



**HAL**  
open science

# Étude et modélisation du vieillissement des supercondensateurs en mode combiné cyclage/calendaire pour applications transport

Mohamed Ayadi

► **To cite this version:**

Mohamed Ayadi. Étude et modélisation du vieillissement des supercondensateurs en mode combiné cyclage/calendaire pour applications transport. Autre [cond-mat.other]. Université de Bordeaux, 2015. Français. NNT : 2015BORD0092 . tel-01240899

**HAL Id: tel-01240899**

**<https://theses.hal.science/tel-01240899>**

Submitted on 9 Dec 2015

**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.

THÈSE PRÉSENTÉE  
POUR OBTENIR LE GRADE DE  
**DOCTEUR DE**  
**L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR

SPÉCIALITÉ : ÉLECTRONIQUE

Par Mohamed AYADI

**ÉTUDE ET MODÉLISATION DU VIEILLISSEMENT DES  
SUPERCONDENSATEURS EN MODE COMBINÉ  
CYCLAGE/CALENDRAIRE POUR APPLICATIONS  
TRANSPORT**

Sous la direction de : Jean-Michel VINASSA  
(co-directeur : Gérard COQUERY)

Soutenue le 30 juin 2015

Membres du jury :

M. Philippe LEMOIGNE	Professeur, Ecole Centrale de Lille	Rapporteur
M. Hamid GUALOUS	Professeur, Université de Caen Basse-Normandie	Rapporteur
M. Pascal VENET	Professeur, Université de Lyon 1	Examineur
M. Walid LAJNEF	Spécialiste Systèmes Stockage Energie DRIA, PSA	Examineur
M. Jean-Michel DEPOND	Expert Supercapacités, Blue Solutions	Examineur
M. Olivier BRIAT	Maître de Conférences, Université de Bordeaux	Co-encadrant
M. Gérard COQUERY	Directeur de Recherche, IFSTTAR Versailles	Co-directeur
M. Jean-Michel VINASSA	Professeur, Bordeaux Institut National Polytechnique	Directeur
M. Claude ADES	MTA plateforme d'essais	Invité



# Remerciements

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

Je remercie toute l'équipe du projet SUPERCAL dont le pôle MTA plateforme d'essais et les entreprises associées au projet ANR (Blue-solutions, Peugeot-Citroën, Valeo) pour leur conseils et leur implication dans la partie organisationnelle du projet. Les comités techniques ont représenté pour moi des moments d'échanges très fructueux et très agréables. Merci à l'Agence Nationale de la Recherche d'avoir financé le projet.

Je suis très honoré que Monsieur Philippe LEMOIGNE, Professeur à l'école Centrale de Lille et Monsieur Hamid GUALOUS, Professeur à l'Université de Caen Basse-Normandie, 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 Pascal VENET, Professeur à l'Université de Lyon 1, Monsieur Walid LAJNEF, Spécialiste Systèmes de Stockage d'Energie DRIA, chez PSA Peugeot Citroën et Monsieur Jean-Michel DEPOND, Expert Supercapacités 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 de Bordeaux, pour son soutien, sa motivation et sa forte implication dans la direction de ces travaux de thèse.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Messieurs Gérard COQUERY et Richard LALLEMAND pour m'avoir soutenu tout au long de mes travaux à l'IFSTTAR et pour leurs précieux conseils d'ordre scientifique et humain. J'ai aussi apprécié leur bonne humeur constante.

Je tiens à remercier toute l'équipe du LTN, en particulier J-P OUSTEN, pour leur précieuse aide et leur sympathie durant toute ma présence au laboratoire. Je remercie chaleureusement Zoubir KHATIR pour ses conseils.

Mes remerciements vont également à l'ensemble des membres du laboratoire IMS, en particulier les membres de l'équipe puissance pour leur aide : Jean-Yves, Akram, Ramzi et Issam.

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

Enfin j'adresse mes remerciements les plus affectueux à mes parents, ma chère mère Mounira et mon cher père Mokhtar qui ont consacré toute leur vie à mon éducation et mon succès et à mes deux chers frères Tarak et Sameh.

Je dédie également cette thèse à ma femme Fatma, qui a toujours été présente pour m'encourager tout au long de ces années. C'est aussi ensemble que nous avons payé, dans une dernière année de thèse joyeusement chargée.

Mohamed AYADI

# Sommaire

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 Etat de l'art des supercondensateurs.....</b>	<b>5</b>
1.1 Introduction .....	5
1.2 Généralités sur les supercondensateurs .....	6
1.2.1 Historique et principe du stockage de l'énergie.....	6
1.2.2 Détails du fonctionnement .....	9
1.2.2.1 Etat déchargé.....	9
1.2.2.2 Etat de transition .....	10
1.2.2.3 Etat chargé .....	11
1.3 Composants et applications .....	11
1.3.1 Cellules existantes de grande capacité.....	11
1.3.2 Applications ferroviaires.....	13
1.3.3 Applications routières .....	15
1.3.3.1 Véhicule électrique : bus en autonomie inter station .....	15
1.3.3.2 Véhicule hybride rechargeable .....	16
1.3.3.3 Véhicule « mild-hybrid ».....	17
1.3.3.4 Véhicule micro-hybride .....	18
1.4 Constituants, technologie et caractérisation .....	19
1.4.1 Constituants des supercondensateurs .....	19
1.4.1.1 Electrodes et carbone activé.....	20
1.4.1.2 Les collecteurs .....	23
1.4.1.3 Le séparateur .....	23
1.4.1.4 L'électrolyte.....	23
1.4.2 Méthodes de caractérisation électrique.....	25
1.4.2.1 Caractérisation dans le domaine temporel .....	25
1.4.2.2 Caractérisation dans le domaine fréquentiel.....	27
1.5 Modélisation des supercondensateurs .....	28
1.5.1 Modèle RC .....	28
1.5.2 Modèle type « ligne de transmission » .....	29
1.5.3 Modèle à trois branches .....	30
1.5.4 Modèle à branches RC .....	31
1.6 Prise en compte du vieillissement .....	32
1.6.1 Dégradation des matériaux constitutifs.....	32
1.6.1.1 Diminution de la surface active des électrodes.....	32
1.6.1.2 Décomposition de l'électrolyte.....	33
1.6.1.3 Facteurs liés à la technologie .....	33
1.6.1.4 Mécanismes physico-chimiques .....	33
1.6.2 Modes et facteurs de vieillissement .....	35
1.6.2.1 Définitions.....	35
1.6.2.2 Facteurs liés à l'usage .....	35
1.7 Présentation des plates-formes expérimentales .....	36
1.8 Conclusion .....	39

<b>Chapitre 2</b>	<b>Exploitation du courant de fuite en vieillissement calendaire simple.....</b>	<b>41</b>
2.1	Introduction .....	41
2.2	Suivi des indicateurs capacité et résistance lors du vieillissement calendaire .....	42
2.3	Courant de fuite en vieillissement calendaire.....	46
2.3.1	Vieillissement calendaire et méthodes de caractérisation.....	46
2.3.1.1	Vieillissement calendaire .....	46
2.3.1.2	Méthodes de caractérisation.....	49
2.3.2	Etude du courant de fuite .....	50
2.3.2.1	Dispositif expérimental.....	50
2.3.2.2	Analyse du courant de floating.....	51
2.3.2.3	Analyse de l'auto décharge.....	52
2.3.3	Pertes d'énergie dans les supercondensateurs.....	54
2.3.4	Effet de la température sur le courant de fuite.....	56
2.3.5	Impact des conditions des tests de vieillissement calendaire.....	57
2.4	Modélisation du courant de fuite.....	58
2.4.1	Mécanismes pris en compte.....	58
2.4.2	Validation du modèle.....	60
2.4.2.1	Optimisation des paramètres de simulation .....	60
2.4.2.2	Dépendance des paramètres de simulation avec les conditions de test .....	61
2.5	Conclusion.....	66
<b>Chapitre 3</b>	<b>Effet d'un cyclage thermique lent sur le vieillissement calendaire .....</b>	<b>67</b>
3.1	Introduction .....	67
3.2	Test de vieillissement avec cyclage thermique.....	67
3.2.1	Présentation du banc d'essais.....	67
3.2.2	Conditions expérimentales.....	69
3.2.3	Suivi du vieillissement.....	70
3.2.4	Résultats expérimentaux .....	70
3.2.4.1	Indicateurs de vieillissement.....	70
3.2.4.2	Effet de la température sur la durée de vie .....	71
3.2.4.3	Evolution des paramètres en cyclage thermique.....	72
3.3	Modélisation basée sur la description physique de la structure poreuse des supercondensateurs.....	75
3.3.1	Modèle électrique de base.....	75
3.3.2	Modélisation par éléments à phase constante (CPE).....	78
3.3.3	Modèle multi pore (MP) .....	80
3.3.4	Validation des modèles CPE et MP.....	82
3.4	Comparaison des paramètres de modélisation de vieillissement calendaire simple et cyclage thermique.....	84
3.4.1	Analyse de diagramme de Nyquist d'impédance lors du vieillissement .....	84
3.4.2	Évolution des paramètres du modèle CPE avec le vieillissement .....	86
3.4.2.1	Evolution de la résistance $R_s$ .....	88
3.4.2.2	Evolution de la résistance $R_{el}$ .....	88
3.4.2.3	Evolution de la capacité.....	88
3.4.2.4	Evolution du paramètre $\gamma$ .....	89
3.4.3	Évolution des paramètres du modèle MP avec le vieillissement.....	89
3.5	Conclusion.....	92

<b>Chapitre 4</b>	<b>Quantification et modélisation du vieillissement combiné calendaire – cyclage</b>	<b>93</b>
4.1	Introduction	93
4.2	Mise en œuvre du vieillissement combiné calendaire – cyclage	94
4.2.1	Définition des profils de sollicitation	94
4.2.2	Conditions expérimentales	95
4.2.3	Assemblage des échantillons en modules	96
4.2.4	Spécificité du banc de test conçu et réalisé	98
4.3	Suivi des paramètres au cours du vieillissement	101
4.3.1	Modélisation du comportement dynamique des supercondensateurs en vue de la prise en compte du vieillissement	102
4.3.1.1	Modélisation avec des circuits électriques équivalents	102
4.3.1.2	Modèle adaptatif avec paramètres variables avec le temps	106
4.3.1.3	Résultats des simulations	108
4.3.2	Détermination de l'état de santé des supercondensateurs	111
4.3.3	Résultats expérimentaux	112
4.3.3.1	Comparaison des différentes méthodes de caractérisation	112
4.3.3.2	Résultats du vieillissement combiné calendaire - cyclage	114
4.3.4	Quantification de la dégradation des performances	118
4.4	Modélisation de la vitesse de perte de capacité	120
4.4.1	Rappel des lois d'Arrhenius et d'Eyring	120
4.4.2	Proposition d'un modèle d'évolution de la capacité	121
4.4.3	Validation et exploitation du modèle	125
4.4.3.1	Calcul des facteurs d'accélération en calendaire simple	125
4.4.3.2	Application du modèle aux résultats de cyclage thermique	127
4.5	Conclusion	128
	<b>Conclusion générale</b>	<b>129</b>
	<b>Références bibliographiques</b>	<b>133</b>
	<b>Table des illustrations</b>	<b>143</b>



# Introduction générale

La protection de l'environnement et l'économie des carburants sont devenues un engagement politique compte tenu de l'augmentation des émissions mondiales en CO<sub>2</sub>. Pour cela, les constructeurs automobiles ont choisi de viser le développement des véhicules de transport appelés « propres » principalement basé sur une électrification de plus en plus importante voire même totale. Les équipements électriques présents dans ces véhicules, comme le GPS intégré, la climatisation et d'autres systèmes d'aide à la conduite et de sécurité, sont devenus indispensables et actuellement beaucoup plus nombreux. Depuis une quinzaine d'années, un grand nombre de modèles et de générations de véhicules électriques a vu le jour. Certains constructeurs proposent des véhicules à électrification partielle comme la Toyota Prius qui n'a cessé de s'imposer sur le marché avec ses générations successives et, en particulier, sa dernière version hybride rechargeable. D'autres constructeurs contribuent à l'augmentation du nombre de véhicules 100% électriques partout dans le monde. De récentes prévisions annoncent, pour les Etats Unis, un objectif d'un million de véhicules électriques sur le marché pour fin de 2015. Les constructeurs français (Renault, Peugeot Citroën, Bolloré) se sont lancés dans ce domaine et jouent un rôle important avec un objectif européen visant 300 000 véhicules électriques par an sur le marché. Il s'est vendu en France en 2014, 10560 véhicules électriques seulement. Ce chiffre ne représente que 0.57% du marché automobile, il atteint 2.2% pour les hybrides, mais il reste un signe de l'existence et du développement de ces nouveaux moyens de transport.

Les véhicules électriques ont un très bon rendement. Cependant, leurs performances sont conditionnées par le système de stockage d'énergie électrique dont le prix et la faible autonomie restent un obstacle au développement. Ces systèmes de stockage d'énergie se présentent comme des réservoirs électrochimiques et/ou électrostatiques d'énergie tels que les batteries et les supercondensateurs.

Les supercondensateurs, de par leur nature plus puissante qu'énergétique, ont un rôle et une position intermédiaire entre les batteries d'accumulateurs à forte énergie massique et les condensateurs très puissants mais à l'échelle de constantes de temps très faible. Le supercondensateur est caractérisé par sa puissance massique importante, qui lui permet d'accepter et restituer de forts niveaux des courants, une stabilité relative des caractéristiques en température par rapport à d'autres systèmes de stockage et une grande longévité en cyclage. Ces propriétés permettent d'envisager son utilisation majoritairement en combinaison avec

d'autres sources d'énergie électrique ou à combustible comme celles utilisées dans les moteurs à combustion interne et les piles à hydrogène.

Les caractéristiques d'un supercondensateur dépendent, des procédés de fabrications bien sûr, mais au niveau du composant, de la tension, de la température et du courant. Ces cellules sont soumises à des conditions et des contraintes diverses lors de leur utilisation dans les applications transport comme les charges/décharges à forts niveaux de courant et les changements périodiques de température. Donc, la diminution de leurs performances est provoquée davantage par leur usage. Les études déjà réalisées confirment que les principaux facteurs de vieillissement des supercondensateurs sont la température, la tension et le courant. Cependant, ces travaux, qui traitent du vieillissement calendaire (à température et tension constante) ou en cyclage, ne prennent pas en considération l'effet de la combinaison de ces différentes contraintes. Si, l'étude du vieillissement calendaire est intéressante car représentative du comportement en mode parking d'un véhicule par exemple, elle ne permet pas à elle seule de prendre en considération le fonctionnement électrique et thermique en condition d'usage comme le roulage. L'étude de la combinaison des contraintes représente donc un enjeu majeur dans la compréhension du vieillissement des supercondensateurs.

La thèse exposée dans ce manuscrit a été réalisée dans le cadre du projet de recherche national SUPERCAL (ANR-VTT) qui s'appuie sur un consortium composé des laboratoires académiques et institutionnel IMS, Ampère, IFSTTAR-LTN ainsi que des industriels Blue Solutions, Peugeot Citroën et Valeo. Ce projet a pour but d'étudier l'interaction des modes de vieillissement calendaire des supercondensateurs dans les applications transport. Les supercondensateurs utilisés sont des composants commerciaux de grosse capacité (3000F) à électrolyte organique à base d'acétonitrile et provenant de trois fabricants.

Dans le premier chapitre, nous présentons un tour d'horizon sur la technologie et les caractéristiques des supercondensateurs destinés aux applications transport, automobile en particulier. Un état de l'art sur la modélisation et les différents modèles existant est donné. Les différents constituants des supercondensateurs sont présentés afin de mieux comprendre leur mécanisme de stockage d'énergie et avoir une idée sur les principales causes de dégradation des performances au cours du vieillissement. Une synthèse des modes de dégradation et une étude des principaux facteurs de vieillissement sont alors présentées. Enfin, le chapitre se termine sur la présentation des moyens expérimentaux de l'IMS et de l'IFSTTAR-LTN qui ont été mis en œuvre pour atteindre les objectifs de la thèse.

Le deuxième chapitre est consacré à l'exploitation des mesures du courant de fuite lors du vieillissement calendaire simple. Une synthèse des résultats expérimentaux des essais est tout d'abord montrée. Le suivi du courant de fuite représente un paramètre supplémentaire directement mesurable en ligne permettant de conforter certaines hypothèses sur les phénomènes internes de dégradation des performances. Une étude de ce courant basée sur des mesures issues de ces tests de vieillissement en calendaire simple allant jusqu'à 15000 h est exposée.

Dans le troisième chapitre, nous examinons l'effet du cyclage thermique sur les performances des supercondensateurs en vieillissement calendaire. Une approche de modélisation basée sur la description physique de la structure poreuse est menée. Nous étudions ensuite les paramètres d'un modèle utilisant des éléments à phase constante (CPE) et

d'un modèle multi pores (MP) pour quantifier l'évolution des performances au cours du vieillissement et déterminer les spécificités du cyclage thermique par rapport au calendrier simple.

Le chapitre 4 constitue une étude de l'influence de la combinaison des contraintes de vieillissement calendaire et en cyclage sur les performances des supercondensateurs. Nous mettons en œuvre des conditions expérimentales de ces tests de vieillissement dans le but d'avoir des résultats comparables à ceux issus du calendrier simple. Nous exploitons les résultats obtenus par acquisition de données en ligne pour développer et valider un modèle dynamique permettant le suivi de l'état de santé des supercondensateurs au cours de vieillissement. La quantification de la dégradation de la capacité en fonction du temps de vieillissement est également étudiée et analysée.



# Chapitre 1

## Etat de l'art des supercondensateurs

### 1.1 Introduction

Les supercondensateurs à double couche électrique (EDLC) sont des dispositifs de stockage d'énergie, qui offrent une importante densité de puissance allant jusqu'à quelques dizaines de kW/kg [1], [2]. Ces éléments sont capables de délivrer pendant des temps courts des densités de courant très importantes. Le principe du stockage de l'énergie dans les supercondensateurs repose sur la formation de deux doubles couches électriques, ou électrochimiques, à l'interface entre électrolyte et les électrodes poreuses à base de carbone activé de grande surface spécifique. L'application d'une différence de potentiel aux bornes du supercondensateur entraîne le stockage électrostatique de charges à ces deux interfaces qui se comportent comme deux condensateurs en série

Durant ces dernières années, les supercondensateurs ont représenté une innovation dans le domaine du stockage de l'énergie car ils sont caractérisés par les mêmes lois électriques que les condensateurs traditionnels. Par contre leur capacité, pour un même volume, sont beaucoup plus importante et peuvent atteindre des milliers de farads (jusqu'à 9000 F). A titre comparatif, la quantité d'énergie stockée est environ cent fois plus importante que celle des condensateurs diélectriques, d'où leur appellation « supercondensateur ». Cette densité d'énergie est de 20 à 50 fois plus faible que celle des batteries d'accumulateurs. Cependant, ces dispositifs ont des avantages par rapport aux accumulateurs électrochimiques. On peut citer par exemple la possibilité d'une décharge complète, d'une charge/décharge rapide avec des courants très importants, une maintenance non nécessaire et une très grande durée de vie en cyclage. Le supercondensateur représente donc un dispositif intermédiaire de stockage d'énergie électrique comme l'indique sa position au sein du diagramme de Ragone dans le plan énergie spécifique/puissance spécifique, illustré sur la Figure 1.1.

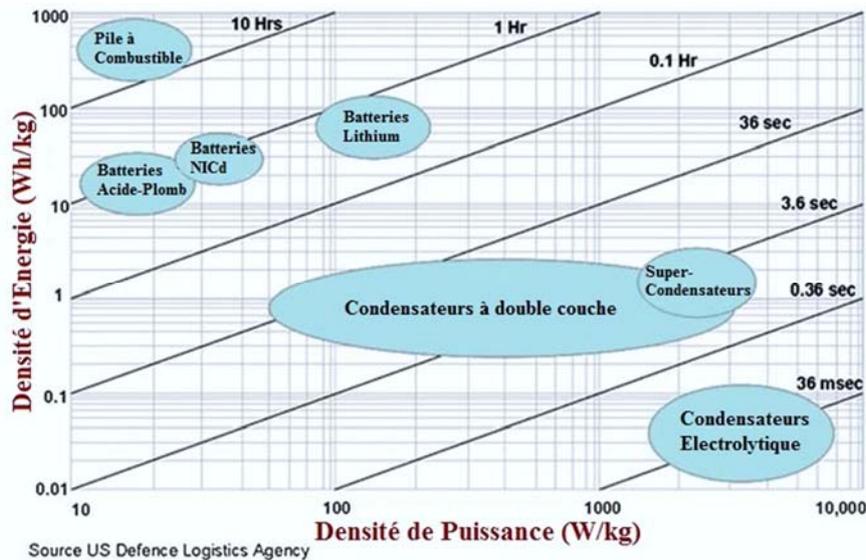


Figure 1.1 Diagramme de Ragone pour les différents systèmes de stockage d'énergie électrique [3]

## 1.2 Généralités sur les supercondensateurs

### 1.2.1 Historique et principe du stockage de l'énergie

Les supercondensateurs de type EDLC [2] sont des systèmes de stockage d'énergie électrique qui utilisent le principe de la double couche, principe qui a été découvert par le physicien Helmholtz en 1850 [4]. Ce dernier a constaté que le fait d'appliquer une différence de potentiel sur des électrodes qui sont en contact direct avec un électrolyte provoque un rassemblement des ions à la surface de l'interface électrode/électrolyte. Pour des raisons principalement technologiques, il a fallu attendre 100 ans après cette découverte et le brevet de General Electric pour que le premier condensateur à double couche électrique voit le jour. Ce système était caractérisé par un éloignement des électrodes pour éviter le court-circuit, par la nécessité d'être plongé dans un bain d'électrolyte et malgré cela par une faible quantité d'énergie stockée. Il ne fut jamais commercialisé pour ces raisons.

Robert A. Rightmire, un chimiste de la Standard Oil Company of Ohio (SOHIO), avec un brevet déposé en 1962 [5], est à l'origine de l'invention du supercondensateur sous sa forme actuelle. L'avantage principal des supercondensateurs est les grandes valeurs de capacité obtenues qui sont dues à la porosité de ses électrodes. La Figure 1.2 présente les deux tous premiers des prototypes des supercondensateurs. La Figure 1.2 (b) illustre la gamme appelée « maxcap » commercialisé en 1980.

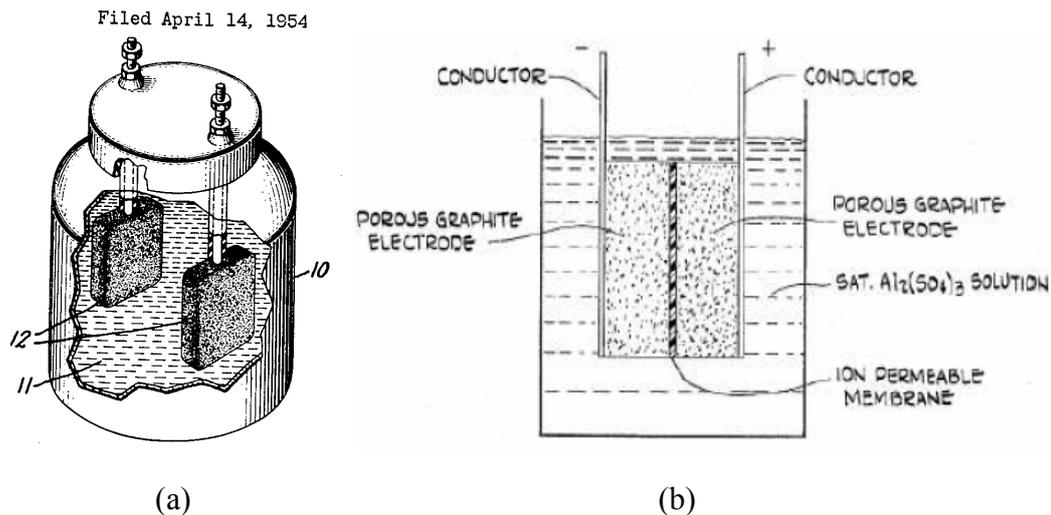


Figure 1.2 Premiers supercondensateurs de General Electric (a) et SOHIO (b)

Le supercondensateur est connu principalement par son principe de stockage basé sur l'interaction électrostatique à l'interface électrode/électrolyte et la finesse du double couche formé par cette dernière qui a une épaisseur de l'ordre de quelques nanomètres. La surface importante de ces électrodes poreuses lui permet d'atteindre des valeurs de capacités importantes et inhabituelles par rapport au condensateur à diélectrique [6].

Le supercondensateur est composé de deux électrodes immergées dans un électrolyte comme le montre la Figure 1.3. Ces deux électrodes sont séparées par un séparateur poreux isolateur appelé aussi membrane séparatrice [2].

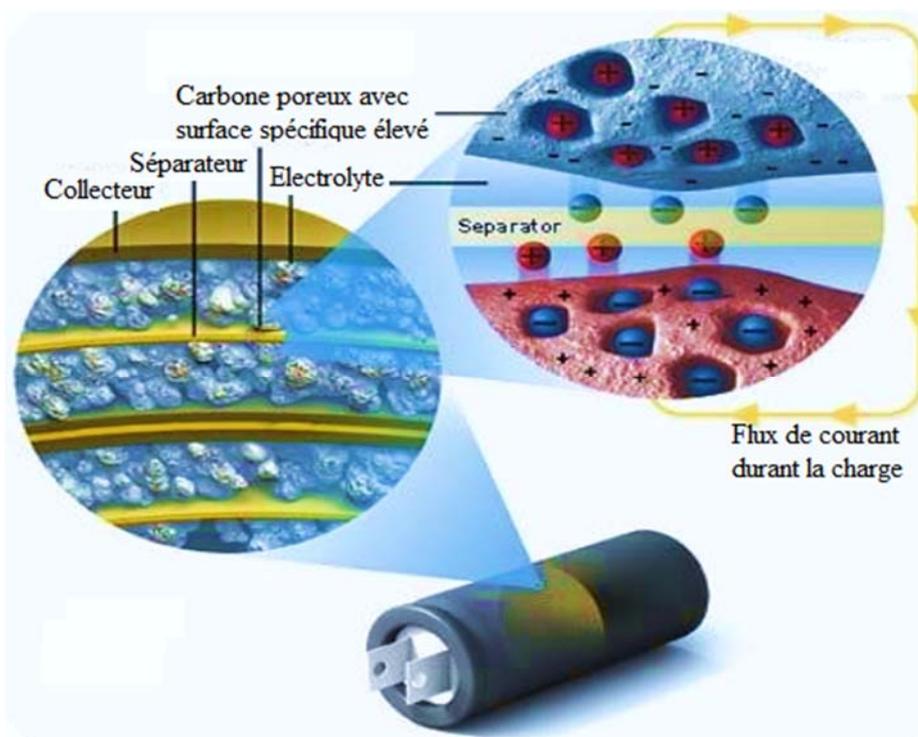


Figure 1.3 Supercondensateur en coupe transversale [2]

Sous l'influence du champ électrique appliqué aux électrodes du supercondensateur, les ions selon leur état de charge se dirigent vers l'électrode du signe opposé. Les anions et les

cations seront localisés donc au voisinage des électrodes en état de charge pour équilibrer l'excès de charge dans le carbone active. D'où la formation de la double couche électrique à l'interface entre électrode et électrolyte comme le montre la Figure 1.4. Cette couche se forme pendant la phase de charge et se décompose lors de la décharge jusqu'à quelle disparaît en état déchargé (Figure 1.4).

Deux caractéristiques fondamentales sont dues à la nature électrostatique de l'énergie stockée dans les supercondensateurs : leur réversibilité en tension, malgré l'existence d'un sens de polarisation fournis par le fabricant, et leur faible tenue en tension qui est limitée entre 1 et 3V par élément selon la nature du solvant utilisé comme électrolyte.

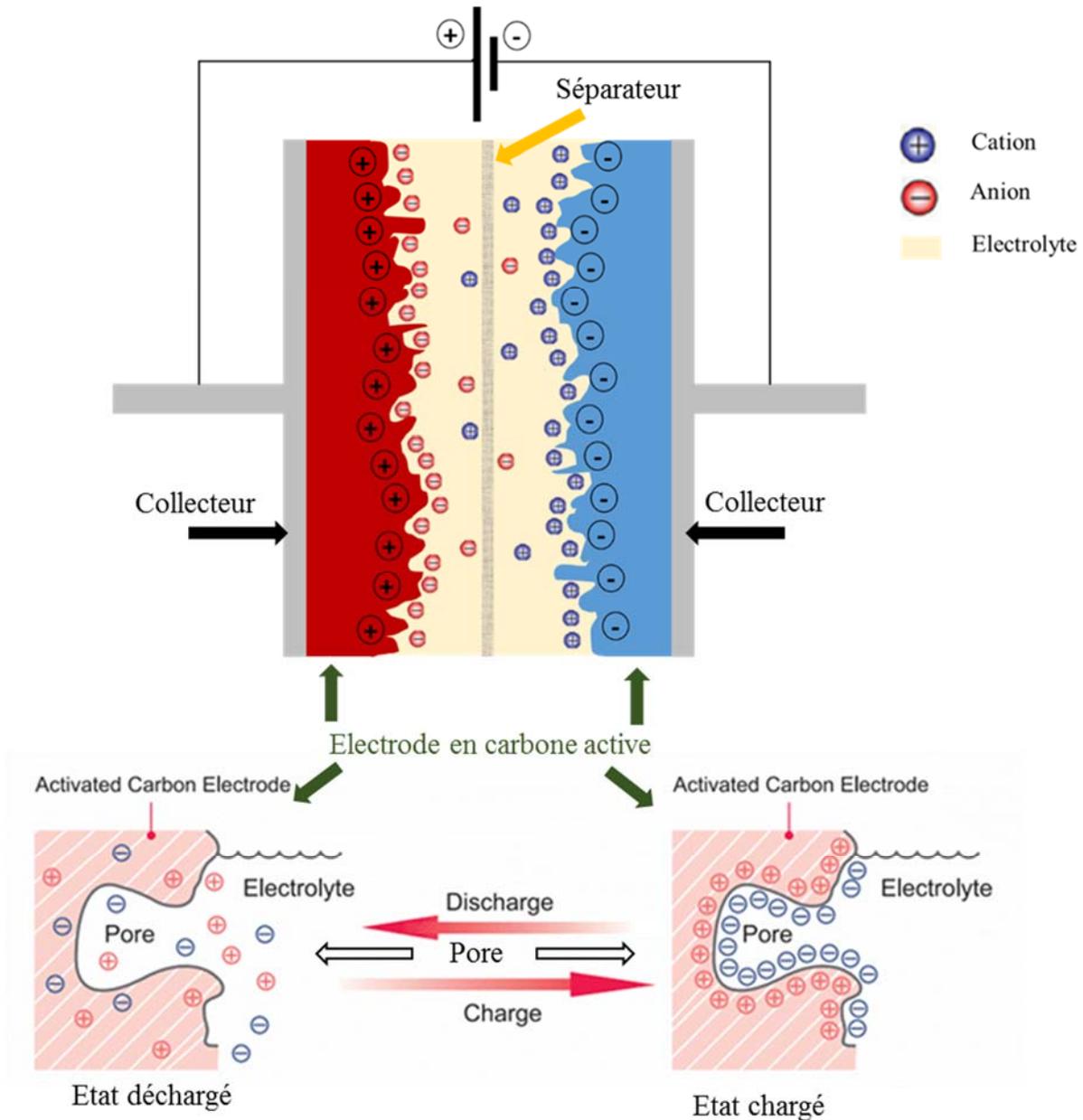


Figure 1.4 Comportement du supercondensateur en charge et en décharge

## 1.2.2 Détails du fonctionnement

L'évolution de la tension en fonction du temps d'un supercondensateur suite à un cycle de charge-décharge est montrée sur la Figure 1.5 où on constate le basculement entre différents états de charges. Le principe de fonctionnement physique simplifié peut être décomposé en quatre différents états correspondant à un cycle de charge - décharge : état déchargé, en charge (de transition), état chargé et finalement en décharge.

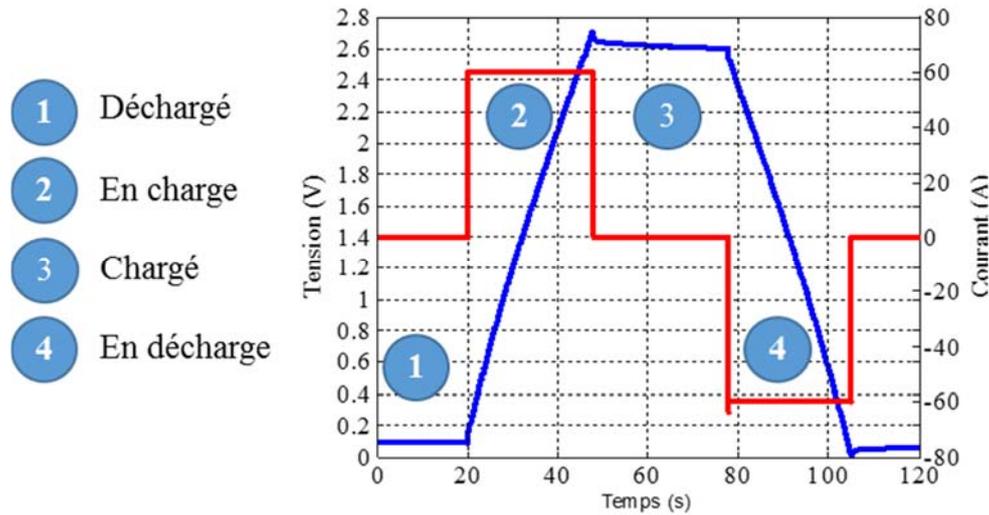


Figure 1.5 Evolution de la tension suite à un cycle de charge - décharge

### 1.2.2.1 Etat déchargé

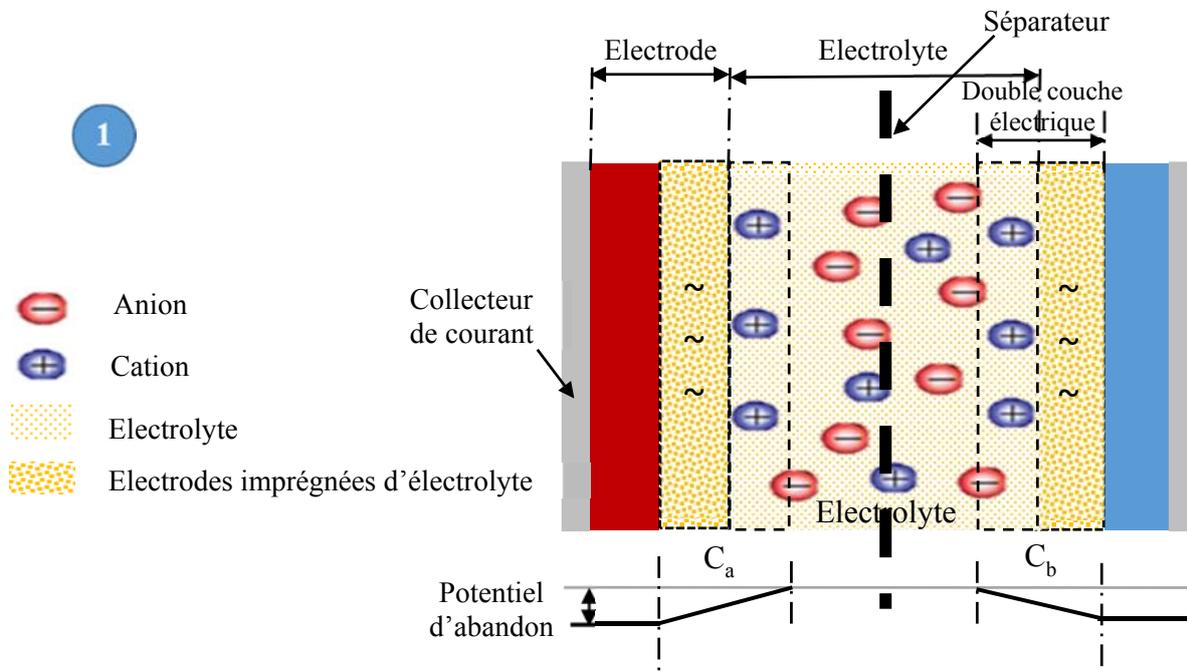


Figure 1.6 Supercondensateur à l'état déchargé

A l'intérieur d'un supercondensateur à l'état déchargé et sans aucune source d'alimentation, une accumulation de charges se forme spontanément à l'interface électrode -

électrolyte. La charge surfacique du côté électrode,  $q^{el}$ , est de nature électronique et du côté électrolyte,  $q^{ion}$ , est de nature ionique. La condition d'électro neutralité impose  $q^{el} = - q^{ion}$ . Un potentiel appelé potentiel d'abandon apparait à chaque surface (voir Figure 1.6). Ce potentiel présente la tension d'équilibre réalisé à l'interface électrode/électrolyte. Cette accumulation de charges correspond au début de formation de la double couche électrique qui est partielle à l'état déchargé et ne sera totalement formée qu'à l'état chargé.

### 1.2.2.2 Etat de transition

Pendant l'application d'une différence de potentiel aux bornes du supercondensateur, la distribution des charges se modifie aux deux interfaces. Une d'entre elle passe par un état de charge nulle alors que l'autre voit l'augmentation de l'accumulation de charges. Comme résultat, il y aura donc une augmentation de potentiel (voir Figure 1.7).

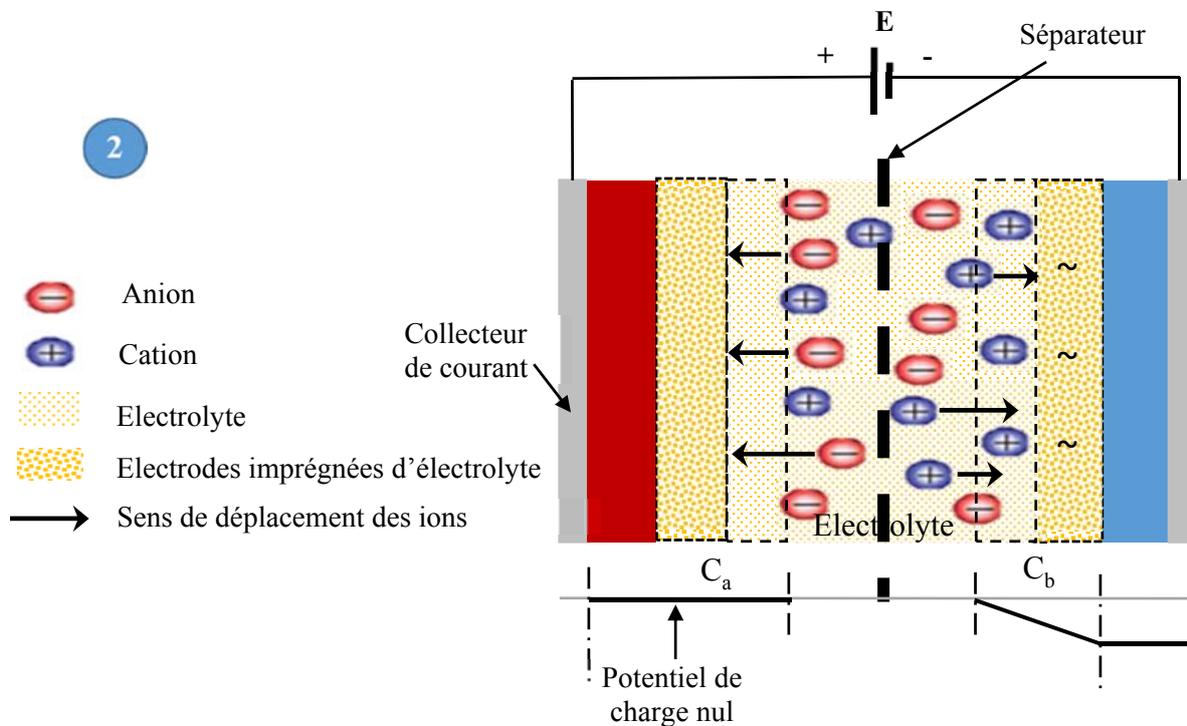


Figure 1.7 Supercondensateur en début de charge

### 1.2.2.3 Etat chargé

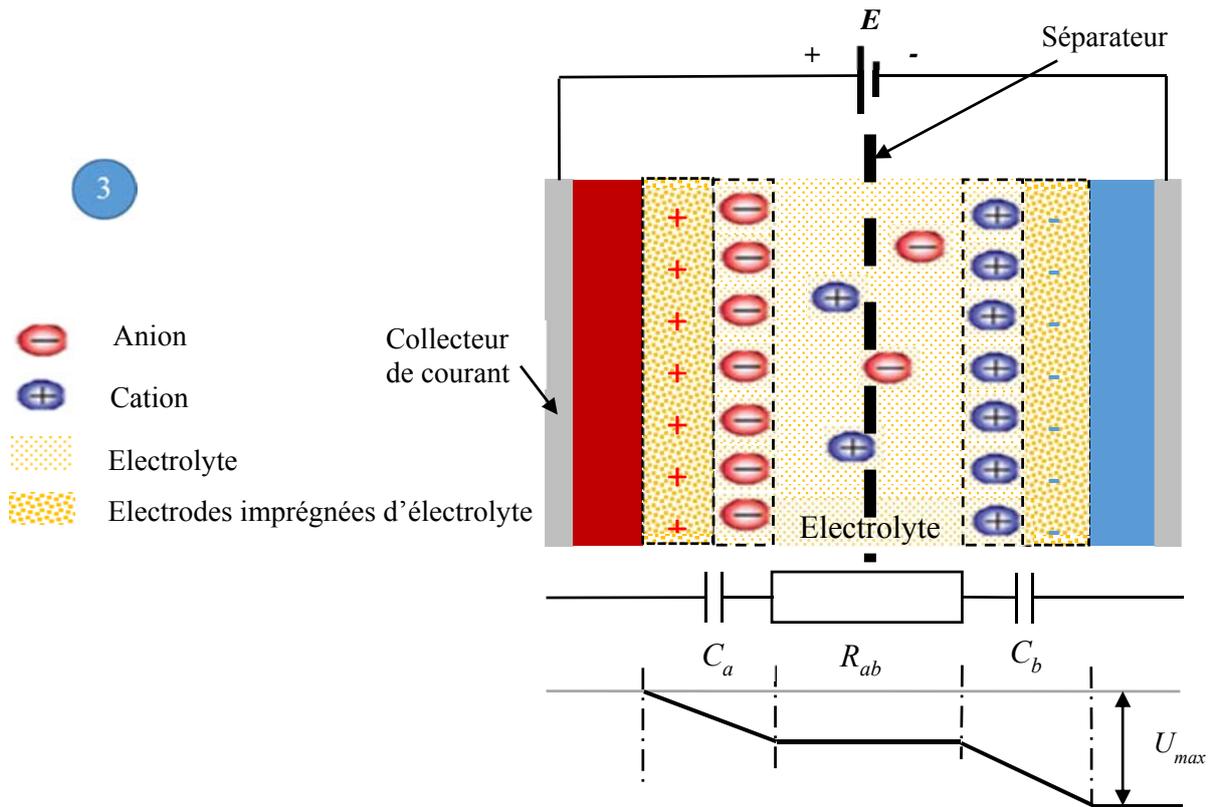


Figure 1.8 Supercondensateur à l'état chargé

Si l'opération de charge est poursuivie jusqu'à la valeur maximale du potentiel applicable  $U_{max}$  (voir Figure 1.8), les deux doubles couches se forment et se comportent comme deux condensateurs  $C_a$  et  $C_b$  qui voient leur charge augmentée. Après la fin de l'opération de charge et à l'état chargé, la capacité totale résulte des deux capacités aux deux interfaces en série est donnée par la relation Eq. 1.1.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_a} + \frac{1}{C_b} \quad \text{Eq. 1.1}$$

Il faut noter que si on applique une opération de décharge, les électrons et les ions vont suivre le chemin inverse et un courant électrique peut circuler à l'extérieur du supercondensateur.

## 1.3 Composants et applications

### 1.3.1 Cellules existantes de grande capacité

Grâce aux progrès technologiques, les supercondensateurs sont présents dans de nombreuses applications qu'on peut distinguer par la taille des cellules utilisées. On retrouve

les cellules de petite capacité (jusqu'à la dizaine de Farad) dans les applications électroniques du type appareil photo numérique, jouet, outillage à main, terminal de paiement portatif, sauvegarde de mémoire, communication sans fil, compteur électrique. Des cellules aux alentours de la centaine de Farad sont utilisées dans les systèmes de sécurité dans l'aéronautique et la production éolienne [7]. Enfin, les cellules de grosse capacité (allant de 650F à 9000F) sont présentes dans les applications de transport routier et ferroviaire [3].

