'autre part, Δt augmente continument avec le nombre de cycles cumulés avec une progression assez rapide en début d'essai. Dans la première phase de vie, les éléments récupèrent rapidement de la capacité pendant les phases d'arrêt. En revanche, dans la deuxième phase de vie, cette vitesse de dégradation se ralentit et devient quasi-constante. Ce ralentissement de la vitesse de réduction de perte de capacité se traduit par une augmentation de Δt, comme illustré sur la figure 3.6.

Le Tableau 3.3 représente une synthèse des résultats de caractérisation du phénomène de régénération. Le comportement observé sur l'élément SC2 est confirmé pour les autres éléments.

Tableau 3.3 Quantification de la régénération de la capacité pour SC2, SC3 et SC4

Echantillon	Paramètre	5000 cycles	10000 cycles	15000 cycles
SC2	ΔC (%)	3.62	3.63	3.62
	Δt (h)	8.02	11.56	14.22
SC3	ΔC (%)	1.2	1.23	1.22
	Δt (h)	2.6	8.9	9.7
SC4	ΔC (%)	2.94	2.93	2.96
	Δt (h)	6.22	10.72	12.25

Ces résultats mettent en évidence une différence au niveau des valeurs de ΔC et Δt alors que les conditions de vieillissement en cyclage sont identiques pour l'ensemble des échantillons. Il semble donc que les conditions expérimentales en tension et en température pendant les phases de repos sont à l'origine de ces différences et ont un impact direct sur le phénomène de régénération.

3.2.4 Effets des conditions d'arrêt sur la régénération de capacité

Sachant que la tension et la température représentent les deux principaux facteurs d'accélération du vieillissement, on s'intéresse dans cette partie à déterminer leur impact éventuel sur le phénomène de régénération de capacité [60][61]. Dans cet objectif, des essais complémentaires de cyclage avec pauses périodiques ont été menés en choisissant différentes valeurs de tension d'arrêt et de température en pause.

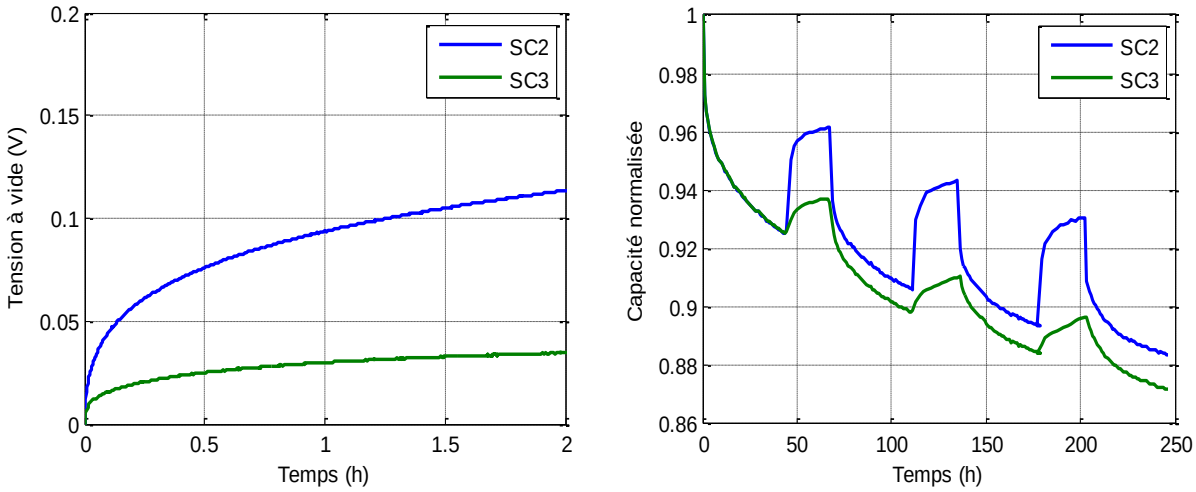
3.2.4.1 Influence de la tension d'arrêt

Les résultats des éléments SC2 et SC3 sont utilisées pour quantifier l'influence de la tension d'arrêt sur la régénération de capacité et sur son évolution au cours de vieillissement.

Les deux échantillons SC2 et SC3 sont cyclés avec le même profil de sollicitation en courant et la même température. En revanche, à chaque interruption, SC2 et SC3 sont déchargés respectivement à 0.3V et 1V et la température en pause est fixée à 50°C.

La figure 3.7 (a) présente l'évolution de la tension à vide ramenée à 0V pour SC2 et SC3 pendant l'arrêt. L'augmentation de la tension à vide après l'annulation du courant, qui traduit un phénomène de redistribution de charges, est plus importante pour SC2.

La figure 3.7 (b) illustre l'évolution en ligne de la capacité normalisée par rapport à l'initial en fonction du temps pour SC2 et SC3 en introduisant aussi les périodes de repos. Au cours la première série de cycles, jusqu'à 44 heures (soit 5000 cycles), la dynamique de la dégradation de la capacité est identique pour les deux échantillons SC2 et SC3. En revanche, après le premier arrêt de 24 heures, on peut observer un changement de comportement. En effet, SC2 est caractérisé par une réduction de la vitesse de dégradation par rapport à SC3. Ce changement du comportement au cours du vieillissement est notamment lié au phénomène de régénération de la capacité durant les périodes de repos.



(a) (b)

Figure 3.7 (a) Evolution de la tension à vide, (b) Evolution de la capacité normalisée

Le Tableau 3.4 montre que l'amplitude de la régénération de capacité ΔC est plus élevée pour SC2 sachant que cet élément présente la tension la plus basse au cours du repos.

Tableau 3.4 Quantification de l'impact de la tension d'arrêt sur la régénération de capacité

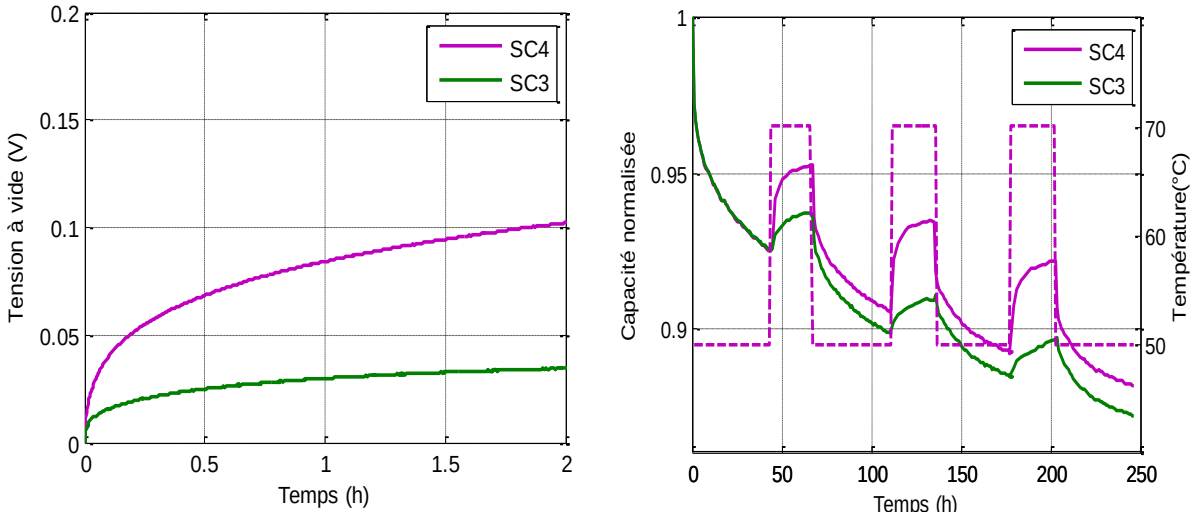
Nombre d'arrêt	SC2		SC3	
	ΔC(%)	Δt(h)	ΔC(%)	Δt(h)
1	3.62	8.02	1.2	2.6
2	3.63	11.56	1.23	8.9
3	3.62	14.22	1.22	9.7

D'après ces résultats, on constate que le rapport $\Delta C_{SC2}/\Delta C_{SC3}$ vaut 3 et correspond au rapport des deux tensions d'arrêt du cyclage. De plus, ce rapport est invariant avec le nombre de cycles cumulés. Ces résultats mettent également en évidence que le temps Δt est plus important pour la cellule avec la tension d'arrêt la plus basse et ce temps augmente avec le nombre de cycles cumulé. En considérant Δt comme un indicateur pour la vitesse de perte de capacité, on peut en déduire que la diminution de la tension à vide pendant les arrêts ralentit les processus à l'origine de cette perte de capacité.

Si la tension à vide est basse, la quantité de charges stockées à l'interface électrode-électrolyte est faible. Il existe donc un nombre important de sites d'adsorption disponibles ce qui favorise la redistribution de charges et donc la régénération de capacité. De plus, une tension à vide faible permet de limiter l'effet de certaines réactions faradiques à l'origine de la perte de capacité.

3.2.4.2 Influence de la température

Dans cette partie, on s'intéresse à l'impact de la température sur la régénération de la capacité. Les échantillons SC3 et SC4 sont cyclés avec le même profil en courant et avec la même température (50°C). La tension de fin de cyclage qui précède chaque arrêt a été fixée à 1V pour les deux échantillons. En revanche, les températures pendant les pauses ont été fixées à 50°C et 70°C respectivement pour SC3 et SC4.



(a) (b)

Figure 3.8 (a) Evolution de la tension à vide, (b) Evolution de la capacité relative (%)

L'évolution de la tension à vide en circuit ouvert pendant le temps de repos est illustré sur la figure 3.8 (a). Ces résultats montrent qu'une température chaude a pour conséquence un accroissement accru de la tension à vide. La figure 3.8 (b) montre que les évolutions de capacité relative de SC3 et SC4 sont identiques jusqu'au premier arrêt à 5000 cycles (soit

44h), ce qui traduit une homogénéité de comportement pour ces deux échantillons et une maîtrise des conditions expérimentales.

Après le premier arrêt de 24 heures, ces résultats mettent en évidence une différence d'évolution des capacités relatives. L'élément SC4 qui est maintenu à la température la plus chaude bénéficie d'une régénération de capacité plus importante pendant les phases de pauses ce qui revient au final à ralentir la diminution globale de la capacité avec le nombre de cycles.

Le Tableau 3.5 montre que ΔC est plus importante pour SC4. Une augmentation de 20°C de la température pendant la phase de repos accélère la régénération de capacité d'un facteur 2.4 de manière quasi-indépendante du nombre de cycles cumulés. Concernant le temps Δt, comme présenté dans le Tableau 3.5, ce temps augmente avec l'augmentation de la température et avec le nombre de cycles cumulés ce qui se traduit par une diminution de la vitesse de dégradation de la capacité [58].

Tableau 3.5 Quantification de l'impact de la température sur la régénération de capacité

Nombre d'arrêt	SC3		SC4	
	ΔC(%)	Δt(h)	ΔC(%)	Δt(h)
1	1.2	2.6	2.94	6.22
2	1.23	8.9	2.93	10.72
3	1.22	9.7	2.96	12.25

D'un point de vue physique, l'augmentation de la température pendant le temps de repos réduit la viscosité de l'électrolyte, menant à une redistribution plus rapide des ions, et améliorant ainsi l'accessibilité aux surfaces des électrodes. Les ions, grâce à leur plus grande mobilité dans le solvant chaud, sont capables d'atteindre des zones plus profondes des électrodes poreuses et plus rapidement [62] [63]. En outre, l'augmentation de la température favorise l'élimination des groupes fonctionnels oxygénés.

3.2.5 Bilan des résultats

Les essais réalisés ont permis de constituer une base de données expérimentales pour quantifier l'impact des phases de repos sur le vieillissement accéléré des supercondensateurs en cyclage actif pour différentes conditions de tension à vide et de température. Ces arrêts ont un impact sur les performances des éléments qui se traduit par un phénomène significatif de régénération de la capacité et de moindre mesure sur la résistance interne.

La tension d'arrêt du cyclage et la température pendant la phase de pause constituent les deux facteurs qui influent sur la régénération de la capacité. En effet, le choix d'une

tension de fin de cyclage faible et d'une température de pause chaude permet de favoriser la régénération de la capacité.

La figure 3.9 présente une comparaison des effets combinés de la température et de la tension d'arrêt sur la régénération de capacité. Dans le cas de SC2 et SC4, cette régénération ΔC vaut respectivement 3.6% et 2.95%. Pour ce qui concerne Δt (temps représentatif de la dynamique de vieillissement), celui-ci est plus important pour SC2. Ainsi, une diminution de 700mV de la tension favorise davantage la régénération de capacité qu'une augmentation de 20°C de la température.

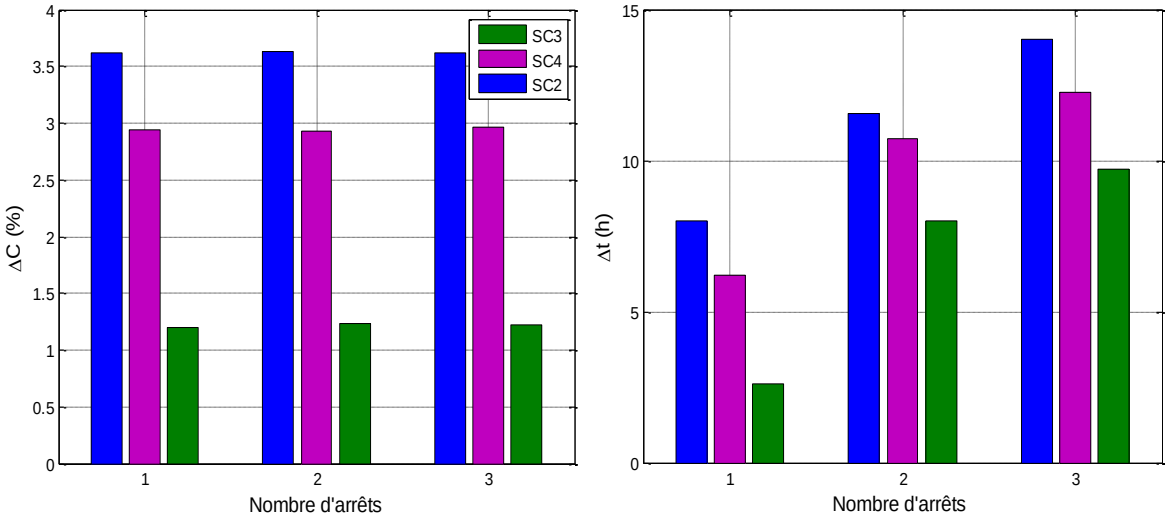


Figure 3.9 Effets combinés de la température et de la tension d'arrêt sur la régénération

3.2.6 Modélisation de la régénération de la capacité

Dans cette partie, on s'intéresse à la modélisation comportementale du phénomène de régénération de la capacité lors d'essais de cyclage actif avec interruptions. L'objectif principal est d'aboutir, à un modèle dynamique de régénération qui puisse être couplé à des lois de vieillissement élaborées sur la base d'essais continus en cyclage ou en calendaire.

3.2.6.1 Définition du modèle

L'hypothèse principale sur les causes liées à la diminution de la capacité au cours du vieillissement s'appuie sur le phénomène de réduction de surface active par adsorption de molécules de gaz. Ces gaz proviennent essentiellement de réactions faradiques de type oxydo-réduction localisées aux interfaces électrodes-électrolyte. Il peut s'agir de mécanismes de décomposition de certaines espèces ioniques présentes au sein de l'électrolyte ou de groupes fonctionnels de surface dont la présence est liée à la qualité du processus de fabrication et d'assemblage des éléments (*cf.* Chapitre 4).

D'un point de vue comportemental, la régénération de capacité traduit la présence de phénomènes réversibles. Ainsi, on peut émettre l'hypothèse que le mécanisme d'adsorption de gaz qui conduit à la réduction de capacité observée au cours des essais de vieillissement est associé au mécanisme inverse de désorption lors des phases de repos. D'un point de vue comportemental, cela revient à considérer qu'aux mécanismes d'adsorption-désorption est associé un phénomène réversible unique qui se manifeste principalement au niveau de l'évolution de la capacité.

Dans la suite, le modèle de régénération de capacité proposé s'appuie sur le modèle de vieillissement développé au chapitre 4 et conduit à l'expression suivante (Eq. 12) de la capacité en fonction du temps :

$$\boldsymbol{C_{regen}} = \frac{\boldsymbol{\alpha.t}}{\boldsymbol{1+\alpha.t}} \qquad \textbf{Eq. 12}$$

Au vu des résultats expérimentaux précédents, la régénération dépend des conditions d'arrêts, ce qui conduit à une nouvelle équation fonction du temps, de la température et de la tension Eq. 13 :

$$\boldsymbol{C_{regen}(t,T,V_{end})} = \frac{\boldsymbol{a.t}}{\boldsymbol{1+b.t}} \qquad \textbf{Eq. 13}$$

dans laquelle a et b sont des paramètres qui dépendent de T et V_{end} selon la relation (Eq. 14) :

$$\boldsymbol{p_i = K.C_T^{\left(\frac{T-T_0}{\Delta T}\right)}.C_V^{\left(\frac{V_0-V}{\Delta V}\right)}} \qquad \textbf{Eq. 14}$$

où p_i représente les paramètres (a,b) du modèle, et les constantes de T_0, V_0, ΔT et ΔV dépendent des conditions d'essai. Pour les essais décrits dans ce chapitre, les couples (T_0, V_0) et (ΔT,ΔV) ont été choisis respectivement à (50°C,1V) et (20°C,700 mV).

3.2.6.2 Validation du modèle

Les paramètres (C_T, C_V, K) du modèle sont identifiés sous Matlab à partir des valeurs de capacité mesurées pendant les phases de repos. Les résultats de ces identifications sont regroupés dans le Tableau 3.6.

Tableau 3.6 Identification des paramètres du modèle de régénération de la capacité

Paramètres	C_T	C_V	K
a (%)	0.162	0.513	0.034
b (%)	0.331	0.654	0.203

La figure 3.10 montre une comparaison entre les valeurs de capacité mesurées sur des phases de pause et l'évolution continue de la capacité calculée avec le modèle de régénération proposé. Cette comparaison permet de valider le comportement dynamique du modèle pour différentes conditions d'arrêt.