La Figure 1.9 montre des exemples de supercondensateurs commerciaux récents issus des principaux fabricants en format cellule et module. Il faut noter que plusieurs fabricants intègrent leur propre dispositif d'équilibrage pour l'association des cellules. Parmi ces derniers composants, le supercondensateur DuraBlue de Maxwell, lancée en juin 2014, présente une plus grande densité d'énergie et de puissance, et aussi une meilleure résistance aux chocs et aux vibrations. Ce supercondensateur qui a une tension de fonctionnement de 2.85V et une capacité de 3400F, permet une augmentation de 23% de l'énergie stockée et 17% de puissance supplémentaire par rapport aux autres composants de la même gamme (K2 Serie Ultracapacitors) [8].



Figure 1.9 Exemple de supercondensateurs commercialisés

Les supercondensateurs, contrairement aux autres technologies, peuvent offrir une large plage de température de fonctionnement ( $[-40 ; +65]$ ). Leur durée de vie et leur rendement énergétique sont également élevés. La capacité spécifique qu'on peut attendre est très importante grâce à la grande porosité du carbone activé et au principe de double couche électrique dans les interfaces électrode/électrolyte. L'utilisation des collecteurs de courant avec

une forte conductivité électronique et d'un électrolyte à forte conductivité ionique permet l'obtention de très faibles valeurs de résistance série (inférieure au  $m\Omega$ ).

Toutes ces caractéristiques ont permis la classification des supercondensateurs parmi les meilleurs systèmes de stockage d'énergie destinés à des applications demandant une forte densité de puissance sur une large plage de température [3]. Grâce à la production industrielle de nombreux constructeurs [9], la technologie et le nombre des supercondensateurs progressent constamment. Les caractéristiques de quelques supercondensateurs commercialisés sont montrées dans le Tableau 1.1 [1].

Tableau 1.1 Caractéristiques des principaux supercondensateurs commercialisés

Constructeurs	Origine	Electrolyte	Un (v)	C (F)	R (m $\Omega$ )	E <sub>max</sub> (Wh/kg)	Masse (g)
Maxwell	USA	ACN	2.7	3000	0.25	5.9	510
Ioxus	USA	ACN	2.7	3000	0.26	6	510
Batscap (BlueSolutions)	France	ACN	2.7	3000	0.20	5.3	550
LsMtron	Corée	ACN	2.8	3000	0.36	5.02	650
Samwha	Corée	-	2.7	3000	0.24	5.7	535
Nesscap	Corée	ACN	2.7	3000	0.22	5.73	530
Wima	Allemagne	-	2.5	2700	0.30	3.36	620
Skeleton	Estonie	-	2.85	2100	0.12	5.6	440
Yunasko	UK	-	2.7	3000	0.17	6.7	450

### 1.3.2 Applications ferroviaires

Le domaine des transports individuels ne présente pas le seul champ d'utilisations des supercondensateurs car leur aptitude à accepter/délivrer de très grandes puissances les impose comme des éléments importants dans de nombreux systèmes comme le transport ferroviaire et les équipements de construction et de l'industrie minière.

- Un premier exemple concerne un prototype de tramway parisien équipé de supercondensateurs utilisant le système STEEM (Maximized Energy Efficiency Tramway System). Ce système est issu d'un partenariat entre la RATP, l'IFSTTAR-LTN et Alstom dans le but de faire une économie d'énergie de 15% [10]. Il est composé de 48 modules fournis par Batscap, de tension nominale 54V et d'une

capacité de 130F et monté en toiture (Figure 1.10) pour stocker l'énergie régénérée pendant le freinage. Rechargé en 20s lors de l'arrêt en station, ce système permet alors au véhicule de rouler entre les arrêts sans l'aide de la caténaire sur une distance inter station de 400m.



Figure 1.10 Tramway RATP T3 avec le système 'STEEM'

- Le tramway-train Bombardier Flexity utilise le système 'MITRAC Supercaps'. Là encore, les supercondensateurs sont utilisés pour la récupération d'énergie au freinage. Ce système permet de réaliser une économie d'énergie de 30 à 35 % due à l'optimisation de l'alimentation, la réduction des investissements d'infrastructures, au fonctionnement sans caténaire et finalement à l'amélioration des performances. Le fonctionnement en autonomie est plus important que dans l'exemple précédent. La Figure 1.11 illustre l'intégration de ce système dans le tramway Bombardier Flexity 2.



MITRAC Supercaps est intégré dans la nouvelle plateforme de véhicules sur rail légers BOMBARDIER\* FLEXITY\* 2, en tant qu'option standard

Figure 1.11 Tramway Bombardier Flexity 2 avec le système 'MITRAC Supercaps'

- Le métro de Séoul en Corée de Sud permet plus de 20% d'économie d'énergie en utilisant la récupération de l'énergie de freinage mais ne dispose pas d'une autonomie sans caténaire. Ce système, fonctionnant sous une tension de 750 à 1500 V, utilise jusqu'à 200 modules de supercondensateurs de 48 V de Maxwell Technologies [11].

Cette énergie est ensuite utilisée pour l'alimentation des moteurs électriques lors de la propulsion et pour la stabilisation de la tension totale du réseau. La Figure 1.12 montre le positionnement du système sur la rame.



Figure 1.12 Exemple de métro avec système de récupération d'énergie

### 1.3.3 Applications routières

La majorité des voitures existant sur le marché utilisent le moteur à combustion. Néanmoins, durant ces dernières années, le véhicule électrique commence à avoir une présence dans le marché du transport individuel avec une gamme de choix qui s'élargit de plus en plus. Lorsqu'on dit véhicule électrique, ce n'est pas forcément une voiture qui est 100% électrique, elle est alors appelée véhicule hybride. Le constructeur de voiture Toyota, qui s'est lancée dans la fabrication et la production de plusieurs modèles des voitures hybrides présentées sur le marché pendant ces dernières années [12], a dévoilé une Toyota Yaris Hybrid-R en fin 2013 qui est capable d'attendre une puissance de 400 chevaux grâce aux supercondensateurs [13].

Ce type de véhicule utilise principalement des systèmes de stockage qui ont une grande densité d'énergie capable de délivrer une autonomie importante, notamment les batteries lithium et récemment avec les piles à combustibles. Le développement de la technologie de ces systèmes améliore les performances et les caractéristiques de ces véhicules [14] et entraîne une demande croissante des systèmes de stockage d'énergie électrique. Cependant, ces accumulateurs ne peuvent pas satisfaire la contrainte de la forte puissance demandée, essentiellement en micro-hybride et hybride rechargeable dans des cas particuliers [15] [16], sans un surdimensionnement excessif ou diminution de leur durée de vie. Les supercondensateurs peuvent alors se positionner dans ces applications pour satisfaire le besoin en puissance et éventuellement en énergie pour peu qu'elle soit faible comme dans l'exemple suivant.

#### 1.3.3.1 Véhicule électrique : bus en autonomie inter station

Depuis quelques années, pour les transports collectifs routiers, la Chine a pris l'initiative de développer des véhicules 100% électriques à supercondensateur, avec une recharge en station. Selon une nouvelle projection d'IDTechEX, la Chine convertira dix millions de bus scolaires et plus qu'un million et demi de grand bus à l'électrique (hybride et 100%) dans les dix prochaines années d'ici 2025. Dans ce contexte, la compagnie chinoise Sunwin qui est une

société de coentreprise entre Volvo et le plus grand constructeur automobile chinois SAIC a proposé de nombreux bus entièrement électrique à supercondensateurs. Un exemple de ces bus est montré sur Figure 1.13 C'est une nouvelle forme de bus électrique qui est alimenté par l'énergie stockée dans des grands modules de supercondensateur monté à bord. Il faut noter que ces bus n'utilisent pas de batteries de tractions, uniquement des supercondensateurs sont utilisés [17]. Ces bus ont seulement une autonomie de quelques kilomètres, et pour cela ils se rechargent à chaque arrêt à l'aide d'un pantographe (comme les tramways) qui se connecte à l'installation électrique fixée dans les arrêts de bus. Il suffit de 30 secondes pour effectuer une charge à 50% et de 80 secondes pour une charge complète. Dans le même contexte, nous pouvons citer l'exemple de la navette 100% électrique de l'aéroport de Nice en France. Ce bus est équipé de la technologie Watt System développée par PVI permettant une recharge rapide (10 à 20 secondes) à chaque arrêt. En service, le bus est alimenté en énergie par les supercondensateurs embarqués, il parcourt la distance nécessaire jusqu'au prochain arrêt grâce à l'énergie emmagasinée. La recharge est effectuée par le transfert d'énergie entre les supercondensateurs du totem (borne de recharge) et ceux embarqués dans le bus. Il faut noter qu'un pack batterie Lithium-ion de dimension adaptée est installé dans le bus pour les cas d'impossibilité de connexion et les trajets sans voyageurs.



Figure 1.13 (a) Bus 100% électrique à supercondensateurs utilisé en Shanghai ;  
(b) Watt System, PVI (France)

### 1.3.3.2 Véhicule hybride rechargeable

La véhicule hybride consiste la solution privilégiée pour les constructeur automobile, le principe de cette configuration est de garder le moteur thermique à combustion interne et d'utiliser un moteur électrique comme complément [18]. En effet, cette solution permet d'obtenir un gain de consommation du carburant et de réduire les émissions de polluants. Les véhicules hybrides rechargeables (Plug-in Hybrid) sont une variante du modèle full-hybride. Leur spécificité c'est qu'ils permettent le rechargement des batteries pendant l'arrêt avec une prise de courant. Les supercondensateurs sont utilisés dans certains de ces véhicules comme dans le modèle XH-150 de la société américaine AFS Trinity Power Corporation, où ils sont utilisés pour stocker l'énergie disponible pendant les phases dynamiques avec leur densité de puissance élevée afin de conserver et prolonger la durée de vie des batteries. Ce modèle montré sur la Figure 1.14 utilise le prototype « Extreme Hybrid <sup>TM</sup> », conçu par AFS Trinity, qui est la

première chaîne d'entraînement pratique pour une voiture hybride rechargeable. Son système de stockage d'énergie à deux parties combine les batteries avec les supercondensateurs. Ce système permet l'exploitation des avantages des batteries (haut densité énergétique) et des supercondensateurs (densité de puissance élevé et petit taille) en même temps. Les batteries lorsqu'elles sont utilisées seules doivent être considérablement surdimensionnées pour éviter des décharges profondes. Comme en peut le voir sur la Figure 1.14, cette chaîne d'entraînement est composé de cinq principaux sous-systèmes : (1) batteries lithium à technologie avancée à recharger avec les réseaux électriques ; (2) Système de stockage rapide à base de supercondensateur pour les phases d'accélération et la récupération d'énergie de freinage ; (3) Système de contrôle avec électronique de puissance ; (4) Moteur à combustion interne ; et (5) Générateur et moteur de traction électrique.

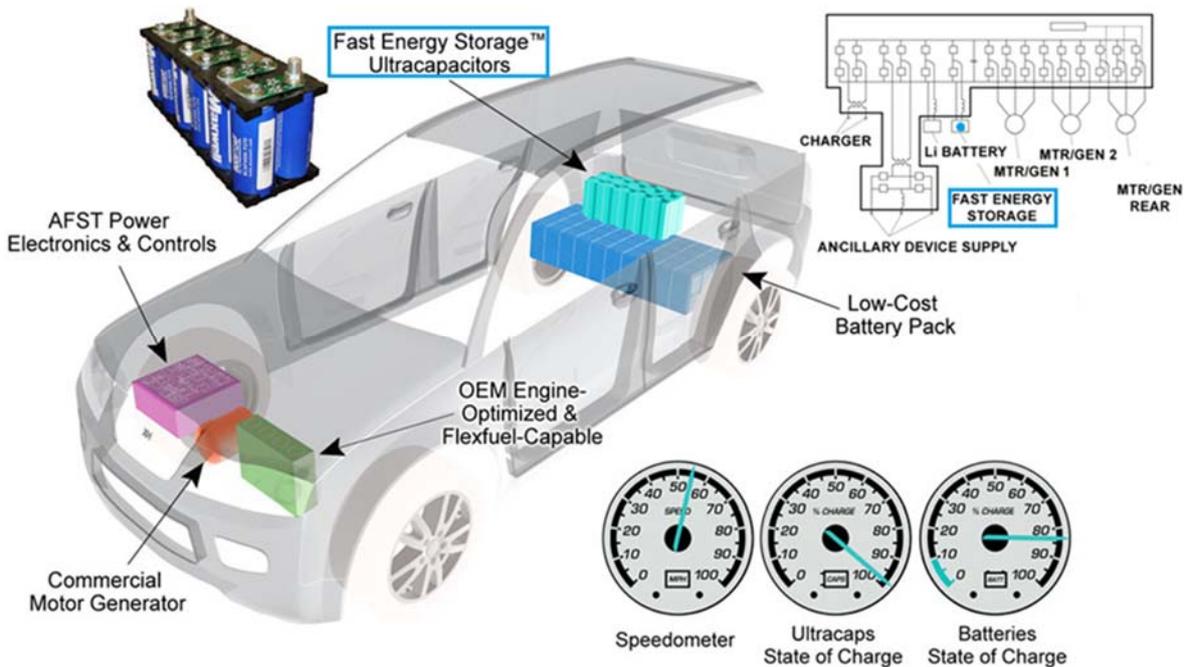


Figure 1.14 Voiture électrique rechargeable AFS Trinity XH-150

### 1.3.3.3 Véhicule « mild-hybrid »

Le deuxième niveau d'hybridation est le semi-hybride ou mild-hybride, les phases de freinage sont exploitées dans ce cas pour récupérer de l'énergie et le stocker dans des systèmes à forte puissance (association batterie et supercondensateur). L'assistance de la motorisation thermique à combustion par un moteur électrique est également présente dans ce niveau. Celui-ci apporte un complément de puissance lors des phases de démarrage, d'accélération et de reprise.

Parmi les applications dans le mild-hybride, le système de récupération de l'énergie de freinage : Mazda i-ELOOP. [19]. Ce système remplit trois fonctionnalités principales : « récupération », « stockage » et « utilisation » d'énergie. Le grand centre de développement de cette technologie était comment générer et stocker l'électricité efficacement pendant la période où une voiture freine ou décélère, donc pendant des courtes durées. Pour développer ce système, Mazda a utilisée donc un supercondensateur qui est caractérisé par sa faible résistance et sa haute capacité électrique avec un alternateur à tension variable. Ce système fournira alors

de l'énergie pour alimenter les différents équipements électriques de la voiture comme la climatisation, l'autoradio, le système de communication et autres. Lorsque le moteur est arrêté, le système permet également de recharger la batterie classique du véhicule. Avec ce système, une économie de carburant d'environ 10% en ville peut être obtenue. La Figure 1.15 présente l'emplacement des supercondensateurs et les différents éléments du système i-ELOOP [19].

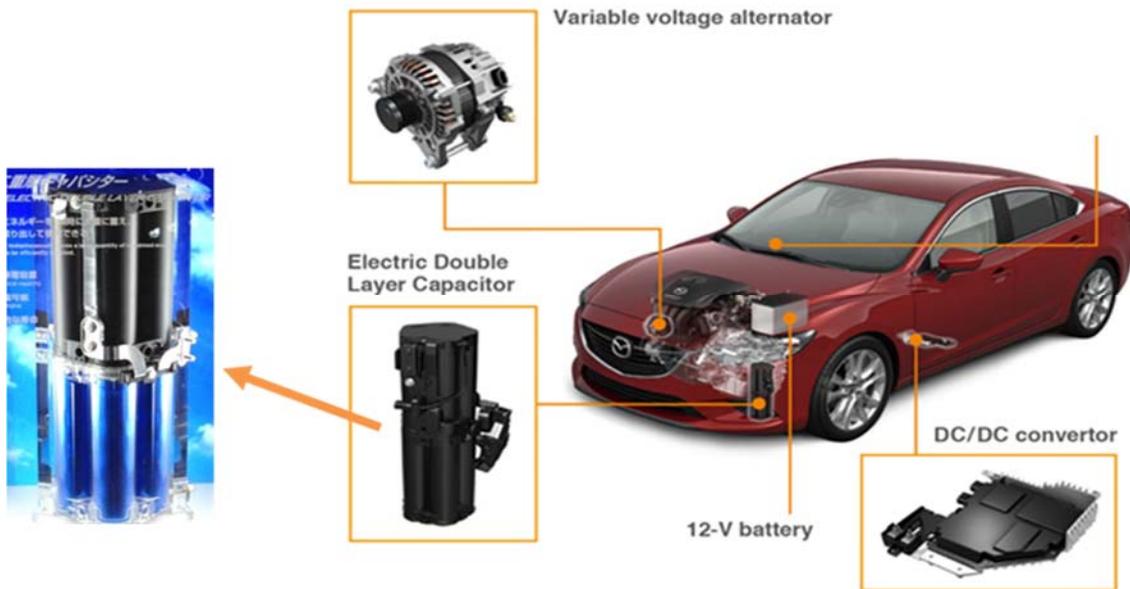


Figure 1.15 Eléments de système i-ELOOP (Mazda6/Atenza)

### 1.3.3.4 Véhicule micro-hybride

Le premier niveau d'hybridation des véhicules est le micro-hybride. Ce concept consiste à garder la chaîne de traction d'un véhicule thermique à combustion tout en limitant au maximum les phases de surconsommation de carburant que l'on peut observer lors de l'utilisation d'un véhicule classique. Les véhicules micro-hybrides sont équipés d'un système appelé Stop/Start. Ce système assure le démarrage et la coupure automatique du moteur thermique lors des phases d'arrêt qui peuvent représenter 30% de la consommation des véhicules en zone urbaine encombré. Il permet donc d'économiser un pourcentage important de la consommation de carburant ce qui permet également la réduction des émissions des gaz d'échappement et le bruit causé par les multiples arrêt-redémarrage en circulation.

En 2010, Maxwell Technologies a commencé à proposer ses supercondensateurs à Continental pour un système de stabilisation de tension qui soutient la fonctionnalité Stop/Start dans les véhicules de PSA Peugeot Citroën. Lorsque la tension de la batterie baisse, deux supercondensateurs associés en série ajoutent temporairement 5V du côté de la borne négative, ce qui permet le démarrage du moteur : c'est le dispositif de maintien de tension centralisé (DMTC) du bus continu. En Mai 2014, Continental avait produit un million de système de stabilisation de tension. La Figure 1.16 illustre un exemple de montage de ce système sur une voiture du groupe PSA.

Dans le marché des véhicules, de plus en plus des véhicules utilisent ce système (Stop/Start), la technologie e-HDi de PSA Peugeot Citroën est basée par exemple à

l'association d'un moteur HDi avec un système Stop/Start doté d'un alerno-démarrreur de deuxième génération i-StARS de 2.5kW de Valeo, un e-booster à module supercondensateur réalisé par Continental, d'un système de pilotage électronique (Figure 1.16). Les performances de ce système permettent un redémarrage du moteur diesel en moins de 400 millisecondes [20], soit deux fois plus vite qu'un simple démarreur.



Figure 1.16 Principe, composants et implantation au sein du véhicule du système e-HDi PSA (fonction Stop/Start + dispositif de maintien de tension centralisée)

## 1.4 Constituants, technologie et caractérisation

### 1.4.1 Constituants des supercondensateurs

Le supercondensateur est constitué de deux électrodes en carbone activé de part et d'autre d'un séparateur qui assure l'isolation électrique tout en permettant le mouvement des charges ioniques. L'utilisation du carbone activé comme matériau pour les électrodes permet le développement d'une importante surface de contact entre l'électrode et l'électrolyte à cause de sa porosité. En effet, la capacité de double couche dépend de cette surface. La porosité interne du carbone activé qui se présente dans le commerce va du nanomètre au micromètre selon le

type d'application souhaité. La Figure 1.17 montre une photo MEB d'une électrode d'un supercondensateur commercialisé où on peut voir les pores dans le grain de carbone activé.

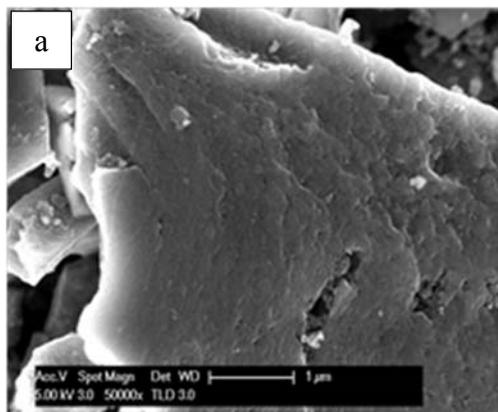


Figure 1.17 Photos MEB d'un grain de carbone activé d'une électrode d'un supercondensateur [21]

#### 1.4.1.1 Electrodes et carbone activé

##### - Type de matériaux des électrodes

Il existe différents types de matériaux d'électrode qui ont été préparés par différentes méthodes. Les principaux parmi eux sont les matériaux à base de carbone, les nano structurés particulièrement, les matériaux d'oxyde/hydroxyde métallique et le polymère conducteur. De nombreuses études et efforts ont été faits pour développer ces types de matériaux dans le but d'obtenir des supercondensateurs avec une densité de puissance maximale. A cause de ses propriétés, une grande variété de matière de carbone est utilisée dans les électrodes des supercondensateurs comme le charbon actif à surface spécifique élevée, l'aérogel de carbone, nanotubes de carbone, modèles de carbone poreux, nano-fibres de carbone activé et graphène [22], [23], [24].

Parmi les divers matériaux à base carbone, le graphène est un matériau unique et attractif pour les électrodes en raison de sa structure particulière et ces excellentes propriétés. La surface théorique spécifique de graphène peut atteindre  $2623 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , ce qui est deux fois plus grand qu'une paroi de nanotubes de carbone et beaucoup plus grand que celle du carbone noir et du carbone activé [25]. Par conséquent, le graphène est un candidat prometteur pour délivrer une grande capacité électrochimique de double couche. La capacité spécifique gravimétrique maximale est d'environ  $550 \text{ F g}^{-1}$  (valeur théorique). Les matériaux à base de graphite peuvent être obtenus du graphite comme précurseur à des coûts relativement bas dans une large échelle. La Figure 1.18 montre un processus de synthèse d'un matériau poreux 3D à base de graphène. La grande mobilité des électrons dans le graphène facilite le transfert de charge durant le processus de charge/décharge, ce qui est avantageux dans le but d'améliorer les performances des supercondensateurs. Les stabilités mécaniques, thermiques et chimiques élevées améliorent aussi leur stabilité cyclique.

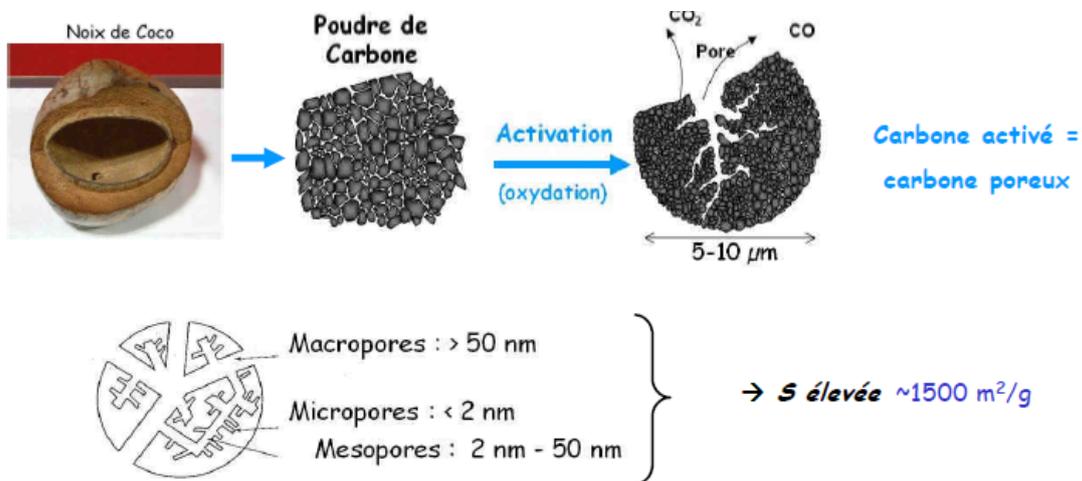
Ainsi, le graphène est considéré comme un candidat très prometteur pour remplacer le carbone actif comme un matériau d'électrodes dans des supercondensateurs à haute

performance. Mais, jusqu'à maintenant, le carbone activé produits par différents processus d'activation reste le matériau des électrodes le moins chère et le plus commercialisé.



- Carbone activé

Les propriétés de la surface des deux électrodes du supercondensateur ont une influence majeure sur la densité de puissance et la capacité totale [26]. Le carbone surtout sous forme activé est souvent utilisé comme matériau d'électrode. Le carbone activé a l'avantage de pouvoir être fabriqué facilement, il peut être fabriqué à partir de coques de fruits secs et de noix de coco [27] comme montré sur la Figure 1.19. Le carbone activé, qui permet d'atteindre des valeurs de capacité spécifique comprise entre 100 et 200 F.g<sup>-1</sup> pour les électrolytes aqueux et organique, est une matière utilisée souvent dans les produits commercialisés. Le processus d'activation est une étape nécessaire pour obtenir des électrodes avec une grande porosité [28], [29]. Ce processus permet l'obtention des pores avec des diamètres pouvant accueillir et stocker les ions qui forment la double couche électrique.



On distingue deux types d'activation du carbone : l'activation physique et l'activation chimique. La surface, et le volume, spécifiques obtenus sont très importants : de 800 à 3000  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  et de 0.2 à 1.5  $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  [30]. L'activation physique du carbone se fait avec une oxydation à haute température, entre 750 et 1000°C, à l'aide d'un gaz qui peut être l'oxygène, la vapeur d'eau ou le dioxyde de carbone en générale. La porosité s'obtient alors suivant la pénétration causée par les gaz. Pour l'activation chimique, le processus se fait par l'imprégnation des matières primaires à l'aide des produits chimiques utilisés comme catalyseurs d'oxydation. L'intervalle de la température utilisé dans ce type d'activation est nettement inférieur à celui de l'activation physique : entre 400 et 600°C [31]. Les produits chimiques utilisés sont en général des produits corrosifs tels que l'acide phosphorique, l'hydroxyde de potassium ou de sodium et des sels comme le chlorure de zinc ou de calcium [32].

A l'intérieur des pores, les ions possèdent une mobilité différente de celle dans une solution électrolytique. Cette mobilité est fortement liée à la taille des pores. Les pores obtenus dans les électrodes de carbone activé peuvent être classés en trois catégories selon leur taille (comme illustré sur la Figure 1.19) :

- Macropores : > 50 nm
- Mésopores : de 2 à 50 nm
- Micropores : < 2 nm (présente généralement un pourcentage important dans la structure poreuse globale).

Les électrodes sont finalement fabriquées par bobinage de la structure poreuse obtenue après activation comme le montre la Figure 1.20.

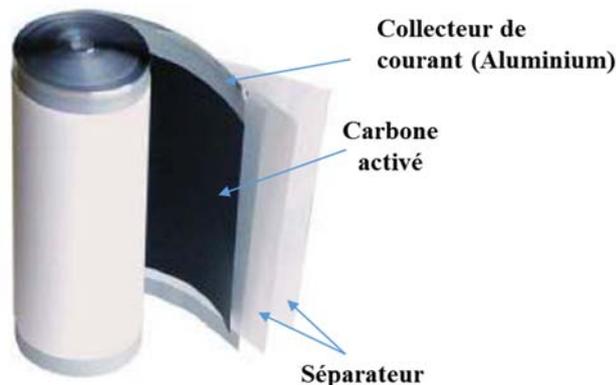


Figure 1.20 Constitution du bobinot d'un supercondensateur [30]

Il faut noter que la surface obtenue après l'activation du carbone contient forcément des résidus ou des résultants de carbonisation importante qui restent bloqués à l'intérieur de la structure poreuse et modifient donc le diamètre des pores. Le carbone activé comporte des éléments comme le soufre, l'oxygène et l'hydrogène qui s'ajoute au carbone pur qui est majoritaire [33]. Un carbone activé classique est composé de 88% de carbone, 0.5% d'hydrogène (H), 0.5% d'azote (N), 1% de soufre (S) et entre 6 et 7% d'oxygène (O) [34].

### 1.4.1.2 Les collecteurs

Les collecteurs assurent la connexion des électrodes avec les bornes du supercondensateur. Ils doivent disposer d'une très bonne conductivité électrique pour réduire la résistance totale et pour améliorer la puissance spécifique délivrable. En plus, ils doivent être souple pour pouvoir les enrouler facilement et chimiquement neutre par rapport à l'électrolyte dans les conditions nominales de fonctionnement des composants. Pour les supercondensateurs à électrolyte organique par exemple, l'aluminium est souvent utilisé [35] avec une couche de passivation qui le protège contre la corrosion sans causer une modification sur sa résistance.

### 1.4.1.3 Le séparateur

Le séparateur est utilisé entre les deux électrodes pour empêcher le court-circuit électrique entre ces deux derniers. Ce composant doit être un milieu perméable aux ions électrolytiques et doit avoir une forte conductivité ionique, pour bien assurer le transfert de charge. Selon le type de l'électrolyte, plusieurs types de séparateurs sont utilisés. Pour les électrolytes organiques par exemple, un séparateur polymère ou papier peuvent être utilisés. Dans le cas des électrolytes aqueux, un séparateur en fibres de verre est utilisé [36]. Les principales caractéristiques d'un séparateur qui permet une meilleure performance des supercondensateurs sont la résistance électrique qui doit être très élevée, la conductivité ionique importante et une faible épaisseur. L'épaisseur d'un séparateur est en général comprise entre 15 et 50  $\mu\text{m}$  avec une porosité entre 45 et 90% du volume total de son matière.

### 1.4.1.4 L'électrolyte

Le choix d'un électrolyte détermine plusieurs paramètres de fonctionnement d'un supercondensateur. Le domaine de stabilité électrochimique et la conductivité ionique sont des principaux critères dans ce choix. De ce fait, la tension d'utilisation maximale est fortement liée à l'électrolyte. Sachant que l'électrolyte n'est qu'un ensemble de solvant / soluté, chaque solvant possède forcément une tension limite d'électrolyse. Le solvant peut se décomposer en sous molécules (à l'état solide, liquide ou gazeux) si la tension de fonctionnement ne se situe pas dans la fenêtre de potentiel dans laquelle l'électrolyte est stable. L'exemple le plus connu de ce type d'électrolyse est la décomposition en dioxygène et dihydrogène de la molécule d'eau pour un potentiel de 1.23V. Donc il y a des tensions limites pour les supercondensateurs directement fixés par l'électrolyte.

La température présente aussi un facteur très important à tenir en compte. En effet, l'électrolyte peut être modifié avec les températures trop importantes et il faut s'assurer que le sel (soluté) reste soluble et que le solvant soit en phase liquide toujours. La gamme de température générale pour le fonctionnement d'un supercondensateur commercial est située entre -40 et 70°C. Typiquement, la température limite des supercondensateurs organiques utilisant le couple acétonitrile (ACN) / tetraethylammonium tetrafluoroborate ( $\text{Et}_4\text{N}^+ \text{BF}_4^-$ ) est de l'ordre de 65°C [37].

Dans la majorité des produits commercialisés, les électrolytes les plus utilisés sont les électrolytes organiques et aqueux. Le Tableau 1.2 résume les principales caractéristiques de chacun d'entre eux [30].

Tableau 1.2 Caractéristiques des électrolytes des supercondensateurs

Electrolyte	Tension de fonctionnement (V)	Conductivité à 25°C (mS/cm)	Température de fonctionnement (°C)
Organique	$\leq 2.8$	$\sim 50$	[-50 – 100]
Aqueux	$\leq 1$	$> 400$	[-20 – 100]
Ionique	$\leq 4$	$\sim 15$	[-20 – 100]

Les électrolytes aqueux sont connus pour leur résistance interne faible et leur conductivité élevée qui permet l'obtention de capacités importantes de l'ordre de 200 F.g<sup>-1</sup>. De plus et contrairement aux électrolytes organiques, ils ont un faible coût et un faible impact sur l'environnement et sans risques d'explosion en cas de surchauffe. Pour des températures de fonctionnement plus basses que -20°C, ces types d'électrolyte passent de l'état liquide à l'état solide, ce qui réduit leur intervalle de fonctionnement. L'inconvénient majeur de ce type d'électrolyte est aussi la fenêtre de stabilité électrochimique faible à cause de l'eau. Ils sont souvent utilisés avec une tension de fonctionnement qui ne dépasse pas 1V.

Les électrolytes organiques sont les plus utilisés dans les supercondensateurs de la plupart des applications courantes. Ce type d'électrolyte est caractérisé par une fenêtre de potentiel de fonctionnement plus large par rapport à un électrolyte aqueux. Leur tension de polarisation nominale se situe plutôt entre 2 V et 2.85 V, ce qui permet d'accumuler plus d'énergie à capacité égale. La permittivité diélectrique, qui se traduit en pouvoir de stockage d'énergie et de la capacité, présente aussi une caractéristique importante en plus de la conductivité dans les électrolytes organiques. Cette constante diélectrique est extrêmement variable d'un solvant à un autre. La permittivité relative peut aller de l'ordre de 1 à plus de 40 telles que dans le carbonate d'éthylène (EC) ou le carbonate de propylène (PC).

L'acétonitrile est le solvant le plus utilisé pour les applications de forte puissance vu qu'il est apprécié pour sa forte permittivité diélectrique ( $\epsilon_r = 37.5$ ), qui produit donc des valeurs de capacités importantes, et de sa bonne conductivité de 49.6 mS/cm. Sa fenêtre de fonctionnement en tension comprise entre -2.8 V et 3.3 V lui permet le stockage d'une quantité d'énergie plus importante que d'autres solvants. L'acétonitrile comme solvant permet donc d'obtenir des supercondensateurs performants. Cependant, à cause de leur nocivité à long terme et de leur inflammabilité, certains industriels se tournent de nos jours vers des solvants à base de carbonate de propylène qui sont moins nocifs. Ces solvants possèdent une fenêtre de potentiel plus importante que l'ACN mais leur conductivité reste beaucoup moindre (< 13 mS/cm) [38]. Le sel le plus souvent utilisé comme soluté est le Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>. Après dissociation dans le solvant, les cations Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup> et les anions BF<sub>4</sub><sup>-</sup> se forment. Ce sel est utilisé à cause de la taille de ces ions : cations de diamètre de 6.8 Å et anions de diamètre 4.8 Å [39], ce qui permet d'accéder aux plus petits endroits (micropores) de l'électrode à carbone activé. Il faut noter qu'une couche de solvation se forme autour des ions lorsque les sels sont dissous ce qui crée ce qu'on appelle ions solvatés. Le Tableau 1.3 montre la taille finale des ions solvatés définie par l'association des ions et du solvant (d'après Lin et al. [39]).

Tableau 1.3 Valeurs caractéristiques d'électrolytes obtenues pour le sel  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  dans l'ACN ou le PC

		Diamètre des ions (Å)				
		Désolvaté		Solvaté		
<i>Sels</i> (concentration mol/L M)	<i>Solvant</i>	<i>Cation</i>	<i>Anion</i>	<i>Cation</i>	<i>Anion</i>	<i>Conductivité</i> (mS/cm)
$\text{Et}_4\text{N}^+ \text{BF}_4^-$ (1.5M)	ACN	6.8	4.8	13.0	11.6	60
$\text{Et}_4\text{N}^+ \text{BF}_4^-$ (1.0M)	PC			13.5	14.0	13

Un autre type d'électrolyte qu'on peut utiliser correspond aux liquides ioniques [40]. Ces électrolytes sont beaucoup plus visqueux que les autres électrolytes organiques et aqueux et sont composés uniquement de sels ioniques. Leur résistance interne est plus importante de fait de leur faible conductivité ionique [41]. La capacité est impactée également par la viscosité de ce liquide car les ions se déplacent très lentement à l'intérieur de la structure poreuse ce qui diminue sa valeur pour les fréquences des applications hybrides. Le non besoin d'un solvant et leur bonne stabilité thermique sont les principaux avantages qu'on peut citer pour ce type d'électrolyte. Actuellement, la technologie des gels ioniques est au stade expérimental et leur tension limite d'utilisation est inférieure à 2 V [41].

## 1.4.2 Méthodes de caractérisation électrique

Pour permettre un suivi de l'évolution des performances des composants durant les tests de vieillissement, la définition des méthodes de caractérisation électriques qui vont être utilisées est essentielle dans la problématique du vieillissement. La mise en œuvre des méthodes de caractérisation spécifiques est indispensable. En effet, c'est sur la base de ces caractérisations faites tout au long des tests qu'on va s'appuyer pour la définition des indicateurs de vieillissement et pour l'évaluation de leur sensibilité par rapport aux conditions des tests. Ces caractérisations ne doivent en aucune manière introduire des effets supplémentaires indésirables sur le vieillissement et doivent avoir un impact négligeable sur les résultats obtenus [42].

D'une manière générale, la caractérisation électrique se fait soit dans le domaine fréquentiel soit dans le domaine temporel. On a alors deux types de caractérisation.

### 1.4.2.1 Caractérisation dans le domaine temporel

La caractérisation dans le domaine temporel est basée sur le suivi de la réponse en tension d'une cellule suite à une excitation par un profil composé des phases de charge et décharge de courant. Cette méthode de caractérisation permet la détermination de capacité et de la résistance série équivalente (ESR). La Figure 1.21 présente un profil type de courant utilisé pour les caractérisations dans le domaine temporel. Celui-ci est composé d'une

séquence qui correspond à : charge, pause, floating et décharge. Cette séquence est encadrée par une phase de floating initiale et une phase de pause finale.

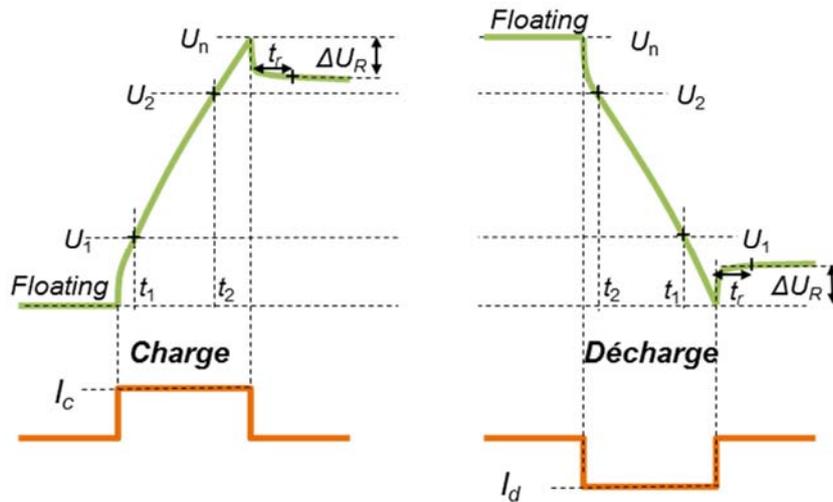


Figure 1.21 Profil de caractérisation temporelle

Ces essais de caractérisations sont particuliers car ils permettent de mettre en évidence la nature non linéaire du comportement de la capacité avec la tension. Cela permet de définir une procédure normalisée pour déterminer cette capacité. Dans ce sens, la norme IEC 62576 de 2009 spécifie une plage de tension allant de  $0.7U_n$  à  $0.9U_n$  pour déterminer la capacité avec une durée de floating de 5 min [43].

La relation Eq. 1.2 est utilisée pour la détermination de la capacité. Elle est basée sur la mesure de la quantité de charge  $I\Delta t$  fournie entre les temps  $t_2$  et  $t_1$  écoulé entre les tensions  $U_2$  et  $U_1$ .

$$C = \frac{I\Delta t}{\Delta U} = \frac{I(t_2 - t_1)}{U_2 - U_1} \quad \text{Eq. 1.2}$$

Généralement, même dans la norme IEC la capacité est calculée en décharge. C'est cette capacité qui sera retenue pour la quantification du vieillissement et le développement de différentes lois d'estimation d'état de santé des supercondensateurs.

Pour la détermination de la résistance interne, d'après la norme IEC, elle est basée sur une approximation linéaire de la caractéristique de chute de tension entre les deux tensions  $U_2$  et  $U_1$  avec la méthode de moindres carrées. Les fabricants des supercondensateurs utilisent aussi une autre méthode pour la détermination de la résistance aux bornes des éléments pour quantifier leur produit. Cette méthode montrée sur la relation Eq. 1.3 est basée sur une mesure de la tension  $\Delta U_R$  après un temps  $t_r$  égal à 5 secondes dans les phases de pause juste après une charge ou une décharge. Cette méthode peut être utilisée dans le cas de détermination des paramètres en ligne et n'exige pas un échantillonnage élevé ce qui peut être important dans les applications. Cette méthode va être adaptée dans les tests de cyclage-calendaire présenté dans le chapitre 4 de la thèse vu sa simplicité.

$$ESR = \frac{\Delta U_R}{I} \quad \text{Eq. 1.3}$$

$I$  présente le courant de fin décharge.

#### 1.4.2.2 Caractérisation dans le domaine fréquentiel

Cette caractérisation appelée aussi spectroscopie d'impédance est basée sur le principe d'application d'un signal alternatif variable  $s(t)$  tout autour d'un point de fonctionnement. La forme de signal d'excitation utilisé est souvent sinusoïdale de faible amplitude, car cela permet d'obtenir une réponse sinusoïdale aussi en sortie. L'impédance d'une cellule est une grandeur complexe qu'on définit par un rapport entre tension et courant complexes en fonction de la fréquence. Le signal appliqué est donc, selon le mode de mesure choisi, soit un courant, soit une tension.

La gamme de fréquence de spectre doit être bien choisie dans le cas des cellules électrochimiques pour pouvoir détecter toutes les dynamiques associées aux phénomènes physicochimiques principaux impliqués dans leur comportement [44]. Dans notre cas, la gamme de fréquence étudiée est [10mHz-10kHz] et nous adoptons le mode galvano-statique dans nos essais de vieillissement calendaire (signal d'excitation en courant).

La Figure 1.22 montre la partie réelle et la partie imaginaire d'une cellule neuve de 3000F à la température ambiante de 25°C et trois tensions de polarisation (0V, 1.35V et 2.7V). Pour quantifier la dégradation des performances, à savoir la capacité et la résistance, des fréquences de mesure de chacun de ces deux paramètres ont été définie pour suivre leur évolution en fonction du temps de vieillissement.

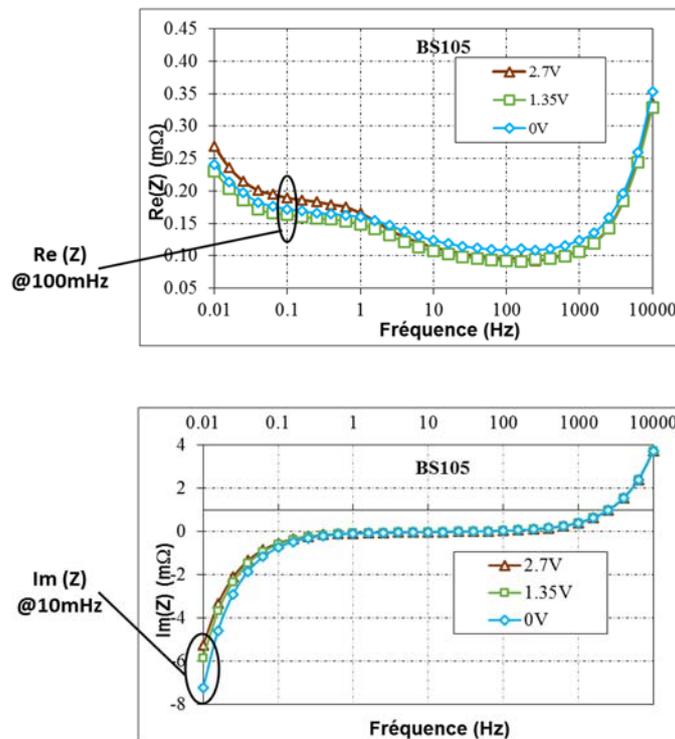


Figure 1.22 Exemple de caractérisation fréquentielle à trois niveaux de tension pour un élément neuf à 25°C

Dans la suite, on s'appuie sur la détermination de la capacité  $C$  déduite de la partie imaginaire à 10 mHz selon la relation Eq. 1.4 où  $\underline{Z}$  est l'impédance complexe, et de la résistance à partir de la partie réelle à 100mHz pour suivre l'évolution des performances des supercondensateurs testés.

$$C = \frac{1}{\omega \operatorname{Im}(\underline{Z})} \quad \text{Eq. 1.4}$$

## 1.5 Modélisation des supercondensateurs

Pour pouvoir étudier et caractériser le comportement physique d'un supercondensateur, plusieurs études ont été consacrées à sa modélisation [45] [46] [47]. Les principaux types de modèles existant peuvent se classer selon deux approches :

-Type boîte noire où des modèles mathématiques/logiques sont utilisés. Ces modèles tâchent de reconstituer le comportement d'une cellule sans considérer la nature des mécanismes physico-chimiques. Ils sont souvent basés sur des phases d'apprentissage (logique floue, réseaux de neurones artificiels).