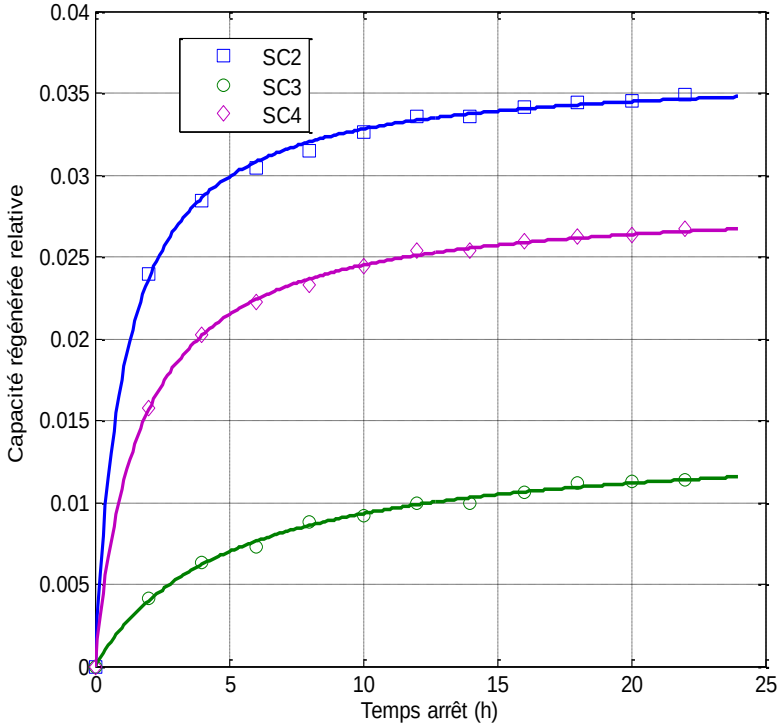


Figure 3.10 Modélisation de la régénération de la capacité

Ce modèle de régénération, couplé avec le modèle de vieillissement développé au Chapitre 4, va permettre de prédire avec une plus grande précision la valeur de la capacité au cours d'essais de vieillissement en cyclage actif avec des phases de pause intermittentes.

3.2.7 Conclusion

Dans cette partie, le phénomène de régénération, mis en évidence au cours des essais de vieillissement en cyclage actif grâce à un suivi en ligne de l'évolution de la capacité des éléments, a été caractérisé. Cette régénération correspond à un comportement dynamique qui traduit, à la suite d'une phase de cyclage, un retour à un état d'équilibre thermodynamique. De plus, des essais ont permis de quantifier l'influence de la température et de la tension à vide, représentative de l'état de charge, sur la capacité récupérée en fonction du temps de pause. Bien que transitoire, la prise en compte de ce phénomène est importante car il influe directement sur la durée de vie des supercondensateurs et sur l'apparition de la défaillance.

En effet, pour les échantillons SC1 (cyclage en continu) et SC5 (arrêt tous les 15000 cycles), la défaillance par fuite d'électrolyte a été observée respectivement à 120000 cycles et 150000 cycles.

Sur la base des résultats expérimentaux et en posant certaines hypothèses sur l'existence de mécanismes de dégradation réversibles, un modèle de régénération de capacité a été proposé et validé pour différentes conditions d'arrêt en termes de température et de tension.

3.3 Comportement thermique en cyclage actif

L'étude de la fiabilité des supercondensateurs requiert nécessairement la connaissance de leur comportement thermique. Avec la tension, la température joue un rôle primordial dans l'évolution des performances des SC et constitue un facteur de premier ordre pour quantifier leur durée de vie. Dans le cas du vieillissement en cyclage actif, il y a une production de chaleur locale qui induit des gradients de température et qui d'un point de vue macroscopique se traduit par un auto-échauffement de l'élément testé.

Cet auto-échauffement a un impact direct sur la durée de vie et constitue, avec la tension, un paramètre ajustable pour réaliser des essais de vieillissement accéléré. Les facteurs d'accélération en température ont d'ailleurs été déterminés à partir des résultats présentés au chapitre 2.

On peut noter également que le comportement thermique doit être pris en compte lors de l'intégration des éléments en module afin de concevoir et dimensionner de manière optimale le dispositif de refroidissement associé.

L'objectif principal de cette partie est de proposer une méthodologie d'étude du comportement thermique des supercondensateurs en cyclage actif. Plus particulièrement, il s'agit d'identifier la nature des sources de chaleur qui conduisent à un auto-échauffement donné, puis proposer un modèle thermique dynamique. Couplé avec un modèle électrique et un modèle de vieillissement, l'intérêt de ce modèle thermique est double. En effet, il doit permettre soit une estimation de l'auto-échauffement pour un état de santé et un profil de sollicitation donné, soit une estimation de la durée de vie pour des conditions de température et de cyclage particulières.

3.3.1 Dépendance en température de l'impédance

Dans cette partie, on s'intéresse à l'évolution de l'impédance des supercondensateurs avec la température. La plage de température de fonctionnement des SC est typiquement [-40°C, 65°C]. Dans le cas d'électrolytes organiques à base d'acétonitrile, la température de solidification est proche de -47°C et la température d'ébullition est d'environ 85°C.

La partie expérimentale de l'étude s'appuie sur des mesures d'impédance réalisées à différentes températures, dans la plage [-40°C, +60°C], sur des éléments Maxwell 2000F-2.7V. La gamme de fréquence utilisée pour ces mesures est [10mHz-1kHz] ce qui permet de

couvrir une large plage de cinétiques propres aux phénomènes physico-chimiques impliqués dans le comportement dynamique des supercondensateurs.

La figure 3.11 (a) présente le diagramme de Nyquist d'un échantillon à différentes températures pour une tension de polarisation de 2.2V. Ce diagramme met en évidence que la température affecte davantage la partie réelle de l'impédance. De plus, comme illustré sur la figure 3.11 (b), le coefficient de température de l'ESR (mesurée à 100mHz) est négatif. L'augmentation de la résistance à basse température est liée à une baisse de la viscosité de l'éléctrolyte et par conséquent de sa conductivité ionique.

D'un point de vue comportemental, la variation de la résistance série équivalente en fonction de la température peut être modélisée par une loi exponentielle de la forme suivante (Eq. 15):

$$\boldsymbol{R(T) = R(T_0).e^{\beta\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0}\right)}} \qquad \textbf{Eq. 15}$$

où $R(T_0)$ est la résistance à la température de référence T_0 et β une constante positive déterminée expérimentalement.

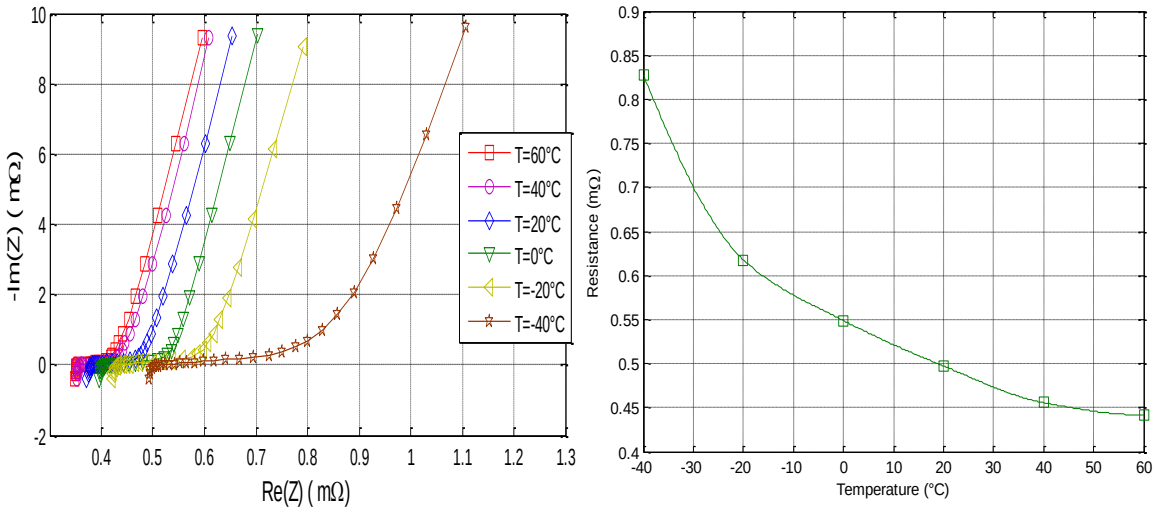


Figure 3.11 (a) Impact de la température sur l'impédance
(b) Evolution de l'ESR en fonction de la température

Concernant la partie imaginaire de l'impédance, on note que celle-ci est indépendante de la température dans la gamme [-40°C, +60°C]. Ce résultat traduit notamment le fait que l'accessibilité de la surface des électrodes n'est pas affectée par la température.

3.3.2 Nature de l'auto-échauffement en cyclage actif

Dans cette partie, on se propose de mettre en évidence et de quantifier la nature de l'auto-échauffement des supercondensateurs en cyclage actif avec comme principal objectif

de développer un modèle thermique dynamique. Le profil de sollicitation retenu pour cette étude est composé de cycles répétitifs de charge-décharge à courant constant et caractérisé par sa valeur efficace (égale à la valeur maximale) qui peut être réglée afin d'induire un auto-échauffement donné. La plage de variation de tension choisie est [1V, 2.5V] et l'acquisition de température est faite à une vitesse de 10 points/seconde en synchronisme avec l'acquisition de la tension et du courant.

Pour ces essais, la maitrise des conditions expérimentales propres à l'environnement thermique des échantillons est essentielle. Ainsi, pour s'affranchir des effets de convection naturelle, les échantillons, une fois instrumentés en tension et en température, sont isolés de telle sorte que l'environnement thermique peut être considéré comme adiabatique. De plus, un soin particulier est apporté au câblage afin de limiter les pertes par conduction à travers les câbles. Pour l'ensemble des essais, la température ambiante est voisine de 25°C et est mesurée conjointement avec la température des échantillons.

3.3.2.1 Pertes par effet Joule

La Figure 3.12 illustre l'évolution de la température des échantillons pour 3 niveaux de courant efficace 40A, 60A et 80A. Ces résultats mettent en évidence la dynamique principale liée à l'auto-échauffement et sa relation avec le courant efficace. On peut également constater qu'il n'y a pas de régime permanent thermique établi ce qui tend à valider l'hypothèse de conditions adiabatiques [64].

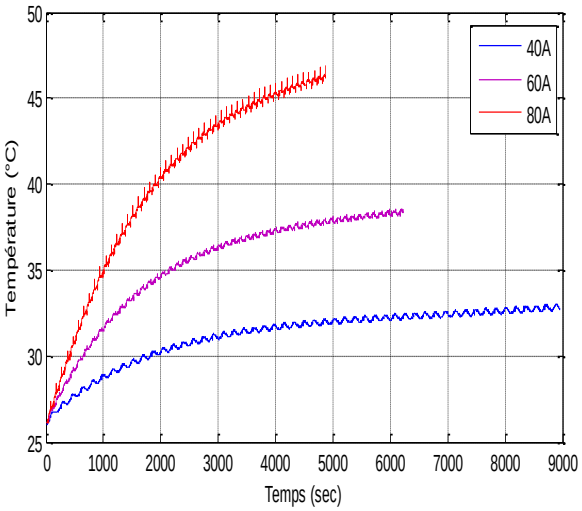


Figure 3.12 Evolution de l'auto-échauffement pour plusieurs valeurs efficaces de courant

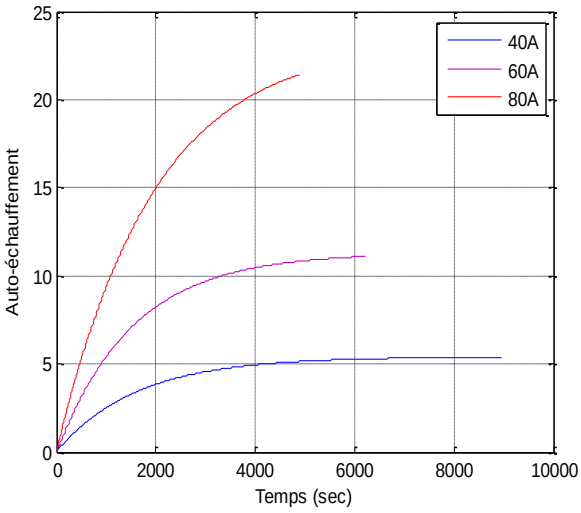


Figure 3.13 Auto-échauffement simulé avec un modèle thermique du premier ordre

L'identification de ces résultats avec un modèle thermique du premier ordre permet d'en déduire l'évolution de l'auto-échauffement représenté sur la Figure 3.13 pour différentes

valeurs efficaces de courant [65][66]. L'identification de ces réponses thermiques permet de quantifier la part de l'auto-échauffement engendré par effet Joule.

La **Figure 3.14** présente l'évolution de l'auto-échauffement avec la valeur efficace du courant. Les points de mesures sont utilisés pour en déduire une relation quadratique entre ces deux grandeurs et confirmer ainsi que les pertes Joule représentent la cause principale de l'auto-échauffement des éléments en cyclage actif.

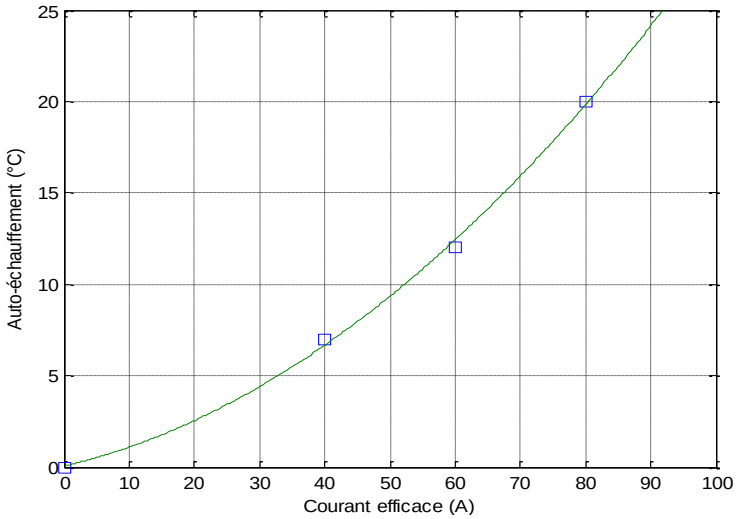


Figure 3.14 Evolution de l'auto-échauffement avec le courant efficace

L'auto-échauffement ΔT produit par effet Joule dans la résistance interne des éléments est donné par la relation suivante (Eq. 16):

$$\frac{dQ_{irrev}}{dt} = \Delta T = R_{th}.P_{joule} = ESR(T).I^2 \qquad \textbf{Eq. 16}$$

Où Q_{irrev} représente la chaleur produite, R_{th} la résistance thermique de l'élément et ESR(T) la valeur de la résistance interne fonction de la température telle qu'illustrée sur la figure 3.11 (b).

Les résultats de la **Figure 3.14**, mettent en évidence la nécessité de prendre en compte la dépendance en température de d'ESR pour calculer l'auto-échauffement. En effet, pour I=40A, ΔT vaut 6.8°C alors que pour un courant de 80A, ΔT est de 20°C, c'est-à-dire 7.2°C de moins que l'auto-échauffement qu'on obtiendrait si l'ESR était considérée comme constante sur la plage de variation de température correspondante.

Il faut noter qu'ici, la détermination des pertes Joule est basée sur l'hypothèse d'une ESR indépendante de la fréquence. En effet, les résultats précédents sont obtenus à partir de la partie réelle de l'impédance à 100mHz. En toute rigueur, la détermination des pertes Joule pour un profil de courant donné, doit être faite en calculant par décomposition en série de

Fourier, la valeur efficace de chacun des harmoniques et en considérant chaque valeur de la partie réelle de l'impédance à la fréquence correspondante.

Cependant, dans le cas d'un profil de courant rectangulaire, les pertes Joule évoluant en $1/n^2$ avec le rang n d'harmonique, seules les pertes engendrées par le fondamental peuvent être prise en compte. Cette approximation est d'autant plus valable que l'ESR diminue quand la fréquence augmente.

3.3.2.2 Phénomènes réversibles

Les résultats présentés sur la Figure 3.12 montrent que malgré l'absence de phases de repos à courant nul dans le profil de sollicitation, une ondulation de la température des éléments se superpose à l'évolution moyenne de l'auto-échauffement. La **Figure 3.15** illustre un zoom sur cette ondulation de température obtenu en supprimant la composante moyenne liée aux pertes Joule et en compensant également la variation de la température ambiante.

Cette ondulation de température est caractérisée par une période identique à celle du profil de sollicitation et une amplitude qui dépend de la valeur efficace du courant. La présence de cette ondulation de température traduit l'existence de phénomènes exothermiques et endothermiques en lien avec des phénomènes physico-chimiques internes ce qui rend plus difficile l'élaboration d'un modèle thermique.

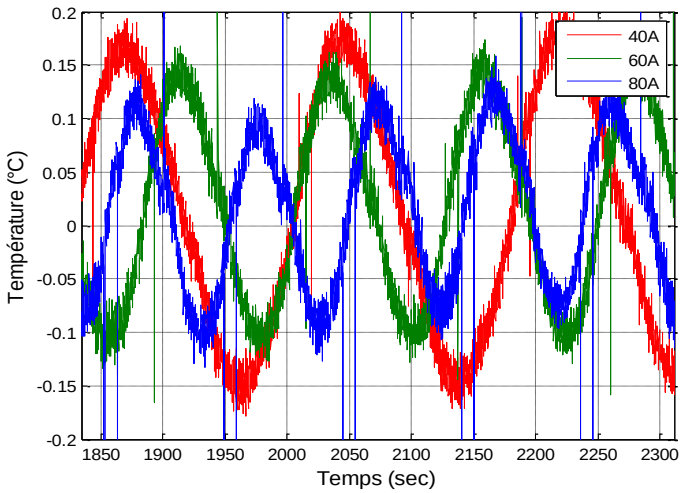


Figure 3.15 Ondulation de température pour différentes valeurs efficaces du profil de courant

Ainsi, l'équation (Eq. 16) ne permet pas à elle seule de modéliser le comportement thermique réel du fait que les pertes calculées ne prennent pas en compte la différence de comportement entre charge et décharge.