-Type boîte grise où les modèles électriques utilisés tentent de recréer le comportement de la cellule. Certains phénomènes caractéristiques de ces composants (diffusion, auto décharge, ...) sont représentés par une association de composants électriques plus ou moins complexe.

Nous pouvons classer les modèles électriques existants dans la littérature dans deux grandes catégories :

- modèles classiques (RC et ligne de transmission),
- modèles plus complexes (à trois branches et à n branches RC).

### 1.5.1 Modèle RC

La Figure 1.23 montre un modèle RC de premier ordre composé d'une capacité  $C$ , une résistance série équivalente  $R_s$  et une résistance parallèle  $R_p$  [48] La première résistance correspond à la perte d'énergie par effet joule alors que la deuxième représente le phénomène d'autodécharge (perte faradique qui affecte le stockage d'énergie à long terme). La valeur de la résistance  $R_p$  est considérablement plus importante que celle de  $R_s$ . L'impédance de ce modèle RC est exprimée par Eq. 1.5.

$$\underline{Z}(j\omega) = R_s + \frac{R_p}{1 + jR_p C \omega} \quad \text{Eq. 1.5}$$

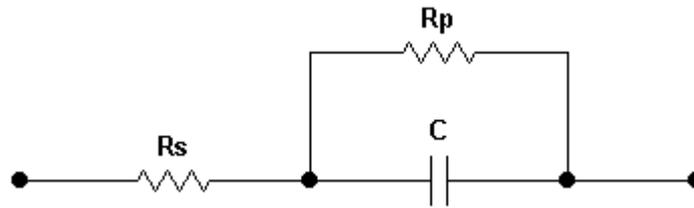


Figure 1.23 Modèle RC de premier ordre

Ce modèle est souvent utilisé pour décrire les opérations de charge et décharge sans avoir besoin de décrire le comportement physique. La résistance parallèle  $R_p$  peut être négligée dans le cas de charges et décharges rapides. Globalement, ce circuit équivalent linéaire reste un modèle simplifié qui ne peut pas simuler avec précision le comportement sur une large gamme de fréquence. Une évolution de ce modèle consiste à prendre en compte la dépendance en tension de la capacité.

### 1.5.2 Modèle type « ligne de transmission »

Au sein de ses électrodes poreuses, la nature distribuée des capacités et résistances élémentaires d'un supercondensateur est à l'origine de l'analogie avec les constantes linéiques d'une ligne de transmission [48]. L'électrode poreuse a d'ailleurs été décrite par une ligne de transmission RC pour la première fois par de Levie en 1963 [49]. Les pores des électrodes sont supposés être des cylindres de diamètre uniforme et rempli d'électrolyte. Le courant principal existant dans le pore est constitué d'un courant ionique à travers l'électrolyte, un courant électronique à travers l'électrode et un courant de déplacement à l'interface électrode-électrolyte.

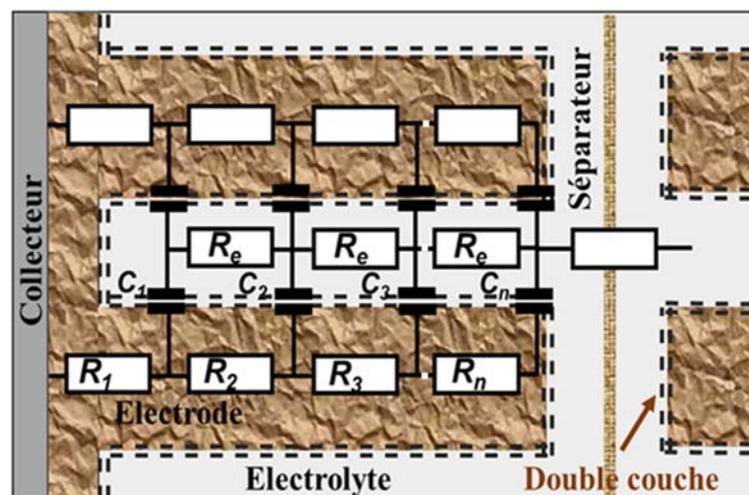


Figure 1.24 Modèle électrique équivalent d'une électrode poreuse

La Figure 1.24 montre le circuit électrique équivalent d'une électrode poreuse, où  $R_e$  et  $R_i$  sont les résistances par unité de longueur d'électrolyte et d'électrode respectivement et  $C_i$  présente la capacité par unité de longueur à l'interface électrode-électrolyte. Etant donné que la conductivité de l'électrode est beaucoup plus élevée que la conductivité de l'électrolyte, la résistance du matériau d'électrode est souvent négligée lors de la modélisation des électrodes

poreuses. Alors, le modèle idéal simplifié des pores est représenté sur la Figure 1.25. L'impédance d'un pore de l'électrode poreuse est décrite par l'Eq. 1.6, avec  $R$  la résistance et  $C$  la capacité totale d'un pore.

$$Z_p(j\omega) = \frac{R}{\sqrt{jRC\omega}} \coth(\sqrt{jRC\omega}) \quad \text{Eq. 1.6}$$

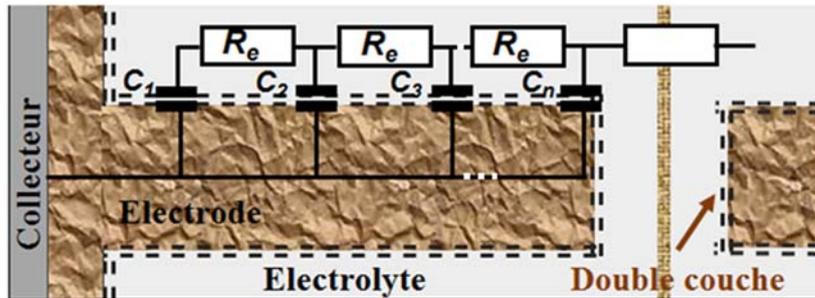


Figure 1.25 Modèle électrique équivalent idéal d'un pore

L'impédance totale d'un supercondensateur est souvent complétée par une résistance série  $R_s$  et une inductance série  $L$  [45], laquelle est négligeable dans la plupart des applications à cause des faibles fréquences de fonctionnement.

### 1.5.3 Modèle à trois branches

Le premier modèle à trois branches a été proposé par Zubieta et al. pour des applications d'électronique de puissance [46]. Le circuit électrique équivalent proposé est représenté sur la Figure 1.26. Il est constitué d'une résistance de fuite  $R_f$  et trois branches RC parallèle avec des constantes de temps différentes.

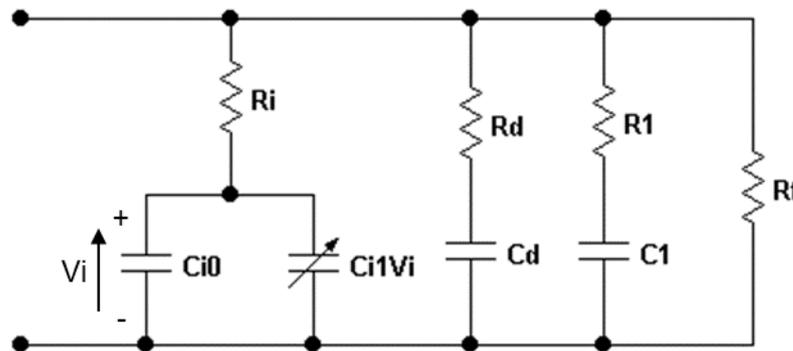


Figure 1.26 Modèle à trois branches

La première branche, appelée branche rapide, est constituée d'une résistance  $R_i$  en série avec un condensateur dépendant de la tension, elle-même constituée d'une capacité constante  $C_{i0}$  en parallèle avec une capacité variable dépendant de la tension  $C_{i1}V_i$ . Cette branche correspond au comportement rapide de l'ordre de quelques secondes. La deuxième branche, appelée branche retardée, est constituée d'une résistance  $R_d$  et d'une capacité  $C_d$  en série, elle est principalement responsable du comportement du supercondensateur sur un horizon de temps de quelques minutes. La troisième branche, appelée branche lente, composée d'une

résistance  $R_l$  et d'une capacité  $C_l$  en série, a une constante de temps de plus de 10 minutes. Les deux dernières branches modélisent le phénomène de redistribution de charges et la résistance de fuite représente le phénomène de l'autodécharge à long terme.

Ce modèle représente bien le comportement dynamique d'un supercondensateur sur quelques minutes mais au-delà, des dérives apparaissent, dues essentiellement à la non prise en compte de la température et la diffusion de charges. De plus, pour les faibles tensions, l'erreur entre la tension simulée et la tension mesurée est importante en raison de l'hypothèse selon laquelle seule la capacité de la première branche est dépendante de la tension.

### 1.5.4 Modèle à branches RC

La Figure 1.27 montre le circuit équivalent du modèle à branche RC en série, ce modèle a été proposé pour la première fois par S. Buller en 2002 [45] et après il a été utilisé dans de nombreuses autres études de modélisation des supercondensateurs. Ce modèle électrique est dérivé du modèle d'impédance d'un supercondensateur basée sur l'équation Eq. 1.6 exprimée précédemment (avec l'addition d'une résistance  $R_s$  en série). Le modèle analytique de l'impédance dans le domaine fréquentielle a été transformé dans le domaine temporel, conduisant au modèle de branche RC en série. Ce modèle proposé consiste en une résistance série  $R_s$ , une capacité  $C$  et  $n$  circuit RC en série. Les valeurs du condensateur  $C_n$  et la résistance  $R_n$  sont calculés comme montré dans Eq. 1.7 d'après [45] :

$$C_n = \frac{C}{2}, \quad R_n = \frac{2R}{n^2 \pi^2} \quad \text{Eq. 1.7}$$

Où  $C$  et  $R$  sont la capacité et la résistance de l'électrolyte dans l'équation Eq. 1.6. Comme ce modèle est dérivé du modèle d'impédance dans le domaine fréquentielle, il est capable de simuler le comportement des supercondensateurs dans une large gamme de fréquence entre 10 mHz et quelques centaines de Hz. Un autre avantage de ce modèle c'est qu'il ne possède que trois paramètres à déterminer,  $R_s$ ,  $C$  et  $R$ . cette caractéristique rend la caractérisation d'un supercondensateur beaucoup plus facile. L'inconvénient de ce modèle c'est qu'il n'est pas capable de représenter les phénomènes de redistribution de charges ou de l'autodécharge qui se déroulent à très basses fréquences.

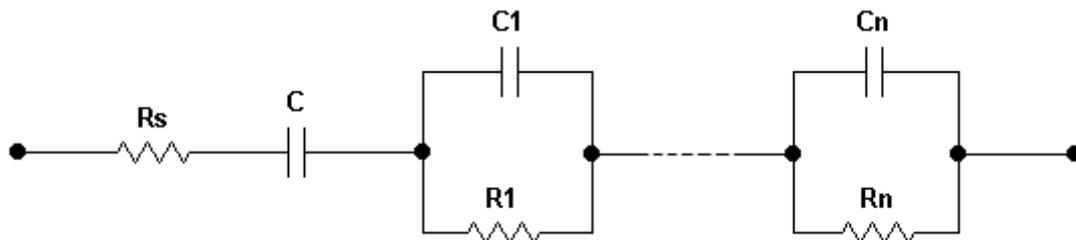


Figure 1.27 Modèle à séries de branche RC

## 1.6 Prise en compte du vieillissement

### 1.6.1 Dégradation des matériaux constitutifs

#### 1.6.1.1 Diminution de la surface active des électrodes

L'une des principales causes de réduction des performances des supercondensateurs est la dégradation de la structure poreuse des électrodes de carbone activé engendrée notamment par des phénomènes d'oxydation des surfaces actives liés à la présence d'impuretés [50] [51]. Ces impuretés, appelés aussi groupes fonctionnels de surface, sont à l'origine de la diminution de la taille des pores et donc de l'accessibilité des ions de l'électrolyte à l'intérieur de la structure poreuse des électrodes de carbone [52].

Les dégradations constatées au niveau des électrodes en vieillissement ne sont pas forcément symétriques. En effet, grâce à des analyses post-mortem, il apparaît que la structure d'anode est plus désordonnée comme le prouvent les résultats de porosimétrie présentés dans le Tableau 1.4 pour trois poudres de carbone activé différentes.

La redistribution de la taille des pores conduit la plupart du temps à une réduction de la surface spécifique et donc de la capacité [53].

Tableau 1.4 Evolution avec le vieillissement de la porosité de trois poudres de carbone activé [54]

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

Aged anode means that the carbon has been polarized positively in an electrochemical cell.  
BET and DR: Brunauer-Emmett-Teller and Dubinin-Radushkevich isotherms; mic: micropores.

D'autre part, comme présenté dans le Tableau 1.5, des analyses physico-chimiques d'électrodes ont révélé la présence d'oxygène, d'hydrogène, d'azote et de fluor provenant de traces d'eau et de résidus de fabrication. Ces éléments chimiques peuvent se fixer de manière covalente aux électrodes pour former des groupes fonctionnels de surface (OH, COOH, CONH,...) qui réagissent avec les molécules d'électrolyte.

Tableau 1.5 Résultats d'analyse physico-chimiques de carbones actifs [54]

Sample		C	H	N	Others
A	As received	94.6	0.35	0.25	4.8
	Aged anode	71.3	3	11.6	14.1
	Aged cathode	80.4	2.1	6.2	11.3
B	As received	91.8	0.55	0.29	7.4
	Aged anode	67.7	2.7	9	20.6
	Aged cathode	78.5	1.9	4.4	15.2
C	As received	95.7	0.6	0.2	3.5
	Aged anode	67.7	2.6	8.8	20.9
	Aged cathode	83.9	2.5	4.8	8.8

Others refer mainly to oxygen.

Les électrodes ne sont donc pas inertes et leur vieillissement est dû à des réactions chimiques et électrochimiques indésirables [54].

### 1.6.1.2 Décomposition de l'électrolyte

La décomposition irréversible de l'électrolyte est une autre cause de dégradation des performances des supercondensateurs. En plus des réactions de réduction de l'électrolyte avec  $H_2$ ,  $CO_2$  et d'autres gaz, les impuretés produites par cette décomposition réduisent l'accessibilité des ions à l'intérieur des pores des électrodes [55]. Toutefois, les mécanismes de décomposition de l'électrolyte sont complexes et en général, il n'est pas évident de quantifier le taux d'impuretés produit au cours du vieillissement [51]. En effet, certaines de ces impuretés diffusent à travers l'électrolyte vers d'autres parties du supercondensateur.

### 1.6.1.3 Facteurs liés à la technologie

Les matériaux utilisés par les fabricants des supercondensateurs lors de processus de fabrication peuvent affecter également la durée de vie des composants. L'opération de collage des électrodes par exemple résulte l'addition de quelques groupes fonctionnels qui peuvent être à l'origine de quelques réactions de décomposition d'oxydo-réduction [56] [54]. En outre, les opérations de préparation et de montage des électrodes poreuses de carbone peuvent conduire inévitablement à l'introduction d'autre espèce chimique telle que l'eau dans le résidu de la réaction. D'autres phénomènes électrochimiques provoqués par des atomes d'impuretés présentes dans la surface de l'électrode de carbone activé dépendent également du nombre d'interventions dans la phase de fabrication des électrodes [57]. De plus, même si le processus de fabrications des supercondensateurs est conforme, la différence des caractéristiques des composants entre les différents fabricants peut être démontré [58] et peut même provoquer des différences distinctes dans la façon de dégradation des performances.

### 1.6.1.4 Mécanismes physico-chimiques

Le stockage de l'énergie dans les supercondensateurs est très majoritairement électrostatique. Néanmoins, on trouve des réactions chimiques qui se déroulent à l'intérieur de

ces composants et qui sont à l'origine du vieillissement. Les groupes de surface présents sont essentiellement des groupes oxygénés tels que l'acide carboxyliques ou l'hydroxyle [56]. Ils proviennent d'opérations d'activation chimique sur le carbone et sont très réactifs dans les conditions nominales de fonctionnement du supercondensateur. Sous ces conditions de fonctionnement (U et T), la Figure 1.28 montre les différents phénomènes à l'origine du vieillissement dû aux réactions chimiques entre les groupes fonctionnels et l'électrolyte.

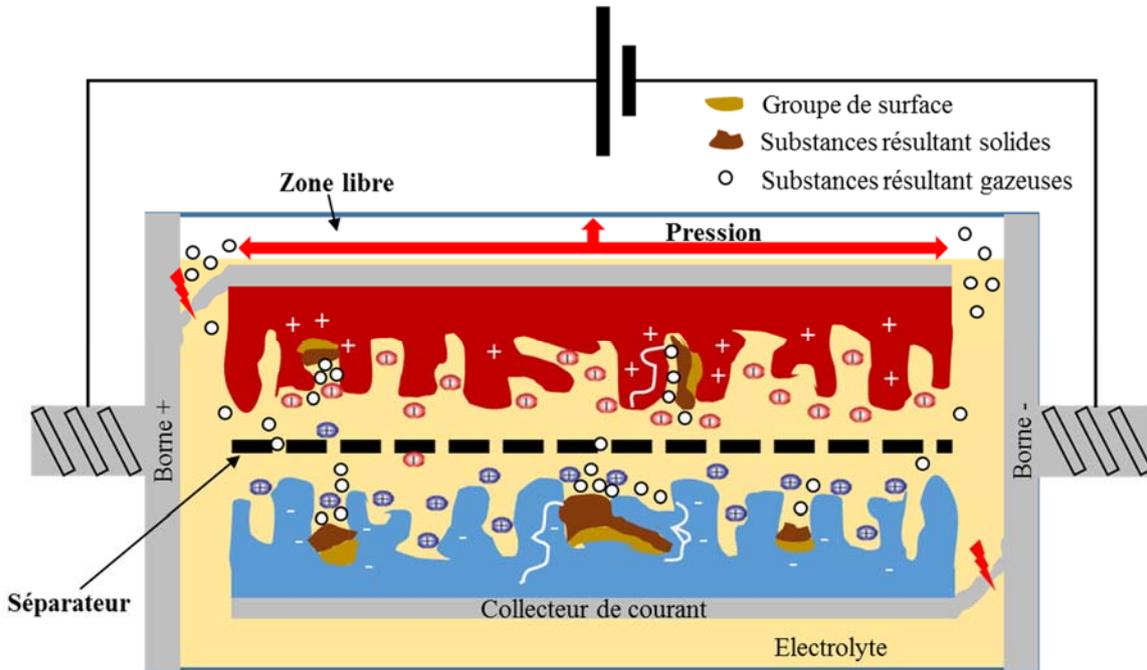


Figure 1.28 Représentation des mécanismes de vieillissement d'un supercondensateur [21]

Comme on peut le voir sur la Figure 1.28, les substances résultant des réactions peuvent être solides ou gazeuses. Les dépôts solides bloquent alors l'accès à une partie des pores et diminuent la surface de stockage ce qui cause la diminution de la capacité [56].

Les molécules de gaz résultant, peuvent se trouver dans les différents constituants du supercondensateur. Si le dégagement gazeux se produit dans une partie de l'électrode poreuse située près du séparateur, le gaz généré se déplace vers la zone libre, hors bobinage et collecteurs de courant, indiquée en haut de la Figure 1.28. Arrivant dans ce volume gazeux, les molécules de gaz font monter la pression qui peut produire une déformation du boîtier (ou ouverture de faiblesse de sécurité) à long terme [59], [38]. L'électrode, qui n'est pas composée d'une matière élastique, peut se fissurer et causer une modification au niveau des contacts avec les collecteurs de courant et augmenter la résistance. Les liaisons des collecteurs avec les bornes peuvent être endommagées en fin de vie sous les contraintes de traction suite à une augmentation importante de pression. Dans ce cas, l'augmentation de la résistance est brutale. La résistance du composant peut également augmenter suite à un ralentissement du transfert ionique lié à un bouchage de la structure poreuse du séparateur qui peut absorber ces molécules de gaz [56]. Enfin, le gaz peut être adsorbé par le carbone activé, qui possède aussi des propriétés absorbantes [60], si la création de gaz a lieu dans des zones reculées dans la structure poreuse.

## 1.6.2 Modes et facteurs de vieillissement

Les facteurs de vieillissement des supercondensateurs peuvent être divisés en deux catégories : les facteurs externes liés aux conditions d'utilisation et les facteurs intrinsèques liés aux procédés de fabrication et aux éléments constitutifs des cellules.

### 1.6.2.1 Définitions

Il est important de connaître l'évolution des performances des supercondensateurs causée par le vieillissement au cours du temps. Ceci est possible soit par retour d'expérience sur le terrain, soit grâce à des tests de vieillissement accéléré en laboratoire.

Par définition, le vieillissement d'un matériau, d'un composant ou d'un système est le résultat d'un ensemble de phénomènes de dégradations. La diminution des performances jusqu'à la fin de vie est la principale conséquence de ces phénomènes au cours du temps [61]. On appelle indicateurs, les grandeurs physiques utilisées pour le suivi du vieillissement. Le vieillissement est provoqué par des contraintes de vieillissement qui définissent la rapidité des processus de dégradation ou cinétique de vieillissement. Les trois contraintes majeures, ou facteurs de vieillissement, répertoriées dans la littérature sont la tension, la température et le niveau du courant d'excitation [61]. Pour les supercondensateurs, les indicateurs de vieillissement sont des paramètres électriques issus de caractérisations par spectroscopie d'impédance [34], par réponse à une excitation en courant ou par mesure du courant de fuite. On peut imaginer compléter ces indicateurs par des grandeurs moins accessibles telles que la pression interne au composant.

Les modes de vieillissement des supercondensateurs peuvent généralement être classés en deux grandes familles :

- Vieillissement calendaire : il s'agit de conditions stationnaires, c'est-à-dire à température et tension constantes dans le temps, avec un échange d'énergie minimale pour compenser l'autodécharge [50]. Ce mode de vieillissement représente dans des nombreuses applications une partie importante de la vie du composant. Par exemple dans le domaine de l'automobile, ce mode correspond à la phase parking. Le suivi des indicateurs de vieillissement est représenté en fonction du temps.
- Vieillissement en cyclage actif : il désigne l'évolution du supercondensateur suite à des sollicitations électriques dynamiques et des contraintes thermiques en résultant, à des niveaux représentatifs du fonctionnement réel. Le profil de sollicitation se présente comme une série de cycles contenant des phases de charge, décharge, maintien de tension ou bien repos [62], [63]. L'évolution des performances des éléments dans ce mode sont données en fonctions du nombre de cycles effectués au lieu du temps.

### 1.6.2.2 Facteurs liés à l'usage

La tension et la température représentent les principaux facteurs de vieillissement liés à l'usage compatible avec une approche thermodynamique en considérant un élément supercondensateurs comme un système fermé.

L'état thermodynamique est lié à l'énergie électrique stockée et à la chaleur emmagasinée. Ces quantités d'énergie sont liées respectivement à la tension et à la température.

Des études précédentes [53] [64] ont montré que la contrainte électrique, tension ou courant, et celle thermique, température, ont une influence critique sur la vitesse de vieillissement des supercondensateurs. Ces facteurs de vieillissement externes proviennent des besoins des consommateurs et des caractérisations internes de dispositif. La tension maximale de fonctionnement, par exemple, doit être obligatoirement inférieure à la tension limite de décomposition de l'électrolyte utilisé. Cette tension affecte la densité de courant ionique, la température et d'autres paramètres liés à la stabilité de l'électrolyte. Il existe quelques règles empiriques qui montrent que l'augmentation de la tension ou de la température de fonctionnement de 0.1V et 10 °C respectivement conduit à réduire la durée de vie des supercondensateurs par deux [65]. Cela reste une approximation car le vieillissement à très haute température sera plus important qu'à basse température en particulier lorsque la tension appliquée est proche de la tension de décomposition de l'électrolyte où une accélération importante de vieillissement sera obtenue [52] [66].

En outre, la dépendance du vieillissement avec la tension suggère qu'une partie de l'énergie stockée dans le supercondensateur est encore impliquée avec des charges électriques venant de principes électrochimiques [50]. La haute température accélère l'activité chimique à l'intérieur du composant, ce qui accélère la thermolyse et les réactions électrochimiques dans l'électrolyte. Un changement dans la concentration des ions est donc obtenu et un taux de vieillissement plus rapide est détecté [64]. Les résidus de la décomposition provoquent l'obstruction des pores des électrodes ce qui cause la diminution de l'accessibilité à ces pores. Pour ce qui concerne le courant efficace ( $I_{rms}$ ), il associe une auto-échauffement stable qui cause l'augmentation de la température totale du composant [67]. Cette température affecte également le vieillissement des supercondensateurs.

## 1.7 Présentation des plates-formes expérimentales

Les études dans le cadre de cette thèse ont été essentiellement menées au sein du laboratoire IMS à Bordeaux. La plate-forme de Caractérisation et Cyclage des Systèmes de Stockage de l'Énergie Électrique (CACYSSEE) qui se trouve dans ce labo permet d'effectuer des études sur les éléments de stockage d'énergie comme les batteries et les supercondensateurs. Avec ces différents équipements et outils dédiés, cette plate-forme regroupe un ensemble de voies d'essais qu'on peut utiliser en mode vieillissement calendaire ou en mode de cyclage actif. Ces équipements permettent la réalisation des essais dans un environnement thermique contrôlé et l'acquisition des variables de suivi de vieillissement (tensions, courants et températures) de manière continue au long des essais ou ponctuellement lors des caractérisations spécifiques.

Un réseau de capteurs de gaz et incendie avec un système de supervision connecté à une centrale d'alarme assure la sécurité de la plateforme des éventuels risques qui peuvent se produire lors des tests de vieillissement.

Cette plate-forme est composée de trois principaux types d'équipement qui sont les suivant :

- ❖ Bancs digatron de charge/décharge (Figure 1.29) : alimentations programmables deux quadrants possédant un calibre en courant permanent de  $\pm 400\text{A}$  et crête de  $\pm 1000\text{A}$  avec des temps de réponse de quelques millisecondes. Certaines voies permettent la décharge jusqu'à  $0\text{V}$  en maintenant la valeur crête du courant ce qui est intéressant dans le cas des supercondensateurs. Le contrôleur principal qui pilote ce banc de puissance est associé à des cartes d'acquisition multi voies avec des entrées différentielles. Ces entrées permettent de mesurer par exemple en temps réel et de manière simultanée les tensions de chaque éléments supercondensateur (ou batteries) au sein d'un module. Les mesures des températures par des thermocouples et aussi possible en associant un module d'acquisition de température au contrôleur.



Figure 1.29 Banc d'essai Digatron

- ❖ Les stations électrochimiques (Figure 1.30) : ces appareils sont généralement composés d'un potentiostat et d'un module d'analyse fréquentielle (de  $10\mu\text{Hz}$  à  $100\text{kHz}$ ). Dans notre cas, on utilise aussi un amplificateur de courant (booster) permettant d'augmenter les calibres de courant jusqu'à  $100\text{A}$  et d'améliorer la précision des mesures pour des valeurs d'impédances très faibles allant jusqu'à  $10\mu\Omega$ . Des mesures temporelles peuvent aussi être réalisées avec ces appareils (voltampérométrie cyclique, charge/décharge à courant constant ...).



Figure 1.30 Station électrochimique Zahner

- ❖ Les enceintes climatiques et les étuves (Figure 1.31) : ces appareils sont utilisés pour contrôler la température ambiante des composants lors des essais de vieillissement. Ils permettent aussi d'assurer la protection en cas de défaillance sous test.



Figure 1.31 Enceinte climatique et étuve

En plus de ces équipements, la plate-forme dispose aussi des dispositifs et outils dédiés qui sont développés pour des besoins spécifiques selon les technologies des éléments de stockages testés.

Quelques essais aussi ont été menés dans le laboratoire LTN de l'Ifsttar Satory. Ce laboratoire équipé aussi de nombreux dispositifs et appareils de mesure et de caractérisations, a permis la mise en place des essais de vieillissement en mode calendaire et cyclage des supercondensateurs. L'équipement le plus remarquable qui a été conçu, réalisé et breveté par le LTN est le banc d'essai de cyclage de puissance de charge décharge des supercondensateurs. Ce banc montré sur la Figure 1.32 fonctionne avec un principe d'échange d'énergie entre deux assemblages de supercondensateurs. Il possède deux sorties avec une tension maximale de 65V et avec un calibre en courant permanent de  $\pm 400A$  et crête de  $\pm 1000A$ . Ce banc permet l'application d'un cycle d'essai entièrement programmable en contrainte de courant ou de puissance. Le contrôleur principale qui pilote le banc permet avec ces différents voies d'entrées

d'assurer un fonctionnement sécurisé par la mesure des températures et tensions maximales des éléments sous tests (module total ou individuellement).

Ce banc a été utilisé dans la conception du banc de cyclage combiné calendaire/cyclage développée dans le chapitre 4 de cette thèse.

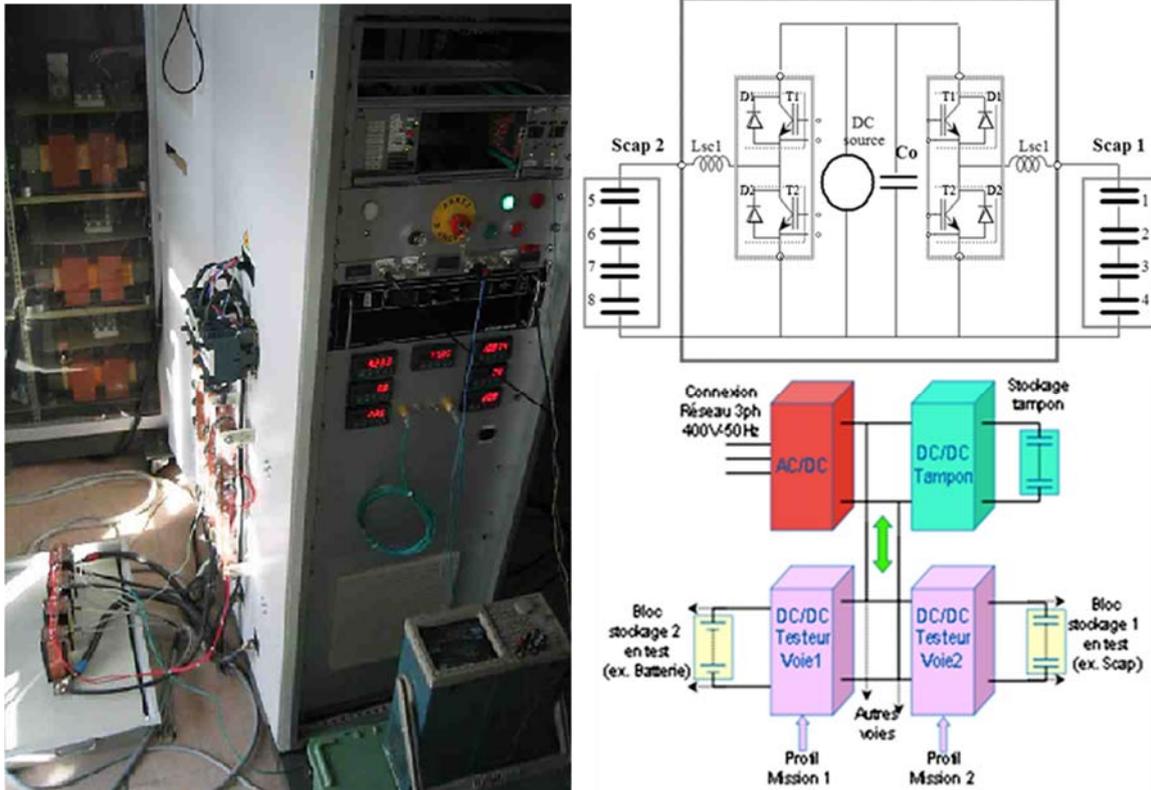


Figure 1.32 Banc d'essai de cyclage LTN

## 1.8 Conclusion

Le supercondensateur représente de nos jours un élément de stockage d'énergie de plus en plus utilisable grâce à sa capacité très élevée et sa forte densité de puissance admissible. Ce dispositif ne cesse d'évoluer et d'améliorer ses performances énergétiques ce qui le rend très performant et indispensable dans de nombreuses applications grâce à la capacité de stockage qu'il peut offrir. Dans ce contexte, nous avons traité dans les premières parties de ce chapitre les différents domaines d'utilisation de ces composants et leur évolution technologique notamment pour les cellules utilisées dans les applications de transport, tel que véhicule électrique et autres, vu la forte demande en puissance dans ce genre d'applications.

Une description des constituants des supercondensateurs a été présentée ce qui permet de mieux comprendre le mécanisme de stockage d'énergie et les caractéristiques de chaque composant et son rôle dans le fonctionnement globale. Cela permet aussi, avec une synthèse des modes de dégradations et les facteurs de vieillissement, de mieux comprendre les mécanismes responsables de vieillissement et d'étudier leurs impacts et leurs conséquences sur les différentes parties de la structure d'un supercondensateur.

Pour bien étudier les différents processus chimique de vieillissement des supercondensateurs et les différentes phases de dégradations des performances jusqu'à la fin de vie du dispositif, nous allons avoir besoin d'un ensemble de tests de vieillissement dédiés et typiques. Cela n'est possible qu'avec un certain nombre d'équipements de tests spécifiques qui permettent l'obtention des résultats fiables sur le vieillissement. Un protocole des différentes méthodes de caractérisations a été défini pour obtenir une base de données riche et exploitable, basée sur des caractérisations normalisées. Enfin, un état de l'art de la modélisation et les différents modèles existant a été élaboré pour la bonne exploitation des résultats expérimentaux.

# Chapitre 2

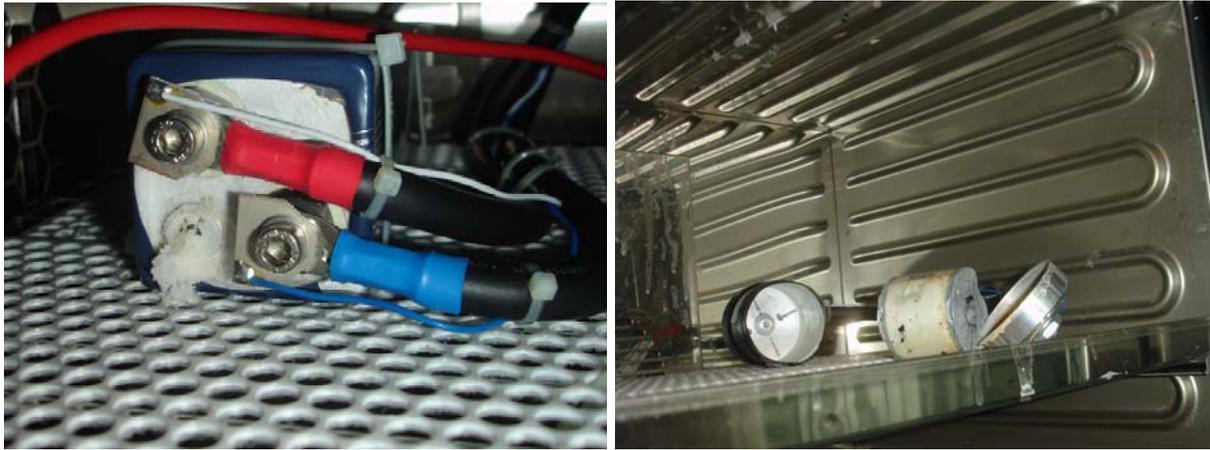
## Exploitation du courant de fuite en vieillissement calendaire simple

### 2.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'étude de courant de fuite mesuré en continu lors des tests de vieillissement calendaire. La mesure de ce courant nous permet de quantifier la quantité d'énergie absorbée par le composant pour assurer le fonctionnement désiré. Nous commençons dans ce chapitre par présenter une synthèse des résultats des essais en calendaire simple. Ensuite, nous examinons le courant de fuite mesuré lors des essais de vieillissement calendaire et nous étudions les facteurs qui influent sur ce courant. Cette étude s'appuie sur une vaste base de données provenant de résultats expérimentaux de tests de vieillissement allant jusqu'aux 16000 heures. Enfin, un modèle mathématique simulant ce courant dans des différentes conditions et technologies a été développé.

L'ouverture du boîtier constitue un mode de défaillance qui peut se produire au cours du vieillissement. Les particules indésirables présentes dans les électrodes de carbone poreux, appelés aussi groupes fonctionnels de surface, sont responsables de nombreuses réactions chimiques à l'interface électrode-électrolyte tel que les réactions de décomposition des molécules d'eau. Ces réactions conduisent à la production de gaz et à l'augmentation progressive de la pression interne [68] [57]. Cette surpression peut causer des dégâts structurels dans le supercondensateur [69]. L'atteinte de valeurs de pressions internes importantes cause une augmentation significative de l'ESR et une baisse de la capacité dans le cas où le supercondensateur est équipé d'une soupape de surpression. Le courant de fuite peut également augmenter suite à cette ouverture [69]. Il faut noter également que le faible point d'ébullition de l'électrolyte contribue à accélérer la montée en pression pour des températures de fonctionnement importantes [52].

La Figure 2.1 montre deux exemples possibles d'ouverture de boîtier. Dans le premier cas une fuite d'électrolyte est apparue au niveau d'une zone de faiblesse du boîtier qui joue le rôle de soupape de surpression. Le deuxième cas présente une ouverture totale de boîtier avec l'arrachement des électrodes.



(1)

(2)

Figure 2.1 Exemples de défaillance : (1) fuite d'électrolyte ; (2) ouverture totale

## 2.2 Suivi des indicateurs capacité et résistance lors du vieillissement calendaire

Pour suivre le vieillissement des supercondensateurs lors des essais calendaires simple, nous utilisons classiquement les courbes d'évolution de la capacité  $C$  issue de  $Im(Z)$  à 10mHz et de la résistance issue de  $Re(Z)$  à 100mHz en fonction du temps pour les différentes tensions et températures. Les trois figures suivantes (Figure 2.2 à Figure 2.4) présentent l'ensemble des résultats et les évolutions obtenus pour ces deux paramètres en calendaire simple (CS) sous différents niveaux de contraintes (2.5, 2.7 et 2.8V ; 40, 50 et 60°C). L'ensemble des résultats est représenté en relatif par rapport aux valeurs initiales.

Chacun de ces trois graphiques présente, pour chaque fabricant, l'impact de la tension pour une contrainte en température fixe. Chaque courbe correspond à des résultats moyennés (moyenne réalisée sur trois échantillons) pour des contraintes de vieillissement identiques. Il faut noter que pour les tests à 60°C, la contrainte en tension qui a été prévue dans le plan d'expérience vaut 2.3V et non pas 2.5V comme pour les autres températures (40 et 50°C). Pour les distinguer, les courbes correspondantes sont tracées avec une couleur plus claire. Nous rappelons aussi que chaque courbe présentée à une température donnée a été obtenue par un laboratoire.

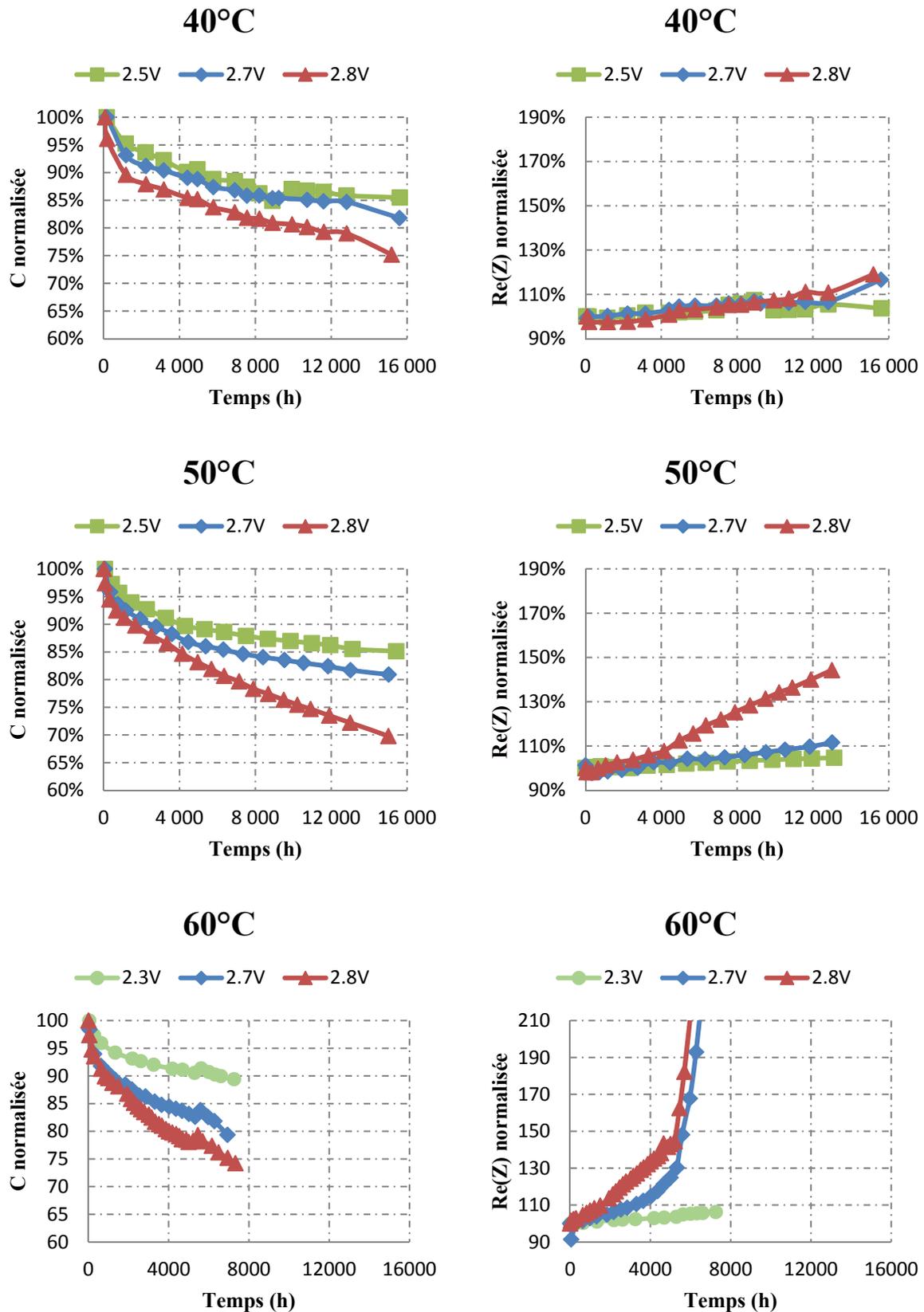


Figure 2.2 Impact de la tension sur l'évolution de  $C$  à 10mHz et de  $R_e(Z)$  à 100mHz (normalisées par rapport à la valeur initiale) à différentes températures pour les vieillissements CS (fabricant A)

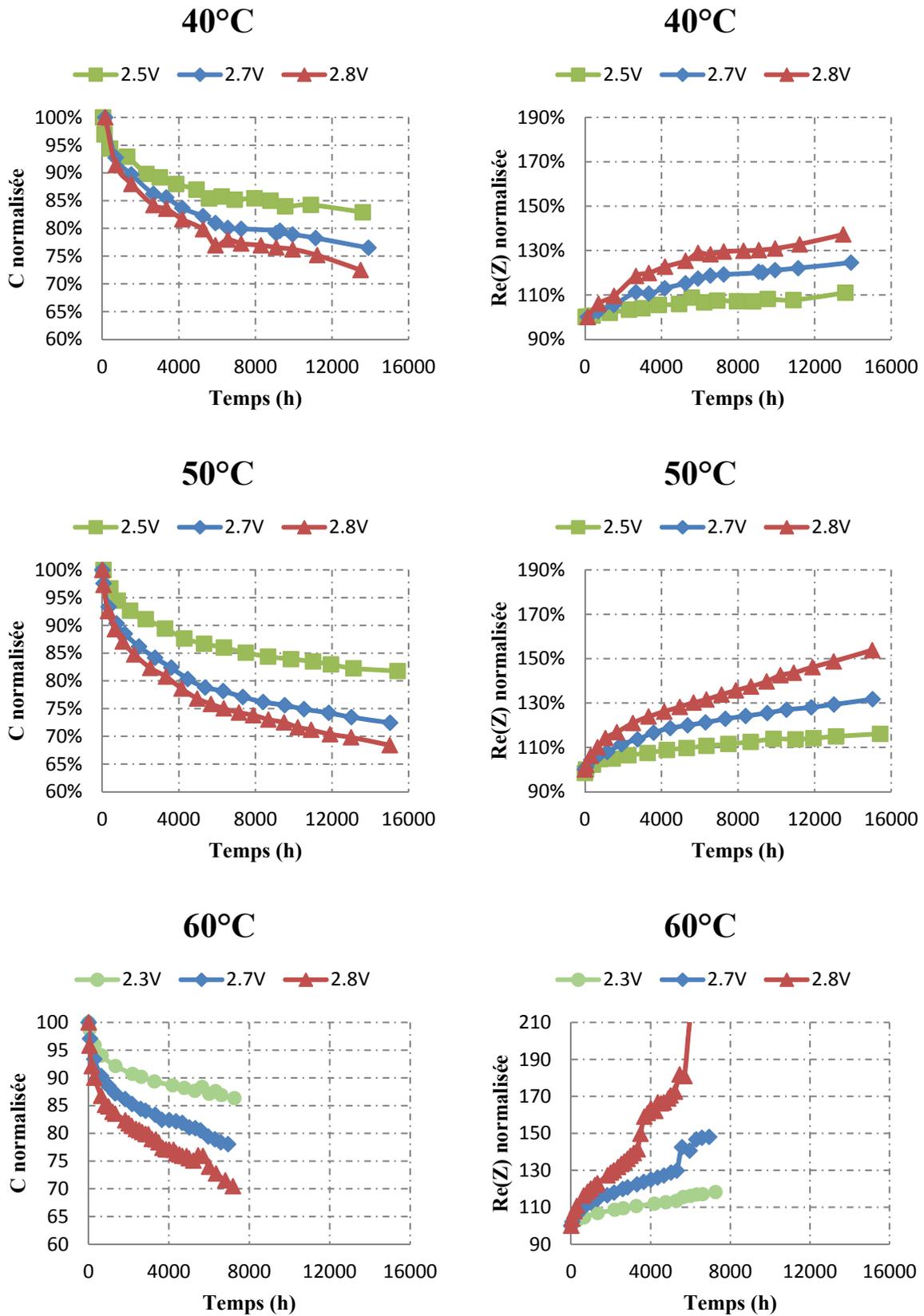


Figure 2.3 Impact de la tension sur l'évolution de C à 10mHz et de  $R_e(Z)$  à 100mHz (normalisées par rapport à la valeur initiale) à différentes températures pour les vieillissements CS (fabricant B)

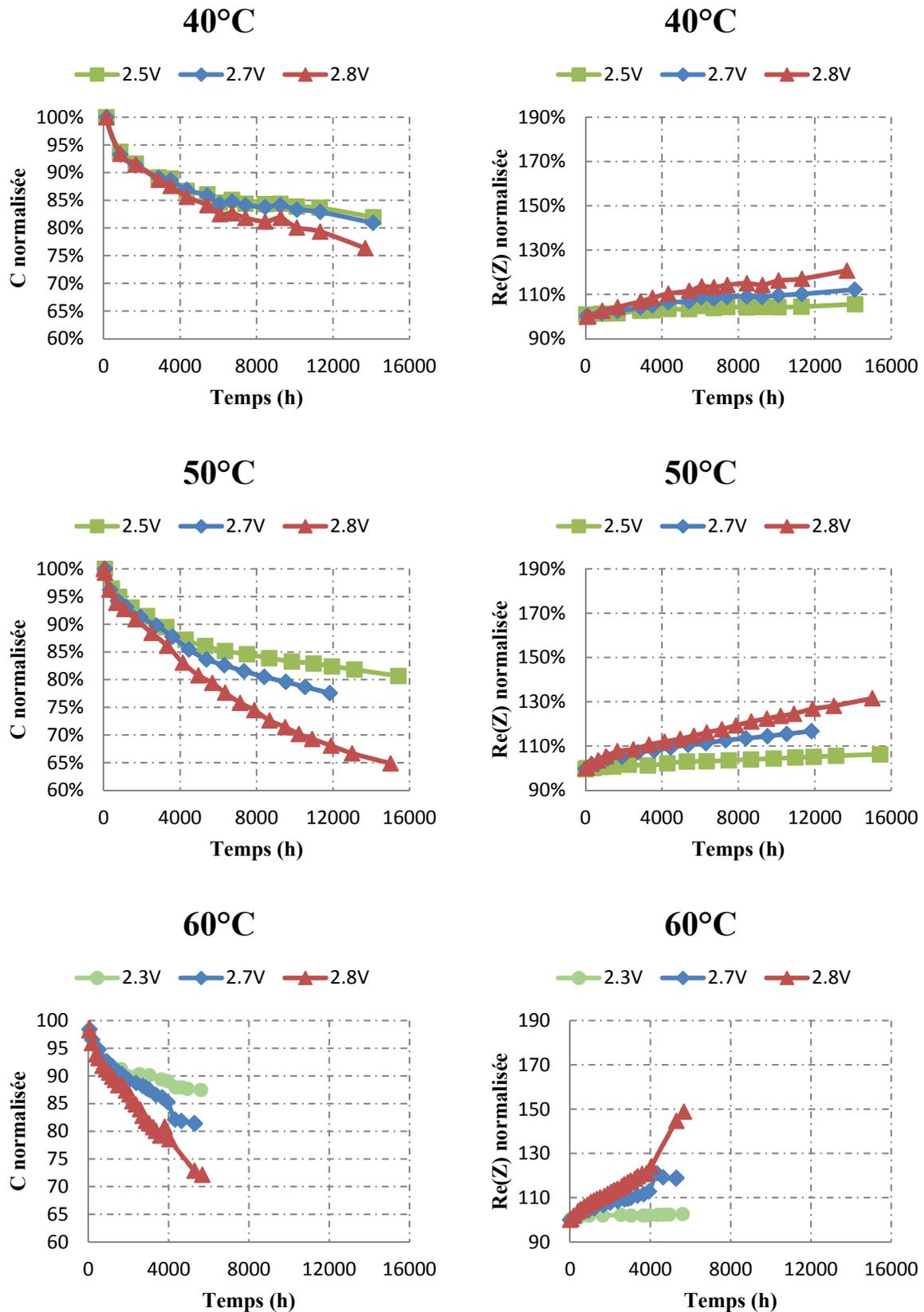


Figure 2.4 Impact de la tension sur l'évolution de C à 10mHz et de  $R_e(Z)$  à 100mHz (normalisées par rapport à la valeur initiale) à différentes températures pour les vieillissements CS (fabricant C)

Les conclusions classiques de la littérature concernant l'effet accélérateur de la tension et de la température sur le vieillissement sont observées. Pour la suite, et dans l'idée de proposer un critère précoce de fin de vie, on décide de suivre et d'étudier l'évolution du courant de fuite mesuré tout au long des essais de vieillissement.

## 2.3 Courant de fuite en vieillissement calendaire

Le courant de fuite correspond au courant nécessaire pour compenser l'autodécharge. Dans le cas des supercondensateurs étudiés, ce courant est de l'ordre de quelques mA. Dans une large mesure, ce courant peut également entraîner la réduction de la durée de vie [55] [52] et de la fiabilité des composants [70]. Ce courant est le résultat de l'oxydation des groupes fonctionnels de surface présents dans les électrodes avec d'autres groupes d'ions par des réactions électrochimiques [56] [57]. D'après [69], ce courant croît de manière significative dans le cas d'ouverture de la soupape de surpression. Ce phénomène est peut-être provoqué par un contact du collecteur avec l'oxygène humidifié.

### 2.3.1 Vieillissement calendaire et méthodes de caractérisation

#### 2.3.1.1 Vieillissement calendaire

Au cours des tests de vieillissement calendaire simple, les supercondensateurs sont maintenus à tension et température constantes. Dans le cadre du projet SUPERCAL, un ensemble de test de vieillissement calendaire a été mis en place selon le plan d'expérience illustré par le Tableau 2.1.

Tableau 2.1 Plan d'expérience pour les tests de vieillissement calendaire simple du projet SUPERCAL (par technologie)

	Tref	40°C	50°C	60°C
2.3 V				3
2.5V		3	3	
2.7V	3	3	3	3
2.8V		3	3	3

Dans cette étude, les trois technologies (fabricants) de supercondensateurs illustrées sur la Figure 2.5 ont été sélectionnées. Ces technologies ont une capacité nominale de 3000F et une tension nominale affichée de 2.7V et 2.8V. La température maximale de fonctionnement est de l'ordre de 65°C et l'électrolyte utilisé est à base d'acétonitrile. De plus, leur résistance série est très faible et ne dépasse pas 0.3 mΩ. La constitution des composants est presque identique pour chaque constructeur, ce qui permet de s'affranchir, autant que possible, des

paramètres technologiques. De plus, les performances en énergie et puissance spécifiques sont sensiblement les mêmes pour ces composants.



Figure 2.5 Supercondensateurs étudiés

Le Tableau 2.2 regroupe les principales caractéristiques des composants étudiés.

Tableau 2.2 Caractéristiques constructeurs des composants testés

Fabricant	A	B	C
Capacité	3000F		
Electrode	Carbone activé		
Electrolyte	Acétonitrile ( $\text{CH}_3\text{CN} + \text{ET}_4\text{NBF}_4$ )		
Tension nominale $U_n$ (V)	$2.7 < U_n < 2.8$		
Résistance série $R_s$ (m $\Omega$ )	$0.2 < R_s < 0.3$		
Courant impulsionnel < 1s	~ 2000A		
Température max $T_{\text{max}}$ de fonctionnement (°C)	$60 < T_{\text{max}} < 65$		
Masse $m$ (g)	$510 < m < 650$		
Energie massique $W_m$	$17.8 \text{ kJ/kg} < W_m < 21.5 \text{ kJ/kg}$		
Puissance massique impulsionnelle < 1s $P_{\text{imp}}$	$8.6 \text{ kW/kg} < P_{\text{imp}} < 10.6 \text{ kW/kg}$		

Pour les tests de vieillissement, les supercondensateurs sont installés à l'intérieur d'une enceinte climatique afin de contrôler la température ambiante tout au long du test. Cette enceinte joue aussi un rôle de sécurité car elle permet d'isoler les cellules en cas de défaillance. La Figure 2.6 montre un exemple de disposition des éléments à l'intérieur de l'enceinte climatique.



Figure 2.6 Disposition des échantillons pour un test de vieillissement calendaire simple

Le but de cette étude est de constituer une base de données sur le vieillissement calendaire simple des composants des trois fabricants et de quantifier l'impact de la température et de la tension de manière indépendante. Les valeurs de température et de tension ont été sélectionnées en vue d'accélérer le vieillissement [71] sans introduire des phénomènes de vieillissement nouveaux par rapport à une utilisation standard. Le Tableau 2.3 récapitule l'ensemble des essais calendaires simples effectués. La gamme de température étudiée va de 25 °C à 60 °C et la gamme de tension de 2.3 V à 2.8 V.

Tableau 2.3 Plan d'expérience calendaire simple

Température (°C)	Tension (V)	Éléments vieillis		
		A	B	C
25 °C	2.7 V	1	1	1
		1	1	1
40 °C	2.5 V	3	3	3
	2.7 V	3	3	3
	2.8 V	3	3	3
50 °C	2.5 V	3	3	3
	2.7 V	3	3	3
	2.8 V	3	3	3
60 °C	2.3 V	3	3	3
	2.7 V	3	3	3
	2.8 V	3	3	3

Trois échantillons par fabricant sont vieillis pour chaque couple tension-température. Il faut noter que chaque température a été étudiée dans un labo différent parmi les trois laboratoires participant au projet SUPERCAL. Un essai témoin à une température de 25°C et une tension de 2.7 V a également été lancé par deux laboratoires.

### 2.3.1.2 Méthodes de caractérisation

Dans le but de quantifier l'évolution des performances des supercondensateurs en termes de résistance interne et de capacité, il faut commencer par définir des méthodes de caractérisation électrique au cours des essais de vieillissement. C'est notamment sur ces caractérisations que l'on va s'appuyer pour définir les indicateurs du vieillissement et évaluer leur sensibilité vis-à-vis les différentes conditions de tests. Ces caractérisations doivent avoir un impact négligeable sur le vieillissement [42].

La première caractérisation effectuée sur les éléments, après la caractérisation à réception, est la caractérisation fréquentielle (AC) réalisé tout d'abord à différents niveaux de polarisations (0V, 1.35V, 2.7V), et à la température ambiante avant de lancer les essais puis périodiquement à la température et à la tension de vieillissement durant toute la durée des essais. Une station électrochimique est utilisée pour faire ces mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Il s'agit en pratique de mesurer l'impédance des supercondensateurs sur une large gamme de fréquence, allant de 10 kHz à 10 mHz dans notre cas, à l'aide d'un courant d'excitation sinusoïdal. L'amplitude de ce courant d'excitation a été fixé à 5 A.

Une caractérisation temporelle (DC) est ensuite effectuée. Cette caractérisation présente un complément pour la caractérisation AC. Elle permet de calculer la capacité et la résistance équivalente série des supercondensateurs pour des niveaux de courant d'excitation proches des conditions d'utilisation typiques. La Figure 2.7 présente le protocole adopté pour les caractérisations DC. Ce protocole s'inspire de la norme IEC 62576 (2009) relative aux mesures des caractéristiques électriques de supercondensateurs destinés aux applications véhicules électriques et hybrides [43].

L'élément initialement à 0 V, est chargé avec un courant de 200 A jusqu'à sa tension nominale ( $U_n=2.7$  V). Après 5 min de maintien à la tension 2.7 V, il est déchargé sous -200 A. La capacité en charge  $C_{ch}$  est calculée entre  $0.7U_n$  et  $0.9U_n$  lors de la première charge grâce à l'énergie électrique  $W_{ch}$  emmagasinée dans cet intervalle comme présenté dans Eq. 2.1, sous réserve d'un effet joule négligeable.

$$C_{ch} = \frac{2.W_{ch}}{(0.9U_n)^2 - (0.7U_n)^2} \quad \text{Eq. 2.1}$$

La résistance équivalente série est mesurée en début de décharge grâce à la chute de tension  $\Delta U_{RS}$  et la valeur du courant de décharge  $I_{dch}$  comme montré dans Eq. 2.2.

$$R_s = \frac{\Delta U_{RS}}{I_{dch}} \quad \text{Eq. 2.2}$$

La variable la plus importante qui est la capacité en décharge  $C_{dch}$  est calculée grâce à l'énergie restituée par le supercondensateur  $W_{dch}$  en décharge entre  $0.9U_n$  et  $0.7U_n$  selon l'équation Eq. 2.3.

$$C_{dch} = \frac{2.W_{dch}}{(0.9U_n)^2 - (0.7U_n)^2} \quad \text{Eq. 2.3}$$

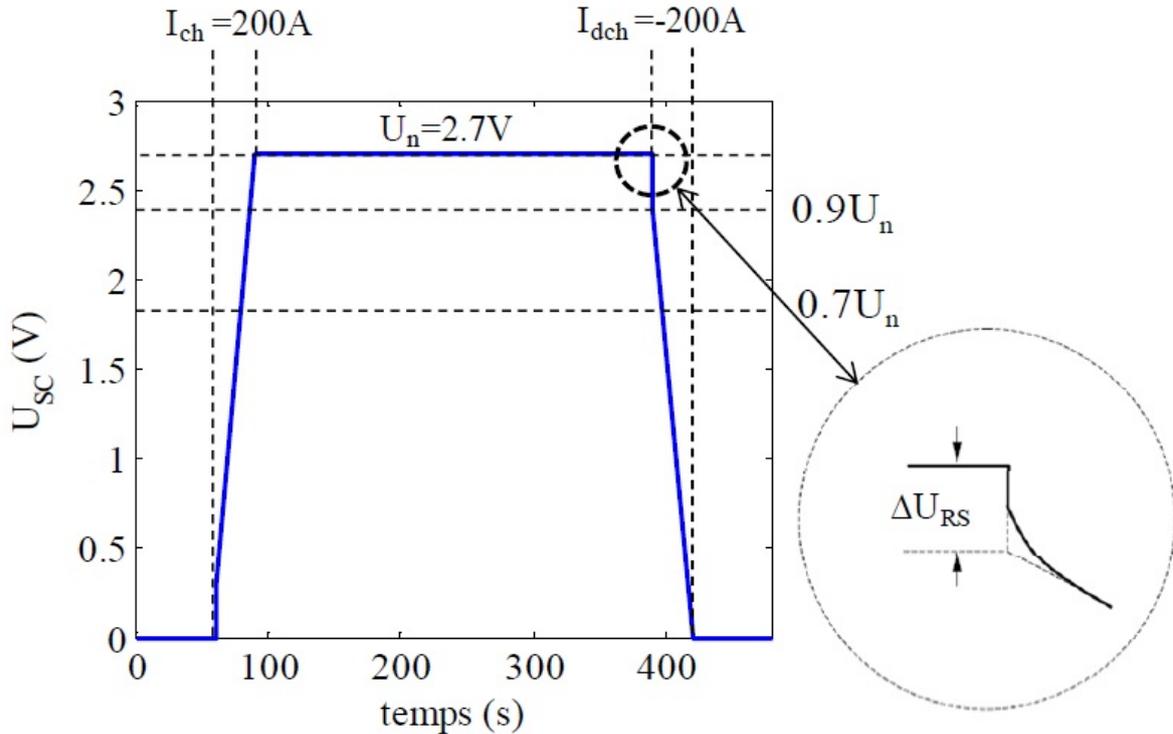


Figure 2.7 Protocole de caractérisation DC

## 2.3.2 Etude du courant de fuite

En plus de l'exploitation des résultats d'évolutions de la capacité et de la résistance, le courant de fuite peut aussi être considéré comme un paramètre important pour l'étude du vieillissement des supercondensateurs. Ce courant est censé être lié à la dégradation des performances [52]. En pratique, ce courant est mesuré au cours de l'essai de vieillissement et il présente le seul indicateur en mode calendaire pouvant être mesuré en continu, d'où son intérêt pour tenter de détecter de manière précoce la fin de vie sans aller jusqu'à la défaillance [50].

### 2.3.2.1 Dispositif expérimental

Afin de maintenir une tension constante tout au long de vieillissement, nous avons développé une carte électronique dédiée au vieillissement calendaire. Le dispositif utilisé est représenté sur la Figure 2.8. Le principe de ce dispositif est basé sur l'asservissement de la tension aux bornes de l'élément à une valeur constante de référence et sur la mesure de la valeur du courant de compensation de l'auto décharge. Quand le régime établi est atteint, le

courant mesuré correspond au courant de fuite de l'élément. Un système de test multivoies a été conçu et réalisé pour pouvoir étudier l'effet de la tension et de la température sur des échantillons de différentes technologies [55].

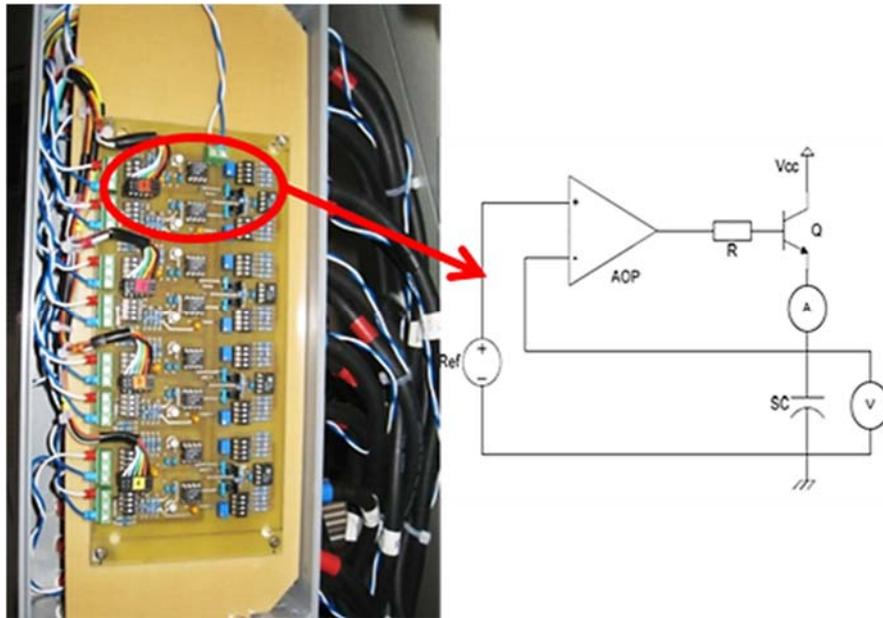


Figure 2.8 Dispositif et schéma de principe du système de floating

L'asservissement de la tension de l'élément est réalisé par un amplificateur opérationnel à très faible dérive en température et offset. Cet amplificateur est associé à une référence de tension de précision et à un transistor bipolaire qui permet d'augmenter la capacité en courant de la carte, ce qui permet d'accélérer l'atteinte de la tension de consigne. Ce montage a été utilisé pour tous les tests de vieillissement calendaire et dupliqué pour assurer le floating de huit éléments à la fois. Les données provenant de ces cartes, courants de fuite et tensions de polarisation, sont toutes issues d'une centrale d'acquisition Agilent.

### 2.3.2.2 Analyse du courant de floating

Le mécanisme détaillé du courant de floating dépend essentiellement des mécanismes physico-chimiques internes à l'élément et de ses différents constituants, en particulier les électrodes et le séparateur. Il dépend également de la tension et de la température appliqués à l'élément.

Dans le cas des condensateurs électrolytiques, en phase d'autodécharge, la chute de tension qui se produit aux bornes de l'élément est due à une fuite de courant entre les deux électrodes. Ce courant peut être vu comme le courant de fuite circulant à travers une résistance située entre les électrodes et ayant pour origine l'imperfection du matériau utilisé comme séparateur [72]. Dans les applications des systèmes micro-électromécaniques (MEMS), ce courant de fuite est utilisé comme une mesure de performance et de fiabilité de l'isolant du composant. Cette mesure permet de détecter les charges bloquées, qui affecte la fiabilité du système [73].

Dans le cas des supercondensateurs, en plus du courant de fuite, une partie du courant de floating absorbé est due à des réactions de transfert de charges faradiques causées par une surcharge locale ou d'impuretés dans la structure du carbone actif.

Les résultats obtenus confirment l'existence de deux parties dans les courbes d'évolution du courant de floating pour les trois technologies étudiées. Dans la première partie, on observe une diminution rapide du courant de floating puis, dans la deuxième partie, ce courant est pratiquement constant en fonction du temps. Cette tendance est confirmée par les résultats obtenus pour l'ensemble des éléments des trois fabricants comme on peut le constater sur la Figure 2.9.

Le courant absorbé pendant la phase d'évolution rapide est en fait la somme d'un courant dit ionique qui diminue avec le vieillissement et d'un courant électronique qui reste présent et quasi constant dans la deuxième partie jusqu'à la fin de vie des éléments [74].

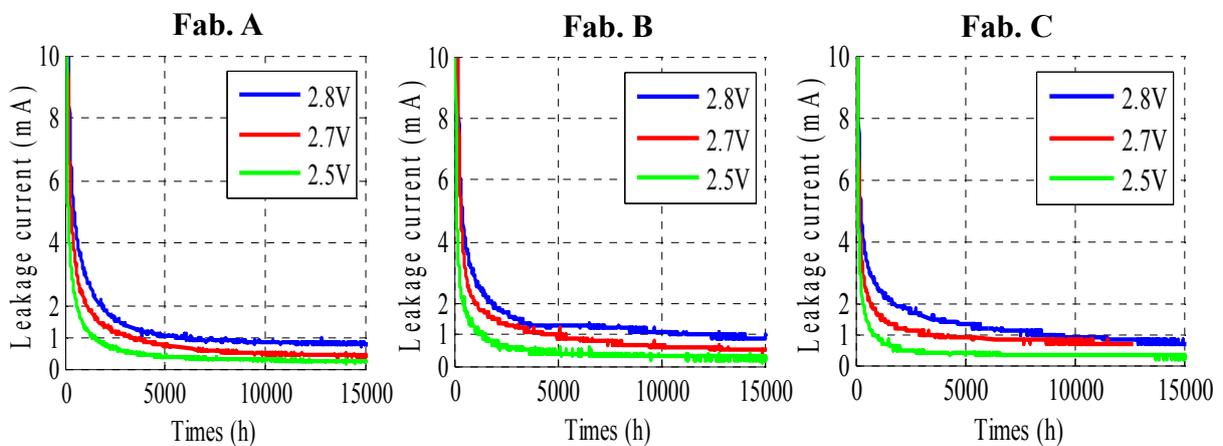


Figure 2.9 Evolution du courant de floating pour les composants des trois constructeurs dans le cas d'un test de vieillissement calendaire simple à 50°C

### 2.3.2.3 Analyse de l'auto décharge

Une résistance de fuite plus faible implique un courant de fuite plus élevé et donc une auto décharge plus rapide du composant [75]. La Figure 2.10 présente un exemple d'auto décharge d'un supercondensateur dans deux conditions thermiques différentes. L'auto décharge mesurée évolue rapidement pendant les 10 premières heures, et diminue plus lentement ensuite.

Pour expliquer l'évolution du courant de fuite mesuré et de l'auto décharge, Zhou et al. [76] font l'hypothèse que la double couche contenant la couche compacte, qui a une forte interaction avec l'électrode, et la couche de diffusion, qui a une interaction faible avec l'électrode, est à l'origine du phénomène. Les ions de la couche de diffusion régressent pendant la première heure et puis un déplacement des ions de la couche compacte vers la couche de diffusion intervient du fait de la différence des concentrations.

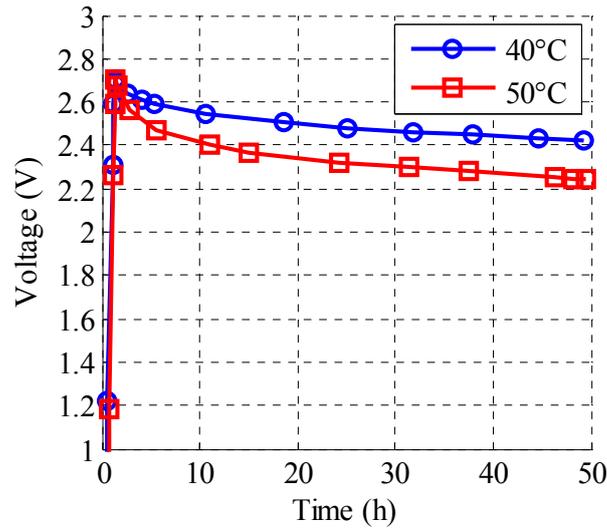


Figure 2.10 Auto décharge d'un supercondensateur de 3000F

Le comportement en auto décharge peut être simulé à l'aide d'un modèle électrique constitué de trois branches [77]. La Figure 2.11 montre le modèle avec lequel nous avons essayé de simuler ce comportement. En effet, ce modèle est constitué d'un condensateur non linéaire  $C_1$  et d'une résistance  $R_1$  dans la première branche qui sont en parallèle avec deux autres branches : une branche de diffusion avec une constante de temps importante ( $R_d C_d$ ) et une deuxième branche de fuite constituée d'une résistance ( $R_{leak}$ ).

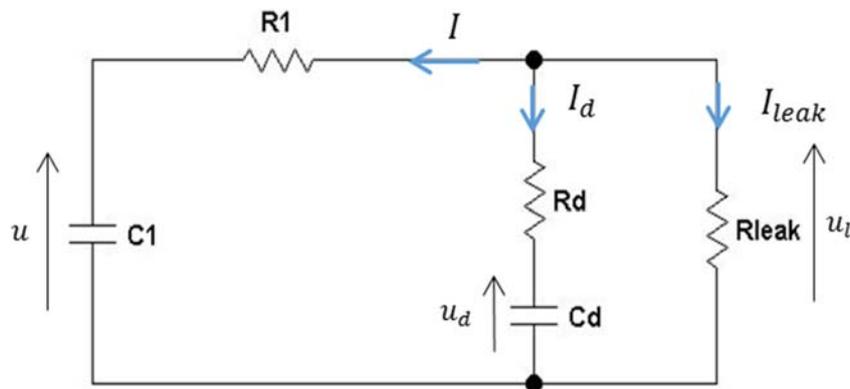


Figure 2.11 Modèle équivalent d'un supercondensateur en auto décharge

La première branche, constituée par  $R_1$  et  $C_1$ , représente la branche principale. La capacité du condensateur  $C_1$  est la somme d'une capacité constante  $C_0$  et d'une capacité dépendant de la tension comme présenté dans l'équation Eq. 2.4.

$$C_1(u) = C_0 + ku \tag{Eq. 2.4}$$

La relation entre les courants des trois branches du modèle peut s'exprimer avec les équations suivantes.

$$I = \frac{d(C_1 u)}{dt} = \frac{d((C_0 + ku)u)}{dt} = (C_0 + 2ku) \frac{du}{dt} \quad \text{Eq. 2.5}$$

$$I = -I_d - I_{leak} \quad \text{Eq. 2.6}$$

Les courants des branches de diffusion et de fuite sont :

$$I_d = \frac{d(C_d u_d)}{dt} \quad \text{Eq. 2.7}$$

$$I_{leak} = \frac{u_l}{R_{leak}} \quad \text{Eq. 2.8}$$

Ce modèle a été validé grâce aux résultats illustrés sur la Figure 2.12 dans le cas d'une auto décharge d'un supercondensateur initialement chargé à 2.7V et à 50°C.

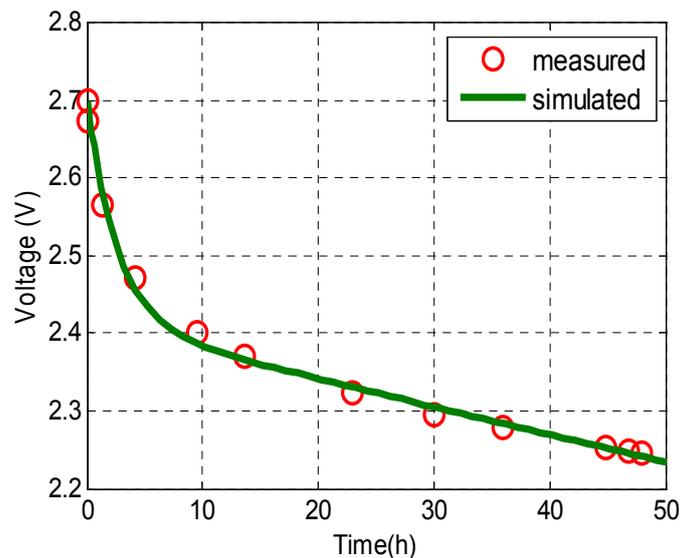


Figure 2.12 Validation du modèle d'auto décharge à 2.7V et 50°C

### 2.3.3 Pertes d'énergie dans les supercondensateurs

Il existe deux types de dissipation d'énergie dans un supercondensateur, dynamique et statique. La perte d'énergie dynamique se produit pendant les phases de charge-décharge, l'amplitude de cette perte dépend des propriétés du supercondensateur et des caractéristiques du profil de sollicitation. Ces pertes réduisent l'efficacité énergétique et se traduisent sous la forme d'un auto-échauffement de l'élément pendant le cyclage.

Pour ce qui concerne la perte statique, celle-ci correspond à la décroissance de la tension en circuit ouvert. Le courant équivalent d'auto-dissipation dans un condensateur à double couche électrique, généralement appelé courant de fuite interne, a une évolution différente de celle d'un condensateur électrolytique. Dans un condensateur à double couche le courant de

fuite  $i_L$  suit une loi exponentielle en fonction de la tension comme illustré sur la Figure 2.13 et suivant l'équation Eq. 2.9 où  $a$  et  $b$  sont des constantes positives et  $U$  la tension appliquée.

$$i_L(U) = ae^{bU} \quad \text{Eq. 2.9}$$

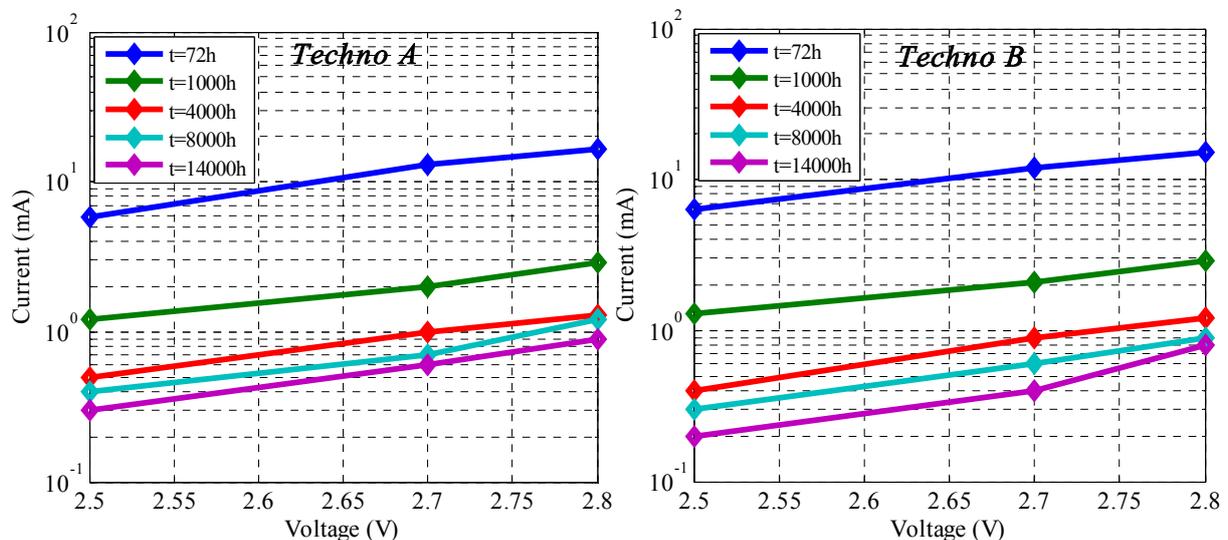
On remarque que le modèle équivalent de la Figure 2.11 considère une variation linéaire du courant de fuite  $i_L$  par rapport à la tension (représentée par la résistance  $R_{leak}$ ) du fait que la tension évolue lentement dans le cas de l'autodécharge. Cependant, l'équation Eq. 2.9 est en fait plus représentatif de ce courant grâce à la différence importante des échelles de temps dans les deux cas.

Tableau 2.4 Courant de fuite mesuré lors du vieillissement calendaire à 50°C

		Fab. A			Fab. B			Fab. C		
	Tension(V)	2.5	2.7	2.8	2.5	2.7	2.8	2.5	2.7	2.8
t=72h	Courant (mA)	5.8	13.0	16.4	6.4	11.9	15.2	5.1	7.6	9.2
t=1000h		1.2	2.0	2.9	1.3	2.1	2.9	0.8	1.6	2.4
t=4000h		0.5	1.0	1.3	0.4	0.9	1.2	0.4	0.9	1.4
t=8000h		0.4	0.7	1.2	0.3	0.6	0.9	0.3	0.8	1.1
t=14000h		0.3	0.6	0.9	0.2	0.4	0.8	0.2		0.7

Le Tableau 2.4 montre les valeurs du courant de fuite mesuré en vieillissement calendaire simple à 50°C pour les trois fabricants. En se basant sur ces valeurs et sur les courbes de la Figure 2.13, nous pouvons conclure que la dépendance exponentielle du courant de fuite avec la tension reste valable jusqu'à la fin de vie. Ce comportement a également été constaté par Pillay et Newman qui se sont concentrés sur la dissipation d'énergie engendrées par les réactions chimiques internes [78].

Par conséquent, la puissance dissipée dans un supercondensateur en condition statique est égale au produit de la tension par le courant de fuite absorbé durant le vieillissement.



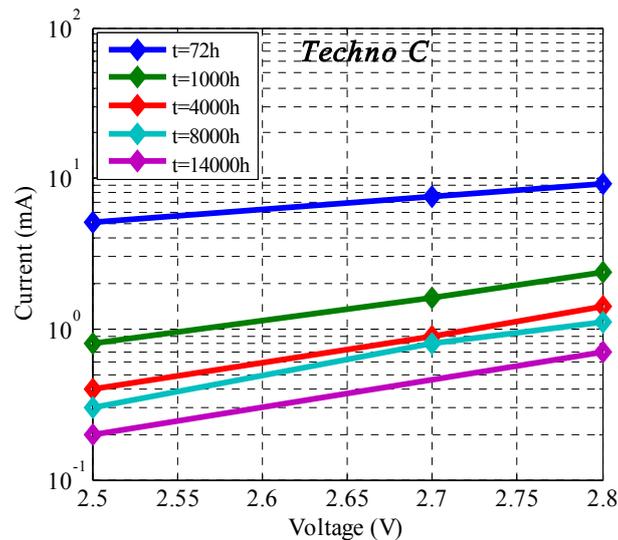


Figure 2.13 Dépendance du courant de fuite avec la tension au cours du vieillissement calendaire

### 2.3.4 Effet de la température sur le courant de fuite

Le courant de fuite d'un élément vieilli dépend de la température. Une augmentation de la température de test des supercondensateurs en vieillissement calendaire simple conduit à une augmentation du courant de fuite. Ce comportement justifie l'accélération de l'auto décharge à haute température.

Pour étudier l'effet de la température sur le courant de fuite, nous avons réalisé une série de tests de vieillissement calendaire court où on applique une variation lente de température, en montée et en descente. Ce type d'essais correspond à du cyclage thermique lent et sera traité plus en détails dans le chapitre suivant.

Comme illustré sur la Figure 2.14, une baisse de température entraîne une diminution du courant de fuite. Ce comportement s'explique par le fait que les contraintes auxquelles le composant est soumis sont plus faibles à 40°C qu'à 50°C. L'auto décharge est aussi plus importante à 50°C qu'à 40°C comme montré précédemment. Cependant, l'évolution du courant de fuite est caractérisée par une phase d'augmentation avant de tendre asymptotiquement vers une valeur plus faible. Cette évolution est le résultat d'une légère variation de la tension appliquée lors des deux changements de température.

Ce comportement correspond à une phase de transition entre deux états d'équilibre provoquée par la dépendance de la tension à vide et de l'impédance avec la température [65]. La différence entre les deux amplitudes de variation de la tension observées pendant les phases de changement de température, en montée et en descente, provient du fait que dans le premier cas, l'augmentation de la tension engendrée par l'augmentation de la température stoppe l'injection de courant par le dispositif de floating. L'élément se retrouve donc en régime d'auto-décharge et le dispositif recommence à injecter du courant dès que la tension repasse en deçà de la valeur de consigne. En outre, dans le cas d'une décroissance de température, la légère diminution de la tension engendrée force le dispositif de floating à augmenter le courant.

Dans ce cas, la valeur finale de courant après cette phase transitoire est inférieure à la valeur de départ mesurée à une température plus haute.

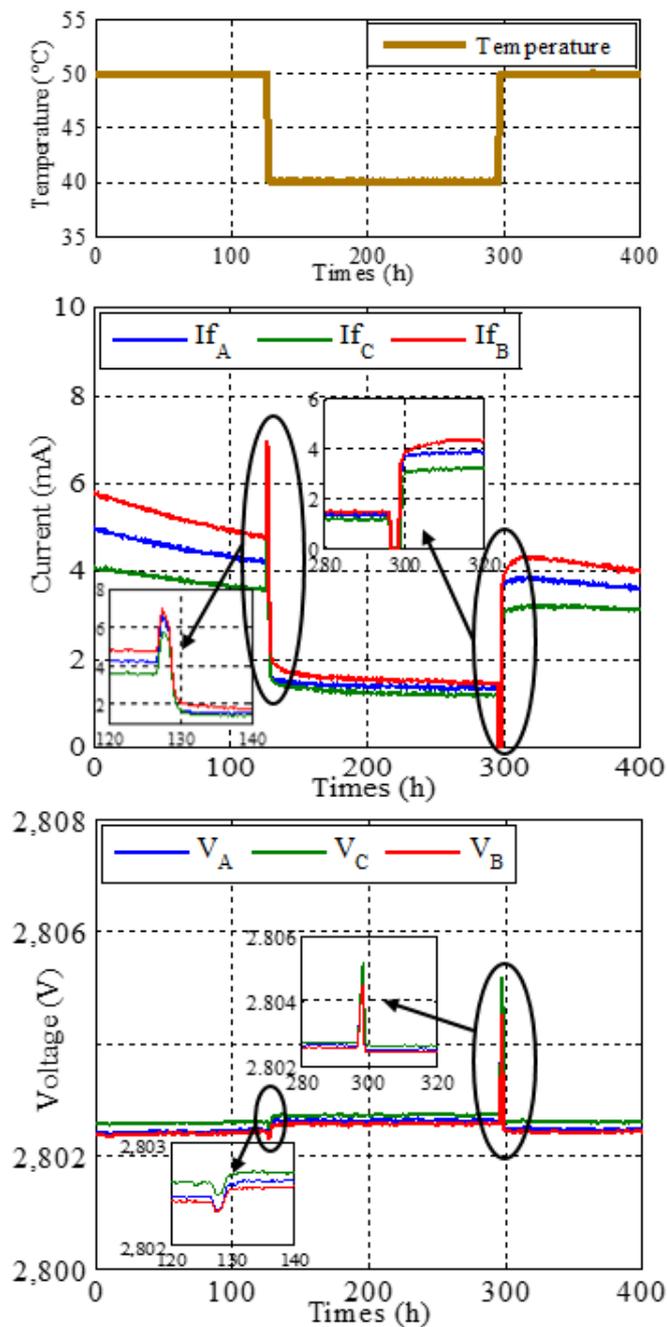


Figure 2.14 Dépendance en température du courant de fuite lors du vieillissement calendaire

### 2.3.5 Impact des conditions des tests de vieillissement calendaire.

Cette partie traite de l'influence des différentes conditions de test, température et tension, sur la dynamique d'évolution du courant de fuite pendant le vieillissement calendaire simple. Pour évaluer l'impact des conditions de tests, on retient la valeur du courant de fuite à 3000h pour les trois technologies comme illustré sur la Figure 2.15.

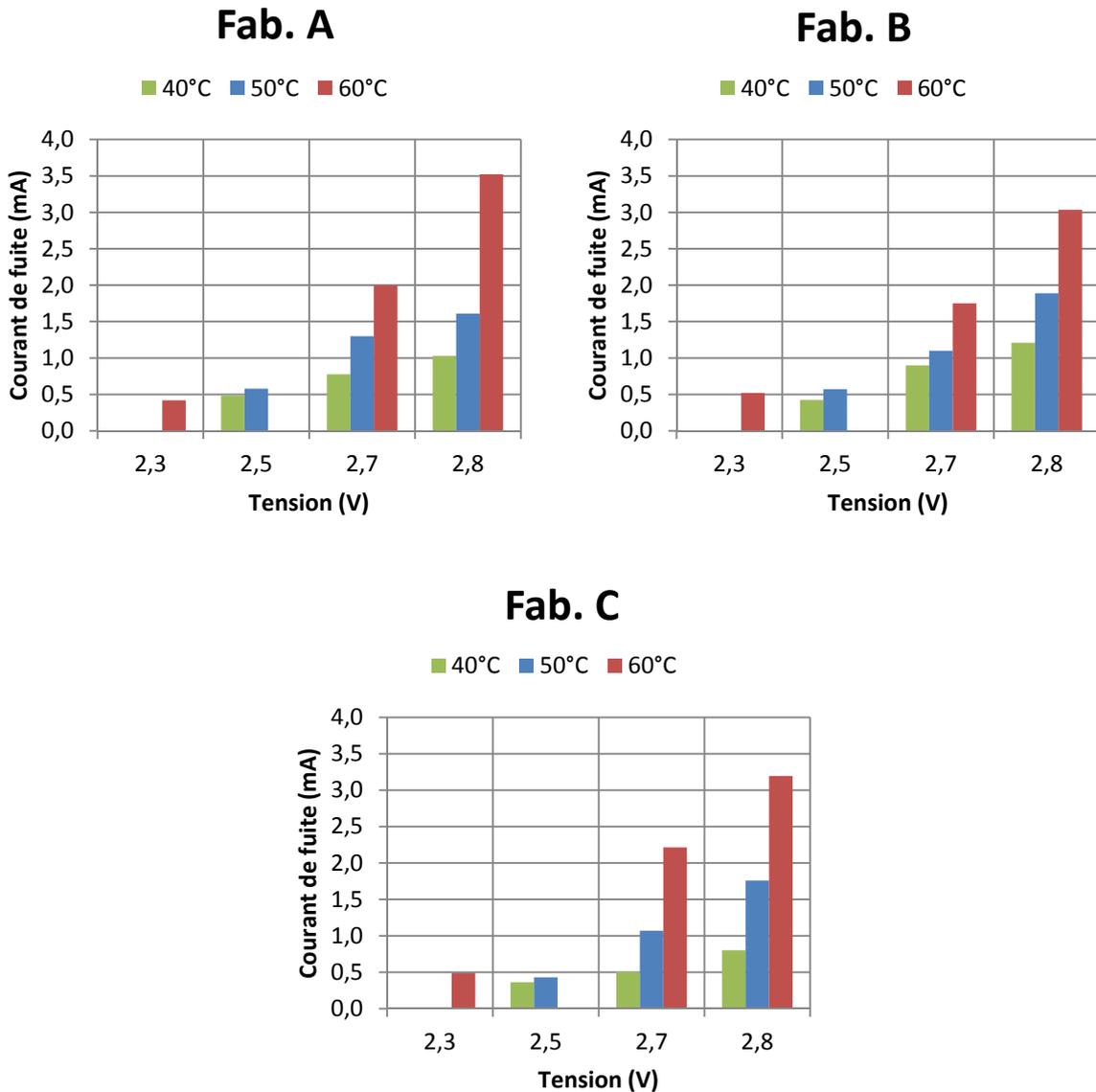


Figure 2.15 Synthèse des mesures de courant de fuite pour les trois fabricants à 3000 heures de vieillissement calendaire simple

Ces résultats montrent l'augmentation du courant de fuite avec la tension et la température pour les trois fabricants et mettent en évidence la hiérarchie de la sévérité des contraintes en tension et en température.