Afin de préciser la nature de la source de chaleur et quantifier la part irréversible et réversible de la production de chaleur, des essais de cyclage de type charge-décharge à faible courant efficace (5A) ont été réalisés. Les résultats de ces essais sont représentés sur la figure

3.16. Ces résultats montrent que la température augmente lors de la charge à courant constant puis diminue en décharge.

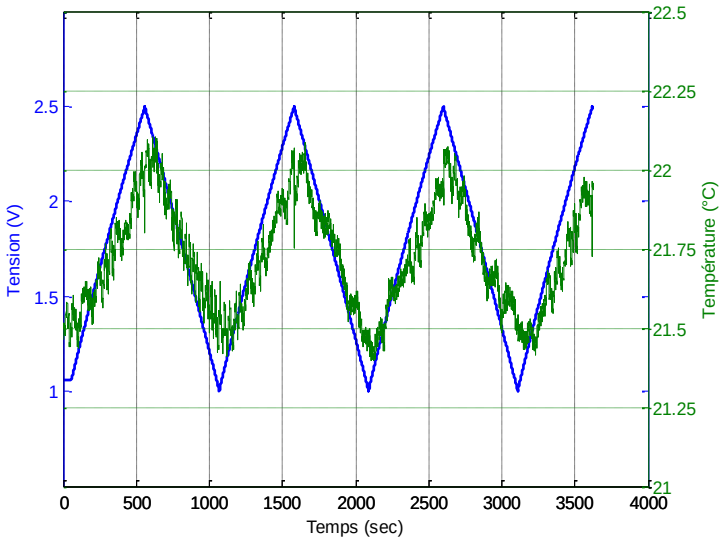


Figure 3.16 Evolution de la température en cyclage charge-décharge à faible courant

Dans le cas de cellules électrochimiques, la présence de phénomènes exothermiques et endothermiques a déjà été observée respectivement durant la charge et la décharge et pour des conditions expérimentales comparables [67]. Généralement, le comportement endothermique est imputable à des réactions électrochimiques de type oxydoréduction ou bien physiques comme par exemple les phénomènes d'adsorption-désorption qui se produisent à l'interface électrode électrolyte [68].

Les résultats de ces essais de mesure directe de l'auto-échauffement en cyclage sont assez complexes à interpréter et doivent de ce fait être complétés par d'autres types d'essais de caractérisation thermique. Dans ce contexte, un essai basé sur l'excitation thermique d'un élément SC en circuit ouvert a été réalisé. L'objectif principal est de quantifier l'impact de la température sur la tension à vide de l'élément.

Pour la mise en œuvre de cet essai, l'échantillon est instrumenté en tension et en température puis placé dans une enceinte climatique à une température initiale de 25°C. Pour limiter l'impact de l'autodécharge sur l'évolution de la tension à vide, les mesures sont réalisées pour des états de charge faibles. Dans notre cas, l'échantillon a été préchargé à 1V avant d'être mis en circuit ouvert. Après obtention d'un régime d'équilibre thermodynamique, on applique un créneau de température de durée 1h puis la température est redescendue à 25°C. Deux essais sont réalisés dans ces conditions avec des amplitudes de 10°C et 25°C et les résultats correspondant sont illustrés sur la Figure 3.17.

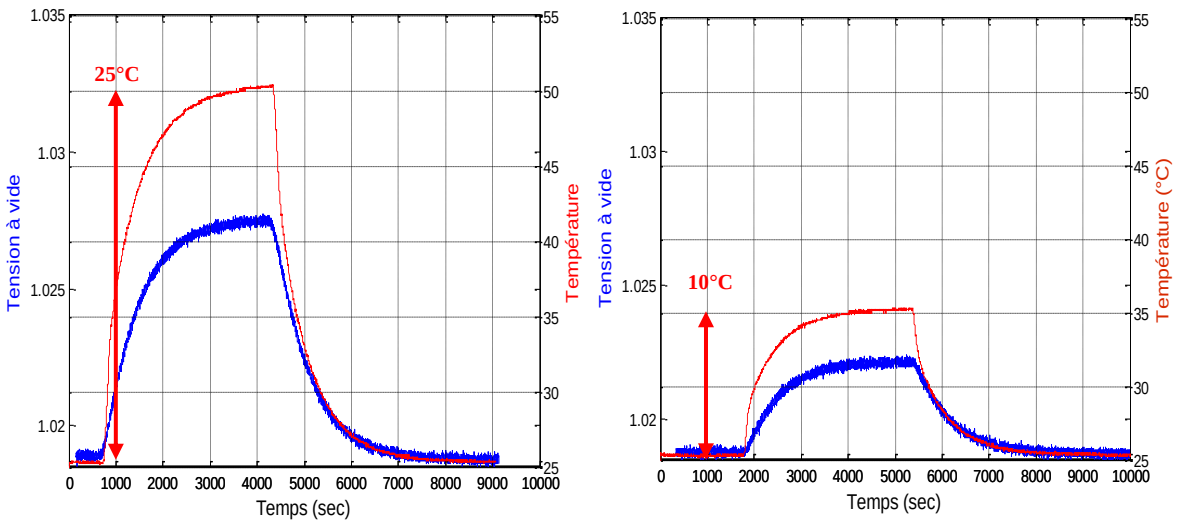


Figure 3.17 Evolution de la tension à vide en réponse à une excitation thermique

Ces résultats mettent en évidence une dépendance significative de la tension à vide vis-à-vis de la température. Pour les deux essais, l'allure de la tension est très proche de celle de la température. D'un point de vue quantitatif, l'augmentation de la tension est de l'ordre de 10mV et 5mV pour une augmentation de 25°C et 10°C respectivement.

3.3.2.3 Source de chaleur totale

La réversibilité des échanges de chaleur qui a été observée témoigne de la présence de réactions endothermiques et exothermiques [6]. Sur la base des résultats expérimentaux précédents, il est possible de définir une quantité de chaleur réversible Q_{rev}. A la différence de la part irréversible Q_{irrev} liée aux pertes Joule, cette grandeur dépend du courant au travers de la relation (Eq. 17) suivante :

$$\frac{dQ_{rev}}{dt} = P_{rev}(t) = \alpha . i(t) \qquad \textbf{Eq. 17}$$

Où α est un paramètre homogène à une tension et déterminé expérimentalement.

La quantité totale de chaleur produite Q correspond donc à la somme (Eq. 18):

$$Q(t) = Qrev(t) + Qirrev(t) \qquad \textbf{Eq. 18}$$

3.3.3 Modélisation thermique et validation

Après identification de la source de chaleur responsable de l'auto-échauffement, on s'intéresse à la définition d'un modèle thermique qui permette de décrire la variation de la température pour un profil de sollicitation donné. Le modèle proposé est basé sur un circuit thermique équivalent illustré sur la figure 3.18, dans lequel P_{th} correspond à la source de

chaleur, somme des puissances dissipées de manière réversible et irréversible. L'impédance thermique est représentée par les éléments R_{th} et C_{th} qui correspondent respectivement à la résistance thermique et à la capacité thermique.

Enfin, la résistance thermique R_c permet de modéliser le transfert de chaleur par convection entre le composant et le milieu environnant (enceinte adiabatique) caractérisé par la température ambiante T_{amb}.

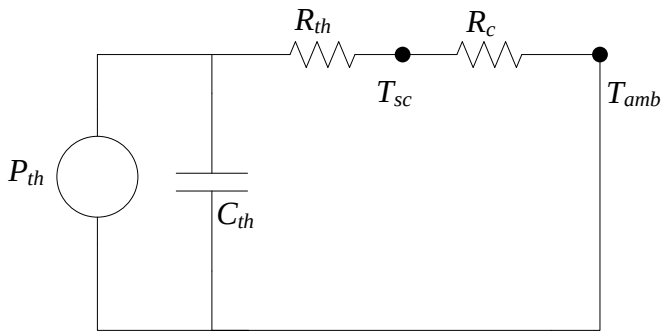


Figure 3.18 Modèle thermique proposé

Les paramètres (C_{th}, R_{th}, R_c, α) du modèle thermique sont identifiés sous Matlab à partir de l'évolution de la température pour la cellule excité avec 40A. Le tableau 3.7 donne les valeurs des paramètres optimisés.

Tableau 3.7 Paramètres du modèle thermique

C_{th} (J/°C)	R_{th} (°C/W)	R_c (°C/W)	α
498	2.1	1.13	0.15

Malgré la simplicité du modèle thermique, il a été validé avec un profil de courant utilisé pour les tests de cyclage actif. La Figure 3.19 montre une comparaison entre la température mesurée et la simulation des échantillons pour 3 niveaux de courant efficace 40A, 60A et 80A. Le comportement réversible à l'échelle d'un cycle est respecté par le modèle thermique.

Ces résultats valident le comportement dynamique du modèle thermique et la prise en compte des phénomènes réversibles et irréversibles au niveau de la source de chaleur.

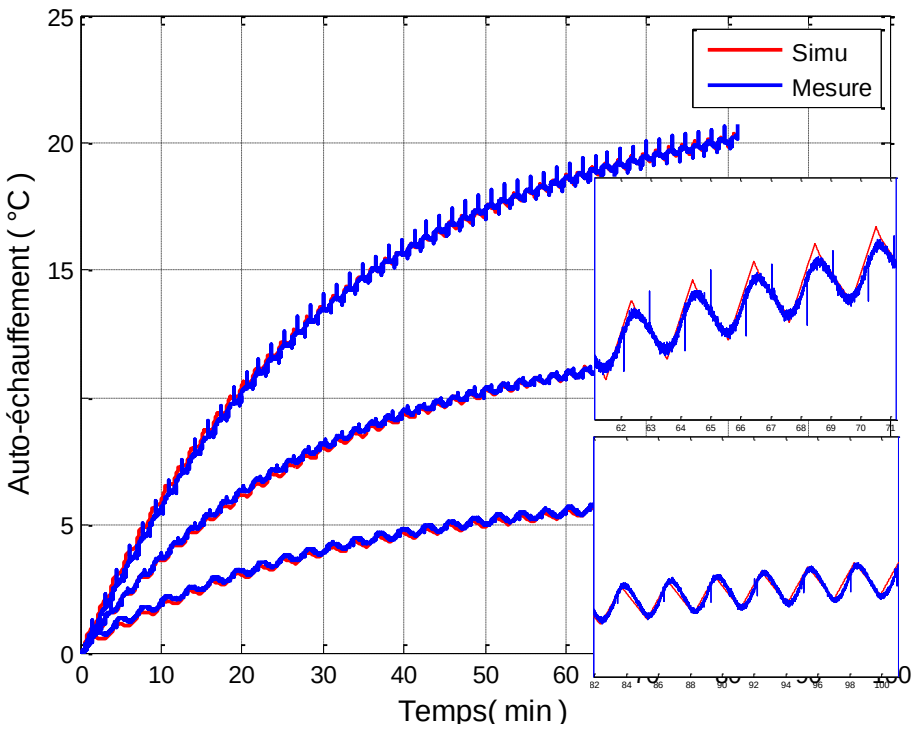


Figure 3.19 Validation du modèle thermique proposé

3.4 Conclusion

Dans le cadre de l'étude de vieillissement des supercondensateurs, nous nous sommes intéressés aux phénomènes particuliers propres au cyclage actif.

L'introduction de phases d'arrêts au cours ces tests entraine une récupération d'une partie des performances perdues en cyclage. La régénération des performances, notamment au niveau de la capacité, entraine une amélioration des performances énergétique des éléments et repousse ainsi l'apparition de défaillance. Cette régénération de la capacité a été quantifiée, puis caractérisée en fonction des conditions en tension et en température pendant les phases de repos. Sur la base de ces résultats expérimentaux, un modèle empirique a été développé pour estimer la capacité de l'élément après une phase de repos.

Pour prédire la température de fonctionnement d'un supercondensateur en fonction de sa sollicitation, un modèle thermique a ensuite été établi. L'étude du comportement thermique en cyclage actif a montré que la source de chaleur est composée d'une partie irréversible liée aux pertes Joule et d'une partie réversible. Les phénomènes thermiques réversibles conduisent à des changements de température de type exo-endothermique, respectivement au cours de charge et de décharge de la cellule. Le comportement thermique réversible est principalement dû à l'adsorption-désorption des ions à la surface des électrodes. Enfin, une fois identifiée, cette source de chaleur a été intégrée dans un modèle thermique simple dont le comportement dynamique a pu être validé pour différentes conditions.

4 Modélisation du vieillissement des supercondensateurs

4.1 Introduction

L'intégration de supercondensateurs dans une application nécessite la maitrise de leur comportement pour différents scénarios d'utilisation. Dans la perspective de savoir estimer la durée de vie opérationnelle des supercondensateurs, la connaissance de l'état de santé de ses composants et son évolution sont primordiales pour prévoir la fin de vie relativement à des critères spécifiques.

Le vieillissement des supercondensateurs est un processus complexe dû à la combinaison de plusieurs phénomènes physiques et chimiques mettant en jeu différentes causes de dégradation des composants. Des essais de vieillissement accélérés sont proposés dans le but d'avoir une base de données expérimentale afin de quantifier le comportement de ces cellules au cours du vieillissement et ainsi avoir un support pour la définition et la validation d'un modèle de vieillissement.

La prédiction de l'état de santé des cellules électrochimiques, dans notre cas les supercondensateurs, passe par la définition de certains indicateurs représentatifs du vieillissement et dont le suivi est accessible. Classiquement, il s'agit de la capacité qui représente la quantité d'énergie disponible et la résistance qui indique le niveau possible de sollicitation en puissance. Un modèle de vieillissement déterminant en temps réel l'évolution de la capacité et de la résistance série équivalente, est souhaitable pour la surveillance de l'état de santé du supercondensateur. Ce modèle de vieillissement devrait donner la possibilité d'une interpolation, voire d'une extrapolation dans une plage de contraintes d'utilisation raisonnable. La tension et la température sont identifiées comme deux facteurs de vieillissement majeurs responsables de l'accélération de la vitesse de dégradation du supercondensateur. Le modèle de vieillissement se base sur la définition des lois dépendant des conditions d'utilisation en température et tension de test.

4.2 Durée de vie d'un système de stockage d'énergie

La durée de vie d'un système ou d'un composant de stockage d'énergie peut être définie comme le temps au-delà duquel le dispositif n'est plus en mesure de remplir la fonction spécifiée ou bien à partir duquel ses caractéristiques deviennent hors spécifications. Ces deux aspects sont bien sûr liés puisque, dans le cas des supercondensateurs, la quantité d'énergie stockée est proportionnelle à la valeur de la capacité et le niveau de sollicitation en puissance est contraint par la valeur de la résistance série. Pour ces deux indicateurs de

défaillance, les limites de spécifications se résument généralement à une perte de capacité et une augmentation de la résistance, relativement aux valeurs initiales i.e. à l'état neuf .La diminution de performance peut être également due à la perte d'intégrité du composant par exemple par l'ouverture de la cellule ou par la déformation de l'enveloppe.

Les défaillances des supercondensateurs peuvent être séparés en deux catégories [69] :

- La première est la défaillance catastrophique, généralement inattendue, qui se produit dans les premières heures d'utilisation. Cette rapidité est généralement liée à des aléas dans le processus de fabrication qui ne sont pas détectés durant le développement et la conception.

- La défaillance par dégradation au cours de l'utilisation (suite aux mécanismes de vieillissement) est caractérisée par la déformation du couvercle sous l'effet de l'augmentation de la pression interne.

En analysant la base de données expérimentale pour les deux modes du vieillissement étudiés, l'évolution des performances est fortement non-linéaire en fonction du temps. Au cours du vieillissement, l'évolution de la résistance série équivalente et celle de la capacité sont caractérisées par trois phases distinctes :

- phase de jeunesse où le taux d'évolution est élevé pendant environ la ou les premières centaines d'heures,

- phase de dégradation lente où le processus de vieillissement est stable et régulier ; la température et la tension accélèrent l'augmentation de la pression du gaz dû à la décomposition de l'électrolyte et des groupes de surface à l'intérieur de la cellule jusqu'à une valeur critique,

- phase de fin de vie où une évolution rapide de type exponentiel des indicateurs de vieillissement (capacité, résistance, courant de fuite) est provoquée la plupart du temps par une fuite d'électrolyte au niveau de la zone de fragilité de l'enveloppe qui a cédé sous la pression. La défaillance catalectique peut également se traduire par une déconnexion électrique partielle ou totale suite à la déformation de l'enveloppe ou à l'ouverture du couvercle [70].

L'analyse de la durée de vie d'un équipement passe par l'étude des phénomènes de vieillissement susceptibles de se produire. Ils conduisent à une dégradation des composants dont le niveau de fiabilité chute jusqu'à un niveau seuil ; l'instant de franchissement de ce seuil définit alors la durée de vie. Classiquement mais également dans le plan d'expérience retenu, les critères de fin de vie des supercondensateurs pour les deux modes de vieillissement (calendaire et en cyclage), sont une perte de capacité de 20% et/ou une augmentation de résistance série équivalente de 100%. Ce choix est dû à plusieurs raisons :

- dès que la perte de capacité atteint cette limite, le risque de défaillance augmente notablement (confirmé par les résultats de vieillissement présentés dans les deux précédents chapitres),
- la forte augmentation de la résistance série équivalente, outre la limitation de puissance, va créer une auto-échauffement qu'il devient difficile de maîtriser par le système de refroidissement de l'application,
- ces critères de fin de vie sont utilisés par plusieurs fabricants de supercondensateurs.

Le courant de fuite peut également être utilisé comme indicateur de défaillance à conditions de disposer de critères qui sont à définir [43].

4.3 Etat de l'art des modèles de vieillissement

L'étude du vieillissement repose sur la connaissance et la compréhension des mécanismes responsables de la dégradation des caractéristiques d'un système de stockage d'énergie. Le vieillissement est attribué à l'existence de réactions électrochimiques parasites qui causent une diminution du rendement énergétique et par conséquent une réduction de la durée de vie qui est aggravé par la sévérité des conditions d'utilisation [61].

La loi d'Arrhenius correspond à une modélisation semi-empirique de la vitesse d'une réaction chimique en fonction de la température [71] [44]. L'inverse de cette vitesse est proportionnel à la durée de vie τ pour une température donnée par l'équation (Eq. 19):

$$\boldsymbol{\tau(T)} = \frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{A} * \mathbf{exp}(\frac{-\boldsymbol{E_a}}{\boldsymbol{kT}})} \qquad \textbf{Eq. 19}$$

avec A le facteur d'Arrhenius (s-1), Ea l'énergie d'activation (eV), k la constante de Boltzmann (8,617.10-5 eV.K-1) et T la température (K) [72]. La durée de vie est réduite de moitié pour une augmentation de température de 10°C.