## 2.4 Modélisation du courant de fuite

### 2.4.1 Mécanismes pris en compte

Dans cette partie, un modèle mathématique du courant de fuite est présenté. A cet effet, les comportements capacitif et non capacitif doivent être pris en considération.

L'évolution de la tension lors d'une décharge d'un condensateur idéal sur une résistance  $R_p$  est donnée par l'équation Eq. 2.10 où  $U_0$  correspond à la tension initiale.

$$U(t) = U_0 \exp\left(-\frac{t}{RC}\right) \quad \text{Eq. 2.10}$$

Dans le cas d'un condensateur à double couche électrique, pour lequel le comportement n'est pas purement capacitif, d'autres mécanismes doivent être pris en compte [79]. Par exemple, en plus du courant de fuite, des courants dus à des réactions de transfert de charge faradiques causées par des impuretés sont également présents. Dans le cas de processus faradiques, le changement de potentiel peut être décrit par l'équation de Tafel (Eq. 2.11) [80].

$$\Delta U_{faradic} = -\frac{RT}{\alpha F} \text{Log} \frac{\alpha F i_0}{RTC} - \frac{RT}{\alpha F} \text{Log} \left( t + \frac{Ck}{i_0} \right) \quad \text{Eq. 2.11}$$

La constante  $\alpha$  représente le coefficient de transfert de charge,  $k$  est une constante d'intégration,  $F$  est la constante de faraday,  $R$  et  $T$  sont la constante de gaz parfait et la température absolue respectivement.  $C$  correspond à la capacité et  $i_0$  est la densité de courant d'échange. Le modèle basé sur cette équation permet de décrire l'auto décharge engendrées par :

- des réactions faradiques entre des espèces chimiques peu concentrées, comme dans le cas de la décomposition de l'électrolyte par exemple,
- des réactions d'oxydo-réduction à l'interface électrodes-électrolyte causées par des impuretés au niveau de la surface de carbone activé.

Finalement, le modèle proposé est composé d'une fonction exponentielle et d'une autre fonction non linéaire en fonction du temps permettant de prendre en compte les changements de potentiel causés par les processus faradiques tel que décrit dans l'équation Eq. 2.12.

$$i_{fuite}(t) = x_1 \cdot \exp(x_2 \cdot t) + x_3 \cdot \frac{\text{Log}(t)}{t} + x_4 \quad \text{Eq. 2.12}$$

La fonction  $\frac{\text{Log}(t)}{t}$  est utilisée pour modéliser les mécanismes de diffusion et les processus faradiques qui interviennent dans la première phase d'évolution du courant de fuite. Pour des états de vieillissement avancés, ce terme devient négligeable devant le terme exponentiel.

On peut noter également que les mécanismes de diffusion sont généralement décrits par une fonction racine carrée du temps. Dans notre cas, compte tenu de la durée importante des tests devant les constantes de temps de diffusion, il n'est pas nécessaire d'introduire cette fonction dans notre modèle [81].

## 2.4.2 Validation du modèle

Le modèle basé sur l'équation Eq. 2.12 a été testé et validé grâce à des résultats expérimentaux obtenus sur les trois technologies à différentes conditions de vieillissement calendaire. La Figure 2.16 montre une comparaison entre les résultats expérimentaux et simulés dans le cas d'un vieillissement calendaire simple à 2.8V et 50°C.

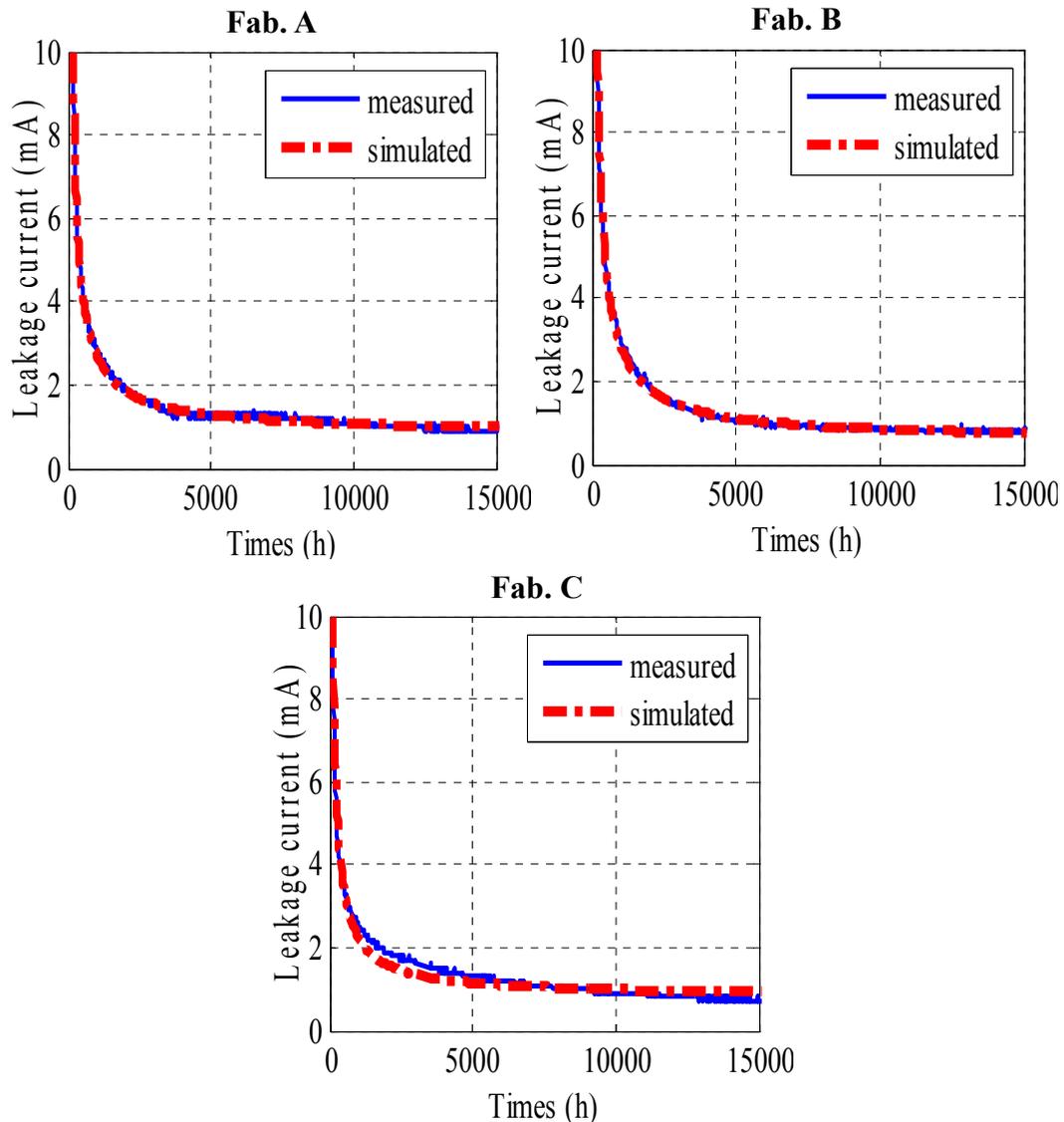


Figure 2.16 Comparaison entre courant de fuite simulé et mesuré lors d'un vieillissement calendaire simple à 2.8V et 50°C pour les trois fabricants

### 2.4.2.1 Optimisation des paramètres de simulation

Les paramètres du modèle sont obtenus par une méthode d'optimisation basée sur l'algorithme Gauss-Newton, souvent utilisé pour résoudre des problèmes non linéaires. L'objectif de cette méthode est de trouver itérativement le minimum de la fonction Eq. 2.13 jusqu'à converger vers les paramètres optimaux.

$$S(\beta) = \sum_{i=1}^m r_i(\beta)^2 \quad \text{Eq. 2.13}$$

Les  $r_i$  sont les résidus utilisés pour trouver les paramètres  $\beta$ , ( $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  et  $x_4$ ), tels que l'écart entre le modèle  $y = f(t, \beta)$  et les points de mesures ( $t_i, y_i$ ) soit minimal. La Figure 2.17 montre le cas d'une application de notre modèle sur des éléments vieillis à une température de 60°C et une tension de 2.8V. Comme on peut le constater, la moyenne de l'erreur relative entre la simulation et les données expérimentales ne dépasse pas 0.04.

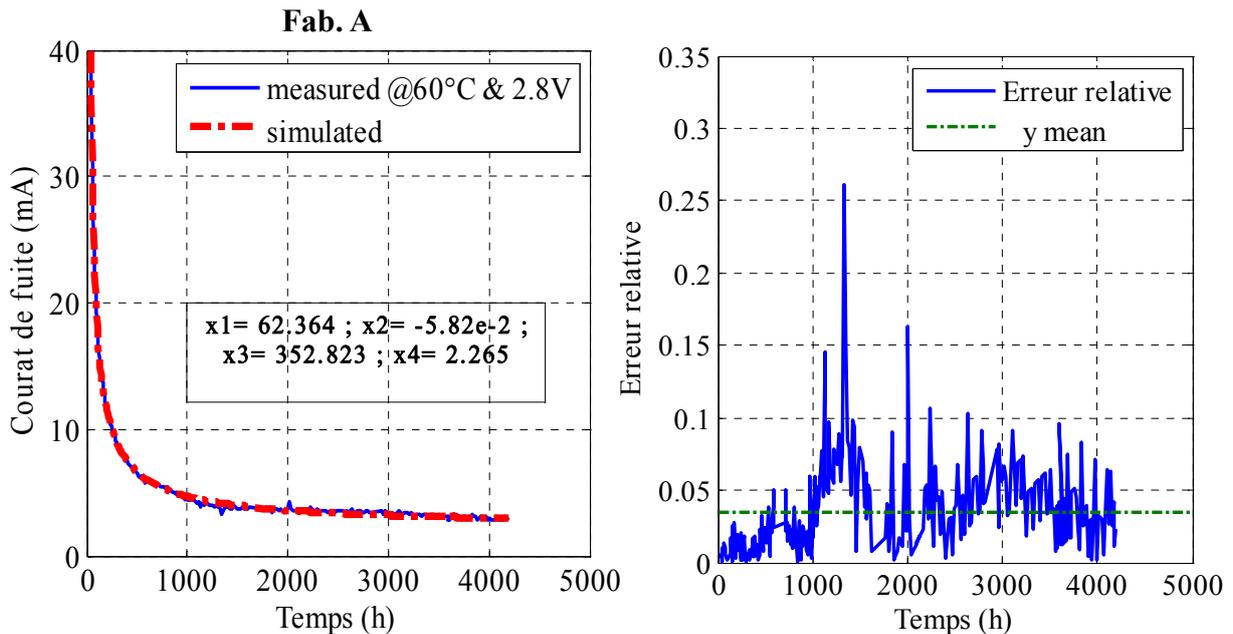


Figure 2.17 Exemple de simulation du courant de fuite et erreur relative lors du vieillissement calendaire à 60°C et 2.8V sur la technologie A

Il faut noter que les résultats expérimentaux du courant de fuite utilisés pour trouver les paramètres de simulations correspondent à la moyenne de trois échantillons de la même technologie, vieillis dans les mêmes conditions.

#### 2.4.2.2 Dépendance des paramètres de simulation avec les conditions de test

En appliquant le modèle proposé sur l'ensemble des tests de vieillissement calendaire simple, nous obtenons différents paramètres pour chaque condition d'essai et chaque technologie. Dans cette partie, nous proposons de classer ces paramètres en fonction des différentes conditions et de leurs évolutions.

Le Tableau 2.5 présente les paramètres optimaux du modèle appliqué aux tests de vieillissement calendaire simple à 50°C pour les trois technologies et pour les différentes tensions. Le traitement de ces paramètres par technologie montre que ces derniers ont une dépendance linéaire en fonction de la tension. La Figure 2.18 montre l'évolution des paramètres en fonction de la tension pour les trois technologies à 50°C. Cette évolution nous permet d'estimer les paramètres du modèle pour d'autres valeurs de tension et donc connaître

et estimer le courant de fuite nécessaire pour le maintien des composants à une tension donnée et pour une température connue.

Tableau 2.5 Paramètres de simulation pour les trois fabricants en fonction de la tension à la température 50°C

Température = 50°C	Fab. A			Fab. B			Fab. C		
Tension (V)	2.5	2.7	2.8	2.5	2.7	2.8	2.5	2.7	2.8
$x_1$	271.40	21.06	153.18	950.89	744.86	221.12	318.87	388.67	395.83
$x_2$	-0.076	-0.015	-0.031	-0.099	-0.076	-0.045	-0.064	-0.065	-0.068
$x_3$	130.26	249.29	286.38	164.57	278.34	335.37	110.72	157.84	212.12
$x_4$	0.197	0.445	0.798	0.129	0.244	0.547	0.185	0.596	0.795

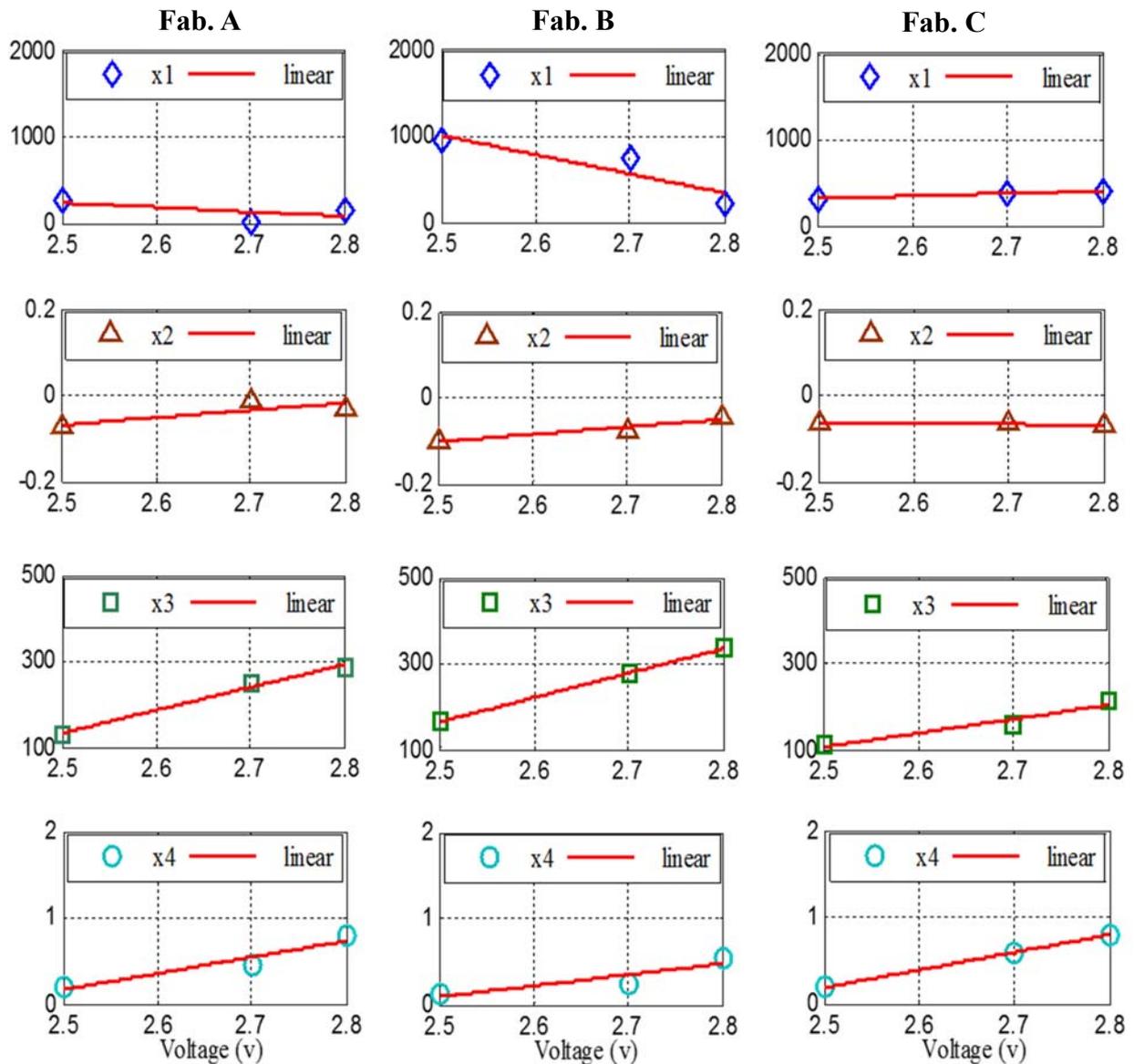


Figure 2.18 Evolution des paramètres du modèle de courant de fuite avec la tension pour les trois fabricants à 50°C

A partir des données issues des différents laboratoires, où chaque laboratoire a fait des tests de vieillissement à une température donnée, nous avons étudié l'évolution des paramètres du modèle mathématique en fonction des tensions sous les températures 40°C et 60°C. Comme illustré sur les Figure 2.19 et Figure 2.20, les paramètres du modèle de courant de fuite évoluent linéairement pour ces deux températures. Ces deux figures ont été tracées en se basant sur les données des Tableau 2.6 et Tableau 2.7. Il faut noter que les mesures de courant de fuite dans les trois laboratoires n'ont pas été réalisées avec le même dispositif. Par conséquent, la précision des mesures n'est pas rigoureusement identique. De plus, à cause d'un bruit de mesure sur les données brutes à 60°C, celles-ci ont dû être filtrées avant d'être exploitées. Pour ces raisons (différences de mesure entre laboratoires et problématique de filtrage), nous avons rencontré un problème à trouver une relation en fonction de la température. Ce qui explique le traitement de chaque température séparément.

Tableau 2.6 Paramètres de simulation pour les trois fabricants en fonction de la tension à 40°C

Température = 40°C	Fab. A			Fab. B			Fab. C		
Tension (V)	2.5	2.7	2.8	2.5	2.7	2.8	2.5	2.7	2.8
$x_1$	77181	24493	11.68	25190	19463	16231	6605	4150	4352
$x_2$	-0.927	-0.435	-0.006	-0.442	-0.393	-0.388	-0.509	-0.391	0.499
$x_3$	84.463	189.02	166.77	84.696	147.29	191.34	68.587	94.839	129.60
$x_4$	0.132	0.195	0.448	0.143	0.195	0.448	0.138	0.304	0.526

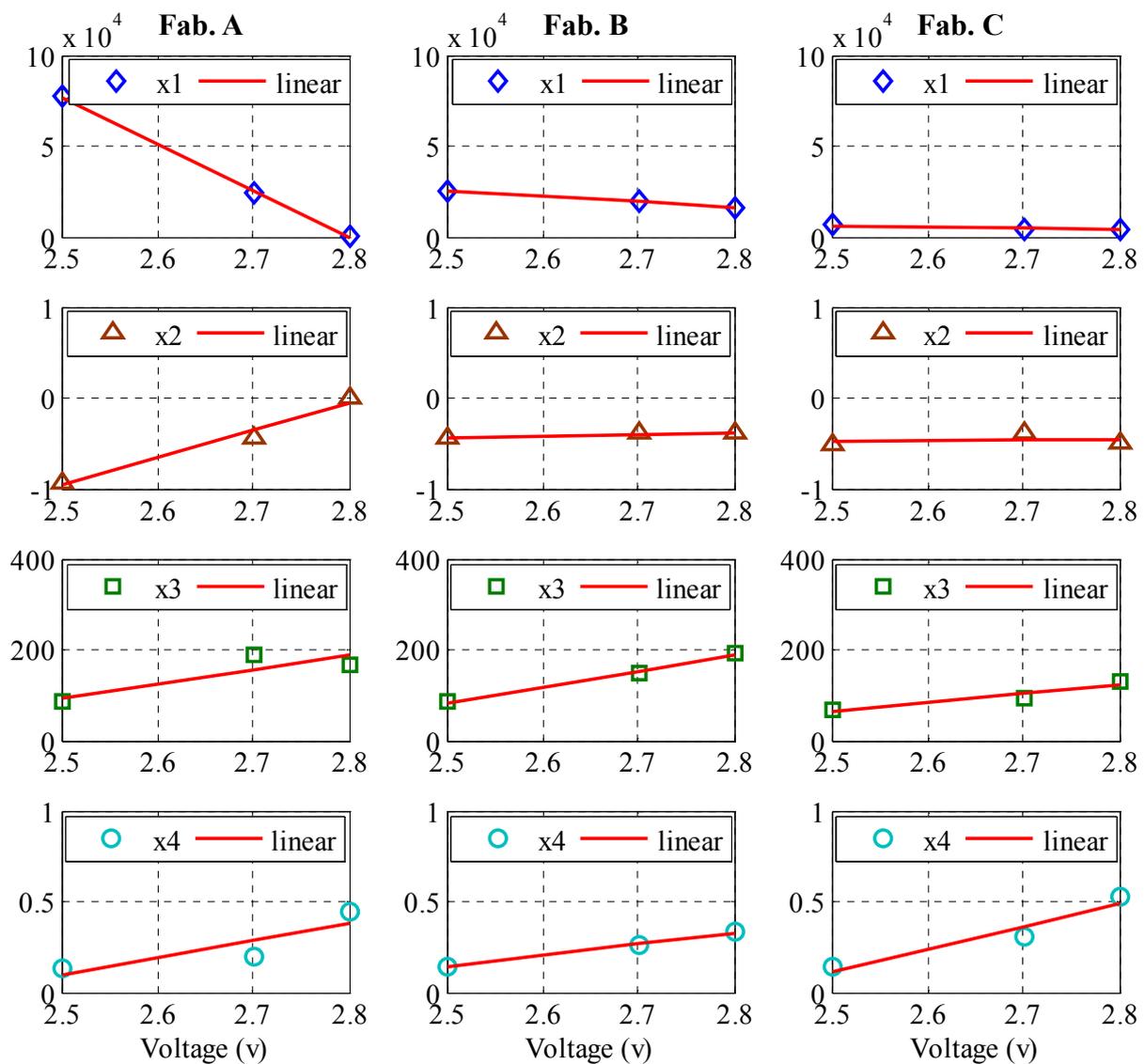


Figure 2.19 Evolution des paramètres du modèle de courant de fuite avec la tension pour les trois fabricants à 40°C

Tableau 2.7 Paramètres de simulation pour les trois fabricants en fonction de la tension à 60°C

Température = 60°C	Fab. A			Fab. B			Fab. C		
Tension (V)	2.5	2.7	2.8	2.5	2.7	2.8	2.5	2.7	2.8
$x_1$	62.36	34.77	378.75	144.52	29.70	1011.3	34.69	46.93	280.66
$x_2$	-0.058	-0.037	-0.852	-0.059	-0.117	-1.317	-0.057	-0.055	-0.114
$x_3$	352.82	302.56	96.35	363.65	289.29	99.22	98.578	182.88	248.58
$x_4$	2.264	1.370	0.245	2.155	1.160	0.530	0.171	1.796	2.682

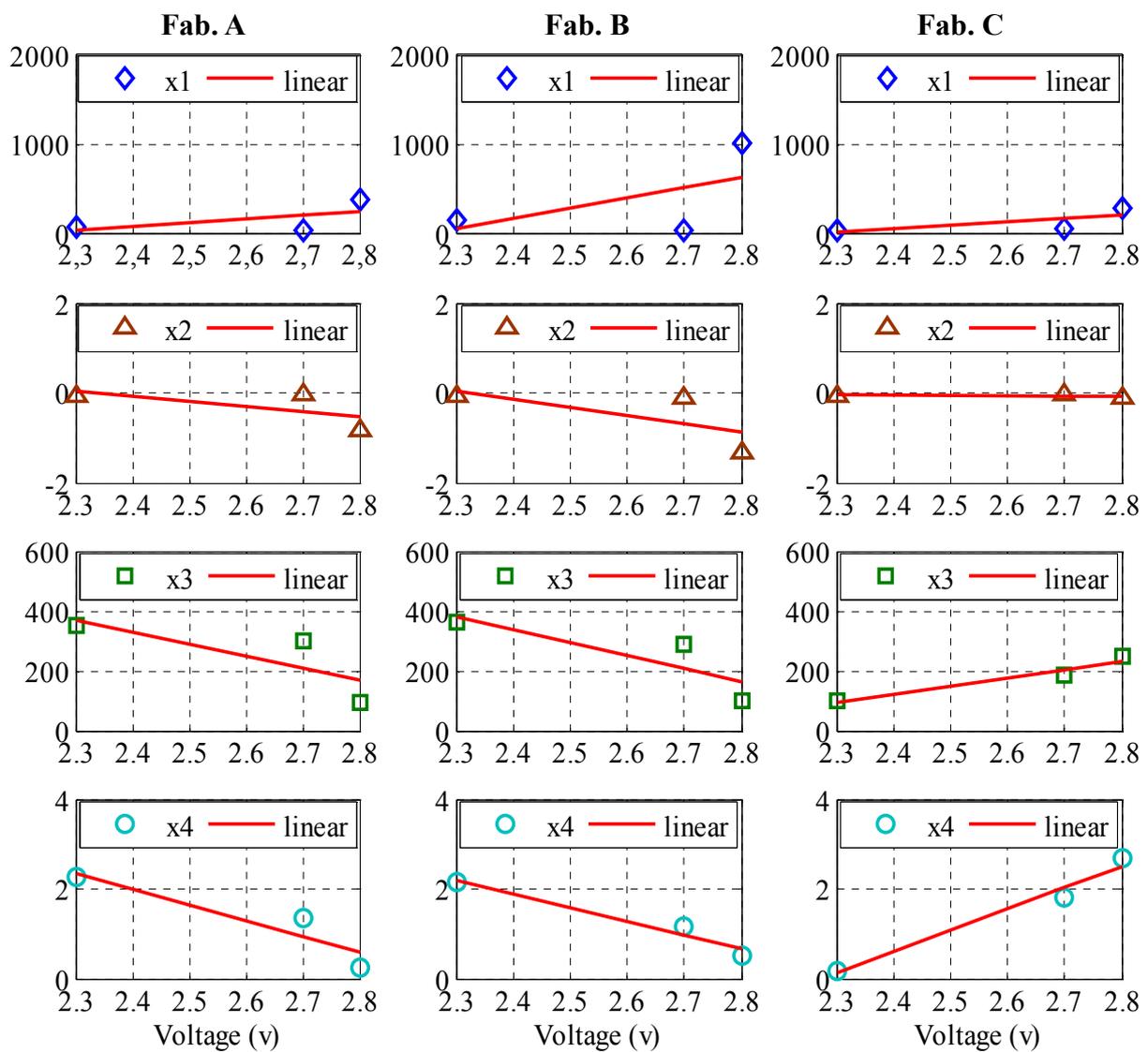


Figure 2.20 Evolution des paramètres du modèle de courant de fuite avec la tension pour les trois fabricants à 60°C

## 2.5 Conclusion

L'étude du courant de fuite des supercondensateurs lors des essais de vieillissement calendaire simple a été menée dans ce chapitre. Après une étude des caractéristiques et des facteurs de vieillissement qui nous permettent de comprendre le mécanisme de dégradation des performances internes des composants, nous nous sommes intéressé au courant de floating mesuré tout au long des tests et nous avons étudié les différents facteurs qui influent sur ce courant. Une étude de l'auto décharge a été faite en lien avec le courant de fuite. En effet, le suivi du courant de fuite dans le cas du vieillissement calendaire permet de disposer d'un paramètre supplémentaire directement mesurable en ligne et qui peut être exploité pour conforter certaines hypothèses sur les phénomènes internes de dégradation des performances.

Dans ce cadre, un modèle mathématique permettant de décrire l'évolution du courant de fuite en fonction du vieillissement a été élaboré et validé. Une base de données expérimentales contenant des mesures de courant de fuite pour des tests de vieillissement allant jusqu'à 15000 heures a été utilisée pour cette étude.

Le modèle développé possède une bonne précision pour l'ensemble des conditions de tests en tension et en température, pour les trois technologies. Enfin, l'étude de l'évolution des paramètres du modèle en fonction de la tension à différentes températures conduit à des relations linéaires.

# Chapitre 3

## Effet d'un cyclage thermique lent sur le vieillissement calendaire

### 3.1 Introduction

Dans les applications transport, la variation de température, que ce soit en fonctionnement ou en mode de stationnement, est une contrainte majeure. Les supercondensateurs sont soumis à du cyclage thermique de deux natures différentes. En utilisation, pour une température ambiante donnée, les sollicitations en puissance peuvent conduire à des auto-échauffements à l'origine d'un cyclage thermique « rapide ». En revanche, en mode de stationnement, les variations de température ambiante, du type jour/nuit ou saisonnier, correspondent à du cyclage thermique lent. La diminution des performances causée par le maintien de la tension avec un cyclage thermique périodique lent est étudiée dans ce chapitre.

L'objectif de ce chapitre est, dans un premier temps, l'exploitation des résultats expérimentaux des tests de vieillissement en calendaire simple et en cyclage thermique pour quantifier les facteurs d'accélération en fonction des différentes contraintes de température. Dans un second temps, il s'agit de réaliser la synthèse de ces résultats et de trouver les caractéristiques spécifiques du cyclage thermique par rapport au calendaire simple. Cette approche s'appuie sur la comparaison des paramètres de deux modèles basés sur une description physique de la structure poreuse, l'un utilisant des éléments à phase constante (CPE), l'autre étant de type multi pores (MP).

### 3.2 Test de vieillissement avec cyclage thermique

#### 3.2.1 Présentation du banc d'essais

Le test de cyclage thermique est un test de vieillissement dont le principe est de maintenir une tension constante aux bornes des éléments, mais contrairement au calendrier simple, la température varie d'une manière périodique entre deux valeurs fixes [82] [83]. Le cyclage thermique retenu ici repose sur un profil caractérisé par une température haute, une température basse, une période de changement de plateau de température de deux semaines et un rapport cyclique de 50%. En effet, le changement périodique de la température est une contrainte importante pour l'application automobile et le profil adopté a été validé par un constructeur et un équipementier au sein du projet SUPERCAL.

La tension aux bornes des supercondensateurs durant ces tests est maintenue à 2,8V grâce au dispositif de maintien déjà utilisé dans le cas des tests de vieillissement calendaire. Pour cette même tension, trois profils de température ont été choisis : [40°C, 50°C], [40°C, 60°C] et [50°C, 60°C]. L'exemple du [40°C, 50°C] est montré sur la Figure 3.1. Il faut noter que le passage d'un plateau à l'autre est relativement lent avec une pente constante de +/- 0.1°C/min pour tous les essais.

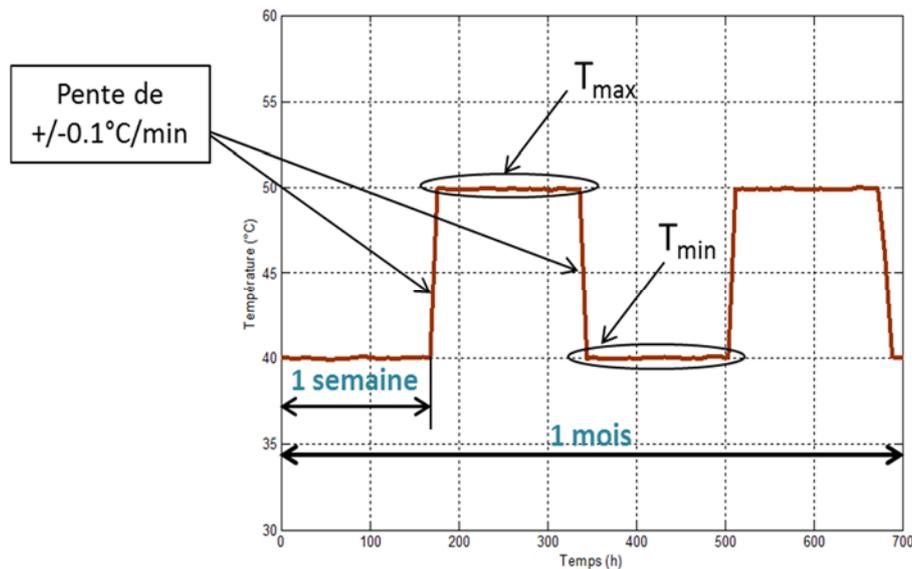


Figure 3.1 Détail d'un des profils de cyclage thermique retenus [40°C, 50°C]

Pendant la totalité de la durée d'essais, les supercondensateurs sont placés à l'intérieur d'une enceinte climatique programmable Friocell. Cette enceinte permet de contrôler la pente de montée et de descente de température et de programmer ses changements périodiques tout au long du test de vieillissement. La Figure 3.2 présente le dispositif expérimental en état de fonctionnement. Au-dessus de l'enceinte climatique, et de part et d'autre de la centrale d'acquisition, on peut distinguer les boîtes de connexion aux cellules permettant d'assurer de manière individuelle, soit le maintien avec mesure du courant de fuite, soit la caractérisation par spectroscopie d'impédance par exemple.

Dans cette étude, nous avons sélectionné ces valeurs des températures et de tension pour pouvoir comparer les résultats obtenus avec ceux issus des tests de vieillissement calendaire simple. Les mêmes technologies des supercondensateurs ont été utilisées, 3000F avec électrolyte à base d'acétonitrile, et trois échantillons pour chacun des trois constructeurs ont été testés.



Figure 3.2 Banc de cyclage thermique en fonctionnement

### 3.2.2 Conditions expérimentales

Le plan d'expérience repose notamment sur le choix des conditions de test pour accélérer les mécanismes de vieillissement sans l'introduction de mécanismes supplémentaires non existants en usage réel [84] [85].

Dans le cas du cyclage thermique, l'élément testé échange avec son environnement de l'énergie de nature électrique essentiellement et mais également sous forme de chaleur. Cela revient donc à considérer en première approximation que le niveau des contraintes appliquées aux éléments est lié à leur énergie interne au travers de la température et de la tension. Dans notre cas, la température représente une grandeur non stationnaire, contrairement à la tension, dont les variations résultent des profils définis.

La tension de maintien choisie, 2.8V, et les combinaisons de températures sélectionnées, 40/50°C, 40/60°C, 50/60°C, doivent permettre de réduire la durée envisagée des essais de vieillissement. Cependant, ces conditions restent toujours inférieures aux valeurs maximales de tension et de température fixée par les fabricants. Le dépassement de ces conditions limites d'utilisation peut provoquer l'apparition des mécanismes de dégradations autres que ceux observés en fonctionnement normale. Enfin, pour valider la représentativité des résultats, trois cellules sont systématiquement soumises à ces mêmes conditions de test.

Les critères pour arrêter les essais de vieillissement correspondent généralement à une perte de 20% de la capacité ou le doublement de la résistance par rapport aux valeurs initiales. Dans le cadre de ce travail, nous avons cependant choisi d'aller au-delà de ces critères pour pouvoir suivre le comportement jusqu'à la défaillance et ainsi observer la probable accélération de perte de capacité et/ou augmentation de résistance en fin de vie, même si celle-ci intervient longtemps après le franchissement des critères classiques.

Les supercondensateurs testés en cyclage thermique sont câblés et instrumentés individuellement. La mesure de la tension au niveau de chaque cellule est faite d'une manière

qui permet d'éliminer l'influence de la résistance de contact entre les bornes et le câble de puissance sur la mesure. La température moyenne des éléments est maintenue aux valeurs définies en programmant les consignes de l'environnement climatique. La disposition aussi des échantillons à l'intérieur de cette dernière est faite d'une manière qui assure un flux d'air identique pour tous les éléments dans le but d'éviter une disparité de température trop importantes entre les cellules testées.

### 3.2.3 Suivi du vieillissement

Pour le cyclage thermique, comme pour le calendrier simple, les caractérisations périodiques sont faites dans les domaines fréquentiel et temporel. Ce suivi de performances durant le vieillissement des supercondensateurs porte alors sur l'évolution de la capacité et de la résistance. Nous utilisons les mêmes outils de mesure et de caractérisation utilisés pour le calendrier simple afin d'éviter l'introduction d'erreurs supplémentaires de mesures due aux différences entre les appareils. Pour les caractérisations fréquentiels, la mesure de l'impédance se fait alors dans le même intervalle [10 mHz ; 1kHz] qui est plus adapté à l'usage des supercondensateurs dans l'application des automobiles, car l'impulsion de puissance requise par ces systèmes auront principalement leur spectre de fréquences à l'intérieur de cet intervalle [42]. La même méthode de caractérisation temporelle est aussi appliquée.

Les tests de cyclage thermique ont tous démarrés à la température basse définie dans les trois profils, c'est-à-dire 40°C pour les profils [40°C, 50°C] et [40°C, 60°C], 50°C pour le profil [50°C, 60°C]. Cette température est également la température des caractérisations périodiques, ce qui permet d'obtenir des points de caractérisation à la même température que celles correspondant aux points initiaux.

### 3.2.4 Résultats expérimentaux

#### 3.2.4.1 Indicateurs de vieillissement

L'exploitation et l'interprétation des résultats expérimentaux de vieillissement et la connaissance des différents modes de dégradations et phénomènes physiques internes sont essentielles et nécessaires pour l'étude de fiabilité des supercondensateurs. Pour cet effet, la quantification du vieillissement des éléments a été procédée avec le suivi de plusieurs paramètres comme la résistance, la capacité et le courant de fuite. La Figure 3.3 représente l'évolution de la capacité à 10mHz et de l'ESR à 100mHz pour l'ensemble des trois échantillons d'une technologie testée avec une tension de 2.8V et un cyclage thermique entre 40°C et 60°C.

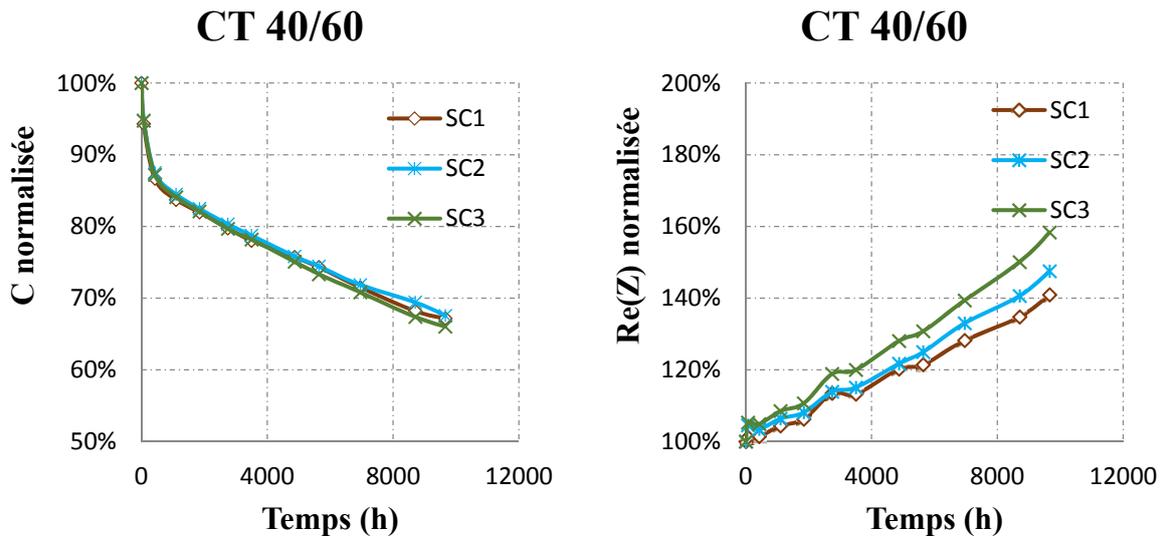


Figure 3.3 Evolution de  $C$  et  $Re(Z)$  normalisés pour trois échantillons testés à 2.8V et 40/60°C

### 3.2.4.2 Effet de la température sur la durée de vie

Lorsqu'un supercondensateur est sous tension, une double couche électrique se forme à l'interface entre chaque électrode poreuse et l'électrolyte. En raison de l'intervalle de stabilité limitée des matériaux des électrodes, la décomposition électrochimique de l'électrolyte peut se produire si on applique une tension très élevée aux bornes de la cellule [86]. L'électrolyte contient un sel dissous dans un solvant comportant des anions et des cations. Même si l'électrolyte reste dans sa totalité une solution électriquement neutre, son rôle est essentiel car la présence des différents ions sont à l'origine du stockage électrostatique à l'interface électrode / électrolyte [87]. La stabilité électrochimique de l'électrolyte détermine la limite de la tension de fonctionnement.

L'électrolyte des supercondensateurs utilisés dans nos tests est à base d'acétonitrile. Dans ce cas, la tension doit être inférieure à 3.3V afin d'éviter une surpression à l'intérieur des éléments à cause du dégagement importante de gaz qui commence à apparaître à partir de 3.0V pour des hautes températures (supérieures ou égale à 70°C) [88].

La température est un facteur de très grande importance qui affecte de nombreux phénomènes à l'intérieur du supercondensateur comme la conductivité ionique. D'autre part, un traitement thermique permet l'amélioration de la conductivité du charbon actif. Cependant, le volume poreux des électrodes peut simultanément diminuer [89] [90]. Certains profils d'utilisation des supercondensateurs conduisent à la réduction de la durée de vie et de l'efficacité. Cela est dû à la génération d'une quantité de chaleur interne qui peut provoquer la décomposition des solvants dans les solutions d'électrolyte conduisant à une production de gaz telle que décrite précédemment. Ainsi, une réduction significative de la durée de vie est le résultat de ce processus chimique [91] [92].

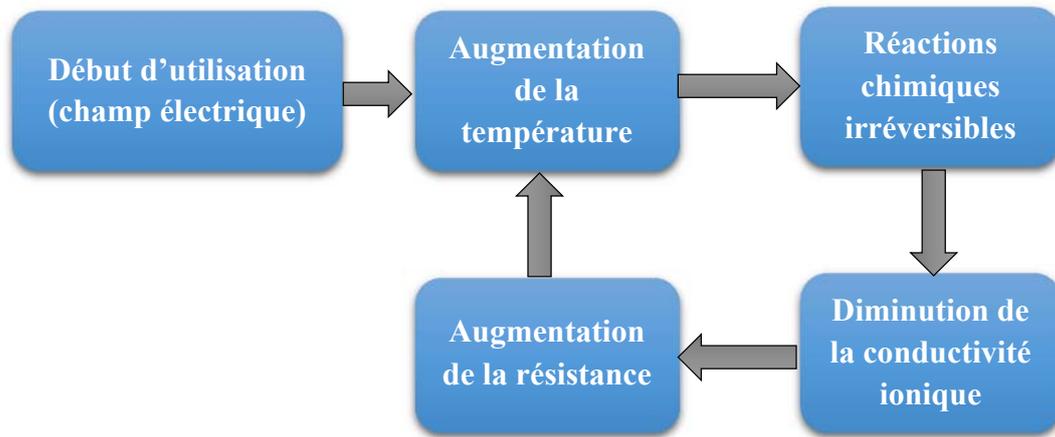


Figure 3.4 Processus de cycle thermique d'un supercondensateur

L'augmentation de la température de fonctionnement ainsi que du nombre de cycles thermiques conduit à multiplier le nombre de réactions chimiques irréversibles dans l'électrolyte [93]. En considérant ce système comme thermodynamiquement fermé en équilibre, et suivant la loi expérimentale de Van't Hoff [94], des réactions endothermique et exothermique vont apparaître à l'intérieur du supercondensateur suite à une variation de la température. Le nombre des ions et cations libres diminuent à cause de ces réactions, ce qui engendre une réduction de la conductivité ionique qui est directement liée à la concentration des espèces chimiques. Par conséquent, la résistance augmente et il en résulte la génération d'une quantité de chaleur supplémentaire. Dans le cas particulier des tests abusifs, tests qui permettent de définir le comportement sous contraintes extérieures fortes, où l'énergie est amenée par une source extérieure, cela peut conduire au cours du temps à un emballement thermique en suivant le processus du cycle montré sur la Figure 3.4. Cependant, contrairement à ce qui est observé dans d'autres technologies (batteries typiquement), cet emballement thermique n'est pas auto-entretenu et l'arrêt des contraintes extérieures stoppe automatiquement le processus.

### 3.2.4.3 Evolution des paramètres en cyclage thermique

Au cours du vieillissement, des caractérisations périodiques dans le domaine fréquentiel sont faites à la température basse du cycle thermique. Pour analyser l'évolution du comportement fréquentiel, la partie réelle de l'impédance et la capacité déduite de la partie imaginaire sont représentées au cours du vieillissement.

La Figure 3.5 montre un exemple d'évolution du spectre d'impédance d'un élément testé à 2.8V et en cyclage 40/60°C pendant 12000 heures dans la gamme de fréquence [10mHz, 10kHz]. On constate une dégradation significative des performances sur la partie réelle et la capacité notamment aux basses fréquences où on assiste à une accélération de l'augmentation de la résistance.

Cette constatation est également vraie pour les deux autres technologies comme le montre la Figure 3.6. Donc pour les trois échantillons des trois technologies testées, on constate une augmentation importante de la résistance aux très faibles fréquences. Ce comportement rend l'évolution de la partie réelle des spectres avec le vieillissement non

régulière sur la totalité de l'intervalle de fréquence. Au contraire, en mode de vieillissement calendaire simple, l'évolution est régulière car l'augmentation de la résistance affecte uniformément toute la gamme de fréquences [38].

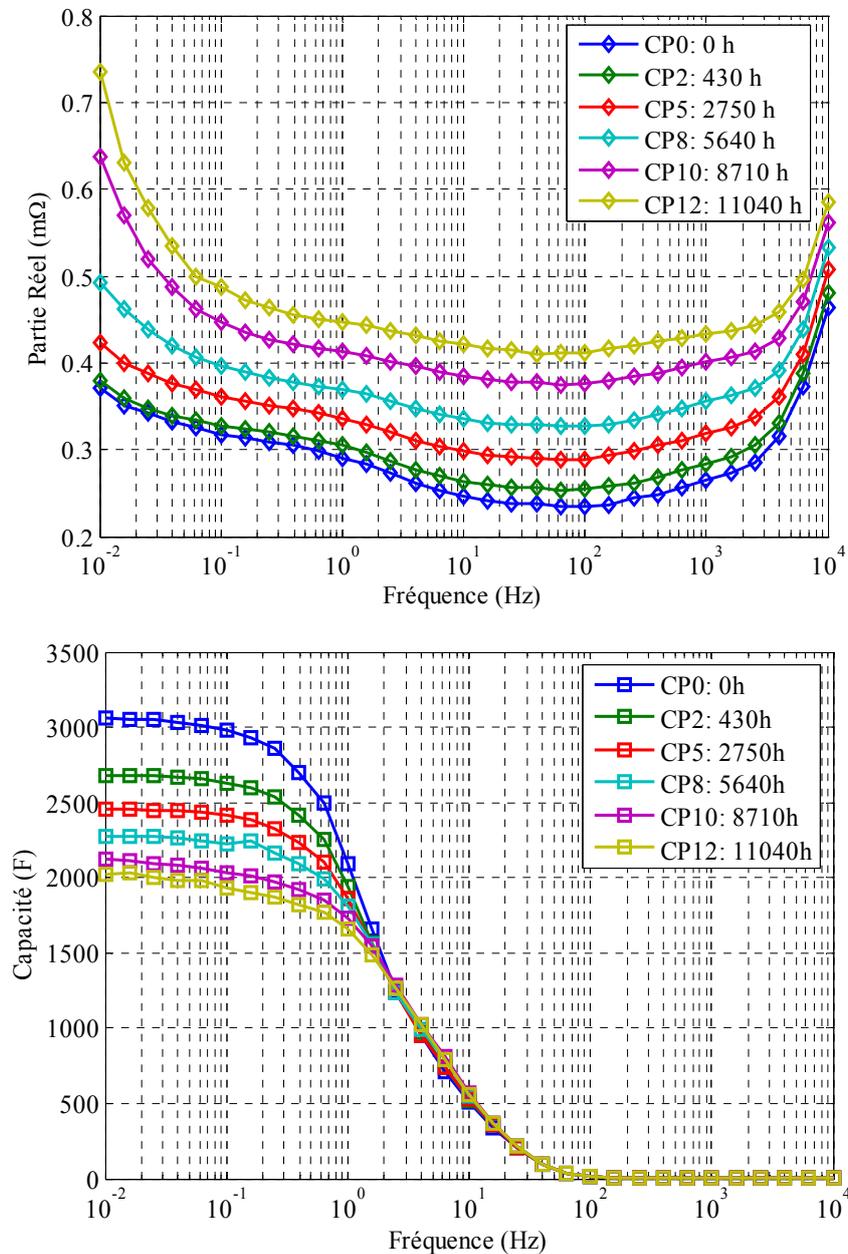
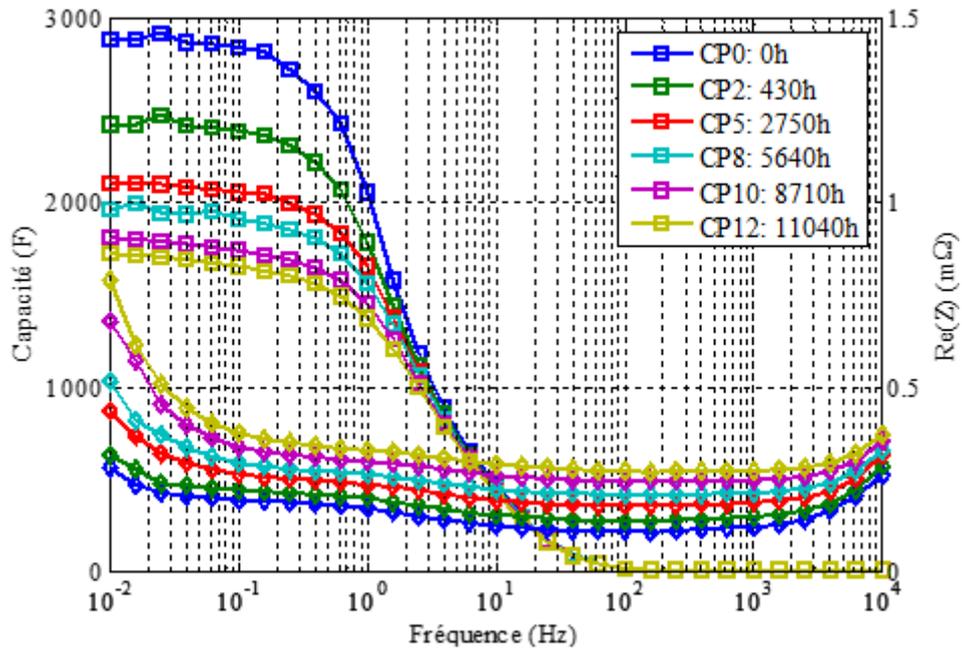
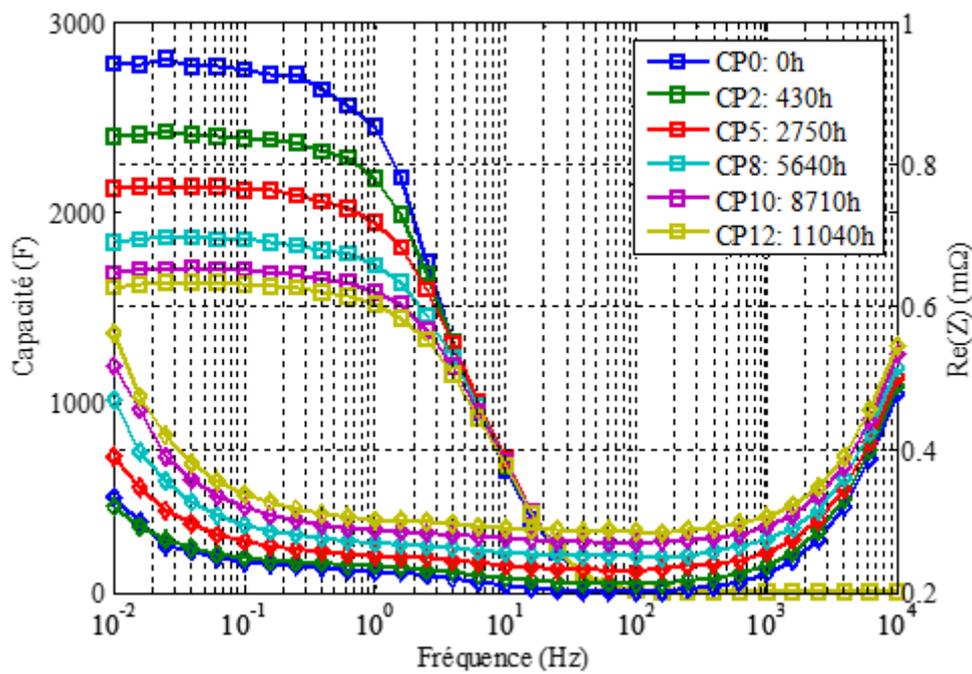


Figure 3.5 Evolution du spectre d'impédance d'un élément en cyclage thermique

Pour mieux étudier le vieillissement en cyclage thermique, une comparaison des résultats obtenus avec ceux issus du calendrier simple est nécessaire. La compréhension du comportement des supercondensateurs dans ce mode de vieillissement est importante pour l'utilisation de ces éléments dans l'application automobile. Pour cela, une approche basée sur la comparaison de l'évolution des paramètres physiques internes est adoptée et développée dans les paragraphes qui suivent. La comparaison des deux types de vieillissement est faite dans ce qui suit en mettant en regard l'évolution des paramètres physiques issus d'une modélisation basée sur la structure interne des supercondensateurs.



(a)



(b)

Figure 3.6 Evolution des spectres d'impédance en cyclage thermique pour les deux autres fabricants

### 3.3 Modélisation basée sur la description physique de la structure poreuse des supercondensateurs

Le comportement dynamique d'un supercondensateur est fortement lié à la mobilité des ions, à l'électrolyte utilisé et aux effets de la porosité. La nature des électrodes poreuses est aussi considérée comme l'une des principales caractéristiques internes des supercondensateurs [89]. A cause de la grande porosité, les effets cinétiques obtenus pour les électrodes des supercondensateurs diffèrent fortement de ceux correspondant aux électrodes planes des condensateurs films. Ainsi, on obtient une forte influence sur l'impédance des cellules. Pour cette raison, une modélisation par un simple circuit RC série ne permet pas une bonne description du comportement dynamique dans une large bande passante d'un supercondensateur. Dans ce chapitre, pour ces raisons, l'utilisation des modèles d'impédance fondés sur la description physique des structures poreuse est adoptée.

#### 3.3.1 Modèle électrique de base

Il existe actuellement plusieurs modèles électriques qui reposent sur des méthodes et principes différents. Dans notre cas, la modélisation électrique du supercondensateur repose sur la théorie de l'impédance d'une structure poreuse parfaite [95] pour laquelle :

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

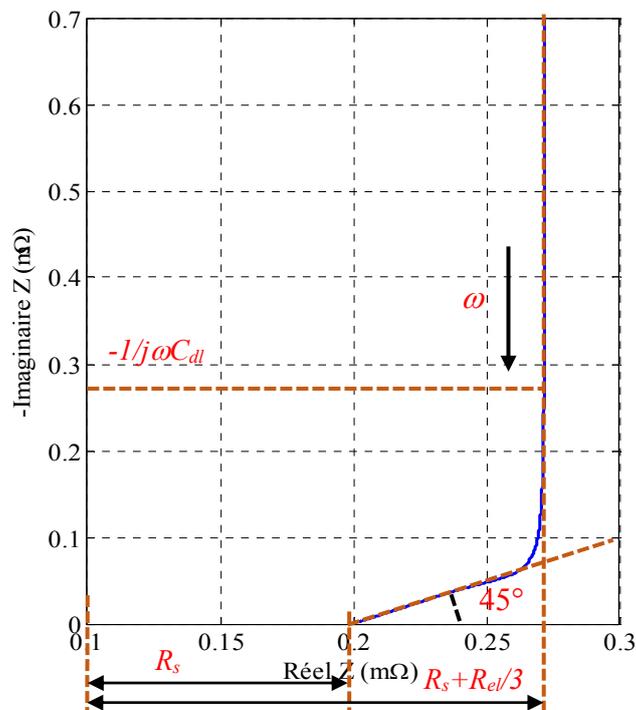


Figure 3.7 Principe de détermination des paramètres du modèle d'impédance d'une structure poreuse idéale

Le modèle d'un supercondensateur, issu d'une spectroscopie d'impédance (Figure 3.7), peut être représenté par un circuit équivalent composé de trois parties comme le montre la Figure 3.8 : une résistance série ( $R_s$ ), une inductance ( $L_s$ ) et une impédance complexe correspondant à la structure poreuse ( $Z_p$ ).

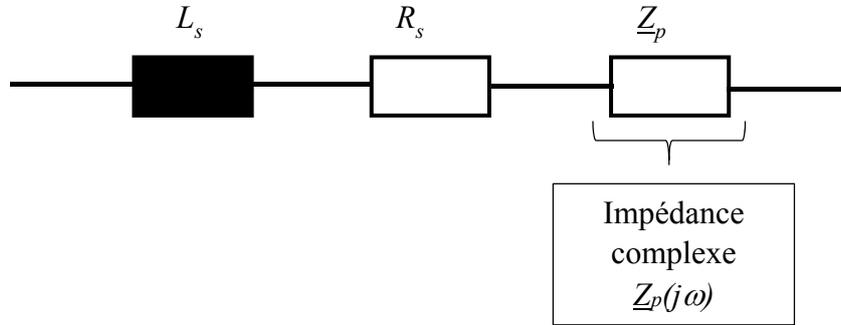


Figure 3.8 Circuit équivalent d'un supercondensateur

- $L_s$  représente l'inductance liée à la géométrie des supercondensateurs et des connexions ; sa détermination se fait dans le domaine des hautes fréquences à partir du spectre d'impédance. Le comportement inductif n'est pas essentiel pour les applications des supercondensateurs caractérisées par un fonctionnement en basse fréquence. L'utilisation d'une inductance dans le modèle permet d'améliorer l'estimation de la résistance  $R_s$  dans la branche des fréquences moyennes du spectre d'impédance.
- $R_s$  représente la résistance série qui groupe la résistance de l'électrolyte et du séparateur, des différents contacts (électrolyte/séparateur ; collecteur/carbone active), de l'électrode et des collecteurs [96]. Cette résistance est déterminée à la fréquence de résonance à partir de l'intersection de la courbe d'impédance dans le plan de Nyquist avec l'axe des réels (partie imaginaire nulle).
- $Z_p$  impédance représentant la porosité des électrodes du supercondensateur dont l'expression complexe est donnée par Eq. 3.1 :

$$\underline{Z}_p(j\omega) = \sqrt{\frac{R_{el}}{j\omega \cdot C_{dl}}} \times \coth \sqrt{j\omega \cdot C_{dl} R_{el}} \quad \text{Eq. 3.1}$$

où  $C_{dl}$  représente la capacité totale du supercondensateur calculée en basse fréquence et  $R_{el}$  est la résistance d'accessibilité des pores par l'électrolyte. Théoriquement, la résistance  $R_{el}/3$  est déterminée à partir de la partie réelle de l'impédance de l'électrode lorsque  $\omega$  tend vers 0. Pratiquement, cette résistance est déterminée dans le plan de Nyquist comme étant la différence entre la partie réelle, juste après le coude sur la courbe et en allant vers les fréquences basse, et la résistance série  $R_s$ .

L'expression mathématique de  $Z_p(j\omega)$  peut être écrite comme le montre l'expression Eq. 3.2 en posant  $\tau = R_{el} \cdot C_{dl}$ .

$$\underline{Z}_p(j\omega) = \frac{\tau \cdot \coth(\sqrt{j\omega\tau})}{C_{dl} \cdot \sqrt{j\omega\tau}} \quad \text{Eq. 3.2}$$

De plus, en posant :

$$K_1 = \frac{\sqrt{\tau}}{C_{dl}} \text{ et } K_2 = \frac{\tau}{C_{dl}} \quad \text{Eq. 3.3}$$

L'impédance complexe prend la forme de Eq. 3.4 :

$$\underline{Z}_p(j\omega) = Z_p(s) = \frac{K_1}{\sqrt{s}} \times \coth \frac{K_2}{K_1} \sqrt{s} \quad \text{Eq. 3.4}$$

En appliquant la transformation inverse de Laplace de  $Z_p(s)$  dans le domaine temporel [97], on obtient l'expression Eq. 3.5 :

$$Z_p(t) = \frac{K_1^2}{K_2} + \frac{2K_1^2}{K_2} \cdot \sum e^{-\frac{n^2 \pi^2 K_1^2}{K_2} t} \quad \text{Eq. 3.5}$$

$$Z_p(t) = \frac{1}{C_{dl}} + \frac{2}{C_{dl}} \cdot \sum e^{-\frac{n^2 \pi^2 \cdot 2 \cdot C_{dl} \cdot t}{2\tau \cdot C_{dl}}} \quad \text{Eq. 3.6}$$

En posant :

$$R_n = \frac{2\tau}{n^2 \pi^2 \cdot C_{dl}} \quad \text{Eq. 3.7}$$

L'équation Eq.3.6 devient donc :

$$Z_p(t) = \frac{1}{C_{dl}} + \frac{2}{C_{dl}} \cdot \sum e^{-\frac{2}{R_n \cdot C_{dl}} t} \quad \text{Eq. 3.8}$$

Sachant que l'expression de la transformée inverse de Laplace de l'impédance d'un circuit  $RC$  parallèle s'exprime par l'expression Eq. 3.9, l'expression mathématique de l'impédance  $\underline{Z}_p$  s'exprime donc par la mise en série d'une capacité et une série de  $n$  branche parallèle  $RC$  comme l'indique la Figure 3.9. Ces branches représentent la diffusion des charges dans la structure poreuse qui correspond à un développement en série du modèle de ligne de transmission [45].

$$L^{-1} \left[ \frac{R}{j\omega RC + 1} \right] = \frac{1}{C} \exp\left( -\frac{t}{RC} \right) \quad \text{Eq. 3.9}$$

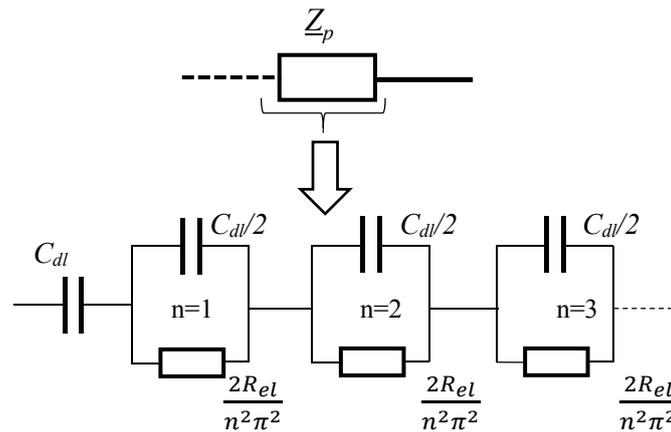


Figure 3.9 Circuit électrique équivalent d'impédance  $\underline{Z}_p$

### 3.3.2 Modélisation par éléments à phase constante (CPE)

Le processus de charge de la double couche électrique étant différent du comportement d'un condensateur parfait et afin d'améliorer la précision de restitution du comportement, les éléments à phase constante (CPE) sont couramment utilisés pour modéliser les condensateurs non idéaux [70]. Le schéma électrique équivalent simplifié de ce modèle est présenté sur la Figure 3.10.

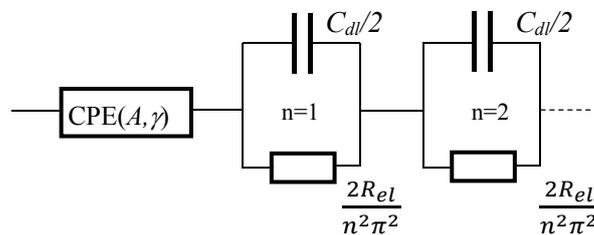


Figure 3.10 Circuit équivalent pour le modèle CPE

L'impédance de CPE est donnée par l'expression Eq.3.10 où  $A$  représente l'amplitude et  $(1-\gamma)$  son exposant.

$$\underline{Z}_c(j\omega) = \frac{1}{A.(j\omega)^{(1-\gamma)}} \quad \text{Eq. 3.10}$$

L'exposant  $(1-\gamma)$  rend compte de la dérive du comportement par rapport à un condensateur réel. La valeur du paramètre  $\gamma$  varie entre 0 et 1. Le cas  $\gamma=0$  correspond à un condensateur idéal et le cas  $\gamma=1$  à une simple résistance. Avec la variation de  $\gamma$ , la dérive du comportement du condensateur fait varier cette impédance entre les cas purement capacitif et purement résistif. Ce paramètre n'a pas une signification physique évidente, cependant elle peut être considérée comme un moyen analytique pour prendre en compte les phénomènes lents et la dispersion des constantes de temps [98], [99].

Lorsqu'on utilise un CPE pour modéliser le comportement capacitif au lieu d'une simple capacité, l'expression de l'impédance de la cellule est exprimée par Eq.3.11 où la résistance  $R_{el}$  dépend principalement de la conductivité de l'électrolyte à l'intérieur de la structure poreuse.

$$\underline{Z}_t(j\omega) = R_s + \sqrt{\frac{R_{el}}{(j\omega)^{(1-\gamma)} C_{dl}}} \cdot \coth\left(\sqrt{(j\omega)^{(1-\gamma)} R_{el} \cdot C_{dl}}\right) + L_s(j\omega) \quad \text{Eq. 3.11}$$

Les paramètres  $R_{el}$ ,  $C_{dl}$  et  $\omega$  sont les mêmes que dans le modèle électrique simple. La Figure 3.11 montre la méthode graphique d'identification des paramètres pour le modèle CPE. Cette méthode est détaillée dans [38].

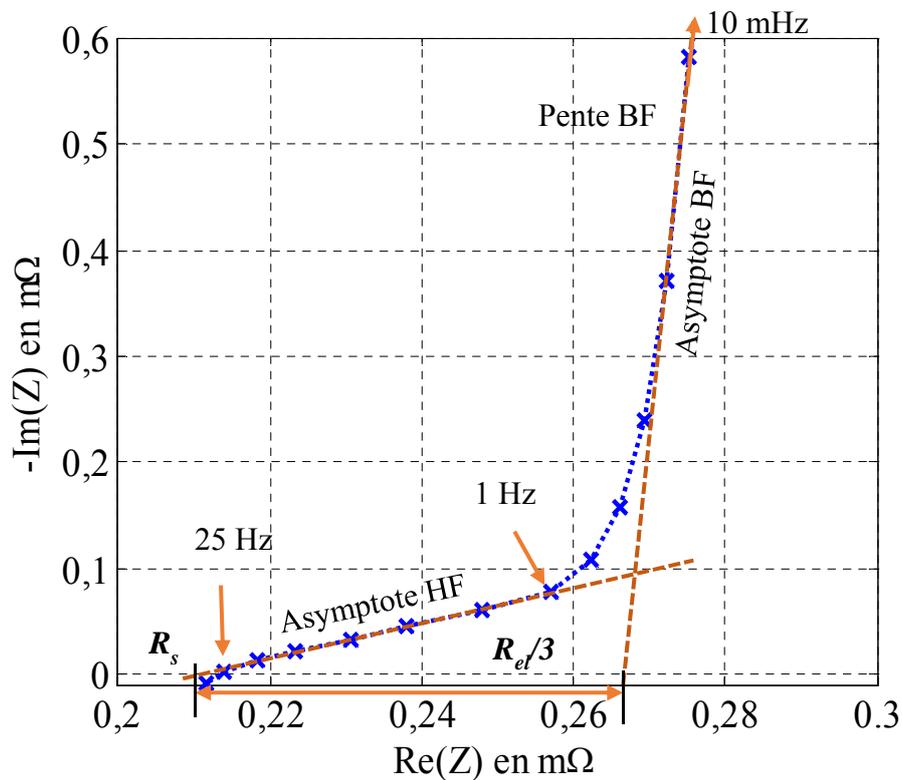


Figure 3.11 Identification des paramètres du modèle CPE

La résistance  $R_s$  est déterminée à partir du point d'intersection du tracé de Nyquist (asymptote HF) avec l'axe des réels. Cette résistance présente la résistance série du supercondensateur sans tenir compte de la porosité. On calcule ensuite la pente BF à partir de l'asymptote BF. Cette pente permet de calculer le paramètre  $\gamma$  comme le montre l'Eq. 3.12.

$$PenteBF = \left( \tan\left(\gamma \frac{\pi}{2}\right) \right)^{-1} \quad \text{Eq. 3.12}$$

La capacité de double couche  $C_{dl}$  est obtenue à partir de la pente à la fréquence minimale en résolvant l'équation Eq. 3.13. Elle représente l'énergie stockée à tension fixe dans le supercondensateur.

$$\text{Im}(\underline{Z}_t(j\omega)) = \text{Im}\left(\frac{1}{C_{dl} \cdot j\omega}\right) \Big|_{\omega=1rd \cdot s^{-1}} \quad \text{Eq. 3.13}$$

$R_{el}$  est calculée enfin grâce à la valeur de  $R_s$  et à la pente BF. Cette valeur présente la résistance de pénétration des ions lorsqu'ils explorent les pores d'électrodes.

### 3.3.3 Modèle multi pore (MP)

Les procédés de fabrication industrielle des électrodes poreuses impliquent nécessairement une dispersion géométrique de la taille des pores [87]. Le modèle CPE précédemment exposé ne permettant pas de différencier les comportements des différents pores, un modèle dit multi-pore (MP) a été développé par Hammar et al. [88]. Le principe consiste à regrouper dans une même famille les pores présentant des accessibilités individuelles similaires. Chaque groupe de pores, représenté par une branche, a les mêmes caractéristiques d'impédance individuelles ( $R_{eli}$ ,  $C_{dli}$ ).

Dans ce cas, le modèle électrique équivalent total de l'impédance de la structure poreuse est obtenu par la mise en parallèle des différentes branches comme le montre la Figure 3.12. Seul le diamètre des pores constitue un facteur d'accessibilité des ions si on considère que les pores ont une longueur constante et débouchant. Plus la branche considérée  $i$  est composée de pores avec des faibles diamètres, plus l'accessibilité est difficile et donc plus sa constante de temps  $\tau_i$  augmente.

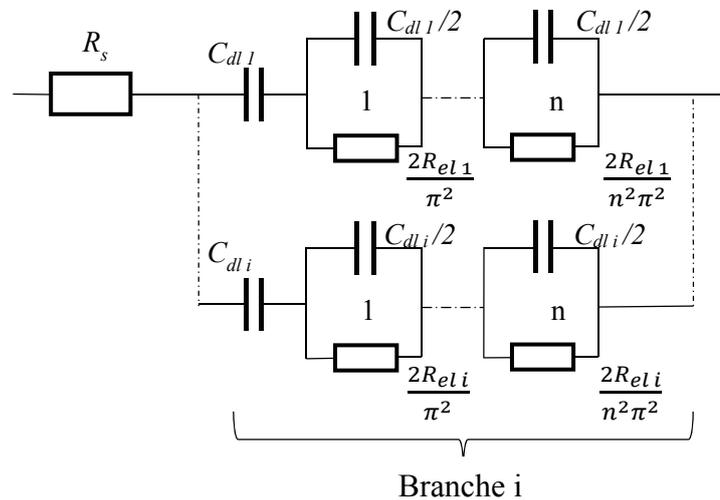


Figure 3.12 Circuit électrique équivalent pour le modèle MP

Par convention, les branches sont classées selon les constantes de temps associées. Plus le numéro de la branche est grand plus l'accessibilité à celle-ci est faible. Par conséquent, l'impédance totale de la structure poreuse est obtenue par la mise en parallèle des différentes impédances  $Z_p$  correspondant à chaque groupe de pores. Cette impédance est exprimée par Eq. 3.14 avec  $\tau_i = R_{eli} \cdot C_{dli}$ .

$$\underline{Z}_{Structure}(j\omega) = \frac{\tau_1 \cdot \coth(\sqrt{j\omega\tau_1})}{C_{dl1} \cdot \sqrt{j\omega\tau_1}} // \frac{\tau_2 \cdot \coth(\sqrt{j\omega\tau_2})}{C_{dl2} \cdot \sqrt{j\omega\tau_2}} // \dots // \frac{\tau_i \cdot \coth(\sqrt{j\omega\tau_i})}{C_{dli} \cdot \sqrt{j\omega\tau_i}} \quad \text{Eq. 3.14}$$

$R_{el\ i}$  et  $C_{dl\ i}$  présentent la résistance équivalente de la résistance de l'électrolyte de l'ensemble des  $n_i$  pores et la capacité de la double couche développée à l'intérieur de l'ensemble des  $n_i$  pores de même caractéristiques respectivement.

Les constantes de temps vérifient

$$R_{el1} \cdot C_{dl1} \ll R_{el2} \cdot C_{dl2} \ll \dots \ll R_{eli} \cdot C_{dli}$$

L'utilisation de trois branches suffit pour modéliser l'évolution de l'impédance des supercondensateurs dans la gamme de fréquences de nos essais. Pour identifier les différents paramètres de ces branches, la méthode utilisée consiste à chercher les fréquences de coupures  $fc_i$  de chacune des branches ce qui permet la séparation des zones d'influences des différentes branches comme le montre la Figure 3.13. Partons des hautes fréquences vers les basses fréquences, l'identification des paramètres d'impédance de chaque branche se fait l'une après l'autre. Pour la première branche les paramètres ( $R_{el\ 1}$ ,  $C_{dl\ 1}$ ) se calculent de la même manière utilisée précédemment dans le modèle CPE (voir Figure 3.11). Pour les autres branches, les méthodes d'identification sont présentées en détail dans [100] et [21]. Il faut noter que l'identification des paramètres de la troisième branche ne peut se faire que par extrapolation car la fréquence  $fc_3$  est inférieure à la fréquence minimale lors de nos expérimentations qui est de l'ordre de 10mHz.

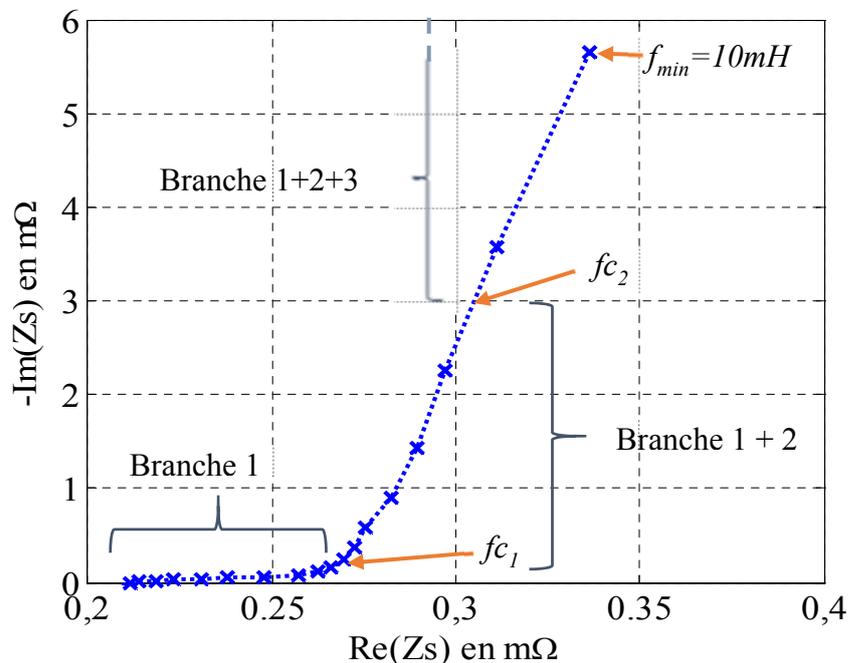


Figure 3.13 Différenciation des zones associées aux différentes branches du modèle MP

### 3.3.4 Validation des modèles CPE et MP

L'identification des paramètres pour la simulation des deux modèles utilisés dans ce chapitre est basée sur l'exploitation des spectres d'impédance issus des caractérisations périodiques effectuées tout au long des tests de vieillissement. Le calcul de ces paramètres est basé sur les mêmes méthodes d'identification utilisées dans [38], [100].

Pour le modèle CPE par exemple, ces paramètres sont calculés directement depuis les évolutions de la partie réelle et la capacité en fonction de la fréquence comme le montre la Figure 3.14.

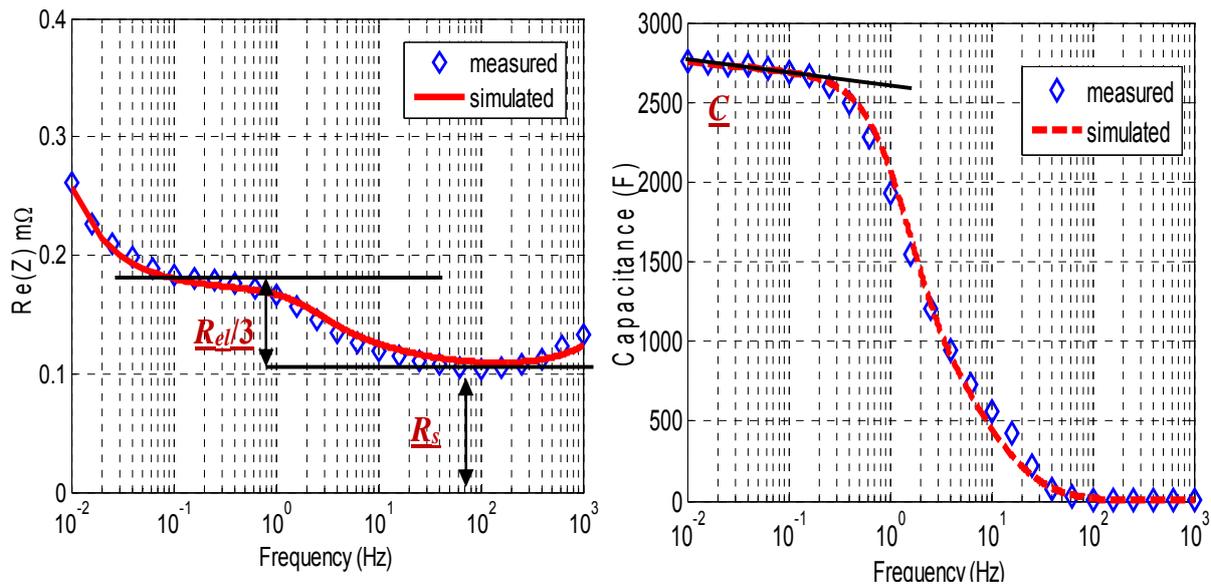
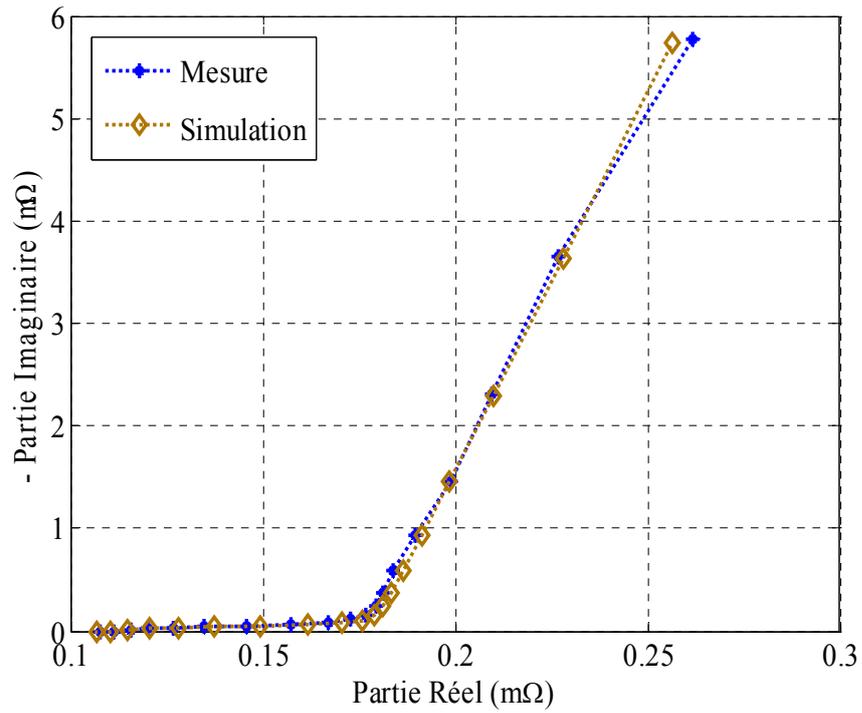


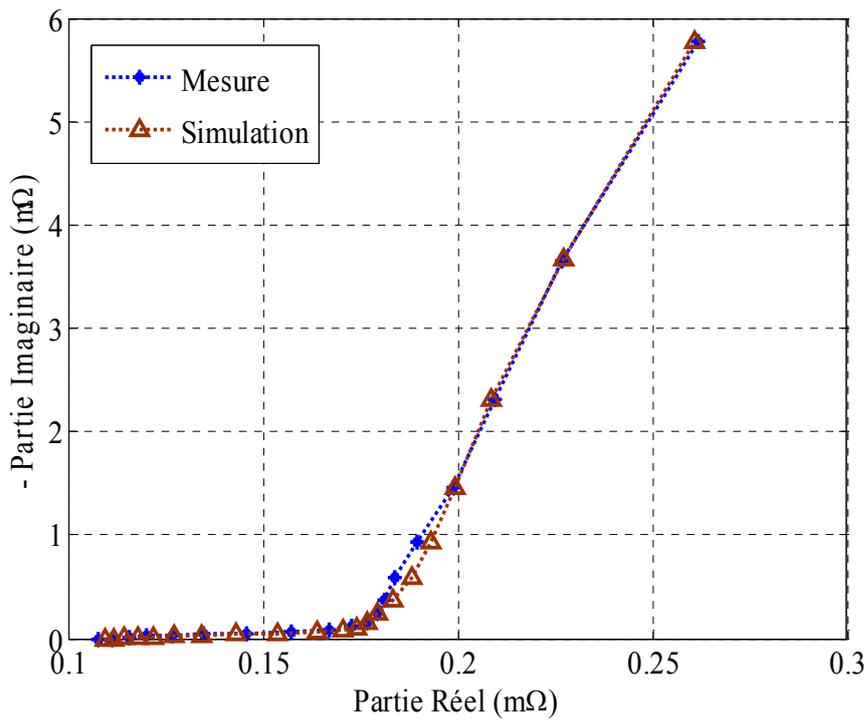
Figure 3.14 Comparaison des spectres d'impédance mesurés et simulés avec le modèle CPE (élément 3000F, 50°C, 2.8V)

Pour valider les deux modèles adoptés (CPE et MP), une identification des résultats expérimentaux issus d'un test de vieillissement avec des supercondensateurs de 3000F vieillis à une température de 50°C et une tension de 2,8V a été faite. L'intervalle de fréquence choisi est de [10 mHz ; 1kHz]. La Figure 3.14 permet également de juger la précision du modèle CPE adopté pour ces éléments sur toute la gamme de fréquences choisies.

Les tracés de l'impédance d'une cellule SC du même type dans le plan de Nyquist mesuré et simulé, sont présentés sur la Figure 3.15 pour les deux modèles utilisées. Nous pouvons dire en conclusion que les modèles CPE et MP sont des modèles permettant la présentation du comportement fréquentiel des supercondensateurs avec une grande fidélité. Une étude de vieillissement basée sur l'évolution des paramètres de ces modèles sera faite dans la partie qui suit. Cette étude pourra nous donner des indices importants sur le vieillissement de la structure poreuse des supercondensateurs dans le cas des deux types de tests : cyclage thermique et calendaire simple.



(a)



(b)

Figure 3.15 Impédance dans le plan de Nyquist mesurées et simulées avec (a) le modèle CPE et (b) le modèle MP

## 3.4 Comparaison des paramètres de modélisation de vieillissement calendaire simple et cyclage thermique

### 3.4.1 Analyse de diagramme de Nyquist d'impédance lors du vieillissement

Dans cette partie, nous analysons les résultats des tests de vieillissement avec cyclage thermique et les comparons avec ceux du calendaire simple. A première vue, les résultats obtenus expérimentalement montrent une dégradation plus rapide des performances en cyclage thermique par rapport au calendaire simple [93]. Une première analyse de l'évolution du diagramme de Nyquist est montrée sur la Figure 3.16. Sur cette figure, pour une durée de test à peu près identique pour les deux types de vieillissement, les évolutions du diagramme de Nyquist au cours de vieillissement se différencient. Dans cet exemple, et pour le calendaire simple à 50°C, on constate que, au bout de 13000 heures de test, la résistance série a presque doublé et que les pentes BF restent quasi parallèles pendant l'essentiel de la durée totale de l'essai. Donc l'augmentation de la partie réelle au cours de vieillissement est quasi symétrique sur toute la gamme de fréquences.

Cependant, si on regarde les courbes d'évolution dans le cas du test de cyclage thermique 40/60°C, on constate une nette augmentation de la résistance série (d'un rapport de 3 quasiment) et une évolution des pentes BF plus importante pour la même période de test (12430 heures). Avec le temps, la pente BF devient de plus en plus faible et l'augmentation de la partie réelle pour les basses fréquences devient critique ce qui montre le changement de la structure poreuse avec le temps dans le cas du cyclage thermique [101]. Cela indique la difficulté et le temps nécessaire aux ions (charge électrique) pour pouvoir accéder aux pores des électrodes puisque cette pente BF représente les phénomènes lents caractéristiques de l'accessibilité à toute la surface des électrodes.

Comme on peut le constater, la première analyse des résultats de tests montre qu'un vieillissement en cyclage thermique, dans notre cas entre 40 et 60°C (une semaine à 40°C et une semaine à 60°C), n'est pas du tout équivalent à un vieillissement calendaire simple à la même tension de test (2.8V) et à une température constante de 50°C durant tout le test. Donc, on peut dire que par rapport à la température moyenne de cyclage, une accélération est observée. Cela peut être principalement dû au fait que l'accélération en température est non linéaire.

Pour mieux comprendre le comportement et l'évolution des paramètres des supercondensateurs dans un test de cyclage thermique par rapport au calendaire simple à température et tension constante, nous utilisons les deux modèles CPE et MP, en particulier leurs paramètres, pour évaluer l'évolution de l'impédance tout au long des tests de vieillissement. Cela nous permet de suivre l'état des changements de la composition interne des cellules et de la dégradation des performances durant la vie du composant puisque ces deux modèles sont basés sur des phénomènes liés à la structure physique interne du supercondensateur.

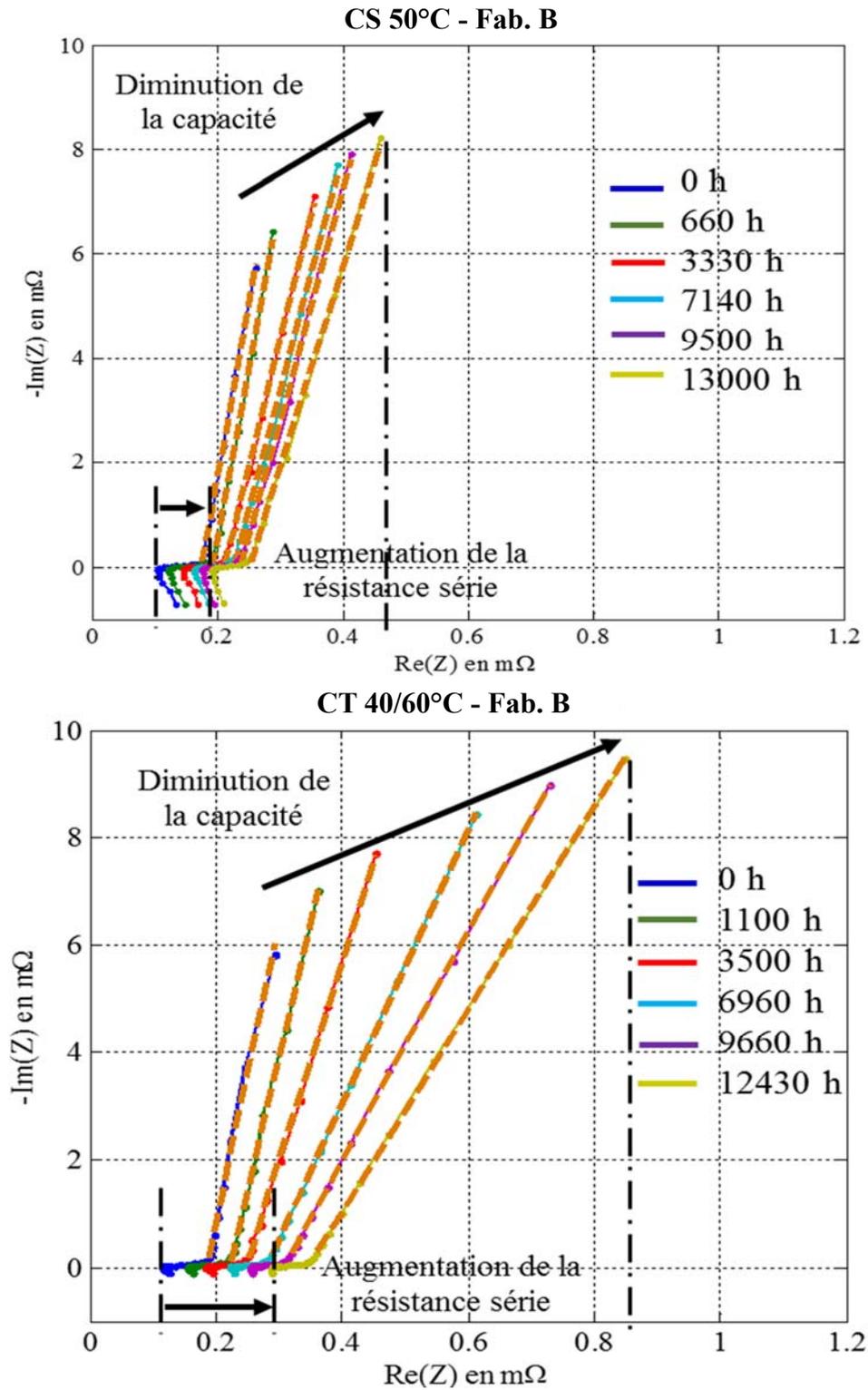


Figure 3.16 Evolution du diagramme de nyquist d'impédance lors du vieillissement calendaire simple et cyclage thermique

### 3.4.2 Évolution des paramètres du modèle CPE avec le vieillissement

Dans le but de comparer le vieillissement calendaire simple à celui en cyclage thermique, l'évolution des paramètres normalisés du modèle CPE pour le cas d'un test de vieillissement calendaire simple, à une tension et une température constante de 2.8V et 50°C respectivement, est présentée sur la Figure 3.17 en même temps que les courbes du vieillissement en cyclage thermique. Les conditions du cyclage thermique choisies sont, à la tension de 2.8V, le cyclage entre 40 et 50°C ainsi que le cyclage entre 40 et 60°C. Ce choix a été fait car ces trois tests (calendaire simple à 50°C, cyclage thermique 40/50°C et 40/60°C) ont été faits dans le même laboratoire (IMS Bordeaux) ce qui facilite une étude comparative.