La loi d'Eyring est une extension de la loi d'Arrhenius à plusieurs paramètres tels que la tension et le courant efficace. En s'appuyant sur cette loi, Linzen et al. [73] ont cherché à estimer la durée de vie pour des conditions d'utilisation statiques en tension et température. L'expression de cette durée de vie τ est donnée par l'équation (Eq. 20):

$$\boldsymbol{\tau(u,T)} = \boldsymbol{c_1} * \mathbf{exp}(\frac{\boldsymbol{u}}{\boldsymbol{c_2}} + \frac{\boldsymbol{T}}{\boldsymbol{c_3}}) \qquad \textbf{Eq. 20}$$

avec u le potentiel d'utilisation (V) et T la température d'utilisation (K).

Parmi les recherches orientées vers la connaissance et la modélisation du vieillissement, beaucoup s'intéressent à la description et à la prédiction de l'évolution de certains paramètres comme la capacité et la résistance sur la base d'essais de vieillissement accéléré (pour réduire la durée de test). On peut distinguer plusieurs approches dans la modélisation du vieillissement.

- Les réseaux de neurones artificiels (RNA) peuvent être utilisés pour l'estimation de l'évolution de ces paramètres au cours du vieillissement [74]. Cette technique est basée sur une approche statistique. Elle peut être considérée comme une boite noire utilisant des équations mathématiques non linéaires. Le RNA se caractérise par sa capacité à apprendre, à s'adapter et pour cela a besoin de données d'entrée et de sortie mesurées. Une fois le modèle établi, il est capable de prédire avec une bonne précision la réponse pour un profil de sollicitation donné. Cette méthode nécessite cependant, pour être transposée à d'autres technologies, de disposer de données supplémentaires.

- Les modèles physico-chimiques utilisent les équations qui régissent les processus physiques présents à l'intérieur de la cellule. Ils sont caractérisés par une bonne précision mais nécessitent un grand nombre de paramètres tels que la concentration et la taille des particules au niveau des électrodes. L'accès à ces paramètres est difficile puisque venant de données de fabrication par le constructeur ou bien d'analyses physico-chimiques lors de l'autospie de cellules.

- Les méthodes semi-empiriques utilisent souvent un modèle de vieillissement qui reproduit l'évolution les paramètres d'un modèle électrique en fonction des conditions d'utilisation. En se basant sur le comportement électrique et thermique, ces modèles utilisent des fonctions mathématiques pour décrire l'évolution au cours du temps. Des facteurs de vieillissement pour la température et pour la tension sont introduits pour quantifier la prédiction des performances. Dans [75][76], un modèle de vieillissement empirique est établi en supposant une variation linéaire des paramètres d'un modèle électrique pour des conditions de vieillissement stationnaire. Ce modèle définit le changement d'un paramètre *a* sur une phase de vieillissement peut être calculé à partir de sa valeur initiale corrigée par un temps équivalent grâce à l'équation (Eq. 21) :

$$\boldsymbol{a(t,T,V) = a_{init}\left(1 + c_a * t_{eq}\right)} \qquad \textbf{Eq. 21}$$

$$\textbf{avec } \boldsymbol{t_{eq} = t * C_V^{\frac{V-V_0}{\Delta V}} * C_T^{\frac{T-T_0}{\Delta T}}}$$

où c_a est un coefficient relatif au paramètre, C_V et C_T sont deux facteurs d'accélération respectivement pour la tension et la température.

Dans le même esprit, d'autres modèles utilisent, non pas une expression linéaire, mais une fonction racine [77] ou une fonction exponentielle [72] pour décrire l'évolution des paramètres d'un modèle électrique. Dans ce qui suit, les changements de capacité et d'ESR pour différentes conditions d'utilisation seront reproduits par un modèle semi-empirique s'appuyant sur la modification de la surface active des électrodes.

4.4 Modélisation du vieillissement

4.4.1 Définition d'un modèle de vieillissement

Le principe du stockage d'énergie dans les supercondensateurs étant très majoritairement électrostatique, la durée de vie attendue est très importante et permet d'atteindre environ un million de cycles de charge et de décharge. Toutefois, des réactions électrochimiques existent et sont responsables des mécanismes de dégradation au cours de l'usage.

4.4.1.1 Exploitation des résultats de la littérature

Le vieillissement a pour origine principale la dégradation de l'électrolyte au contact des électrodes par des réactions redox. En se décomposant l'électrolyte donne naissance à plusieurs espèces, absentes à l'état neuf, telles que le fluor, l'azote. Les analyses chimiques témoignent également d'une diminution de la quantité d'oxygène (provenant des traces d'eau) et des groupes de surface pour les électrodes vieillies. En effet, ces espèces chimiques se décomposent au cours du vieillissement et donnent naissance à des gaz tels que H_2, O_2, CO_2.

Le tableau 4.1 donne l'évolution en pourcentage de la composition chimique à la surface des électrodes obtenue par Azaïs [78] pour un supercondensateur utilisant un électrolyte organique à base de sels de tetraethylammonium tetrafluoroborate Et_4NBF_4 dissous dans l'acétonitrile.

Tableau 4.1 Impact du vieillissement sur la composition chimique des électrodes

Elément	Electrode neuve	Electrode négative vieillie	Electrode positive vieillie
		Surface	Surface
Na sodium	*1.1*	*0.8*	*0*
F fluor	*0*	*2.2*	*0.7*
N azote	*0*	*0.9*	*12.5*
O oxygène	*17.7*	*9.2*	*13.2*

Les produits formés sont adsorbés ou piégés irréversiblement au niveau des pores des électrodes. La production des gaz au cours du vieillissement va créer une augmentation probable de pression. La Figure 4.1 (a) illustre, dans le cas d'un supercondensateur à l'acétonitrile, l'évolution de la pression interne au cours du temps sous l'effet de l'application

de paliers successifs de tension [79]. L'augmentation de pression, relativement régulière en dessous de 3V, ne montre pas de lien évident avec le niveau de polarisation. La Figure 4.1 (b) montre, pour un supercondensateur au carbonate de propylène [80] [81], les changements de pression pour une succession de paliers de tension puis pour une série de charge/décharge. L'augmentation de pression est d'autant plus importante que la tension est élevée en statique. En faisant abstraction de la dynamique liée aux cycles, le trait pointillé rouge montre que l'évolution moyenne redevient identique à celle obtenue précédemment en statique à 2,5V. Malgré des comportements singuliers, ces deux exemples montrent une augmentation régulière de la pression ce qui accrédite l'hypothèse d'une production continue de gaz au cours du vieillissement.

(a) SC à base d'ACN (b) SC à base de PC

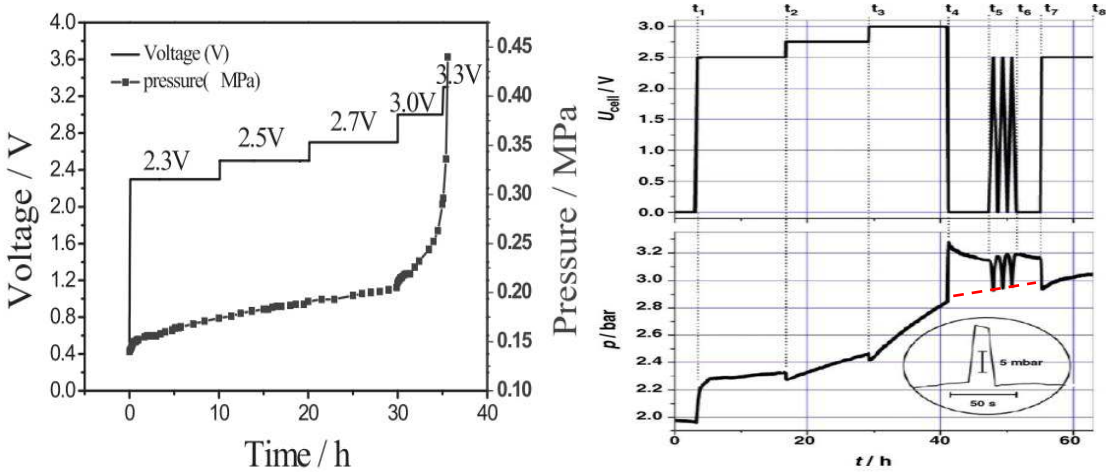


Figure 4.1 Evolution de la pression au cours du temps pour différents niveaux de polarisation

Des essais de vieillissement calendaire venant des travaux de thèse de Brouji [43] témoignent aussi de l'augmentation de la pression interne au cours du vieillissement des supercondensateurs. La Figure 4.3 compare des cellules vieillies 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. La Figure 4.3 montre des radiographies X d'une cellule neuve et d'une cellule vieillie en détaillant la déformation du couvercle qui peut provoquer un étirement des collecteurs de courant voire une rupture de la connexion électrique vers la borne.

Figure 4.2 Déformation des supercondensateurs après vieillissement

Cellule neuve Cellule vieillie

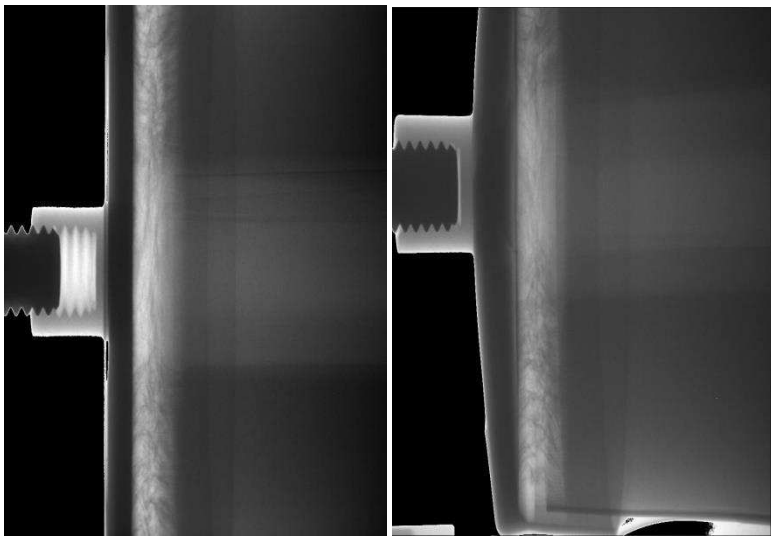


Figure 4.3 Radiographie X d'un supercondensateur neuf et vieilli

4.4.1.2 Proposition d'un nouveau modèle de vieillissement

Partant de l'hypothèse que le vieillissement est majoritairement dû à la formation de gaz à l'intérieur de la cellule, nous proposons d'utiliser la deuxième loi de Faraday pour mettre en relation la quantité produite d'une matière (ici du gaz) et la quantité de charge transférée entre l'électrode et l'électrolyte, comme le montre l'équation (Eq. 22):

$$M = \frac{1}{F} Q \frac{M_{at}}{z} \qquad \textbf{Eq. 22}$$

avec M la masse de gaz produit, Q la quantité de charge totale qui a traversé l'électrolyte, Mat la masse atomique de l'élément, z le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction (valence) et F la constante de Faraday (9,65.104 C.mol-1).

Alors le nombre de moles de gaz produit *N* peut être déduit grâce à l'équation (Eq. 23):

$$N = \frac{i.t}{z.F} \qquad \textbf{Eq. 23}$$

avec i le courant faradique et t le temps.

Par cette expression, il est donc possible, pour un courant faradique donné (ce courant dépend de la tension et il présente une partie du courant total traversant la cellule avec le courant de la double couche), de relier une quantité de produit de réaction (gaz) au temps. Dans ce qui précède, la formation des gaz au cours du vieillissement est prouvée. La génération continue des gaz au niveau de la structure poreuse des électrodes affecte la surface utile pour le stockage. L'adsorption des molécules de gaz se fait progressivement jusqu'à la constitution d'une monocouche recouvrant une partie de la surface de l'électrode. En effet, une monocouche est constituée au niveau de la surface par adsorption des gaz.

La figure 4.4 illustre le principe d'adsorption des gaz en assimilant la surface d'électrode à celle d'une électrode plane (la porosité des électrodes ne va pas changer les phénomènes de surface).

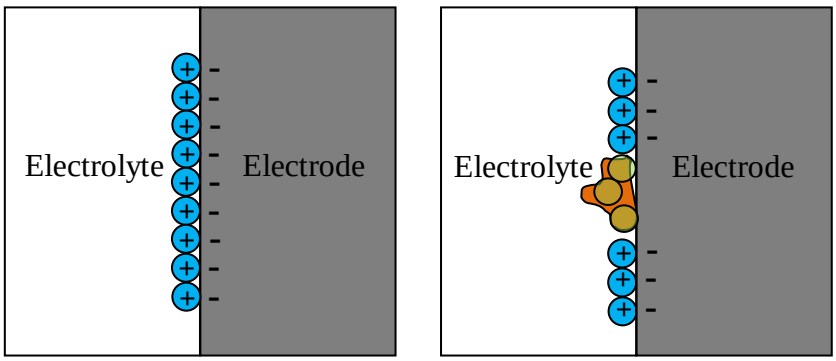


Figure 4.4 Illustration de la réduction de la surface active par adsorption des gaz

Au cours des essais de vieillissement réalisés, la température et le volume des éléments testés sont supposés constants. L'équation des gaz parfaits peut alors être utilisée pour établir la relation entre la pression interne et la concentration des gaz formés au niveau de la surface des électrodes. C'est un modèle thermodynamique décrivant le comportement de tous les gaz à basse pression.

La formation des gaz au niveau de la surface des électrodes à température et à volume constant va engendrer une augmentation de la pression interne au cours du vieillissement. Cette théorie vient de renforcer ce qui a été constaté précédemment, on peut supposer que l'adsorption d'un gaz à la surface d'un solide croît en fonction de la pression interne. Le modèle d'adsorption de Langmuir est le modèle le plus couramment utilisé pour quantifier, à une température donnée, la quantité de gaz adsorbé par un adsorbant en fonction de la pression partielle ou de la concentration. Le gaz est censé se lier à une série de sites distincts

sur la surface du solide. Le processus d'adsorption a été traité comme un phénomène dans lequel une molécule de gaz sera retenue dans un site vide. Langmuir suppose que la surface est constituée d'un nombre de sites équivalents où une espèce peut être adsorbée physiquement ou chimiquement. Il est important de noter que les processus d'adsorption et les processus inverses (désorption) sont dynamiques. Une loi de vitesse peut être définie pour chaque processus et lorsque les taux deviennent égaux, un état d'équilibre existera caractérisé par une surface réduite du solide. [82] L'isotherme de Langmuir peut définir la surface perdue en fonction la concentration des gaz (ou la pression interne) grâce à l'équation (Eq. 24) :

$$\boldsymbol{S} = \frac{\alpha.C}{1+\alpha.C} \qquad \textbf{Eq. 24}$$

Avec S la portion de la surface couverte correspondant à l'image des sites occupés par des gaz, C la concentration des gaz et α une constante.

L'évolution des performances du supercondensateur au cours du fonctionnement, à savoir la diminution de capacité, est due à la décomposition de l'électrolyte organique surface du carbone activé et même des groupes de surface, formant des produits qui bloquent une partie de la porosité. En se basant sur l'équation de Langmuir et en supposant une augmentation linéaire des produits de gaz créés, la perte de la capacité est donnée par l'équation suivante (Eq. 25), elle présente une combinaison des deux lois précédentes Faraday et Langmuir:

$$\Delta \boldsymbol{C} = \frac{a_1 * t}{1+a_2 * t} \qquad \textbf{Eq. 25}$$

Au cours des essais vieillissement, la résistance liée à la conduction ionique dans l'électrolyte montre une grande stabilité. Ainsi, l'augmentation de la résistance doit être attribuée à une augmentation des résistances de contact et/ou à une augmentation de la résistance distribuée dans l'électrode [83]. L'augmentation de la pression interne au cours du vieillissement peut causer un affaiblissement au niveau contact carbone/collecteur [84]. Sur la Figure 4.5, la paroi interne du couvercle et l'état du bobinot témoigne de l'arrachement des collecteurs de courant au niveau des soudures laser. Cette rupture de contact électrique peut aller d'une augmentation de résistance jusqu'au circuit ouvert. D'autre part, un amoindrissement de la conductivité des électrodes intervient au cours du vieillissement par l'apparition des fissures dans les grains de carbone activé sous l'effet de l'augmentation de la pression interne. On peut donc penser que l'augmentation de la pression interne est la raison principale de l'augmentation de la résistance au cours du vieillissement qui sera donc déterminée par l'expression (Eq. 26):

$$\Delta \boldsymbol{R} = \frac{b_1 * t}{1+b_2 * t} \qquad \textbf{Eq. 26}$$

Figure 4.5 Défaillance par ouverture du couvercle d'une cellule SC

4.4.1.3 Bilan des causes et conséquences du modèle

Au final, la Figure 4.6 présente un bilan du raisonnement adapté pour définir un modèle de vieillissement en partant des causes de vieillissement vers les conséquences sur les performances du supercondensateur.

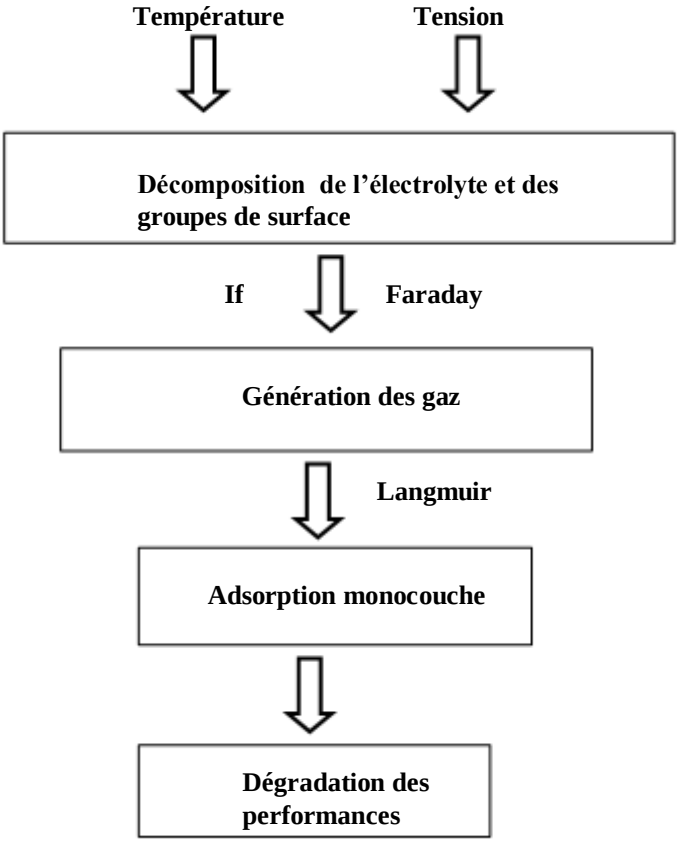


Figure 4.6 Bilan de la méthodologie adaptée pour le vieillissement

En effet l'application d'une tension et une température donnée au niveau des deux électrodes va créer l'accélération des réactions électrochimique telles que l'oxydoréduction et donner naissance à la décomposition des matériaux au niveau de la double couche d'où l'apparition d'un courant de fuite (courant faradique). Alors cette décomposition provoque l'apparition des gaz au niveau de la double couche et l'augmentation de la pression interne. Ces gaz vont être adsorbés au niveau de la couche compacte de l'électrode d'où une perte de la surface. En même temps, la résistance se dégrade avec l'augmentation de la pression interne.

4.4.2 Validation du modèle de vieillissement

Dans ce qui précède un modèle de vieillissement a été proposé pour la prédiction de l'évolution des performances, en particulier la capacité et la résistance. Pour juger de sa validité mais aussi de ses limites, nous nous référons à la base de données expérimentale. L'estimation de la capacité et de la résistance à un instant donné est calculée à partir des valeurs initiales grâce aux expressions Eq. 27 et Eq. 28:

$$\boldsymbol{C(t) = C_{init} - \frac{a_1 * t}{1 + a_2 * t}} \qquad \textbf{Eq. 27}$$

$$\boldsymbol{R(t) = R_{init} + \frac{b_1 * t}{1 + b_2 * t}} \qquad \textbf{Eq. 28}$$

Les paramètres a_1, a_2 et b_1, b_2 du modèle de vieillissement sont déterminés par la méthode des moindres carrés qui minimise la somme quadratique de l'erreur entre mesure et simulation (le critère de qualité de l'identification est noté R^2 et doit être le plus proche possible de 1).

La Figure 4.7 présente le comportement du modèle identifié en regard des mesures de C et d'ESR dans le cas du vieillissement en cyclage actif de cellules 7500F soumises à un profil de cyclage défini en (§ 2.5.1)2.5V et 60°C jusqu'à 100000 cycles (cf 0). Le modèle de vieillissement prend en entrée le nombre de cycle en divisant le temps d'essai par la durée d'un cycle. Le modèle est capable de reproduire et décrire correctement la dynamique non linéaire de l'évolution des performances dans les zones de variation rapide et lente.

La Figure 4.8présente le comportement du modèle relativement aux mesures dans le cas d'un vieillissement calendaire de cellules Bc42 à 2.9V et 65°C (cf 2.4.5). L'identification des paramètres du modèle est réduite aux deux premières phases de vieillissement c-a-d jusqu'à 2500 heures (la fin de vie n'est prise en compte). Dans cette zone, la dynamique est correctement estimée.

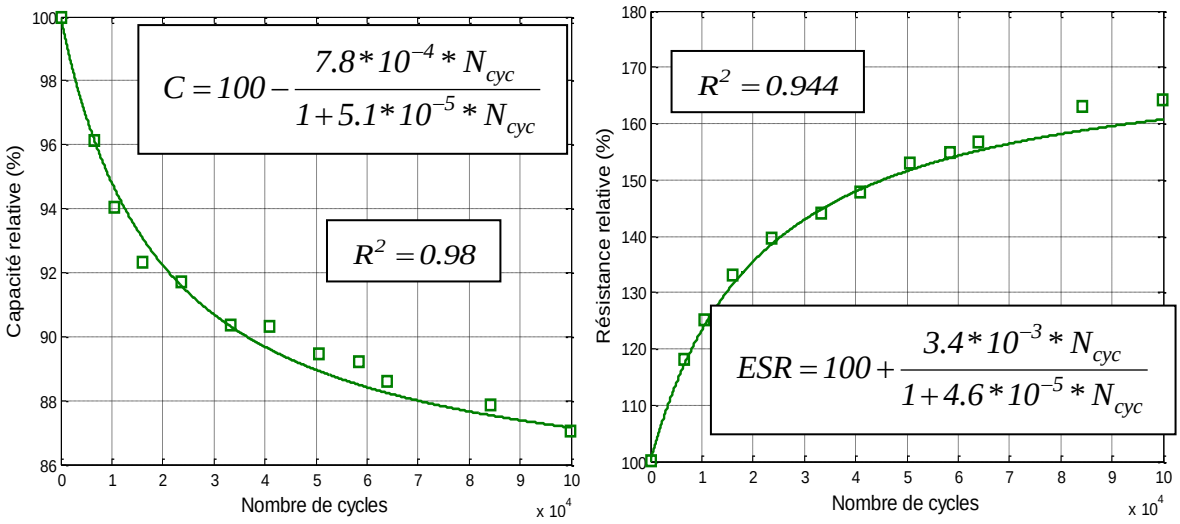


Figure 4.7 Comparaison entre la modélisation et la mesure en cyclage actif

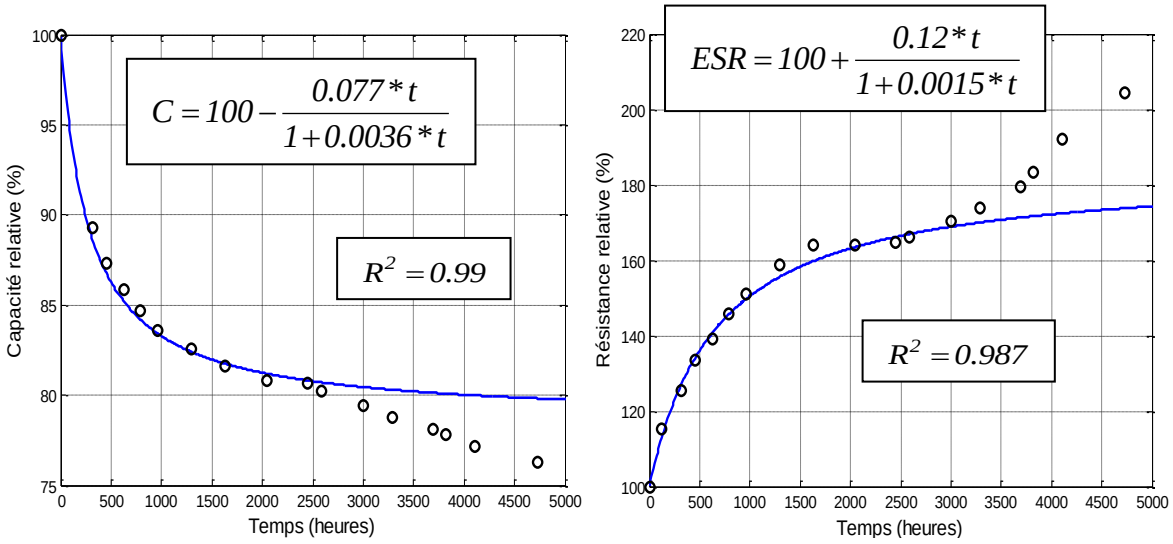


Figure 4.8 Comparaison entre la modélisation et la mesure en mode calendaire

Le modèle proposé permet de reproduire avec une bonne précision l'évolution des performances au cours du vieillissement, notamment lors des deux premières phases de vieillissement calendaire. Ce résultat tend à valider notre hypothèse d'adsorption des espèces chimiques au niveau de la structure microporeuse pour justifier la dégradation du supercondensateur au cours de l'utilisation. Le modèle n'est pas capable de suivre l'évolution rapide des performances en fin de vie puisqu'il suppose une variation linéaire de la pression interne au cours du vieillissement jusqu'à une valeur critique. Il est à noter que la détermination des paramètres du modèle nécessite un temps d'identification qui couvre une partie de la phase de variation linéaire. Durant la fin de vie, la pression augmente de manière non linéaire, par conséquence notre modèle sort de son domaine de validité.

4.4.3 Introduction des facteurs de vieillissement

Comme cela a été vu précédemment, l'augmentation de la température et de la tension accélère la vitesse des réactions électrochimiques et donc entraine une accélération de la diminution des performances du SC en fonction du temps. Ces deux grandeurs sont des facteurs de vieillissement qui permettent de prédire la durée de vie pour des conditions de fonctionnement différentes.

En mode calendaire, la cellule SC étant considérée en état d'équilibre thermodynamique et électrique, la tension et la température caractéristiques du test sont prises comme facteurs de vieillissement.

Dans le cas du vieillissement en cyclage actif, les composants SC sont sollicités en permanence par un profil de courant qui provoque un auto-échauffement par pertes Joule et aussi un déséquilibre thermique à l'échelle d'un cycle. La valeur moyenne de la température d'un cycle sera définie comme la température caractéristique. En ce qui concerne la tension, l'étendue de sa plage de variation au cours d'un cycle conduit à des différences importantes de sévérité puisque, comme cela a été montré au chapitre 2, une augmentation de 100mV correspond à un facteur d'accélération de 2. La définition d'une valeur caractéristique de la tension U_{cyc} pour un cycle passe alors par détermination d'une valeur équivalente issue de la pondération des différentes mesures de tension par leur facteur d'accélération respective.

La détermination de U_{cyc} commence par le calcul de la moyenne A_V sur un cycle des facteurs d'accélération instantanés en tension a_V selon l'équation (Eq. 29)

$$\boldsymbol{A_V = \frac{1}{T}\int a_V dt} \qquad \textbf{Eq. 29}$$

En prenant comme référence la tension nominale Un, pour laquelle a_V vaut 1, pour une tension U donnée, le facteur d'accélération a_V relativement à la tension nominale est donné par l'équation a où b_V est le facteur d'accélération pour +100mV.

$$\boldsymbol{a_V = b_V^{\frac{U-U_n}{0.1}}} \qquad \textbf{Eq. 30}$$

Le facteur d'accélération ainsi obtenu est caractéristique du profil en tension utilisé. Il est converti, par inversion de l'expression précédente, en une tension équivalente Ucyc donnée par l'expression (Eq. 31) :

$$\boldsymbol{U_{cyc} = U_n + 0.1\frac{\log(A_V)}{\log(b_V)}} \qquad \textbf{Eq. 31}$$

Pratiquement, en exploitant les expressions précédentes avec le profil de cyclage utilisé dans le chapitre 2 lorsque la tension atteint 2.7V, la tension caractéristique U_{cyc} vaut

2.48V en début de test. Avec le même profil mais une tension maximale de 2.5V, U_{cyc} est de l'ordre de 2.28V.

Une fois les facteurs de vieillissement caractéristiques définis, et en supposant que le taux de dégradation évolue exponentiellement avec la température (en accord avec l'équation d'Arrhenius) et avec la tension (en accord avec l'équation de Bulter-Volmer), les équations précédentes permettent de prendre en compte la dépendance des paramètres du modèle de vieillissement avec les facteurs de vieillissement en température et en tension.

$$\boldsymbol{a_i = K_i C_{T_i}^{\frac{T-T_0}{\Delta T}} C_{V_i}^{\frac{V-V_0}{\Delta V}}} \qquad \textbf{Eq. 32}$$

où T_0, V_0, ΔT et ΔV dépendent des conditions d'essai. En cyclage actif, T_0 et V_0 correspondent aux conditions d'essai qui conduisent a priori à la dégradation minimale des performances, c'est à dire 50°C et 2.28V respectivement. ΔT et ΔV sont fixés respectivement à 10°C et 200 mV. En mode calendaire, T_0 et V_0 sont fixés à 55°C et 2.8V. T et ΔV sont établis respectivement à 10°C et 100 mV.

4.4.4 Identification et validation

L'identification des paramètres du modèles de vieillissement *(C_T, C_V* et *K)* est faite à l'aide de la méthode des moindres carrés appliquée simultanément à la capacité et la résistance série équivalente pour les deux modes de vieillissement durant les deux premières phases de vieillissement (en excluant la fin de vie). Les tableaux 4.2 et 4.3 présentent les résultats d'identification pour deux technologies différentes (A et B) en mode de cyclage actif et en mode calendaire respectivement. Le critère de qualité d'identifiaction R^2 est également ajouté au tableau pour juger de la précision du modèle de vieillissement.

Tableau 4.2 Identification des paramètres du modèle en cyclage actif

SC performance (A)	Paramètres du modèle	C_T	C_V	K	R^2
C (%valeur initiale)	*A1*	1.1756	2.3351	0.0007	0.97
	A2	1.033	1.3054	5.902.10^-5	
ESR (%valeur initiale)	A_1	1.1367	1.916	0.003	0.932
	A_2	1.0675	1.7904	4.436*10^-5	

SC performances (B)	Paramètres du modèle	C_T	C_V	K	R^2
C (% valeure initiale)	K_1	1.09	1.227	0.0005	0.978
	K_2	1.074	0.6511	4.436*10^-5	
ESR (% valeur initiale)	K_1	1.0565	1.798	0.0004	0.96
	K_2	0.9006	0.896	2.01*10^-5	

Tableau 4.3 Identification des paramètres du modèle en mode calendaire

SC performance (A)	Paramètres du modèle	CT	CV	K	R2
C (% valeur initiale)	*A1*	1.166	1.649	0.0904	0.91
	A2	1	1.6545	0.0044	
ESR (% valeur initiale)	A_1	1.1295	2.73775	0.144	0.89
	A_2	1	3.128	0.0018	

SC performances (B)	Paramètres du modèle	CT	CV	K	R2
C (% valeur initiale)	K_1	1.165	1.4372	0.0793	0.92
	K_2	1	1.2667	0.0045	
ESR (% valeur initiale)	K_1	1.3075	1.7452	0.2452	0.9
	K_2	1	1.039	0.0077	

La Figure 4.9 et Figure 4.10 la montrent une comparaison entre les résultats du modèle de vieillissement et la mesure des deux paramètres C, *ESR* pour les deux technologies de SC respectivement B et M testé en cyclage actif pour différentes conditions de vieillissement. Dans un premier temps, ces résultats montrent que l'évolution de la capacité et de la résistance en fonction du nombre de cycles est correctement reproduite sur toute la durée du test malgré la différence de vitesse d'évolution entre le début et la fin du test. Deuxièmement, ces courbes illustrent le bon comportement du modèle de vieillissement lorsque les conditions d'essai sont modifiées en température et en tension, à la fois pour les technologies *B* et *M*. Les résultats montrent une bonne corrélation entre le modèle et la mesure ce qui nous permet de valider le modèle proposé en cyclage actif.

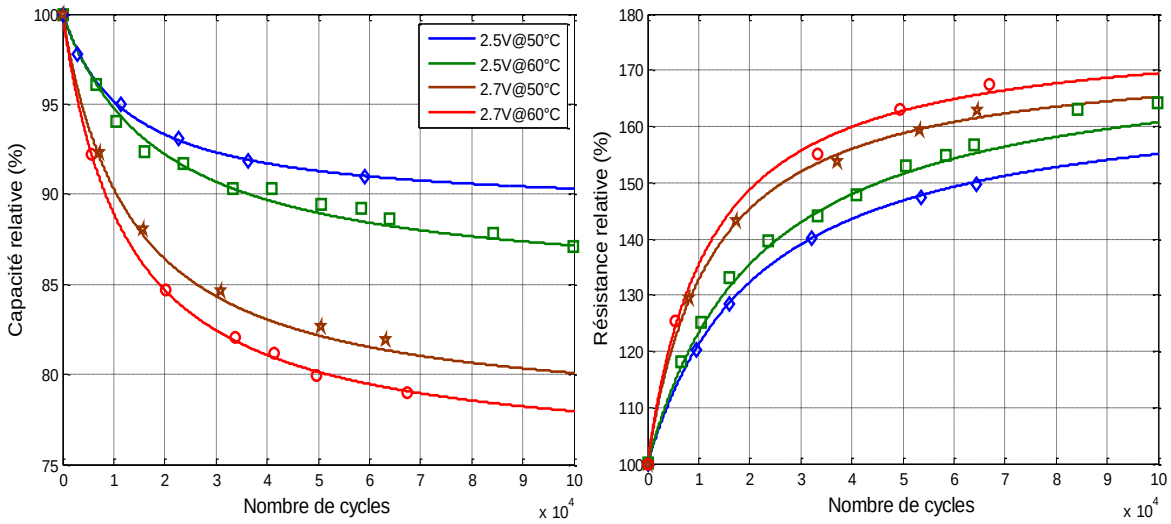


Figure 4.9 Modélisation du vieillissement de SC de technologie B en cyclage actif

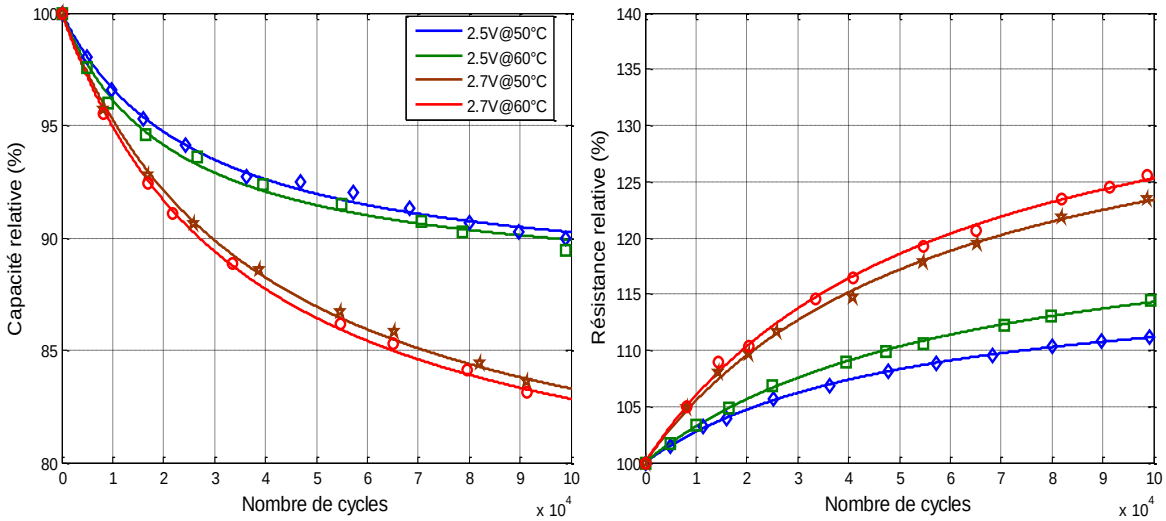


Figure 4.10 Modélisation du vieillissement de SC de technologie M en cyclage actif

Les résultats de simulation présentés sur les Figure 4.11 et Figure 4.12 montrent un bon suivi des points de mesure, le modèle proposé est validé aussi en mode calendaire pour les technologies B et M. La fin de vie, traduite par une accélération rapide de l'évolution de C et d'ESR, sort du domaine de validité du modèle de vieillissement. La fin de vie est accompagnée généralement par des fuites d'électrolytes, elle témoigne une forte formation des gaz.