A cet effet, les évolutions des quatre paramètres de modélisation CPE sont regroupées dans les mêmes graphes en fonction du temps de vieillissement pour les trois technologies étudiées. Notre objectif est de comparer les tendances de variation de ces paramètres et de déduire des hypothèses sur les mécanismes de vieillissement.

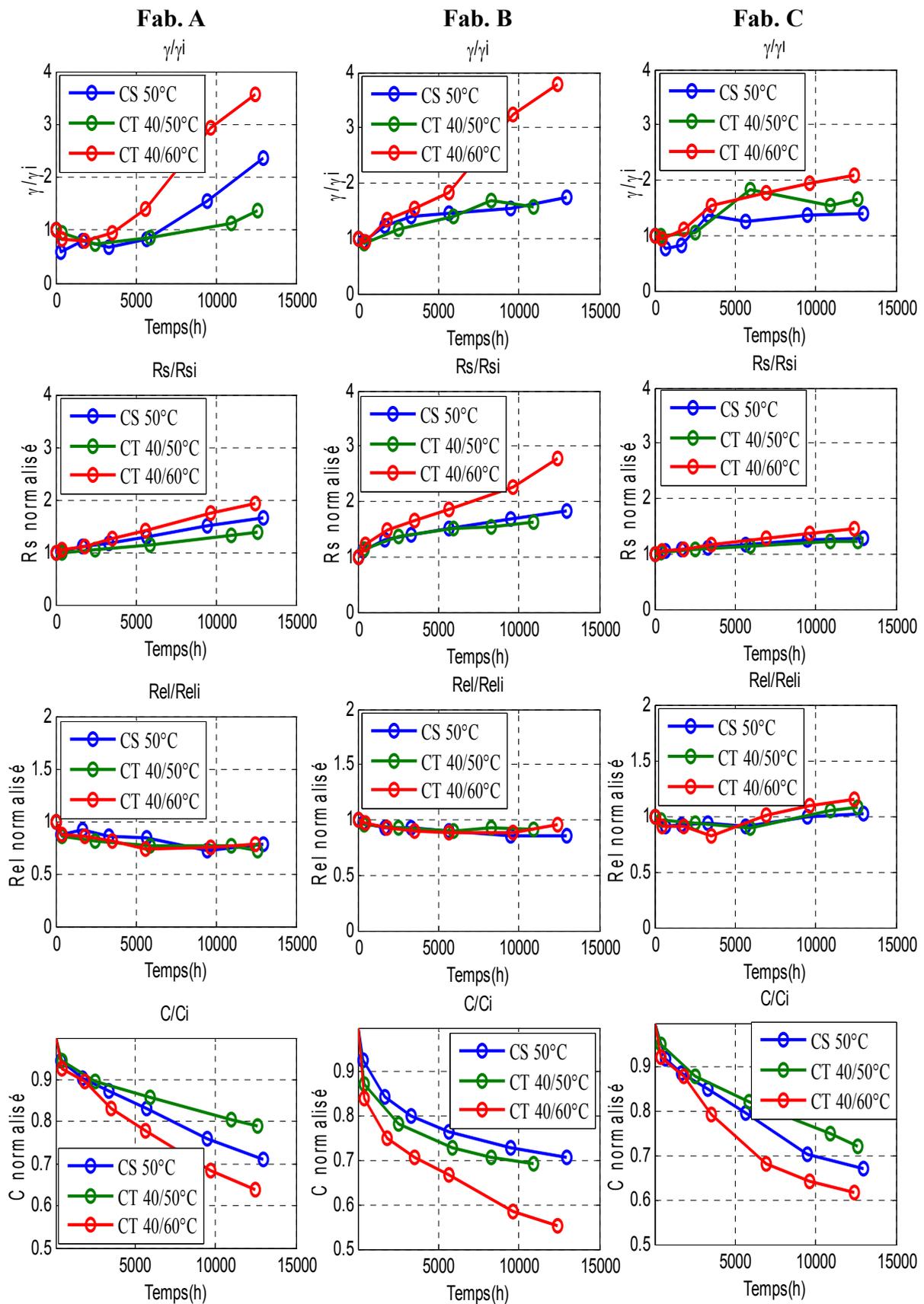


Figure 3.17 Evolution des paramètres de modélisation CPE des trois fabricants au cours du vieillissement en calendrier simple (CS) et en cyclage thermique (CT) à 2.8V

### 3.4.2.1 Evolution de la résistance $R_s$

Tout d'abord, les résultats obtenus pour la résistance  $R_s$  montrent qu'elle augmente avec le vieillissement pour les deux types de tests. Son augmentation dans le cas de cyclage thermique 40/60°C est très net par rapport à l'essai à 50°C. Cette constatation est valable pour les trois technologies à des niveaux plus ou moins importants. La résistance  $R_s$  de la technologie B est la plus affectée par le cyclage 40/60°C. Nous remarquons aussi une évolution quasi identique de ce paramètre dans le cas de cyclage 40/50°C par rapport à 50°C (sauf pour la technologie A).

La  $R_s$  représentant la résistance liée à la conduction électronique sa valeur dépend principalement de l'état de la liaison (binder, noir de carbone) entre le collecteur de courant et l'électrode poreuse proprement dite. Son augmentation peut être le résultat de la décomposition de cette liaison par des réactions redox [50]. Ainsi, comme le montrent les courbes de  $R_s$  normalisées de la Figure 3.17, le cyclage thermique (essentiellement 40/60°C) cause l'accélération de l'augmentation de cette résistance avec le temps par rapport au maintien d'une température de test constante, ce qui peut s'expliquer par l'accélération des réactions internes causant l'addition de plus d'impureté dans la structure poreuse de carbone.

### 3.4.2.2 Evolution de la résistance $R_{el}$

Pour ce qui concerne la résistance de l'électrolyte  $R_{el}$ , on constate que la variation de cette dernière dans les deux types de tests de vieillissement (calendaire simple et cyclage thermique) n'est pas très significatif puisqu'elle est quasiment constante. Dans les tests de vieillissement calendaire en général, ce paramètre caractérise l'aptitude des ions à se déplacer à l'intérieur de la structure poreuse [88]. Le fait d'avoir une variation négligeable de ce paramètre semble indiquer une non modification de la géométrie des pores de certaines parties de l'électrode par rapport à d'autre, ce qui montre que le vieillissement calendaire affecte simultanément et uniformément l'ensemble de la structure poreuse.

### 3.4.2.3 Evolution de la capacité

Pour la capacité, un taux de dégradation variable est mesuré au cours de vieillissement pour les deux types de tests. Cette perte de capacité est liée principalement aux réactions de décomposition des impuretés telles que l'eau. L'accès à la structure poreuse par les charges électriques devient limité à cause de molécules capturées dans les pores du carbone actif et qui sont générés par ces réactions [93]. Dans le vieillissement calendaire simple, la structure des électrodes est normalement en équilibre thermodynamique puisque la température d'essai est constante. Cela conduit à une répartition uniforme des charges et également de la variation de la capacité. Donc la diminution de la capacité est uniforme pour toute la surface de l'électrode poreuse.

Dans les essais de cyclage thermique, nous observons une dégradation plus rapide de la capacité pour les trois fabricants pour le cyclage 40/60°C par rapport au calendaire simple à 50°C. Ce résultat peut s'expliquer par le déplacement périodique de l'équilibre thermodynamique à chaque changement de température. Ce changement cause une agitation interne et augmente le nombre des réactions (Figure 3.4) ce qui provoque à long terme une

diminution notable de la capacité. Pour le cas du cyclage 40/50°C pour le fabricant B, il faut noter le problème de valeur initiale qui n'était pas correct et qui a mené donc à obtenir cette évolution (cyclage thermique 40/50°C plus rapide que le calendrier simple 50°C).

#### 3.4.2.4 Evolution du paramètre $\gamma$

Le paramètre  $\gamma$  est un paramètre qui représente la dispersion de la taille des pores dans la structure poreuse des électrodes. En raison de l'uniformité du mécanisme de vieillissement, et donc du changement des tailles des pores, ce facteur est supposé être constant lors du vieillissement calendaire. Mais, avec les durées importantes des tests de vieillissement (jusqu'à 13000 heures) on observe globalement une légère variation de ce paramètre dans le cas de calendrier simple à 50°C, à l'exception de la technologie A où on constate une augmentation notable à partir de 10000 heures. De plus, en s'intéressant aux facteurs calculés pour le test de cyclage thermique 40/60°C, on constate bien une accélération du taux d'évolution de ce paramètre ce qui signifie que l'accès aux pores de petite taille (micropore) devient de plus en plus difficile et nécessite des temps importants dans le cas du vieillissement avec cyclage thermique.

L'absence d'un saut dans l'évolution de  $\gamma$  qui apparaît à une phase beaucoup plus avancée, comme dans le cas du cyclage actif [50], prouve que nous avons globalement le même mécanisme de vieillissement entre le calendrier simple et le cyclage thermique mais avec des vitesses différentes de dégradation de performances. Ces vitesses dépendent essentiellement des critères de vieillissement appliqués.

#### 3.4.3 Évolution des paramètres du modèle MP avec le vieillissement

Nous nous intéressons maintenant à l'évolution des paramètres du modèle MP lors du vieillissement, c'est-à-dire les constantes de temps  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $\tau_3$  et la résistance  $R_s$ ). Nous rappelons que  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $\tau_3$  présentent les constantes des temps des branches du modèles MP ( $R_{el\ i}$ ,  $C_{dl\ i}$ ) constituées par des pores du même taille de la plus grande à la plus petite.

La détermination de la résistance série  $R_s$  se fait de la même manière que dans le cas de la modélisation CPE c'est-à-dire à partir du point de changement de signe de la partie imaginaire sur le diagramme de Nyquist). Donc, l'évolution de ce paramètre reste la même comme présenté précédemment dans la Figure 3.17

Tableau 3.1 Evolution des constantes de temps pour les trois tests de vieillissement de la technologie B

CS 50°C			
Temps (h)	$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_3$
0	0.586	3.240	57.800
300	0.503	3.340	41.480
1668	0.439	3.739	36.210
3326	0.390	5.015	48.980
5674	0.375	4.712	54.275
9490	0.320	5.355	69.700
12995	0.350	6.762	89.280
CT 40/50°C			
Temps (h)	$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_3$
0	0.640	3.822	38.280
406	0.566	3.834	58.480
2495	0.479	3.339	40.290
5901	0.422	5.957	53.360
8278	0.437	6.912	59.040
10940	0.422	5.712	60.350
CT 40/60°C			
Temps (h)	$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_3$
0	0.656	6.426	58.480
427	0.533	3.978	65.450
1844	0.499	5.166	63.700
3500	0.482	6.576	52.440
5640	0.433	10.878	98.670
9660	0.424	19.964	156.480

Le Tableau 3.1 présente l'évolution des constantes de temps calculées pour les trois tests (calendaire simple 50 °C, cyclage thermique 40/50°C et 40/60°C) avec le temps de vieillissement pour la technologie B. Ces résultats confirment ceux trouvés avec le modèle CPE à savoir que le cyclage thermique accélère la dégradation de la structure poreuse par rapport au calendaire simple. Comme le montre la Figure 3.18, le temps nécessaire pour atteindre les pores de petite taille dans les électrodes, image de  $\tau_2$  et  $\tau_3$ , augmente avec le vieillissement contrairement à la constante de temps de la première branche  $\tau_1$  qui représente le temps d'accès aux pores de grande taille. En effet, vue leur taille, le vieillissement affecte

essentiellement la profondeur de ces pores (macropores). Donc l'accès des ions devient plus rapide à cause de la diminution de cette profondeur avec le vieillissement.

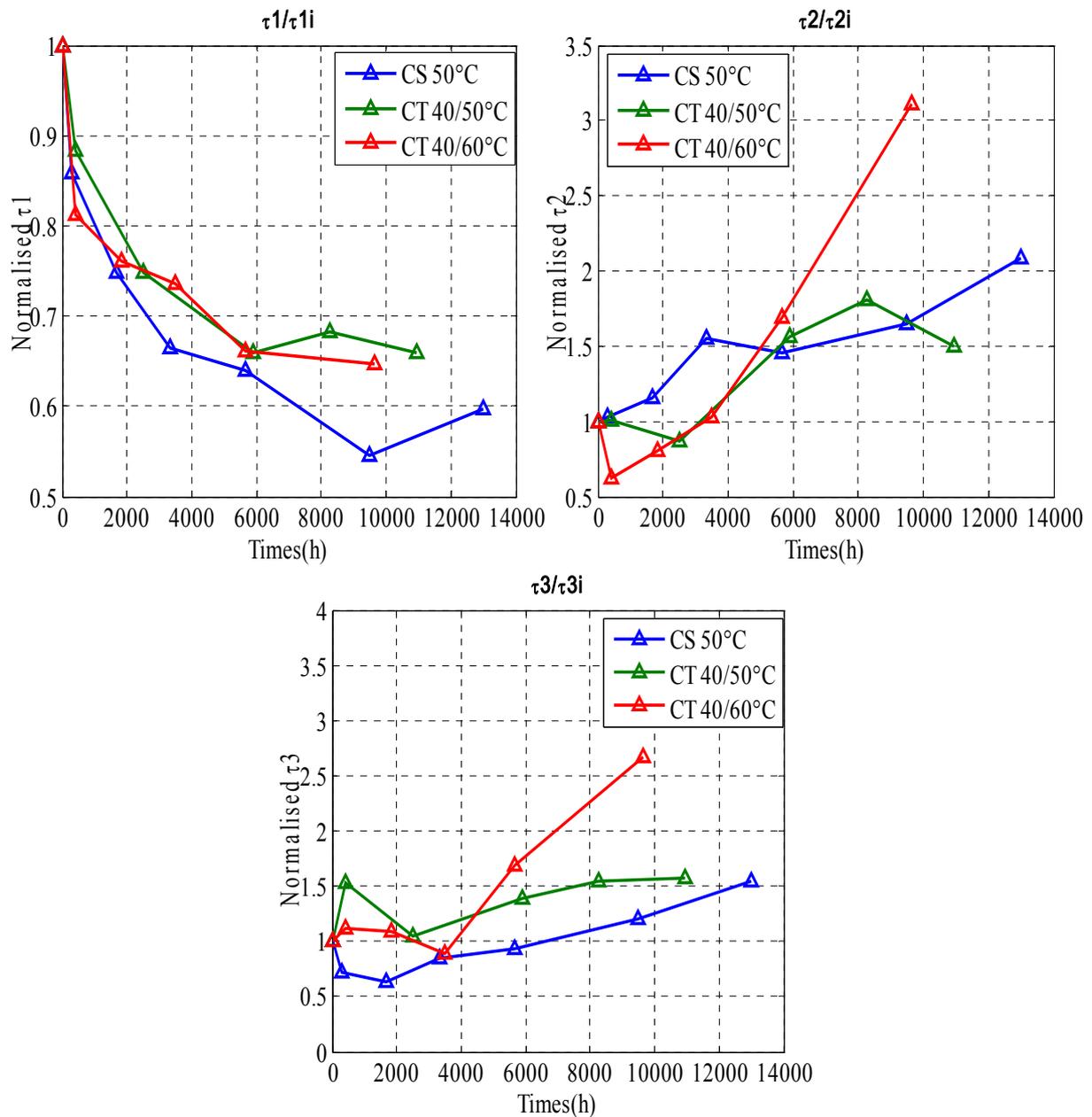


Figure 3.18 Evolution des constantes des temps normalisées du modèle MP pour le fabricant B au cours de vieillissement calendaire et par cyclage thermique à 2.8V

Ces deux constantes des branches 2 et 3 augmentent d'une manière remarquable dans le cas du test de cyclage thermique 40/60°C, surtout par rapport au calendaire simple à 50°C. Cela confirme que le nombre d'obstacles dans la structure poreuse dans le cas d'un cyclage thermique est plus important et augmente plus vite avec le temps.

Toujours d'après la Figure 3.18, nous pouvons conclure que non seulement il y a une accélération de la vitesse de dégradation des performances dans le cas du cyclage thermique, mais aussi on constate que le calendaire simple affecte, plutôt et en premier, les pores de grandes tailles dans la structure poreuse. Alors que dans le cyclage thermique, le vieillissement affecte essentiellement la structure des pores de la deuxième et la troisième branche.

## 3.5 Conclusion

L'étude de l'impact du cyclage thermique sur des supercondensateurs lors des essais de vieillissement calendaire a été menée dans ce chapitre. Après une introduction au test de vieillissement avec cyclage thermique, nous nous sommes intéressés à l'effet de ce cyclage thermique sur la diminution des performances des supercondensateurs lors du vieillissement.

En se basant sur des résultats expérimentaux de deux modes de vieillissement, le calendaire simple et le calendaire avec cyclage thermique lent, une modélisation proche de la physique a été mis en œuvre avec deux approches différentes CPE et MP. Pour montrer les changements des paramètres physiques internes aux électrodes entre les deux modes de vieillissement, une méthode de comparaison basée sur le suivi de l'évolution des paramètres de ces deux modèles a été utilisée. Cette étude nous a permis de proposer des explications sur l'évolution de la structure interne des composants avec le vieillissement.

Les résultats expérimentaux ont montré une accélération du vieillissement due au cyclage thermique pour une même tension de test par rapport à un test calendaire simple. L'expérience a montrée aussi que l'intervalle entre les deux limites, minimale et maximale du cycle thermique affecte la durée de vie des composants.

# Chapitre 4

## Quantification et modélisation du vieillissement combiné calendaire – cyclage

### 4.1 Introduction

Les résultats présentés dans les deux derniers chapitres ont permis la quantification de la dégradation des performances des supercondensateurs en exploitant le suivi des indicateurs de vieillissement (capacité, résistance interne et courant de fuite). Puisqu'il s'agissait des tests calendaires, les processus de vieillissement dépendaient principalement des tensions et des températures de test.

En plus du mode calendaire, le mode cyclage actif constitue également une cause importante de vieillissement des éléments supercondensateurs. La contrainte du courant d'excitation s'ajoute aux contraintes en tension et en température, ce qui réduit encore la durée de vie des composants. Le cyclage actif est de plus caractérisé par des phénomènes particuliers tels que la régénération des performances durant les phases de repos et de l'auto-échauffement [30].

Dans ce chapitre nous présentons le banc de test expérimental qui a été mis en place pour permettre la combinaison de ces deux modes de vieillissement (calendaire – cyclage). Un profil typique de véhicule hybride spécifié avec un constructeur automobile et deux équipementiers, combiné avec des phases de calendaire simple, permet de se rapprocher des conditions réelles d'utilisations des packs à supercondensateurs dans ce type d'application. Plusieurs travaux dans la littérature ont traité l'effet des tests de cyclage et de calendaires séparément [62] [58] [70], mais il est très rare de trouver une combinaison des contraintes de ces deux principaux modes de vieillissement des supercondensateurs. L'objectif de ce chapitre est d'exploiter les résultats expérimentaux issus de ces nouveaux types d'essais et de les comparer à nos autres tests de vieillissement pour pouvoir quantifier les facteurs

d'accélération d'évolutions des performances en fonctions des différentes contraintes : pourcentage du temps de cyclage, tension et température.

## 4.2 Mise en œuvre du vieillissement combiné calendaire – cyclage

### 4.2.1 Définition des profils de sollicitation

La spécification des essais de vieillissement combiné accéléré repose en premier lieu sur la définition des profils de sollicitations des éléments de stockage étudié en se basant principalement sur une synthèse de contraintes de fonctionnement réels propres à l'application. En deuxième lieu, l'accélération du vieillissement peut être réalisée par l'augmentation des niveaux de contrainte des tests en modifiant les paramètres du profil de base. Le choix du niveau du courant pour les phases de cyclage par exemple permet la maîtrise et le contrôle des contraintes internes subies par les composants.

Les profils des tests combinés définis dans le cadre du projet SUPERCAL consistent à associer successivement sur une durée d'un jour une phase de cyclage correspondant au roulage, puis de répéter cette séquence sur toute la durée du test. Les deux types d'essais retenus diffèrent par la proportion cyclage/calendaire simple (roulage/stationnement) qui est de 50%/50% pour le premier test et de 10%/90% pour le second test.

Le profil du courant utilisé pendant les phases de cyclage est un profil qui correspond à un micro cycle d'usage urbain dans les véhicules micro-hybrides. Ce dernier est composé de plusieurs phases successives. Les niveaux de courant appliqué sont déterminés relativement à la capacité de l'élément (en mA/F) à des fins de comparaison entre technologies.

Le micro cycle défini débute par une activation de la fonction Stop/Start permettant un démarrage rapide du moteur thermique grâce à l'alternateur-démarrreur. Ce démarrage cause une impulsion de décharge du pack des supercondensateurs de -200 mA/F pendant 0.5 secondes. Cette phase est suivie d'une courte pause pendant laquelle le moteur thermique est à l'arrêt. Après cela, la fonction Stop/Start redémarre le moteur à partir du pack supercondensateur et le véhicule accélère tout en bénéficiant d'une assistance de couple qui est donnée par l'alternateur-démarrreur (impulsion de -200 mA/F pendant 0.5s + mode boost). Cette phase, qui dure environ 13s, correspond à une décharge de -100 mA/F [102]. Ensuite, après la phase de roulage, le véhicule passe en mode freinage récupératif correspondant à un recharge de 100 mA/F jusqu'à attendre la tension maximale  $U_{max}$ . La dernière phase de ce profil correspond à une pause en circuit ouvert. Au final, ce micro cycle est utilisé pendant les phases de cyclage actif avec une période fixe de 97s.

La Figure 4.1 montre le cycle de courant précédemment décrit ainsi que la réponse en tension pour un élément d'une capacité de 3000F et une tension de 2.7V nominal. Dans ce cas, le courant efficace est de l'ordre de 140A, ce qui présente une valeur importante permettant l'accélération du vieillissement de l'élément grâce notamment à un auto-échauffement important par effet joule au bout de quelques cycles. Du fait de l'augmentation de la résistance

série avec le vieillissement, la température ne va pas cesser d'augmenter ce qui implique alors un choix judicieux de la température ambiante des tests et une surveillance permanente de la température des éléments en cours de vieillissement pour ne pas dépasser la température de fonctionnement maximale spécifiée par le constructeur.

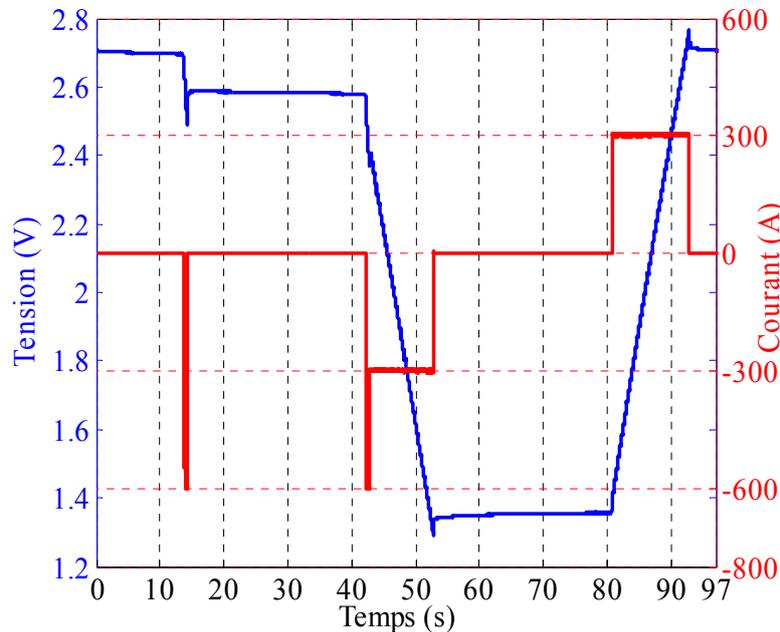


Figure 4.1 Profil du courant de cyclage et réponse en tension pour un élément 3000F et 2.7V

## 4.2.2 Conditions expérimentales

La définition du plan d'expériences repose essentiellement sur le bon choix des conditions de test dans le but d'accélérer le vieillissement. Ces conditions ne doivent pas introduire d'autres mécanismes de dégradation que ceux observés dans l'usage réel des composants [84].

Dans le cas des tests de cyclage et de calendrier simple des supercondensateurs, l'élément sous test échange avec son environnement de l'énergie électrique et thermique. Donc, comme première hypothèse, cela revient à considérer que les niveaux de contraintes appliquées, au sens de la thermodynamique, sont liés aux énergies internes des composants à travers la tension et la température. Ces deux contraintes (tension et température) sont non stationnaires dans notre cas et leurs variations résultent des profils de sollicitation appliqués.

Les tests de vieillissement combiné calendrier-cyclage retenus pour le projet SUPERCAL ont en commun une température d'enceinte climatique de 50°C, une tension de maintien de 2.7V en calendrier et une excursion de tension de 1.35 à 2.7V en cyclage. Les deux essais se distinguent par la proportion entre la durée en calendrier et celle en cyclage qui est de 10% cyclage / 90% calendrier dans un cas et de 50% cyclage / 50% calendrier dans l'autre cas

Ces combinaisons de tension et température choisies doivent permettre la réduction des durées envisagées des essais de vieillissement. Ces conditions expérimentales sont inférieures aux valeurs maximales fixées par le fabricant (même avec l'auto-échauffement en plus) mais

doivent le rester au long du test. Les tests sont menés sur les mêmes types de composants que précédemment (3000F, 2.7V de trois constructeurs). Pour augmenter le nombre d'échantillons testés sans modifier les durées d'essais, ceux-ci sont effectués sur des assemblages constitués chacun de trois cellules en série.

Avant cela, des manipulations à réception sont réalisées sur les éléments avant le début des tests :

- Mesure de la masse et des dimensions initiales des supercondensateurs,
- Caractérisation initiale par spectroscopie d'impédance à la température ambiante (25°C) et pour les tensions de 0, 1.35 et 2.7V,
- Instrumentation pour les mesures des tensions et des températures boîtiers individuelles,
- Instrumentation pour les mesures des courants de fuites durant les phases de calendrier simple,
- Réalisation d'une mise en série de trois éléments de chaque fabricant pour chacun des tests équipés avec un système d'équilibrage par résistance.

### 4.2.3 Assemblage des échantillons en modules

Les modules supercondensateurs sont composés de trois éléments en série. Ces éléments, instrumentés en tension et en température, sont alimentés individuellement par le dispositif de maintien de tension (alimentations multivoies) pendant les phases de calendrier. Les précautions habituelles sont prises pour s'affranchir des résistances de contact d'autant plus que cette même connectique sera conservée pour le mode en cyclage. La température de test des éléments est fixée à la valeur définie par l'ajustement manuel de la consigne de l'enceinte. La disposition des éléments à l'intérieur de l'enceinte climatique doit se faire avec une attention particulière pour assurer un flux d'air adéquat entre les différentes parties des éléments. Cela permet aussi de minimiser la dispersion des températures entre les éléments d'un même module. La Figure 4.2 illustre le montage de base et un exemple de modules testés.

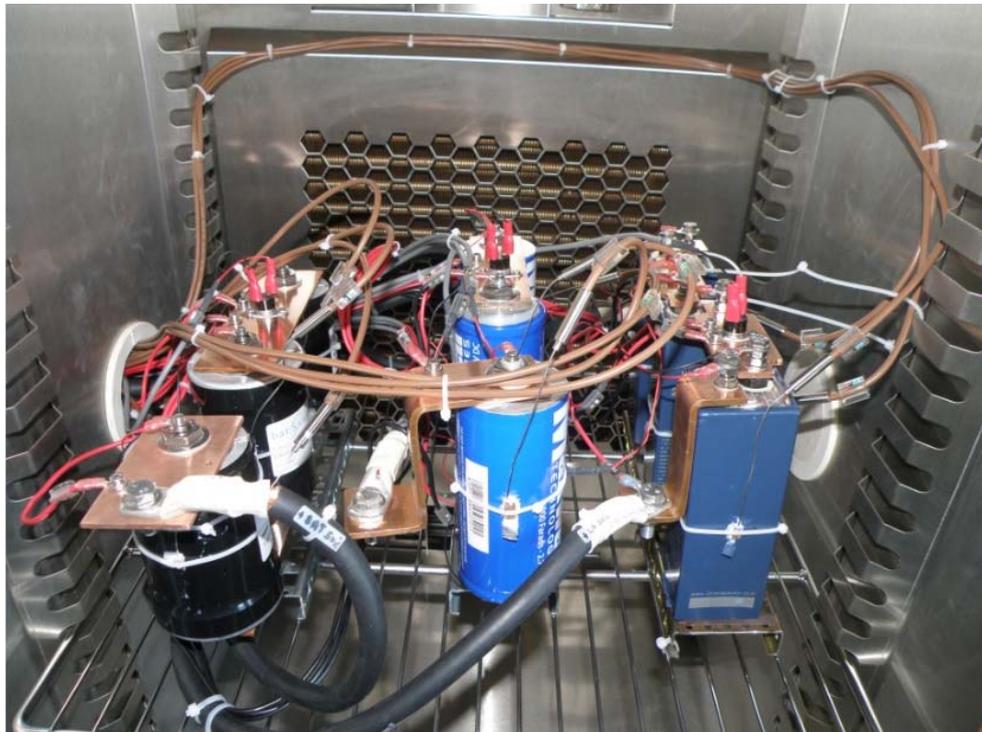
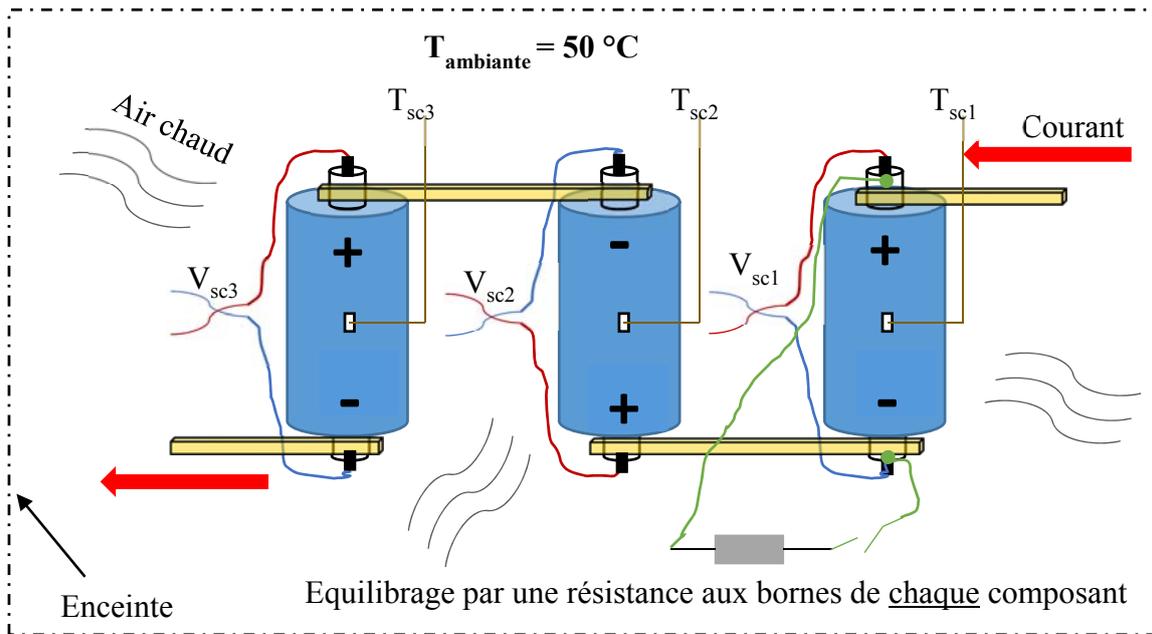


Figure 4.2 Exemple de câblage d'un module et photo des 3 modules testés à l'intérieur de l'enceinte climatique

Pendant les phases de cyclage, des différences de tensions peuvent apparaître entre les éléments d'un même module. Ces écarts sont essentiellement causés par des différences de cinétique dans le processus de vieillissement entre ces éléments. Il est nécessaire alors d'intercaler des dispositifs d'équilibrage dans le but de réduire ces écarts de tensions [103].

Dans notre cas, nous utilisons des résistances d'équilibrage aux bornes de chaque élément dans le module comme le montre la Figure 4.2. Ces résistances de précisions sont mises automatiquement en parallèles avec les composants par des interrupteurs qui se ferment

pendant les périodes de cyclage et restent ouvert tout le reste du temps (pendant le calendrier simple).

#### 4.2.4 Spécificité du banc de test conçu et réalisé

Avant le lancement du test de vieillissement proprement dit, un travail de conception, préparation et de câblage a été réalisé, une automate programmable a été également utilisée pour assurer le balayage automatique journalier entre les deux modes de vieillissement (calendaire simple et cyclage actif). La Figure 4.3 présente le schéma de principe de banc de cyclage et la répartition des modules testés sur les voies de tests. Les pourcentages représentent la durée de la phase de cyclage par jour. La première voie est utilisée à 100 % alors que la deuxième est utilisée seulement à 80% du temps. Un fonctionnement simultané sur les deux voies est également possible.

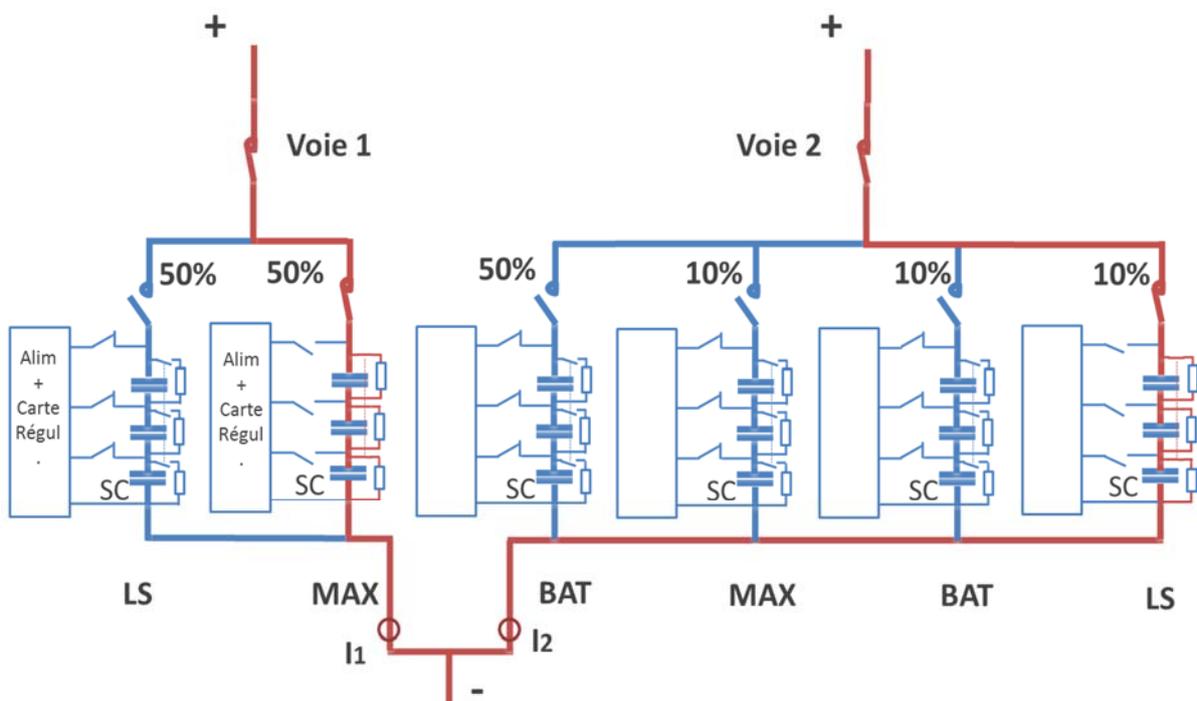


Figure 4.3 Schéma électrique de principe du banc de cyclage combiné

Le banc utilisé pour ce test de vieillissement combiné a été spécialement conçu au sein du laboratoire LTN de l'IFSTTAR. Il permet d'assurer et de gérer les deux types de vieillissement calendaire et en cyclage en toute sécurité. La reproduction des cycles de charge-décharge de différents profils est possible grâce au banc de cyclage actif LTN présenté précédemment (chapitre 1) qui peut fournir des valeurs efficaces de courant très importantes.

Ce banc permet de faire des assemblages de plusieurs supercondensateurs ainsi que des conditions de tension et de températures différentes. Il est également doté des systèmes de surveillance et de sécurité qui interdit essentiellement le dépassement des grandeurs limites en température et en tension (70°C et 3V). La Figure 4.4 montre les principaux éléments de notre

banc de test de vieillissement combiné calendaire – cyclage ainsi qu'un exemple d'écran d'acquisition de données (logiciel DEWESoft) pour une journée entière de fonctionnement.



Figure 4.4 Principaux éléments du banc de cyclage combiné (calendaire - cyclage) et exemple d'acquisition pour une journée de fonctionnement

Grâce au principe de fonctionnement du banc et son instrumentation, la quantification de l'évolution des performances au cours de vieillissement peut être faite périodiquement en appliquant les méthodes de laboratoire (eg. spectroscopie d'impédance) qui nécessite l'arrêt du test. Or, pendant les phases de vieillissement calendaire d'un pack, un pack voisin est forcément en mode cyclage et va alors fortement perturber les caractérisations à cause de la perturbation électromagnétique due au niveau de courant de cyclage. Nous avons donc choisi de faire suivre l'évolution des paramètres avec le vieillissement en introduisant un cycle de caractérisation avant chaque début de cyclage journalier. Donc, la caractérisation sera faite à la température du test (température de l'enceinte) de manière à ne pas avoir à arrêter le test pour cela. La Figure 4.5 présente le démarrage de la phase de cyclage actif où un cycle de décharge est introduit pour la caractérisation en ligne.

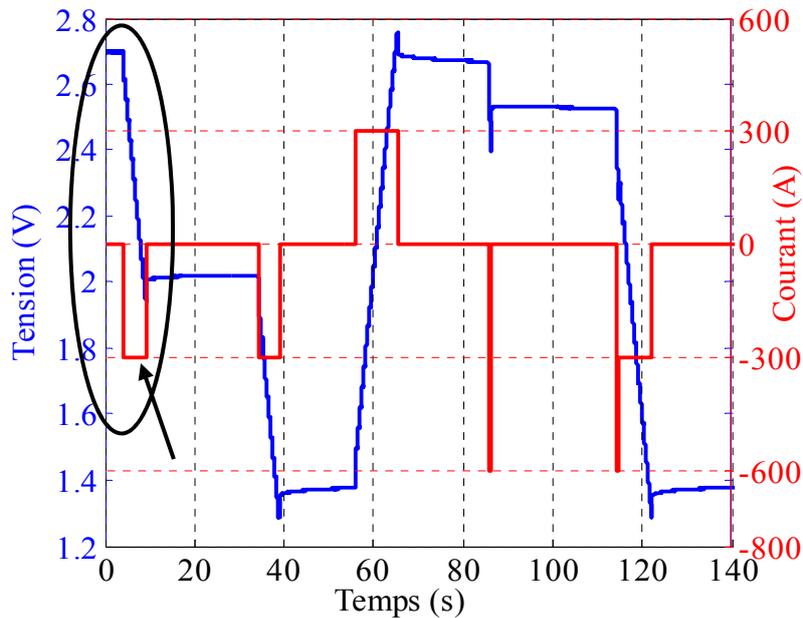


Figure 4.5 Cycle de caractérisation introduit en début de phase de cyclage

Dans cette caractérisation, nous déterminons la capacité  $C$  et la résistance série  $R_s$  suite à une décharge de 300 A pendant 5 sec. Ces deux paramètres sont calculés à partir de la mesure de la quantité de charge  $Q$  et de la tension après 5 sec de fin de ce décharge comme montré sur la Figure 4.6 et en utilisant les relations Eq. 4.1.

$$C = \frac{Q}{\Delta V_1} \quad \text{et} \quad R_s = \frac{\Delta V_2}{I_{sc}} \quad \text{Eq. 4.1}$$

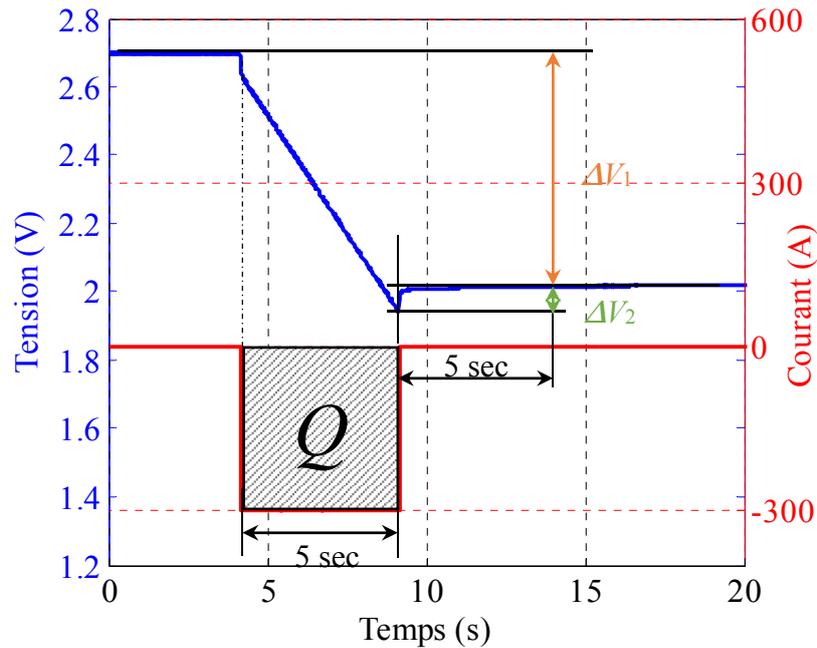


Figure 4.6 Cycle de caractérisation en cyclage

### 4.3 Suivi des paramètres au cours du vieillissement

L'établissement d'un modèle précis pour les supercondensateurs n'est pas simple en raison de leurs caractéristiques électrochimiques complexes [104]. Par exemple, le comportement dynamique d'un supercondensateur est fortement lié à la mobilité ionique dans l'électrolyte et à la nature poreuse des électrodes [105]. Ces facteurs exigent qu'un modèle électrochimique très complexe soit considéré [47]. Ces modèles intègrent les phénomènes électrochimiques qui se produisent à l'intérieur du composant tels que l'auto décharge, la redistribution des charges et l'adsorption. D'autre part, nous devons nous assurer que le supercondensateur reste dans un intervalle de fonctionnement sécurisé et qu'il est en mesure de fournir la puissance et l'énergie demandée par l'application.

Dans une première étape, le comportement dynamique du supercondensateur a été suivi avec les résultats de simulation de quelques modèles adaptatifs, basés sur des modèles existant dans la littérature, afin de parvenir à une relation directe entre la tension, le courant et la température de l'élément. Après, nous essayons d'utiliser les paramètres identifiés pour avoir une indication sur son état. En effet, afin de s'assurer que le composant fonctionne en toute sécurité et qu'il est capable de fournir la quantité de puissance et d'énergie requises, une détermination précise et périodique d'informations concernant son état de santé SOH (State Of Health) sont cruciales dans nombreux applications pratiques y compris les véhicules hybrides [106]. Donc, le défi reste le même, comment pouvons-nous en déduire directement des valeurs de SOH précises à partir des mesures de la tension, de la température et du courant du supercondensateur ? Dans cette partie, notre contribution consiste à élaborer un modèle dynamique adaptatif associé à un algorithme d'identification puissant qui utilise des paramètres dynamiques afin d'estimer le SOH du supercondensateur.