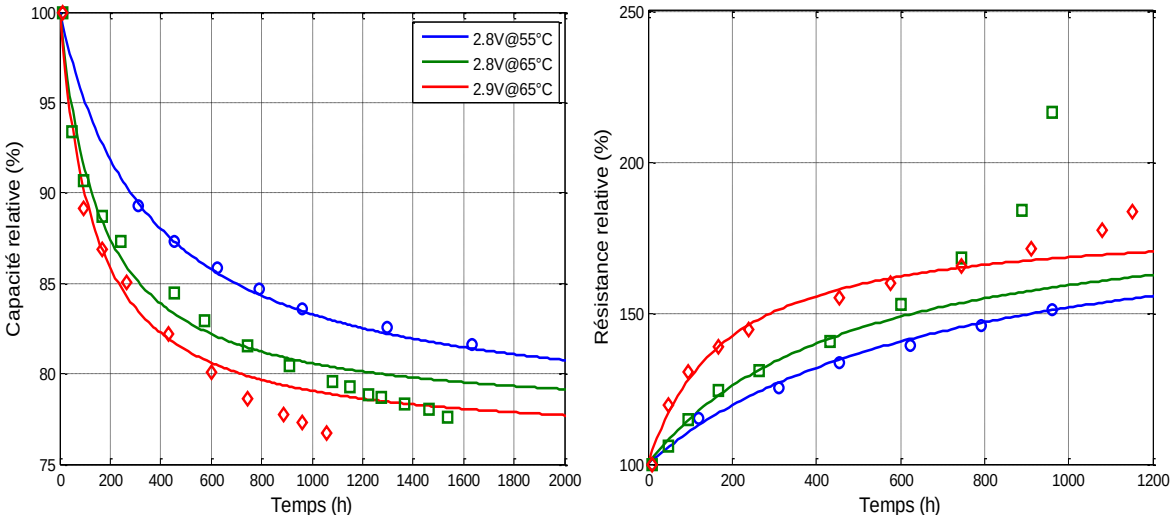


Figure 4.11 Modélisation du vieillissement de SC de technologie B en mode calendaire

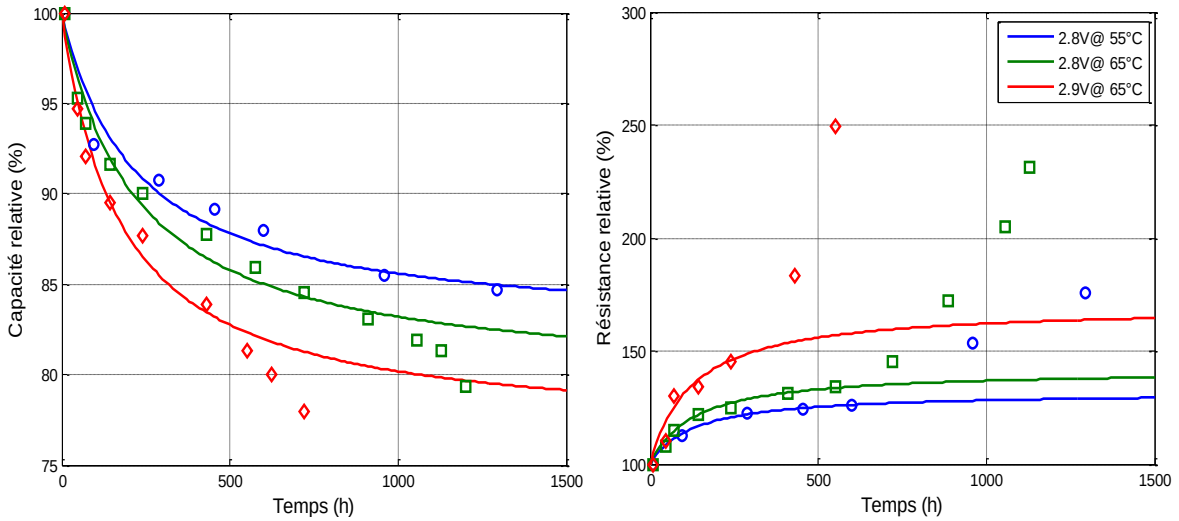


Figure 4.12 Modélisation du vieillissement de SC de technologie M en mode calendaire

La validation de la modélisation des performances du supercondensateur nous permet d'établir des facteurs d'accélération du vieillissement. La détermination d'un facteur d'accélération a un double intérêt. D'abord, il permet de choisir les conditions expérimentales, en tension et en température, qui conduisent à une durée donnée des essais de vieillissement (qui sont très couteux). Deuxièmement, au niveau utilisation, ce modèle peut être mis en œuvre dans un outil de simulation dans le but de prédire le comportement en source de puissance pour les cellules neuves et vieillies, mais aussi de prévoir leur durée de vie pour les conditions réelles de fonctionnement liées à l'utilisation.

Le critère de fin de vie des supercondensateurs couramment utilisé, en rapport avec l'application, est une perte de capacité de 20% et une augmentation de la résistance série équivalente de 100%. En se basant sur ses critères de fin de vie et avec une extrapolation de l'évolution des performances (en s'appuyant sur le modèle de vieillissement), la durée de vie est déduite. Un facteur d'accélération de la durée de vie peut être défini pour l'augmentation de la tension et de la température.

L'exploitation des résultats de l'ensemble des SC de technologie B conduit à :

- un facteur d'accélération de vieillissement de 3,2 pour une augmentation de 200 mV de la tension maximale et 1,4 pour une augmentation de 10°C de la température pour le cyclage actif.
- un facteur d'accélération de vieillissement de 2 pour une augmentation 100 mV de la tension maximale et 2 pour une augmentation de 10°C de la température en mode calendaire.

Pour les supercondensateurs de technologie M :

- un facteur d'accélération de vieillissement de 1,6 pour une augmentation 200 mV de la tension maximale et 1,1 pour une augmentation de 10°C de la température pour le cyclage actif.
- Un facteur d'accélération de vieillissement de 2 pour une augmentation 100 mV de la tension maximale et 2 pour une augmentation de 10°C de la température en mode calendaire.

4.5 Comparaison des modes de vieillissement

L'activation de réactions électrochimiques au cours du vieillissement donne naissance à la décomposition de l'électrolyte et des groupes de surface, ce qui provoque la formation de produits comme du gaz. Ces produits vont être capturés au niveau des pores de l'électrode et vont réduire les performances du SC. Les essais de caractérisation électrique au cours des deux modes de vieillissement montrent un comportement différent. Cette différence est liée à l'écart de vitesse des réactions électrochimiques induites par des conditions de test non identiques : stationnaire pour le calendaire et dynamique pour le cyclage actif. Un comportement réversible est constaté dans le cas du vieillissement en cyclage actif pendant les arrêts périodiques pour faire les caractérisations électriques. Ce phénomène se superpose à un mécanisme de dégradation qui lui est irréversible. En mode de vieillissement calendaire en revanche, ce comportement réversible est absent [61].

La comparaison entre le vieillissement calendaire et le vieillissement cyclique n'est pas évident en raison des conditions d'essais différentes. Pour cela, les grandeurs caractéristiques (en tension et en température) mises en place pour chaque mode de vieillissement vont être utilisées.

La Figure 4.13 et la Figure 4.14 montrent la simulation de l'évolution des performances pour les deux technologies B et M respectivement au cours du vieillissement. Pour les mêmes conditions caractéristiques en tension et en température, la dégradation est plus accentuée pour le mode cyclage. En effet, dans ce cas, pour une tension caractéristique du cycle égale à la tension du vieillissement calendaire et pendant la durée d'un cycle, la tension passe un temps considérable à des valeurs supérieures à la tension caractéristique. En se basant sur l'hypothèse d'un vieillissement plus accéléré pour les tensions hautes, le vieillissement en cyclage actif affecte d'avantage la durée de vie du supercondensateur.

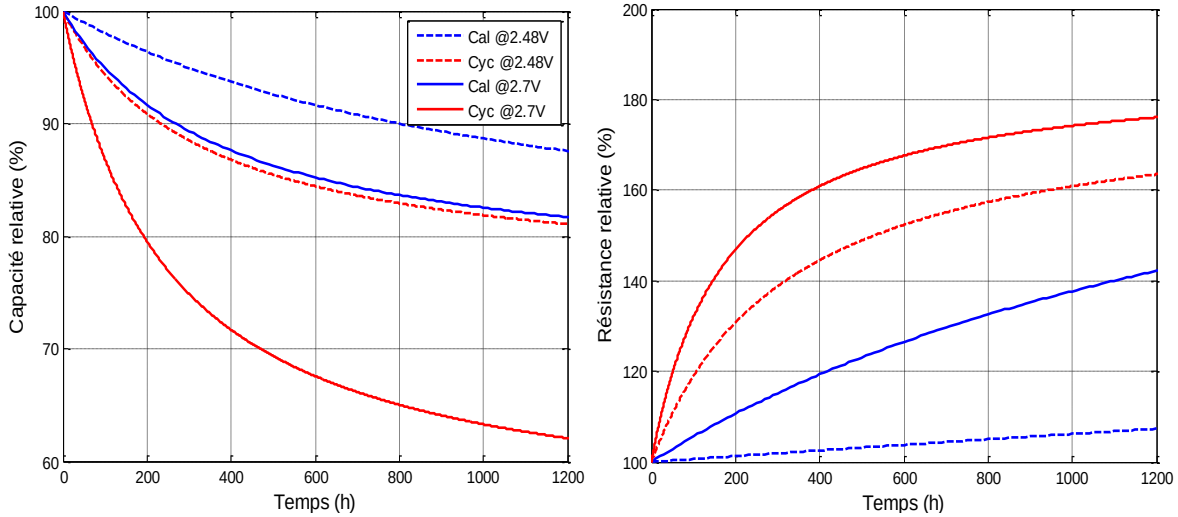


Figure 4.13 Simulation de l'évolution des performances pour la technologie B à 60°C

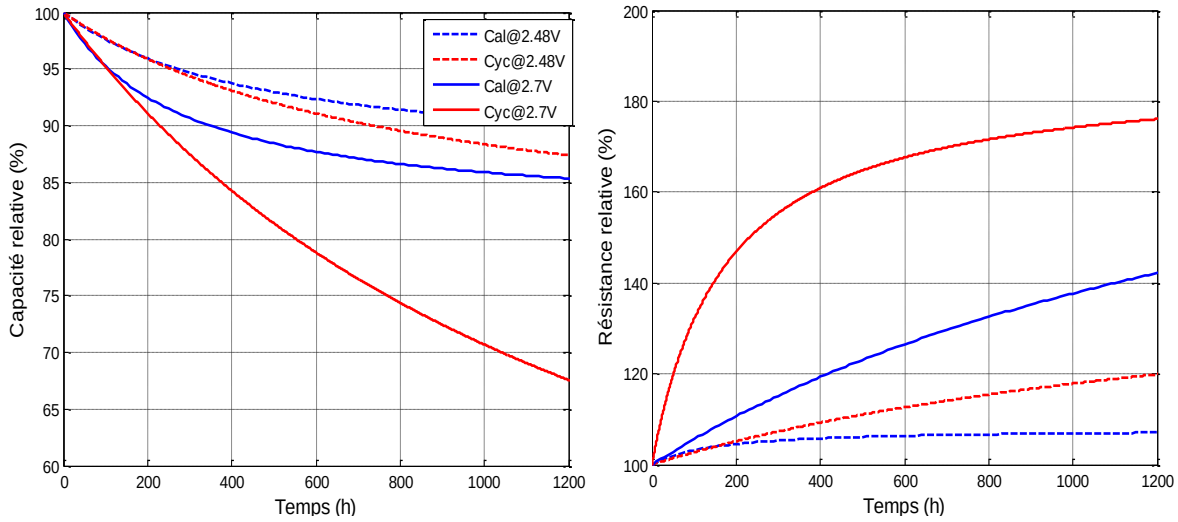


Figure 4.14 Simulation de l'évolution de la capacité pour la technologie M à 60°C

La Figure 4.15 présente l'évolution de la capacité et la résistance série pour une autre technologie SC utilisée dans la thèse de El Brouji. Au cours du vieillissement calendaire, la tension est maintenue à 2.6V et la température à 50°C. En cyclage actif, la température est 50°C et la tension maximale est de l'ordre de 2.5V inférieur à la tension calendaire. La dégradation des performances en cyclage actif est plus importante comparativement au mode calendaire. Ces résultats confirment l'hypothèse d'un vieillissement en cyclage actif plus contraignant pour le supercondensateur.

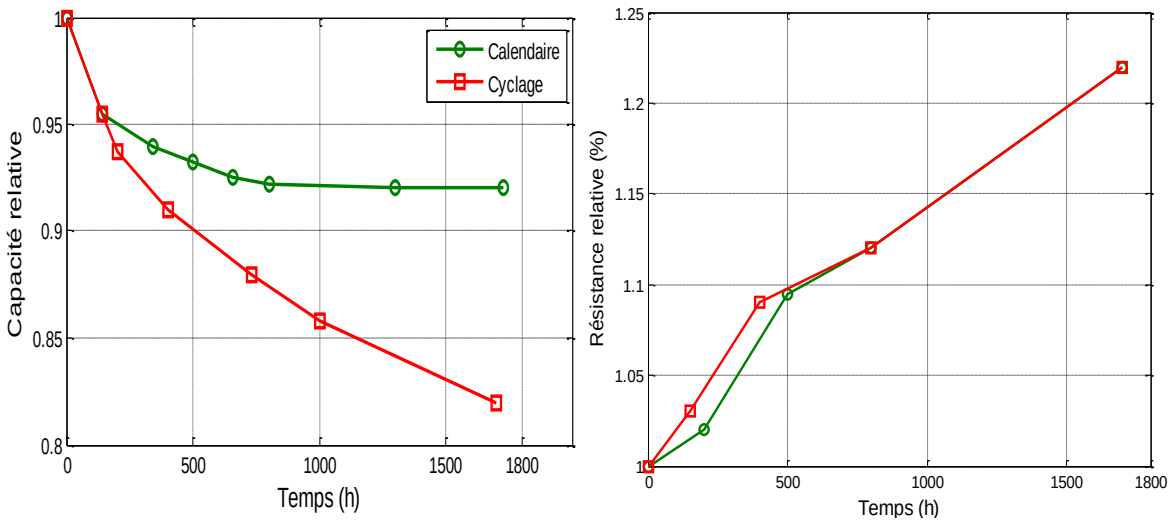


Figure 4.15 Comparaison entre vieillissement calendaire et vieillissement en cyclage actif

4.6 Prise en compte de la régénération dans la modélisation de la capacité en cyclage actif

La démarche utilisée dans ce qui précède pour la modélisation du vieillissement en cyclage actif consiste, entre autres, à négliger l'effet des temps d'arrêt sur l'ensemble de l'évolution des paramètres. Cependant, au cours du troisième chapitre, nous avons montré que la régénération des performances (notamment sur la capacité) semble avoir un impact majeur sur l'évolution des performances du supercondensateur. Il nous a paru intéressant de prendre en compte la régénération dans la modélisation du vieillissement de la capacité dans le cas du cyclage actif. La modélisation de la régénération de la capacité définit au troisième chapitre sert à estimer le nouvel état du supercondensateur après un temps d'arrêt Δt en utilisant l'équation suivante (Eq. 33) :

$$C_{régénéré}(\Delta t, T, V_{final}) = \frac{a.\Delta t}{1+b.\Delta t} \qquad \textbf{Eq. 33}$$

La prédiction de la capacité initiale à un cycle numéro *n*, après un temps de repos sera utilisée pour déterminer un facteur α_n qui relie le numéro de cycle *n* à celui d'avant (*n*-1) comme indiqué dans Eq. 34

$$\alpha_n = \frac{C(1,n)}{C(1,n-1)} \qquad \textbf{Eq. 34}$$

Comme la vitesse de dégradation des performances, notamment celle de la capacité ralentit au cours du temps [44], le modèle de vieillissement après un temps d'arrêt sera corrigé en fonction de Δ_{Cyc} qui présente le nombre de cycles nécessaire pour retrouver la valeur de la capacité avant arrêt.

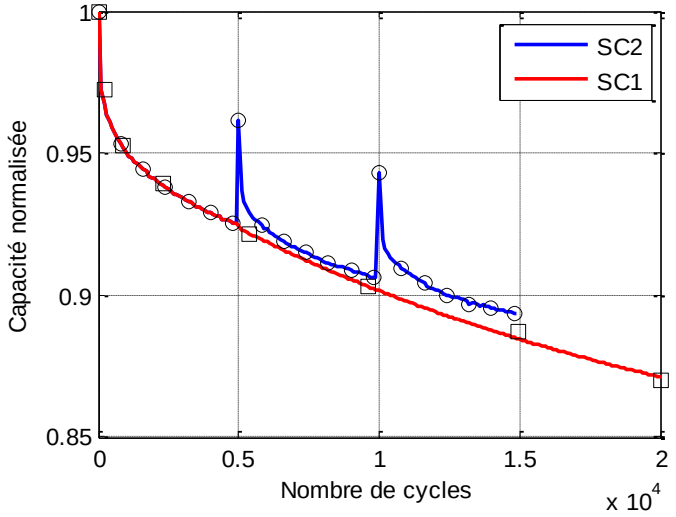


Figure 4.16 Prise en compte de la régénération de la capacité

La Figure 4.16 illustre la validité de l'équation pour la modélisation de la dégradation de la capacité pour une utilisation réelle du supercondensateur contenant des temps de repos.

La sollicitation d'un supercondensateur va engendrer une dégradation irréversible des performances énergétiques et en puissance (capacité et résistance série équivalente). Cependant, le composant va régénérer une partie de ces performances durant le repos. Un supercondensateur qui atteint les critères de fin de vie (20% de perte de la capacité ou 100% augmentation de la résistance) peut être utilisé pour une période assez importante après une période de repos. Aussi, un arrêt prolongé de la sollicitation lorsqu'on atteint le critère de fin de vie en capacité par exemple peut être intéressant pour prolonger de manière notable sa durée de vie. De plus, la décharge de la cellule durant les temps de repos est recommandée pour favoriser la régénération.

4.7 Conclusion

Le suivi de l'évolution des performances du SC au cours du vieillissement en cyclage actif et en calendaire, grâce à des caractérisations périodiques et en ligne, témoigne d'un changement de comportement au cours du fonctionnement. Une baisse énergétique des caractéristiques du SC est relevée, notamment par la diminution de la capacité et l'augmentation de la résistance en analysant ce comportement en mode fréquentiel et temporel.

L'influence des conditions de tests en tension et en température a été étudiée pour les deux modes de vieillissement sans toutes fois aller au-delà des valeurs rencontrées dans l'application réelle. Il a été montré que l'augmentation de ces deux facteurs accélère de plus les réactions chimiques responsables du processus de vieillissement.

Les deux modes de vieillissement étudiés montrent les mêmes tendances en termes d'évolution des performances (l'existence de trois phases de vieillissement: la jeunesse, la phase de variation lente et la fin de vie).

La base de données expérimentale a été exploitée pour développer des modèles de vieillissement pour pouvoir estimer la durée de vie en se référant à des critères de fin de vie représentatifs. Le modèle proposé montre une bonne précision pour décrire le comportement au cours de l'utilisation. Grâce à ce modèle, l'interpolation et l'extrapolation dans une plage de fonctionnement raisonnable a été validée.

Une confrontation des deux modes de vieillissement montre la prédominance du cyclage actif par apport au calendaire. Durant les essais en cyclage actif, un phénomène inverse au vieillissement a été observé après les arrêts pour caractérisations périodiques. Ce phénomène de régénération des performances semble avoir un effet sur les mécanismes de dégradations du supercondensateur et par conséquence sur la durée de vie. Dans le cas du vieillissement calendaire ce phénomène n'est pas observé.

Conclusion générale

Les travaux présentés dans ce mémoire sont orientés vers l'estimation de la durée de vie des supercondensateurs dans le but de proposer un bilan de leur comportement suivant les différentes utilisations. Notre contribution porte sur la quantification du vieillissement en cyclage actif et en mode calendaire. Une attention particulière a également été portée à la prise en compte de la régénération des performances. Finalement un modèle de vieillissement est proposé pour une prédiction la durée de vie.

Dans l'optique de l'amélioration de la fiabilité des supercondensateurs, des essais de vieillissement accéléré ont été définis pour une meilleure quantification des performances sans introduire de mécanismes de défaillance non existant en usage réel. Le choix de conditions de tests sévères nous permet de réduite le temps de vieillissement. La prédiction de la durée de vie s'appuie sur le suivi des indicateurs de vieillissement en s'attachant à des méthodes de caractérisations électriques uniformisées dans le domaine temporel et fréquentiel. L'identification périodique et en ligne des indicateurs de vieillissement reflète une dégradation des performances qui se traduit par une diminution de la capacité et une augmentation de la résistance série équivalente. L'activation de certaines réactions électrochimiques au niveau de la double couche cause une décomposition des groupes de surface et la décomposition de l'électrolyte. Les espèces formées vont être piégés au niveau des pores d'où une réduction de la surface active utile pour le stockage d'énergie. De plus, la génération des gaz donne naissance à une augmentation de la pression interne de la cellule. Cette surpression interne provoque une défaillance qui annonce la fin de vie. La fin de vie des supercondensateurs est généralement détectée par une variation rapide de ces indicateurs accompagnée par des fuites d'électrolyte et/ou une ouverture de la cellule. La vitesse de dégradation des performances dépend étroitement des facteurs température et tension.

Au vu des différents résultats expérimentaux, l'évolution des performances en cyclage actif apparaît comme la combinaison de comportements réversible et irréversible, ce qui rend délicat la comparaison directe des résultats entre les deux modes de vieillissement, calendaire et cyclage actif. La dégradation réversible est récupérée pendant le temps de repos en cyclage actif. La régénération des performances se traduit par un état d'équilibre thermodynamique. Ce phénomène semble avoir un impact sur la durée de vie des supercondensateurs et sur l'apparition de la défaillance.

La prédiction de l'évolution des performances au cours du vieillissement s'appuie sur la formation d'espèces chimiques dont la quantité peut être reliée à l'excitation électrique et thermique. A cet effet, le recours à l'isotherme de Langmuir a été proposé. Ce modèle a été validé avec notre base de données expérimentale. Des facteurs d'accélération en température et en tension ont été définis pour une extrapolation du modèle de vieillissement à d'autres conditions. D'ailleurs dans le cadre d'essais conduits sur des modules SC en cyclage actif et sur des cellules en mode calendaire, nous avons pu démontrer que le modèle proposé reproduit correctement la variation des performances en tenant compte de la sévérité des contraintes appliquées. Une première exploitation de ce modèle a été faite pour confronter les deux modes de vieillissement.

Le phénomène de régénération, qui dépend des conditions d'arrêts, ayant un impact sur la vitesse de dégradation en cyclage actif, l'estimation de la capacité après une période de repos a été prise en compte au cours du vieillissement cyclique en se basant sur le modèle défini pour décrire la variation de la capacité régénérée.

A la lumière de ces résultats, les essais de vieillissement en cyclage actif doivent être étendus à d'autres plages de fonctionnement en tension et en température pour une amélioration de la modélisation. Le modèle de vieillissement proposé ne tient pas compte du courant comme facteur d'accélération, ce qui justifierait des essais complémentaires avec différentes valeurs de courant efficace. L'interprétation des phénomènes présents au cours du vieillissement et d'autres au cours de la régénération doit être plus approfondie avec des tests destructifs post mortem par exemple.

Références

[1] A. Burke, “R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors”, *Electrochimica Acta*, vol. 53, no. 3, pp. 1083–1091, Dec. 2007.

[2] A. Burke, “Ultracapacitors: why, how, and where is the technology”, *Journal of Power Sources*, vol. 91, no. 1, pp. 37–50, Nov. 2000.

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

[4] A. G. Pandolfo and a. F. Hollenkamp, “Carbon properties and their role in supercapacitors”, *Journal of Power Sources*, vol. 157, no. 1, pp. 11–27, Jun. 2006.

[5] Miller, “History of technology A brief history of supercapacitors”, *Battey+energy technologies*, vol. ISSN521452, pp. 61–78, 2007.

[6] C. Portet, P. L. Taberna, P. Simon, E. Flahaut, and C. Laberty-Robert, “High power density electrodes for Carbon supercapacitor applications”, *Electrochimica Acta*, vol. 50, no. 20, pp. 4174–4181, Jul. 2005.

[7] D. D. Do and K. Words-coal, “ The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation”, *Carbon*, vol. 34, no. 4, pp. 471–479, 1996.

[8] A. Braun, M. Bärtsch, O. Merlo, B. Schnyder, B. Schaffner, R. Kötz, O. Haas, and A. Wokaun, “Exponential growth of electrochemical double layer capacitance in glassy carbon during thermal oxidation”, *Carbon*, vol. 41, no. 4, pp. 759–765, Jan. 2003.

[9] M. Dubinin, “ The potential theory of adsorption of gases and vapors”, *Institue of Physical Chemistry*, vol. 60, no. 13, pp. 235–241, 1959.

[10] S. Kondrat, C. R. Pérez, V. Presser, Y. Gogotsi, and A. A. Kornyshev, “Effect of pore size and its dispersity on the energy storage in nanoporous supercapacitors”, *Energy & Environmental Science*, vol. 5, no. 4, p. 6474, 2012.

[11] A. Celzard, F. Collas J. F. Mareche, G. Furdin, I. Rey, “Porous electrodes-based double-layer supercapacitors : pore structure versus series resistance”, *Journal of Power Sources*, vol. 108, pp. 153–162, 2002.

[12] B.Priya et Al, “Electrochemical double layer capacitor having carbon powder electrodes”, *US 6,631,074 B2*, Oct. 2003 .

[13] T. Morimoto, K. Hiratsuka, Y. Sanada, and K. Kurihara, “Electric double-layer capacitor using organic electrolyte”, *Journal of Power Sources*, vol. 60, no. 2, pp. 239–247, Jun. 1996.

[14] J. H. Chae, X. Zhou, and G. Z. Chen, “From Electrochemical Capacitors to Supercapatteries”, *Green*, vol. 2, no. 1, pp. 41–54, Jan. 2012.

[15] G. Gouy, “Constitution of the electric charge at the surface of an electrolyte”, *J. Phys*, vol. 9, pp. 457–468, 1910.

[16] O.Stern, “The theory of the electrolytic double-layer”, *Z. Elecktrochem*, vol. 30, pp. 508–516, 1924.

[17] D. Qu, “Studies of the activated carbons used in double-layer supercapacitors”, *Journal of Power Sources*, vol. 109, no. 2, pp. 403–411, Jul. 2002.

[18] A. Burke, “Ultracapacitor Technologies and Application in Hybrid and Electric Vehicles ”, *International Journal of Energy Research*, vol. 34, no. 2, pp. 133-151, Feb 2010.

[19] E. Karden, S. Ploumen, B. Fricke, T. Miller, and K. Snyder, “Energy storage devices for future hybrid electric vehicles”, *Journal of Power Sources*, vol. 168, no. 1, pp. 2–11, May 2007.

[20] A. Khaligh, S. Member, Z. Li, and S. Member, “Battery , Ultracapacitor , Fuel Cell, and Hybrid Energy Storage Systems for Electric , Hybrid Electric , Fuel Cell , and Plug-In Hybrid Electric Vehicles : State of the Art”, *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, vol. 59, no. 6, pp. 2806–2814, 2010.

[21] M. Ehsani, Y. Gao, and J. M. Miller, “Hybrid Electric Vehicles: Architecture and Motor Drives”, *Proceedings of the IEEE*, vol. 95, no. 4, pp. 719–728, Apr. 2007.

[22] A. Burke, **“**Ultracapacitor technologies and application in hybrid and electric vehicles”, *International Journal of Energy Research*, vol. 34, pp. 133-151, Feb. 2010.

[23] A. Hammar, P. Venet, R. Lallemand, G. Coquery, and G. Rojat, “Study of Accelerated Aging of Supercapacitors for Transport Applications”, *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, vol. 57, no. 12, pp. 3972–3979, Dec. 2010.

[24] F. Ciccarelli, D. Iannuzzi, and P. Tricoli, “Control of metro-trains equipped with onboard supercapacitors for energy saving and reduction of power peak demand”, *Transportation Research Part C: Emerging Technologies*, vol. 24, pp. 36–49, Oct. 2012.

[25] M. Steiner, M. Klohr, S. Pagiela, “Energy storage system with ultrcaps on boardof railwayvehicles”, *In Power electronis and applications Conference*, pp. 1-7, Sept. 2007.

[26] J. Moskowitz and J.-L. Cohuau, “STEEM : ALSTOM and RATP experience of supercapacitors in tramway operation”, in *Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*, pp. 1–5, 2010.

[27] C. Abbey and G. Joos, “Supercapacitor Energy Storage for Wind Energy Applications”, *IEEE Transactions on Industry Applications*, vol. 43, no. 3, pp. 769–776, 2007.

[28] T. Wei, S. Wang, and Z. Qi, “Design of Supercapacitor Based Ride Through System for Wind Turbine Pitch Systems”, in *International Conference on Electrical Machines and Systems*, pp. 294–297, 2007.

[29] H. El Brouji, O. Briat, J.-M. Vinassa, N. Bertrand, and E. Woirgard, “Comparison between changes of ultracapacitors model parameters during calendar life and power cycling ageing tests”, *Microelectronics Reliability*, vol. 48, no. 8–9, pp. 1473–1478, Aug. 2008.

[30] W. Lajnef, J. Vinassa, O. Briat, H. El Brouji, S. Azzopardi, and E. Woirgard, “Quantification of ageing of ultracapacitors during cycling tests with current profile characteristics of hybrid and electric vehicles applications”, *Electric power applications*, vol. 1, pp. 683–689, Sept. 2007.

[31] R. Chaari, O. Briat, and J. Y. Delétage, “Ageing Quantification of Supercapacitors During Power Cycling Using Online and Periodic Characterization Tests”, *in Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*, pp. 1–5, Sept. 2011.

[32] J. H. Chang, S. Member, F. P. Dawson, and K. K. Lian, “A First Principles Approach to Develop a Dynamic Model of Electrochemical Capacitors”, *IEEE Transactions on Power Electronics*, vol. 26, no. 12, pp. 3472–3480, 2011.

[33] P. Bjornbom, “Charge/discharge of an electrochemical supercapacitor electrode pore; non-uniqueness of mathematical models”, *Electrochemistry Communications*, vol. 9, no. 2, pp. 211–215, Feb. 2007.

[34] J. Van Mierlo, “Models of energy sources for EV and HEV: fuel cells, batteries, ultracapacitors, flywheels and engine-generators”, *Journal of Power Sources*, vol. 128, no. 1, pp. 76–89, Mar. 2004.

[35] C. T. R De Levie, P Delahay, “`Advances in electrochemistry and electrochemical engineering”, *Interscience*, vol. 6, p. 329, 1967.

[36] R. Ko and M. Carlen, “Principles and applications of electrochemical capacitors”, *Electrochimica Acta*, vol. 45, pp. 2483–2498, 2000.

[37] H. El Brouji, J.-M. Vinassa, O. Briat, N. Bertrand, and E. Woirgard, “Ultracapacitors self discharge modelling using a physical description of porous electrode impedance”, *IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference*, pp. 1–6, Sep. 2008.

[38] A. Cherif, M. Jraidi, and A. Dhouib, “A battery ageing model used in stand alone PV systems”, *Journal of Power Sources*, vol. 112, pp. 49–53, 2002.

[39] W. Lajnef, J.-M. Vinassa, O. Briat, S. Azzopardi, and E. Woirgard, “Characterization methods and modelling of ultracapacitors for use as peak power sources”, *Journal of Power Sources*, vol. 168, no. 2, pp. 553–560, Jun. 2007.

[40] W. 62391-1 D. IEC, “Fixed electric double-layer capacitor for use in electronic equipment Part I: Generic specification”, vol. 2006. p. IEC 40/1378/CD, 2004.

[41] W. 62391-1 D. IEC, “Electric double-layer capacitor for use in hybrid electric vehicules- Test methods for electrical characteristics”, pp. ISBN 2–8318–1059–2.

[42] N. Bertrand, O. Briat, J. Vinassa, J. Sabatier, H. El Brouji, “Porous electrode theory for ultracapacitor modelling and experimental validation”, *in IEEE Vehicule and Propulsion Conference*, pp. 1–6, Sept 2008.

[43] H. El Brouji, “Prise en compte du vieillissement dans la modélisation des supercondensateurs”, Thèse de doctorat de l’Université de Bordeaux 1, 4 dec 2009.

[44] P. Liu, M. Verbrugge, and S. Soukiazian, “Influence of temperature and electrolyte on the performance of activated-carbon supercapacitors”, *Journal of Power Sources*, vol. 156, no. 2, pp. 712–718, Jun. 2006.

[45] Y. Diab, P. Venet, H. Gualous, and G. Rojat, “Self-Discharge Characterization and Modeling of Electrochemical Capacitor Used for Power Electronics Applications”, *IEEE Transactions on Power Electronics*, vol. 24, no. 2, pp. 510–517, Feb. 2009.

[46] H. Yang and Y. Zhang, “Self-discharge analysis and characterization of supercapacitors for environmentally powered wireless sensor network applications”, *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 20, pp. 8866–8873, Oct. 2011.

[47] R. Kötz, P. W. Ruch, and D. Cericola, “Aging and failure mode of electrochemical double layer capacitors during accelerated constant load tests”, *Journal of Power Sources*, vol. 195, no. 3, pp. 923–928, Feb. 2010.

[48] R. Nozu, M. Iizuka, M. Nakanishi, and M. Kotani, “Investigation of the life process of the electric double layer capacitor during float charging”, *Journal of Power Sources*, vol. 186, no. 2, pp. 570–579, Jan. 2009.

[49] R. Chaari, O. Briat, J. Y. Delétage, E. Woirgard, and J.-M. Vinassa, “How supercapacitors reach end of life criteria during calendar life and power cycling tests”, *Microelectronics Reliability*, vol. 51, no. 9–11, pp. 1976–1979, Sep. 2011.

[50] R. Chaari, N. Bertrand, O. Briat, H. El Brouji, J. Y. Delétage, and J. M. Vinassa, "Comparison of temperature and voltage effects on supercapacitors parameters changes during calendar life tests", in *European Symposium on Super Capacitors & Applications*, pp. 1–4, 2010.

[51] Z. Shao-yun, L. Xin-hai, W. Zhi-xing, G. Hua-jun, P. Wen-jie"Effect of activated carbon and electrolyte on properties of supercapacitor", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 17, pp. 1328–1333, 2007.

[52] R. G. P. Kurzweil, M. Chwistek, "Electrochemical and Spectroscopic Studies on Rated Capacitance and Aging Mechanisms of Supercapacitors", in *European Symposium on Supercapacitors and Applications ESSCAP*, pp. 1–23. Nov. 2006

[53] N. Rizoug, P. Bartholomeus, and P. Le Moigne, "Study of the Ageing Process of a Supercapacitor Module Using Direct Method of Characterization", *IEEE Transactions on Energy Conversion*, vol. 27, no. 2, pp. 220–228, Jun. 2012.

[54] N. Rizoug, P. Bartholomeüs, and P. Le Moigne, "Modeling and Characterizing Supercapacitors Using an Online Method", *IEEE Transcations on Power Electronics*, vol. 57, no. 12, pp. 3980–3990, 2010.

[55] B. Wahdame, D. Candusso, X. Francois, F. Harel, J. Kauffmann, and G. Coquery, "Design of experiment techniques for fuel cell characterisation and development", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 2, pp. 967–980, Jan. 2009.

[56] P. L. M. Petar J. Grbović, P Dlearue, "Selection and Design of Ultra-Capacitor Modules for Power Conversion Applications: From Theory to Practice", *Int Power Electronics and Motion Control Conference-ECCE*, pp. 771–777, 2012.

[57] K. Paul, M. Christian, V. Pascal, C. Guy, R. Gerard, Z. Younes, "Constant power cycling for accelerated ageing of supercapacitors", *in Power Electronics ans Applications Conference*, pp. 1–10, Sept. 2009.

[58] L Zhong, X. Xi, "Recoverable Ultracapacitor Electrode", U.S. Patent US 2009/0195220 A1, August 2009.

[59] R. Chaari, O. Briat, J. Y. Delétage, and J. Vinassa, "Performances regeneration of supercapacitors during accelerated ageing tests in power cycling Keywords Power cycling tests for accelerated ageing of supercapacitors", in *European Conference on Power Electronics and Applications*, pp. 1–7, Birmingham UK, August. 2011.

[60] K. Umemura, T. Mizutani, Y. Okamoto, T. Taguchi, T. Nakajima and K. Tanaka, "Life Expectancy and Degradation behavior of Electric double layer Capacitor Part I", in *International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials*, pp. 944–948, 2003.

[61] E. Hassane, E. Brouji, O. Briat, J. Vinassa, N. Bertrand, and E. Woirgard, "Impact of Calendar Life and Cycling Ageing on Supercapacitor Performance", *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, vol. 58, no. 8, pp. 3917–3929, 2009.

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

[63] R. Kötz, M. Hahn, and R. Gallay, "Temperature behavior and impedance fundamentals of supercapacitors", *Journal of Power Sources*, vol. 154, no. 2, pp. 550–555, Mar. 2006.

[64] P. Guillemet, Y. Scudeller, and T. Brousse, "Multi-level reduced-order thermal modeling of electrochemical capacitors", *Journal of Power Sources*, vol. 157, no. 1, pp. 630–640, Jun. 2006.

[65] D. H. Lee, U. S. Kim, C. B. Shin, B. H. Lee, B. W. Kim, and Y.-H. Kim, "Modelling of the thermal behaviour of an ultracapacitor for a 42-V automotive electrical system", *Journal of Power Sources*, vol. 175, no. 1, pp. 664–668, Jan. 2008.

[66] A. Hijazi, P. Kreczanik, E. Bideaux, P. Venet, G. Clerc, and M. Di Loreto, "Thermal Network Model of Supercapacitors Stack", *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, vol. 59, no. 2, pp. 979–987, Feb. 2012.

[67] J. Schiffer, D. Linzen, and D. U. Sauer, "Heat generation in double layer capacitors", *Journal of Power Sources*, vol. 160, no. 1, pp. 765–772, Sep. 2006.

[68] Y. Dandeville, P. Guillemet, Y. Scudeller, O. Crosnier, L. Athouel, and T. Brousse, "Measuring time-dependent heat profiles of aqueous electrochemical capacitors under cycling", *Thermochimica Acta*, vol. 526, no. 1–2, pp. 1–8, Nov. 2011.

[69] H. Gualous, R. Gallay, M. Al Sakka, A. Oukaour, B. Tala-Ighil, and B. Boudart, "Calendar and cycling ageing of activated carbon supercapacitor for automotive application", *Microelectronics Reliability*, vol. 52, no. 9–10, pp. 2477–2481, Sep. 2012.

[70] P. Mitchell, R. Crawford, X. Xi, and L. Zhong, "Ultracapacitor pressure control system", U.S. Patent PCT/US2006/045214, 2007.

[71] P. Rong and M. Pedram, "An Analytical Model for Predicting the Remaining Battery Capacity of Lithium-Ion Batteries", *IEEE Transcations on Very Lage Scale Integration Systems,* vol. 14, no. 5, pp. 441–451, 2006.

[72] B. Veit, T. Hempel, A. Pohl, and M. Bodach, "Investigations on life estimation of ultracapacitors using time domain methods", in *International Multi-Conference on Systems, Signals and Devices*, 2012.

[73] D. Linzen, S. Buller, E. Karden, R. W. De Doncker "Analysis and Evaluation of Charge-Balancing Circuits on Performance , Reliability , and Lifetime of Supercapacitor Systems", *IEEE Transactions on Indstry Applications*, vol. 41, no. 5, pp. 1135–1141, 2005.

[74] R. G. Jungst, G. Nagasubramanian, H. L. Case, B. Y. Liaw, A. Urbina, T. L. Paez, and D. H. Doughty, "Accelerated calendar and pulse life analysis of lithium-ion cells", *Journal of Power Sources*, vol. 119–121, pp. 870–873, Jun. 2003.

[75] O. Bohlen, J. Kowal, and D. U. Sauer, "Ageing behaviour of electrochemical double layer capacitors", *Journal of Power Sources*, vol. 172, no. 1, pp. 468–475, Oct. 2007.

[76] O. Bohlen and J. Kowal, "Ageing behaviour of electrochemical double layer capacitors", *Journal of Power Sources*, vol. 173, no. 1, pp. 626–632, Nov. 2007.

[77] M. Uno and K. Tanaka, "Accelerated Charge – Discharge Cycling Test and Cycle Life Prediction Model for Supercapacitors in Alternative Battery Applications", *IEEE Transactions onIndustrial Electronics*, vol. 59, no. 12, pp. 4704 – 4712, 2011.

[78] P. Azaïs, L. Duclaux, P. Florian, D. Massiot, M.-A. Lillo-Rodenas, A. Linares-Solano, J.-P. Peres, C. Jehoulet, and F. Béguin, "Causes of supercapacitors ageing in organic electrolyte", *Journal of Power Sources*, vol. 171, no. 2, pp. 1046–1053, Sep. 2007.

[79] H. Lizhi, Li. Jianling, G. Fei, W. Xindong, Y. Feng, Y. Jun "Pressure Evolution and Analysis of Aged Electrodes at High Temperature in Electrochemical Double Layer Capacitors", *Electrochemistry*, vol. 12, pp. 934–940, 2011.

[80] M. Hahn, A. Würsig, R. Gallay, P. Novák, and R. Kötz, “Gas evolution in activated carbon/propylene carbonate based double-layer capacitors”, *Electrochemistry Communications*, vol. 7, no. 9, pp. 925–930, Sep. 2005.

[81] M. Hahn, R. Kötz, R. Gallay, and A. Siggel, “Pressure evolution in propylene carbonate based electrochemical double layer capacitors”, *Electrochimica Acta*, vol. 52, no. 4, pp. 1709–1712, Dec. 2006.

[82] A.Kapoor, J.A.Ritter, R.T. Yang“An Extended Langmuir Model for Adsorption of Gas Mixtures on Heterogeneous Surfaces”, *Amercican Chemical Society*, vol. 6, no. 3, pp. 660–664, 1990.

[83] P. W. Ruch, D. Cericola, A. Foelske-Schmitz, R. Kötz, and A. Wokaun, “Aging of electrochemical double layer capacitors with acetonitrile-based electrolyte at elevated voltages”, *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 15, pp. 4412–4420, Jun. 2010.

[84] C. Lei, F. Markoulidis, Z. Ashitaka, and C. Lekakou, “Reduction of porous carbon/Al contact resistance for an electric double-layer capacitor”, *Electrochimica Acta*, vol. 92, pp. 183–187, 2013.

Table des illustrations

Figure 1.1 Comparaison des systèmes de stockage d'énergie en se basant sur le diagramme du Ragone 8
Figure 1.2 Exemples des supercondensateurs commercialisés 10
Figure 1.3 Structure simplifiée d'un supercondensateur 11
Figure 1.4 Structure du carbone poreux 12
Figure 1.5 (a) Empilement d'un AC (b) Cellule assemblée 14
Figure 1.6 Mécanisme de stockage de charge 15
Figure 1.7 Modèle de Stern 16
Figure 1.8 Capacité double couche en fonction de la tension pour un SC (650F, 2.7V) 17
Figure 1.9 Hybridation et fonctionnalités 20
Figure 1.10 (a) système Stop-Start de PSA Peugeot Citroën (b) e-booster de continental 21
Figure 1.11 Concept I-ELOOP de Mazda 21
Figure 1.12 (a) Mitrac Energy Saver (b) STEEM 22
Figure 1.13 Méthodes de vieillissement en cyclage actif (a) puissance constante (b) courant constant 24
Figure 1.14 Modèle 1D de la double couche 25
Figure 1.15 Modèle circuit équivalent 26
Figure 1.16 Modèle trois branches parallèles 27
Figure 1.17 Modèle de la ligne de transmission ..... **Erreur ! Signet non défini.**29
Figure 1.18 Méthodologie du couplage du modèle électrothermique avec une loi de vieillissement 31
Figure 2.1 Plate-forme expérimentale CACYSSÉE 32
Figure 2.2 Protocole de caractérisation dans le domaine temporel 33
Figure 2.3 Exemple de caractérisation fréquentielle pour un SC neuf : (a) Impédance dans le plan de Nyquist @(0, 25 et 60°C), (b) Capacité et partie réelle en fonction de la fréquence 35
Figure 2.4 Mesure du courant de fuite sur un élément Maxwell à 2.7V 55°C 39
Figure 2.5 Evolution des paramètres en vieillissement calendaire (échantillon Bc42) 40
Figure 2.6 Evolution de la partie réelle de l'impédance et de la capacité au cours du vieillissement calendaire pour l'élément Bc42 41
Figure 2.7 Evolution de la capacité @10mHz et de la résistance @100mHz pour l'échantillon Bc31 testé à 2.8V et 65°C 42
Figure 2.8 Evolution de la perte de la capacité relative en fonction de l'augmentation de la résistance relative pour la technologie Bc 42
Figure 2.9 Bilan sur les pertes de la capacité et sur l'augmentation de la résistance pour la technologie B à 1000 heures 43
Figure 2.10 Bilan sur les pertes de la capacité et sur l'augmentation de la résistance pour la technologie M à 1000 heures 44
Figure 2.11 Impact des conditions de vieillissement sur l'évolution du courant de fuite pour les technologies Bc et Mc 44
Figure 2.12 Profil en courant et réponse en tension mesurés sur un élément neuf 2000F-2.7V 46
Figure 2.13 Illustration de modules supercondensateur instrumentés 50
Figure 2.14 Evaluation de la résistance de contact 51
Figure 2.15 Pré-cyclage : (a) auto-échauffement sur plusieurs cycles, (b) réponse en tension des éléments d'un module 51
Figure 2.16 Evolution de C et ESR en ligne pour un module SC testé à 2.5V et 60°C 52
Figure 2.17 Réponse en tension pour une cellule neuve et vieillie 53
Figure 2.18 (a) Evolution du spectre d'impédance en cyclage actif pour SC4 du module B12 (b) Suivi de la capacité et de la résistance en fonction du nombre de cycles 54
Figure 2.19 Evolution des performances de l'élément SC4 du module B12 54
Figure 2.20 Evolution en ligne des performances du module B22 (60°C, 2.7V) 55
Figure 2.21 Evolution en ligne des performances du module *M22* (60°C et 2.7) 56
Figure 2.22 Décomposition de la perte en cyclage actif: Rouge (Perte totale), Bleue (parte irréversible), Verte (perte réversible) 56
Figure 2.23 Evolution de la perte de la capacité avec l'augmentation de la résistance pour B12 57
Figure 2.24 Comparaison des différentes méthodes de caractérisation appliquées sur B22 58
Figure 2.25 Impact de l'augmentation de 200mV de la tension à vide maximale sur les performances de B12 et B22 59
Figure 2.26 Impact d'une augmentation de 200mV de la tension sur les performances des modules B11 et B21 60
Figure 2.27 Impact d'un écart de 10°C de la température sur les performances de M12 et M11 60
Figure 2.28 Pertes de la capacité et augmentation de la résistance pour les technologies B (à gauche) et M (à droite) 61

Figure 2.29 Mise en évidence de la différence d'évolution de C et ESR au cours du vieillissement entre des technologies ACN et PC 62
Figure 3.1 Profil de courant et réponse en tension du micro-cycle utilisé pour l'étude de la régénération..... 66
Figure 3.2 Evolution des performances relatives de SC1 en fonction du nombre de cycles (50°C et 2.7V) 66
Figure 3.3 Illustration de la défaillance de l'échantillon SC1 : (a) apparition de fuite d'électrolyte, (b) ouverture du boîtier 67
Figure 3.4 Evolution de C et ESR avec le nombre de cycles pour différents rapports durée arrêt/durée cyclage. 68
Figure 3.5 Méthode de quantification de la régénération de capacité 70
Figure 3.6 Evolution de ΔC et Δt avec le nombre de cycles cumulés 70
Figure 3.7 (a) Evolution de la tension à vide, (b) Evolution de la capacité normalisée..... 72
Figure 3.8 (a) Evolution de la tension à vide, (b) Evolution de la capacité relative (%) 73
Figure 3.9 Effets combinés de la température et de la tension d'arrêt sur la régénération..... 75
Figure 3.10 Modélisation de la régénération de la capacité..... 77
Figure 3.11 (a) Impact de la température sur l'impédance (b) Evolution de l'ESR en fonction de la température79
Figure 3.12 Evolution de l'auto-échauffement pour plusieurs valeurs efficaces de courant..... 80
Figure 3.13 Auto-échauffement simulé avec un modèle thermique du premier ordre 80
Figure 3.14 Evolution de l'auto-échauffement avec le courant efficace 81
Figure 3.15 Ondulation de température pour différentes valeurs efficaces du profil de courant..... 82
Figure 3.16 Evolution de la température en cyclage charge-décharge à faible courant..... 83
Figure 3.17 Evolution de la tension à vide en réponse à une excitation thermique..... 84
Figure 3.18 Modèle thermique proposé..... 85
Figure 3.19 Validation du modèle thermique proposé 86
Figure 4.1 Evolution de la pression au cours du temps pour différents niveaux de polarisation 92
Figure 4.2 Déformation des supercondensateurs après vieillissement 93
Figure 4.3 Radiographie X d'un supercondensateur neuf et vieilli..... 93
Figure 4.4 Illustration de la réduction de la surface active par adsorption des gaz 94
Figure 4.5 Défaillance par ouverture du couvercle d'une cellule SC..... 96
Figure 4.6 Bilan de la méthodologie adaptée pour le vieillissement..... 96
Figure 4.7 Comparaison entre la modélisation et la mesure en cyclage actif 98
Figure 4.8 Comparaison entre la modélisation et la mesure en mode calendaire..... 98
Figure 4.9 Modélisation du vieillissement de SC de technologie B en cyclage actif 101
Figure 4.10 Modélisation du vieillissement de SC de technologie M en cyclage actif 102
Figure 4.11 Modélisation du vieillissement de SC de technologie B en mode calendaire..... 102
Figure 4.12 Modélisation du vieillissement de SC de technologie M en mode calendaire..... 103
Figure 4.13 Simulation de l'évolution des performances pour la technologie B à 60°C 105
Figure 4.14 Simulation de l'évolution de la capacité pour la technologie M à 60°C 105
Figure 4.15 Comparaison entre vieillissement calendaire et vieillissement en cyclage actif..... 106
Figure 4.16 Prise en compte de la régénération de la capacité..... 107

Tableaux

Tableau 1.1 Caractéristiques de quelques SSE 8
Tableau 1.2 Performances des supercondensateurs commercialisés 9
Tableau 1.3 Caractéristique des électrolytes utilisés dans un SC 13
Tableau 1.4 Technologies supercondensateurs. 18
Tableau 2.1 Choix des tensions et températures en vieillissement calendaire 38
Tableau 2.2 Définition des conditions de tests en calendaire 39
Tableau 2.3 Matrice d'expérience du projet SIMSTOCK 48
Tableau 2.4 Définition des échantillons et des conditions de tests en cyclage actif 49
Tableau 3.1 Définition des conditions d'arrêt 68
Tableau 3.2 Bilan de l'évolution de C et ESR pour les 3 rapports pause/cyclage 69
Tableau 3.3 Quantification de la régénération de la capacité pour SC2, SC3 et SC4 71
Tableau 3.4 Quantification de l'impact de la tension d'arrêt sur la régénération de capacité 72
Tableau 3.5 Quantification de l'impact de la température sur la régénération de capacité 74
Tableau 3.6 Identification des paramètres du modèle de régénération de la capacité 76
Tableau 3.7 Paramètres du modèle thermique 85
Tableau 4.1 Impact du vieillissement sur la composition chimique des électrodes 91
Tableau 4.2 Identification des paramètres du modèle en cyclage actif 100
Tableau 4.3 Identification des paramètres du modèle en mode calendaire 101

Evaluation et modélisation du vieillissement des supercondensateurs pour des applications véhicules hybrides

Résumé : L'intégration des supercondensateurs dans les applications de type véhicule hybride nécessite la connaissance de leur comportement au cours du vieillissement. Ainsi, l'objectif de cette thèse est l'évaluation du vieillissement et la définition d'un modèle permettant la prédiction de l'état de santé des supercondensateurs. Les résultats de vieillissement sont présentés en s'intéressant principalement à l'évolution des performances durant le vieillissement accéléré en fonction de la température, de la tension et de la durée des arrêts dans le cas du cyclage. Un modèle de vieillissement est défini pour décrire l'évolution des performances en s'attachant aux principaux mécanismes de vieillissement.

Mots clés: supercondensateur, véhicules hybrides, vieillissement calendaire, cyclage actif, spectroscopie d'impédance, comportement thermique, régénération de la capacité, estimation de la durée de vie, modèle thermique, modèle de vieillissement.

Abstract : The integration of ultracapacitors in applications like hybrid requires knowledge of their behavior during aging. Thus, the objective of this thesis is the evaluation of aging and the definition of a model for predicting the health of supercapacitors. The aging results are presented focusing mainly on the evolution of performance during accelerated aging function of temperature, voltage and duration of stops in the case of cycling. An aging model is defined to describe the evolution of performance by focusing on the key mechanisms of aging.

Keywords : Supercapacitors, Hybrid vehicule, Calandar life, power cycling, thermal behavior, capacitance recovery, lifetime estimation, thermal model, ageing model