### **4.3.1 Modélisation du comportement dynamique des supercondensateurs en vue de la prise en compte du vieillissement**

Le vieillissement des supercondensateurs a jusqu'alors été traité en recherche principalement selon deux approches de modélisation : type boîte grise et type boîte noire [69] [107].

Dans la première catégorie, les modèles électriques dont les paramètres sont issus d'une caractérisation fréquentielle du type EIS sont rapportés dans de nombreuses études [42]. Nous les avons d'ailleurs utilisés dans les précédents chapitres dans le cas du vieillissement calendaire simple et en cyclage thermique. Cette technique est très utile pour identifier les causes du vieillissement, telles que l'hétérogénéité de la surface d'électrode, mais ne peut pas fonctionner en ligne.

Dans la seconde catégorie l'intelligence artificielle peut constituer une solution pour représenter le comportement complexe d'un supercondensateur [108]. Les réseaux de neurones par exemple sont parmi les meilleures méthodes qu'on peut utiliser dans cette catégorie [109]. Cependant, la puissance de calcul nécessaire est souvent incompatible avec une exécution en temps réel. En utilisant l'algorithme des moindres carrés récursifs avec un nombre minimal de paramètres, des modèles de supercondensateur avec plusieurs formes et ordres ont été simulés.

#### **4.3.1.1 Modélisation avec des circuits électriques équivalents**

Plusieurs modèles basés sur des réseaux résistif-capacitif (RC) ont été étudiés dans la littérature afin de simuler le comportement d'un supercondensateur [110] [42]. Ils se présentent généralement comme une ligne de transmission non linéaire (dépendant de la tension) ou comme son approximation avec un réseau fini de circuits RC.

Dans notre étude, nous avons comparé les modèles à base de circuits électriques équivalents issus de la littérature [42] [111]. En fait, en se basant sur les valeurs maximale, minimale et moyenne de l'erreur relative, nous cherchons à déterminer la forme qui correspond au mieux au comportement dynamique des supercondensateurs caractérisés lors de nos tests de vieillissement. En même temps, nous essayons de développer un modèle pas trop complexe dans lequel nous considérons les effets du niveau de courant, des valeurs de tension de l'instant précédent et de la température. Par conséquent, nous considérons le modèle présenté sur la Figure 4.7 qui est en mesure de représenter le comportement d'un supercondensateur dans les basses et les hautes fréquences.

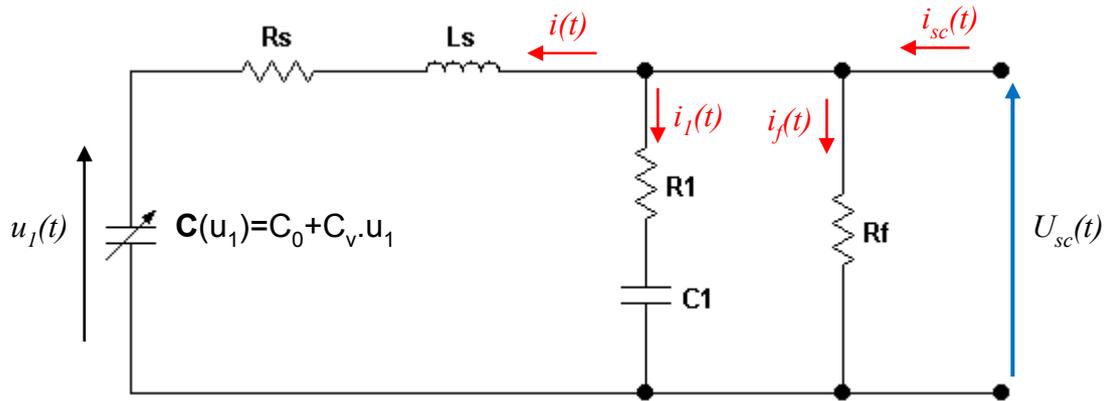


Figure 4.7 Modèle par schéma électrique équivalent choisi

Ce modèle comprend une branche principale, une secondaire appelé lente et une branche qui modélise le courant de fuite et l'autodécharge par la mise en parallèle d'une résistance avec les deux autres.

La branche principale ( $L_s$ ,  $R_s$ ,  $C$ ) tient compte de l'évolution d'énergie pendant les phases de charge et de décharge. L'inductance  $L_s$  représente le comportement inductif du composant y compris ces connectiques. La capacité  $C$  est considérée comme fonction linéaire de la tension à ses bornes. Elle est exprimée par l'équation Eq. 4.2 où  $C_0$  représente la capacité à la tension initiale et  $C_v$  la pente de la droite.

$$C(u_1) = C_0 + C_v \cdot u_1 \quad \text{Eq. 4.2}$$

La branche lente ( $R_l$ ,  $C_l$ ) modélise la répartition des charges (lente) à l'intérieur du supercondensateur. Pour l'identification des paramètres de ce modèle, il faut se baser sur l'hypothèse que les constantes de temps de chaque branche sont largement distinctes de sorte que la branche lente reste presque inactive durant la phase de charge. En fait, cette branche lente constituée d'une capacité  $C_l$  et une résistance  $R_l$  en série permet la description de la phase de redistribution de l'énergie interne et donne lieu au phénomène d'autodécharge par la suite avec une résistance en parallèle. La constante de temps  $\tau = R_l \cdot C_l$  de cette branche lente est de l'ordre de quelques dizaine de secondes, voir une centaine.

- Paramètres de la branche principale

Pendant la phase de charge à courant constant, la branche lente est supposée inactive et le schéma équivalent de la Figure 4.7 devient alors celui de la Figure 4.8. La résistance  $R_s$  et les deux capacités  $C_0$  et  $C_v$  sont déterminées à partir de la variation initiale de la tension et de la pente de la réponse en tension respectivement.

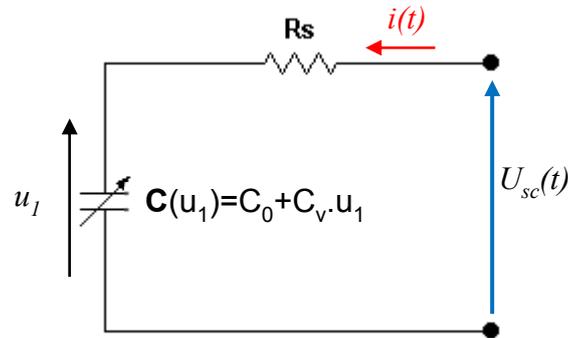


Figure 4.8 Schéma équivalent du modèle électrique durant la phase de charge

En se basant sur la Figure 4.9, cela nous permet d'identifier les paramètres  $R_s$ ,  $C_0$  et  $C_v$ .

- Identification de  $R_s$

Le courant constant de charge appliqué se traduit aux bornes du supercondensateur par une variation de tension. La résistance  $R_s$  est déduite alors selon l'équation Eq. 4.3 où  $\Delta I$  représente l'amplitude du courant d'excitation. La détermination de cette résistance est semblable à celle de la résistance série dans un simple modèle  $R_sC$ .

$$R_s = \frac{\Delta U_{Rs}}{\Delta I} \quad \text{Eq. 4.3}$$

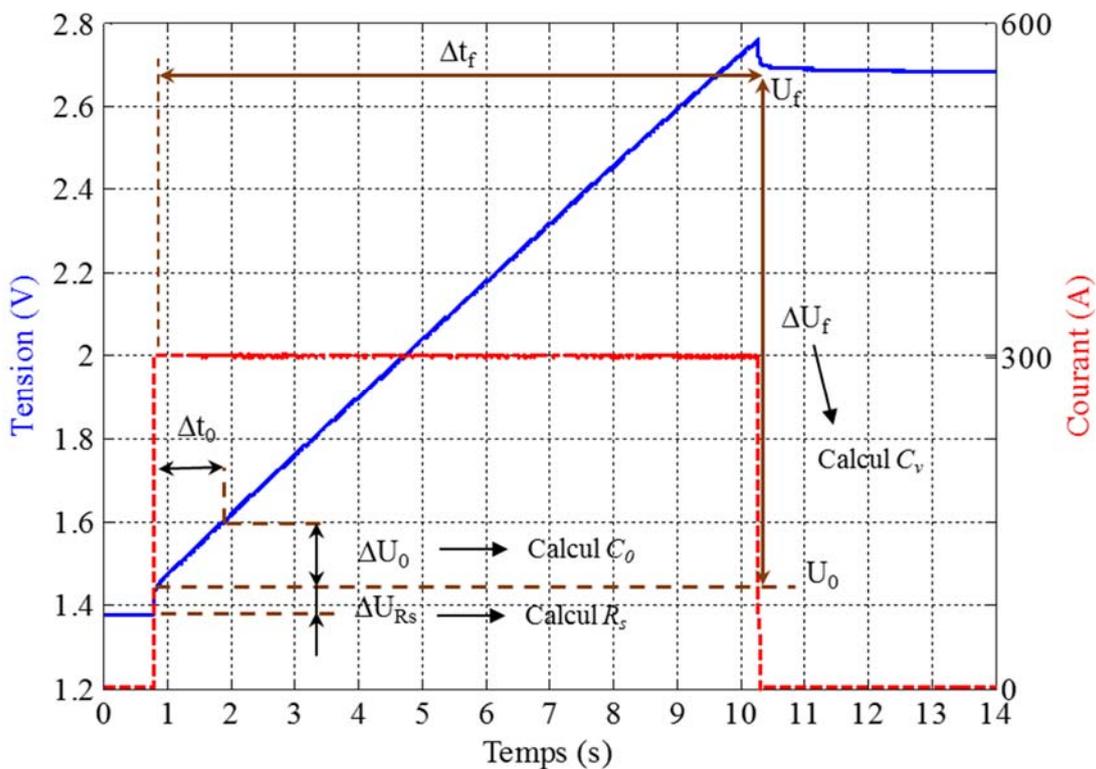


Figure 4.9 Principe de détermination des paramètres de la branche principale du modèle

- Détermination de  $C_0$

En prenant  $Q$  la charge stockée dans  $C$ , l'évolution temporelle de la tension  $u_1$  aux bornes de  $C$  est régie par les équations montrées dans Eq. 4.4.

$$I = \frac{dq}{dt} \quad dq = C(u_1).du_1 \quad \text{Eq. 4.4}$$

On en déduit alors, en fonction de la pente initiale de la tension, l'expression de  $C_0$  selon l'équation Eq. 4.5.

$$C_0 = \frac{I}{\frac{dU_{sc}(0)}{dt}} \quad \text{Eq. 4.5}$$

Puisque la tension  $U_{sc}$  est directement accessible à la mesure, on approxime la pente initiale de  $U_{sc}(t)$  en pratique par la quantité  $\frac{\Delta U_0}{\Delta t_0}$  comme indiquée sur la Figure 4.9 près de l'instant initial, c'est-à-dire immédiatement après le transitoire électrique dépendant de la dynamique de réponse de l'échelon de courant.

- Identification de  $C_v$

On pose  $\Delta t_f$  la durée de la phase de charge entre  $U_0$  et  $U_f$ , tension initiale et finale respectivement. On supposant qu'il n'y a aucune perte de charge (courant de fuite négligeable), la quantité d'électricité transmise au supercondensateur ou charge stockée  $Q_t$  s'obtient en intégrant le courant  $i(t)$ , constant de valeur  $I$  sur la durée  $\Delta t_f$  comme l'indique l'expression Eq. 4.6.

$$Q_t = \int_0^{\Delta t_f} dq = I \cdot \int_0^{\Delta t_f} dt = I \cdot \Delta t_f \quad \text{Eq. 4.6}$$

D'autre part, en considérant  $\Delta U_f$  l'évolution totale de la tension mesurée aux bornes de supercondensateur, on obtient l'expression Eq. 4.7 :

$$\int_0^{\Delta t_f} dq = \int_0^{\Delta U_f} C(u_1).du_1 \quad \text{Eq. 4.7}$$

en substituant  $C(u_1)$  par son expression on obtient Eq. 4.8 :

$$Q_t = \int_0^{\Delta U_f} [C_0 + C_v \cdot u_1].du_1 \quad \text{Eq. 4.8}$$

$$Q_t = \left[ C_0 \cdot u_1 + \frac{1}{2} C_v \cdot u_1^2 \right]_0^{\Delta U_f} \quad \text{Eq. 4.9}$$

$$Q_t = C_0 \cdot \Delta U_f + \frac{1}{2} C_v \cdot \Delta U_f^2 \quad \text{Eq. 4.10}$$

Les relations Eq. 4.6 et Eq. 4.10 permettent finalement d'établir l'expression de  $C_v$  avec la relation Eq. 4.11 :

$$C_v = \frac{2}{\Delta U_f^2} \cdot [I \cdot \Delta t_f - C_0 \cdot \Delta U_f] \quad \text{Eq. 4.11}$$

#### 4.3.1.2 Modèle adaptatif avec paramètres variables avec le temps

En utilisation, les supercondensateurs ont un comportement dynamique lors pour lequel les grandeurs telles que la tension, le courant et la température sont liées entre elles. Ainsi, les modèles basés sur des paramètres constants ne peuvent pas représenter la dynamique réelle de ce genre de dispositif [112]. Pour cette raison, nous optons pour une méthode adaptative basée sur un modèle avec des paramètres variables en fonctions du temps. En outre, des expériences menées sur des supercondensateurs confirment que l'évolution de la tension dépend de son utilisation précédente par exemple suivant que la charge aura été faite à fort ou à faible niveau de courant. Aussi, nous avons choisi d'utiliser une approche de modélisation à temps discret (évolution discontinue dans le temps) ce qui nous permet d'ajouter à l'équation du modèle retenu des valeurs pondérées antérieures de la tension aux bornes du composant ( $Y(k-1)$ ,  $Y(k-2)$ ) comme l'indique l'expression Eq. 4.12 [113].

$$Y(k) = K_0(k)Y(k-1) + K_2(k)Y(k-2) - R(k)I(k-1) + K_1(k)I(k-2) + K_3(k)T(k) + e(k) \quad \text{Eq. 4.12}$$

Cette forme représente un modèle mathématique de prédiction de deuxième ordre où  $Y(k)$  est la sortie du système, qui est la tension dans notre cas,  $T(k)$  et  $I(k)$  représentent respectivement la température et le courant du supercondensateur à l'instant du temps discret  $k$ .  $R$  représente la résistance interne et  $e(k)$  désignent le bruit de mesure. Nous obtenons une estimation plus précise en utilisant ce modèle avec cette formule qui prend en considération la dépendance en température du composant. Cela est confirmé par les résultats des simulations comme en peut le constater sur le Tableau 4.1. En outre, la procédure utilisée fournit une bonne estimation des paramètres en utilisant les mesures issus du supercondensateur.

Tableau 4.1 Effet de la température sur la performance de la modélisation dynamique de supercondensateur

Modèle	Erreur relative maximale (%)	Erreur relative moyenne (%)
$Y(k)=K_0(k)Y(k-1)+K_2(k)Y(k-2)-R(k)I(k-1)+K_1(k)I(k-2)+K_3(k)T(k)+e(k)$	2.56	0.046
$Y(k)=K_0(k)Y(k-1)+K_2(k)Y(k-2)-R(k)I(k-1)+K_1(k)I(k-2)+e(k)$	4.07	0.096

Afin d'estimer les paramètres de ce modèle, nous utilisons l'algorithme des moindres carrés récursifs avec un facteur d'oubli variable  $\lambda(k)$ . Cet algorithme a prouvé son efficacité dans une application récente d'estimation de l'état de charge et l'état de santé (SOC et SOH) des batteries lithium-ion [114]. Les mesures de la tension et du courant, comme ceux illustrées sur la Figure 4.1, sont utilisées comme valeur de références pour l'analyse de la précision du modèle. Les relations Eq. 4.13 Jusqu'à Eq. 4.18 suivantes définissent l'algorithme des moindres carrés récursifs utilisé

$$\theta = [K_0, K_2, -R, K_1, K_3]^T \quad \text{Eq. 4.13}$$

$$\psi(k) = [Y(k-1), Y(k-2), I(k-1), I(k-2), T(k)] \quad \text{Eq. 4.14}$$

$$\lambda(k) = \lambda_0 \cdot \lambda(k-1) + \lambda_1 \cdot (1 - \lambda_0) \quad \text{Eq. 4.15}$$

Avec  $\lambda_0$  la valeur minimale de  $\lambda(k)$  et  $\lambda_1$  sa valeur maximale.

Pour ce qui concerne le bruit de la mesure de tension, il est supposé être un bruit gaussien blanc de moyenne nulle.

$$\hat{\theta}(k) = \hat{\theta}(k-1) + P(k) \cdot \psi(k) \cdot \varepsilon(k) \quad \text{Eq. 4.16}$$

$$P(k) = \frac{1}{\lambda(k)} \left[ P(k-1) - \frac{P(k-1) \cdot \psi(k) \cdot \psi^T(k) \cdot P(k-1)}{\lambda(k) + \psi^T(k) \cdot P(k-1) \cdot \psi(k)} \right] \quad \text{Eq. 4.17}$$

$$\varepsilon(k) = Y(k) - \hat{\theta}(k-1) \cdot \psi(k) \quad \text{Eq. 4.18}$$

Avec  $\hat{\theta}(k)$  le vecteur des paramètres estimés et  $P(k)$  l'inverse de la matrice de corrélation.

### 4.3.1.3 Résultats des simulations

Dans un premier temps, de nombreux essais de simulations ont été effectués afin de choisir le meilleur facteur d'oubli permettant d'avoir une estimation précise. Ce facteur a été fixé à une valeur de 0.985. Cependant, l'utilisation d'un facteur d'oubli dépendant du temps, comme décrit dans Eq. 4.15, se révèle plus efficace. La Figure 4.10 représente une comparaison entre la valeur de tension mesurée et celle estimée par le modèle proposé appliqué à un module de supercondensateur [114].

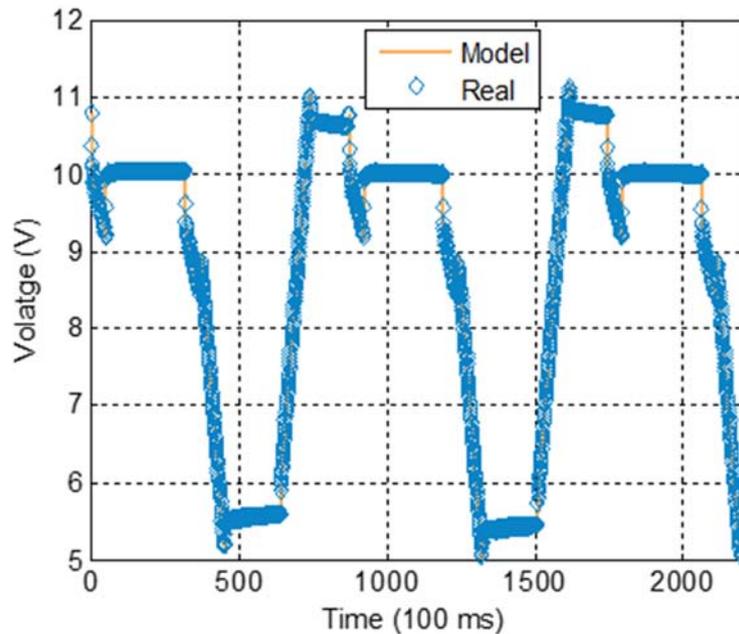


Figure 4.10 Comparaison entre tension mesurée et estimée par le modèle proposé appliqué à un module de supercondensateurs

Les résultats de simulation montrent une bonne performance du modèle d'après les calculs des erreurs relatives de modélisation maximale et moyenne qui sont 2.56% et 0.046% respectivement. L'erreur relative de modélisation est définie comme l'indique l'Eq. 4.19. La Figure 4.11 présente l'évolution de cette erreur durant la simulation.

$$E_r = \left( \frac{|Y_{modèle} - Y_{réel}|}{Y_{réel}} \right) \quad \text{Eq. 4.19}$$

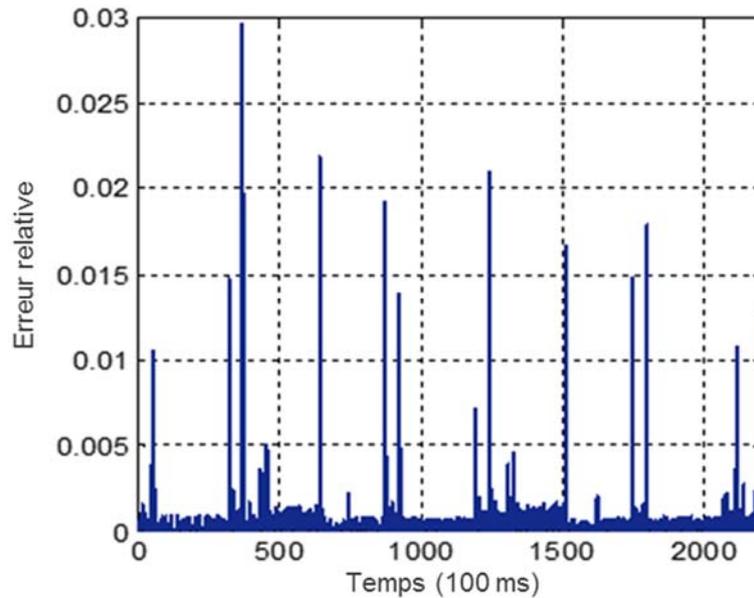


Figure 4.11 Erreur de modélisation relative

Le modèle utilisé démontre qu'il est en mesure de suivre l'évolution non linéaire de la tension du supercondensateur et sa variation après l'arrêt de charge et de décharge. En outre, le principal avantage de ce modèle adaptatif est la possibilité de l'appliquer en ligne en temps réel. En effet, les paramètres identifiés de ce modèle peuvent être très utiles pour la synthèse d'un contrôleur de tension.

Dans la pratique, la tension peut être simplement mesurée. Donc, le but de ce travail n'est pas l'estimation de la tension elle-même. Le modèle adaptatif développé pourra servir à fournir un indicateur d'état de santé (SOH) des supercondensateurs. En effet, le suivi de l'évolution des paramètres estimés, essentiellement la résistance interne au cours du vieillissement, permet d'avoir une idée continue sur la durée de vie utile restante particulièrement dans le cas où les critères de fin de vie du dispositif de stockage d'énergie sont fixés [52].

La Figure 4.12 montre la résistance interne estimée du supercondensateur lors du test en cyclage actif en utilisant l'algorithme des moindres carrés récursifs. La plage des valeurs de la résistance est proche de celle donnée par le constructeur avec des évolutions importantes à l'échelle d'un cycle de sollicitation en courant. Ces variations sont liées à la température et notamment au changement d'état de la tension au cours du test.

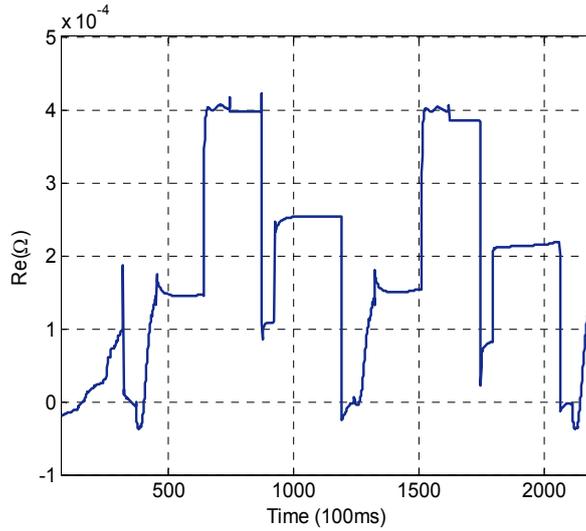


Figure 4.12 Résistance interne estimée ( $R_e$ ) au cours de 2 cycles

La Figure 4.13 représente l'évolution du reste de l'ensemble des paramètres estimés avec le modèle. En fait, sur la base de ces évolutions qui montrent une variation en continu, on peut confirmer que l'utilisation des paramètres de modélisation constants dégrade les performances d'estimation, donc l'efficacité de la méthode adaptative globalement.

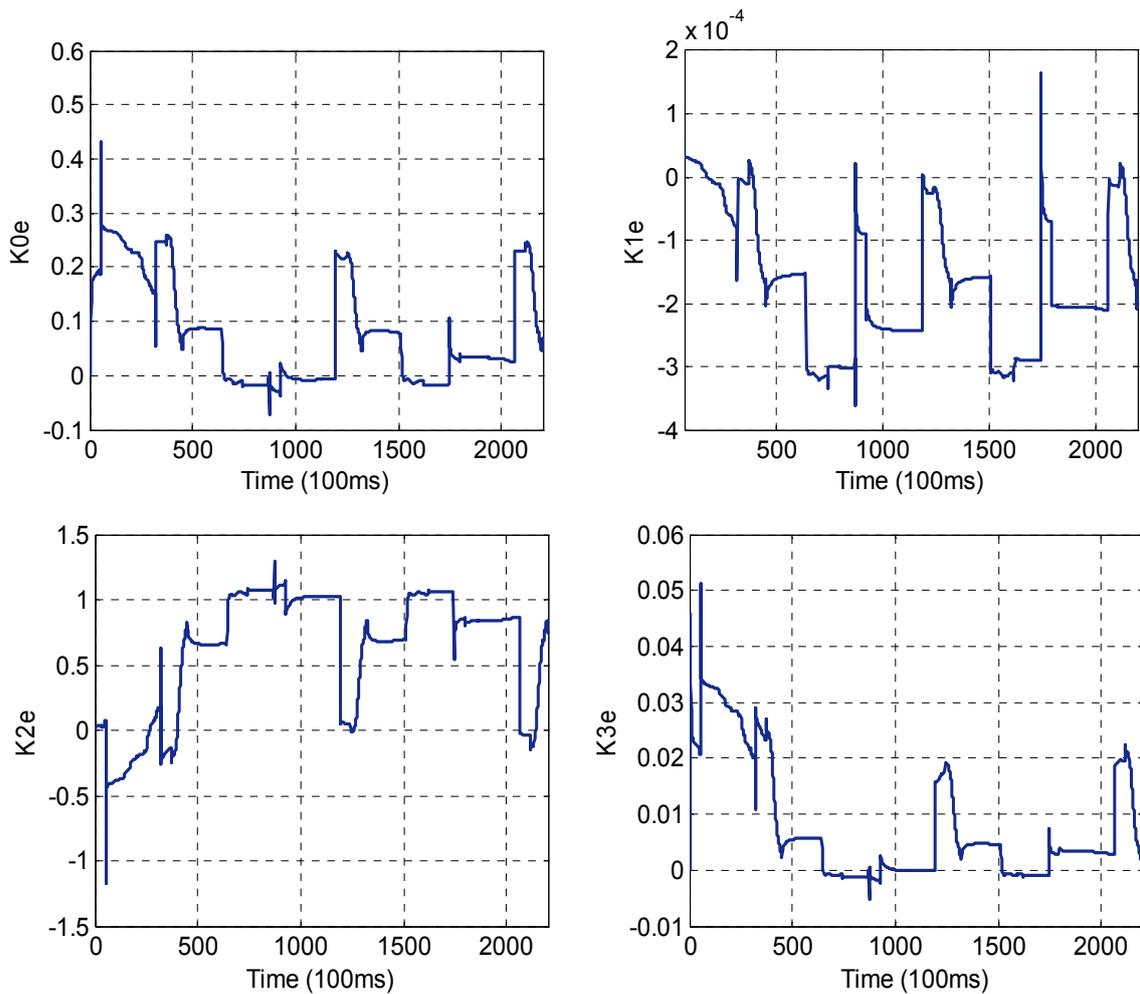


Figure 4.13 Paramètres estimés du modèle ( $K_{0e}$ ,  $K_{1e}$ ,  $K_{2e}$  et  $K_{3e}$ )

### 4.3.2 Détermination de l'état de santé des supercondensateurs

Le principe de la prédiction qui permet le suivi de l'état de santé par la détermination de la résistance interne est montré sur la Figure 4.14 [113]. Pour tester l'efficacité de cette méthode, le modèle dynamique basé sur l'Eq. 4.12 a également été utilisé pour simuler le comportement du composant pendant les phases de caractérisation périodique dans le cas des tests de vieillissement calendaire simple.

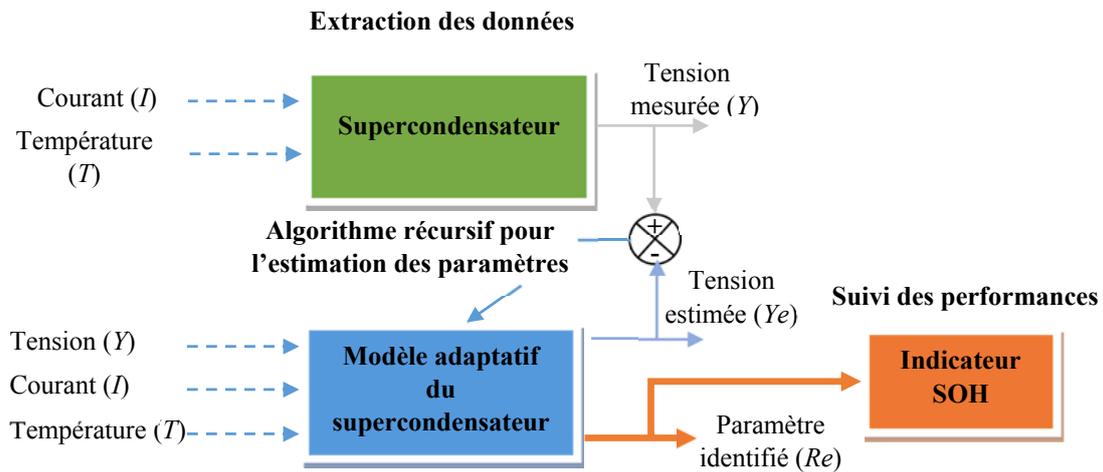


Figure 4.14 Processus adaptatif de suivi de l'état de santé (SOH)

Durant les tests de vieillissement calendaire simple, des caractérisations périodiques ont été effectuées dans les deux domaines fréquentiel (EIS) et temporel (suivant IEC). Le profil de caractérisation temporel sera utilisé pour tester notre modèle. Nous utilisons ainsi les données de six caractérisations périodiques (de l'état neuf à 115 jours de vieillissement sous 50°C et 2.7V) pour la simulation.

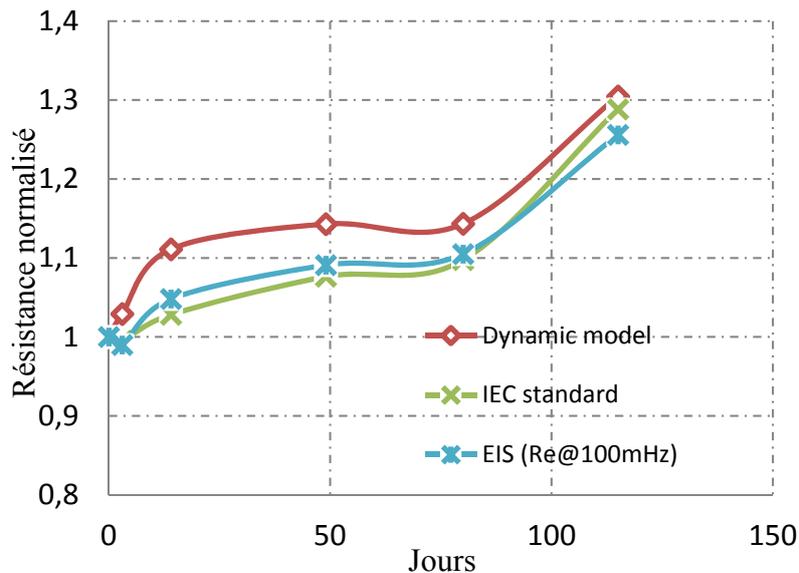


Figure 4.15 Comparaison entre résistance estimée et celles issues des caractérisations temporelle (suivant IEC) et fréquentielle (par EIS)

La Figure 4.15 montre une comparaison entre le paramètre résistance interne issue de l'identification des paramètres du modèle pendant la phase de décharge jusqu'à 1.35V (comme avec le protocole IEC) pour les différentes caractérisations périodiques, et les valeurs des résistances mesurés par la méthode EIS à la fréquence 100mHz et la méthode IEC.

En fait, la méthode de quantification EIS de vieillissement pourrait servir comme une solution complémentaire qui utilise un niveau énergétique de sollicitation inférieur à celui d'un test dans le domaine temporel (mesure d'ESR avec la norme IEC). Toutefois, ce n'est pas toujours possible d'effectuer ces deux méthodes de caractérisations sur les supercondensateurs sans isoler le composant et interrompre son fonctionnement, essentiellement pour les caractérisations EIS. Dans le même temps, la méthode d'identification adaptative en ligne confirme son efficacité et les résultats obtenus sont quasi similaire à ceux obtenus par les deux autres méthodes. Cependant, l'avantage de cette méthode est la possibilité de l'utiliser en ligne. Par conséquent, des informations continues sur la résistance interne peuvent être obtenues et cela donc assure un suivi constant de l'état de supercondensateur.

### 4.3.3 Résultats expérimentaux

#### 4.3.3.1 Comparaison des différentes méthodes de caractérisation

Contrairement au cas des essais combinés, dans les tests en calendrier simple, nous avons pu effectuer des caractérisations périodiques permettant le suivi des paramètres de vieillissement capacité et résistance, dans les deux domaines fréquentiel et temporel. Aussi, nous avons choisi de tracer les résultats de ces caractérisations en fonction du temps de vieillissement sur les mêmes graphes pour chaque technologie pour pouvoir étudier l'influence de la méthode de caractérisation sur leur évolution.

Dans ces conditions, la Figure 4.16 montre l'évolution de la capacité des supercondensateurs calculée dans un premier temps par la méthode IEC (caractérisation temporelle) et dans un deuxième temps à partir de la partie imaginaire à 10mHz (caractérisation fréquentielle). Ces figures montrent que selon la technologie utilisée, nous pouvons avoir une dépendance de la valeur de capacité calculée avec la méthode de caractérisation utilisée. Les mesures montrent que, pendant une première phase d'une durée variable d'une technologie à l'autre, les valeurs de capacité sont identiques quelque soit la méthode. A un stade plus avancé du vieillissement en revanche, les valeurs de la capacité présentent une différence variant de 2 à 4%. De même et sur la même figure (Figure 4.16), nous traçons l'évolution de la résistance série calculée par trois différentes méthodes : résistance déduite de la mesure de la partie réelle de l'impédance à 100mHz (fréquentiel) et les résistances calculées à 5s et par la méthode IEC [43] (temporel). Les résultats obtenus montrent que les tendances relatives de la résistance sont globalement les mêmes quel que soit la méthode utilisée. Cela est confirmé par les trois technologies à l'exception de la B où la résistance calculé par la méthode de 5s semble évoluer d'une manière plus importantes que les deux autres.

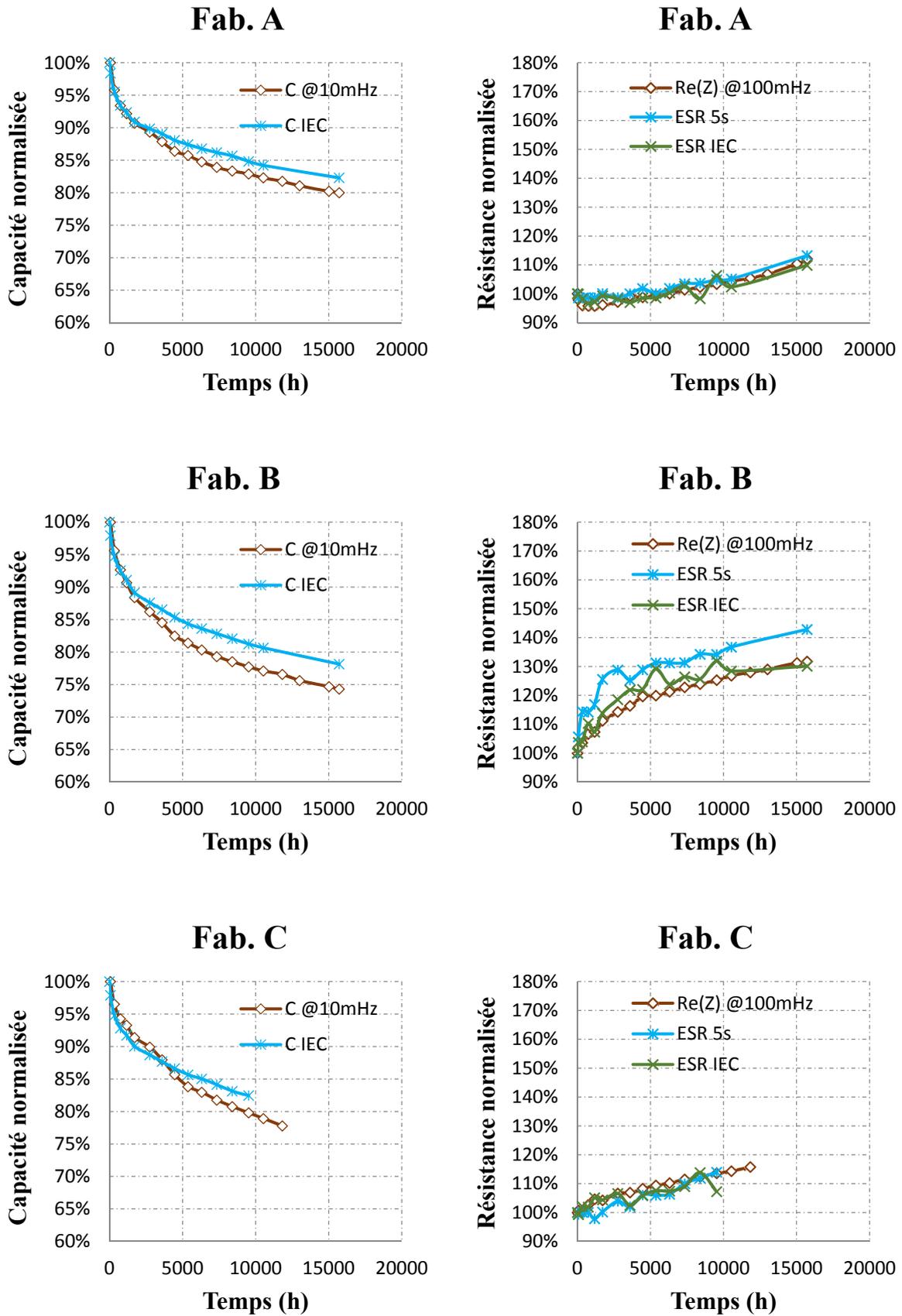


Figure 4.16 Comparaison de l'évolution des paramètres avec différentes méthodes de caractérisation pour les trois fabricants à 2.7V et 50°C

### 4.3.3.2 Résultats du vieillissement combiné calendaire - cyclage

Tout au long des tests de vieillissement combiné calendaire-cyclage, les évolutions des paramètres  $C$  et  $R_s$  (capacité et résistance série) ont été suivies et sont représentées sur les Figure 4.17 et Figure 4.18. Ces paramètres sont issus du cycle de caractérisation introduit en ligne à chaque démarrage de la phase cyclage comme indiqué précédemment sur les Figure 4.5 et Figure 4.6.

Pour avoir une première idée sur l'influence de la combinaison des contraintes de vieillissement calendaire et cyclage, nous comparons les résultats dans le Tableau 4.2 qui donne le changement des paramètres après 270 jours de vieillissement (environ 6500 heures) relativement au test calendaire simple (100% du temps à une température de 50°C et une tension constante de 2.7V). N'ayant pas pu faire des caractérisations fréquentielles en raison de la présence concomitante des trois modules dans la même enceinte climatique, nous comparons les résultats à ceux issus des caractérisations temporelles des tests de vieillissement calendaire.

Tableau 4.2 Dégradation de la capacité et de la résistance après 250 jours de vieillissement à 2.7V et 50°C sans (CS) et avec (CC) cyclage

Type de test (durée de 270 jours, ~6500h)	Fab. A	Fab. B	Fab. C
Perte relative de capacité			
CS50°C	-13.3%	-16.6%	-15.3%
CC10%	-15.4%	-18.4%	-16.7%
CC50%	-17%	-17.5%	-17%
Augmentation relative de résistance			
CS50°C	+2%	+31.3%	+8%
CC10%	+8%	+33.5%	+13.8%
CC50%	+15%	+63.1%	+16%

Ces résultats montrent une influence de la combinaison des contraintes sur la vitesse de dégradation des performances. Cependant, nous constatons un impact plus important sur l'évolution de la résistance série que sur la capacité. Le cyclage actif pourrait avoir un effet sur la structure poreuse des électrodes par le biais d'une non uniformité du mécanisme de vieillissement à l'origine d'une modification de la géométrie des électrodes et donc d'une augmentation de la résistance série totale.

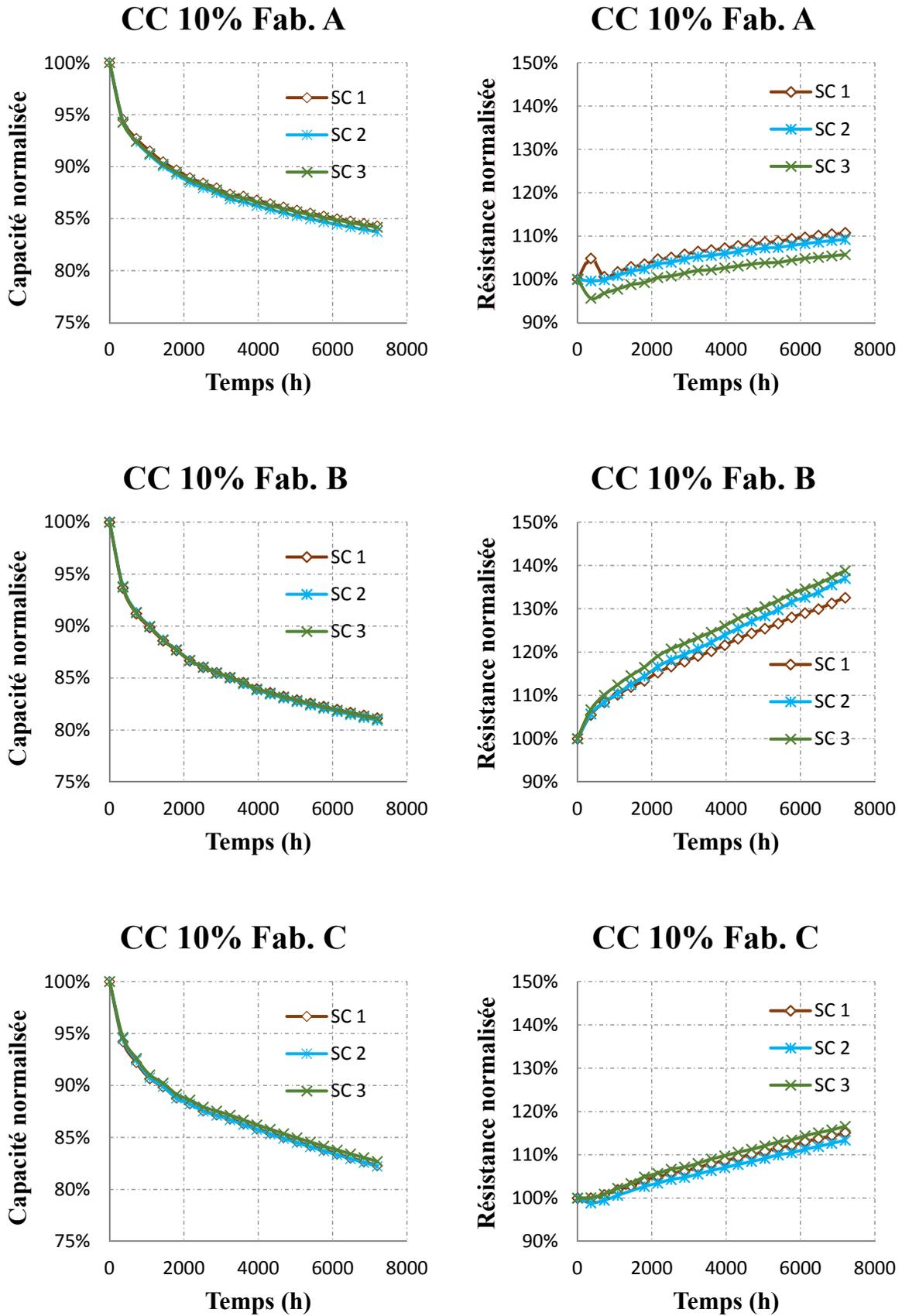


Figure 4.17 Evolution des paramètres  $C$  et  $R_s$  lors du vieillissement combiné calendaire-cyclage (CC) 10% pour les différents fabricants

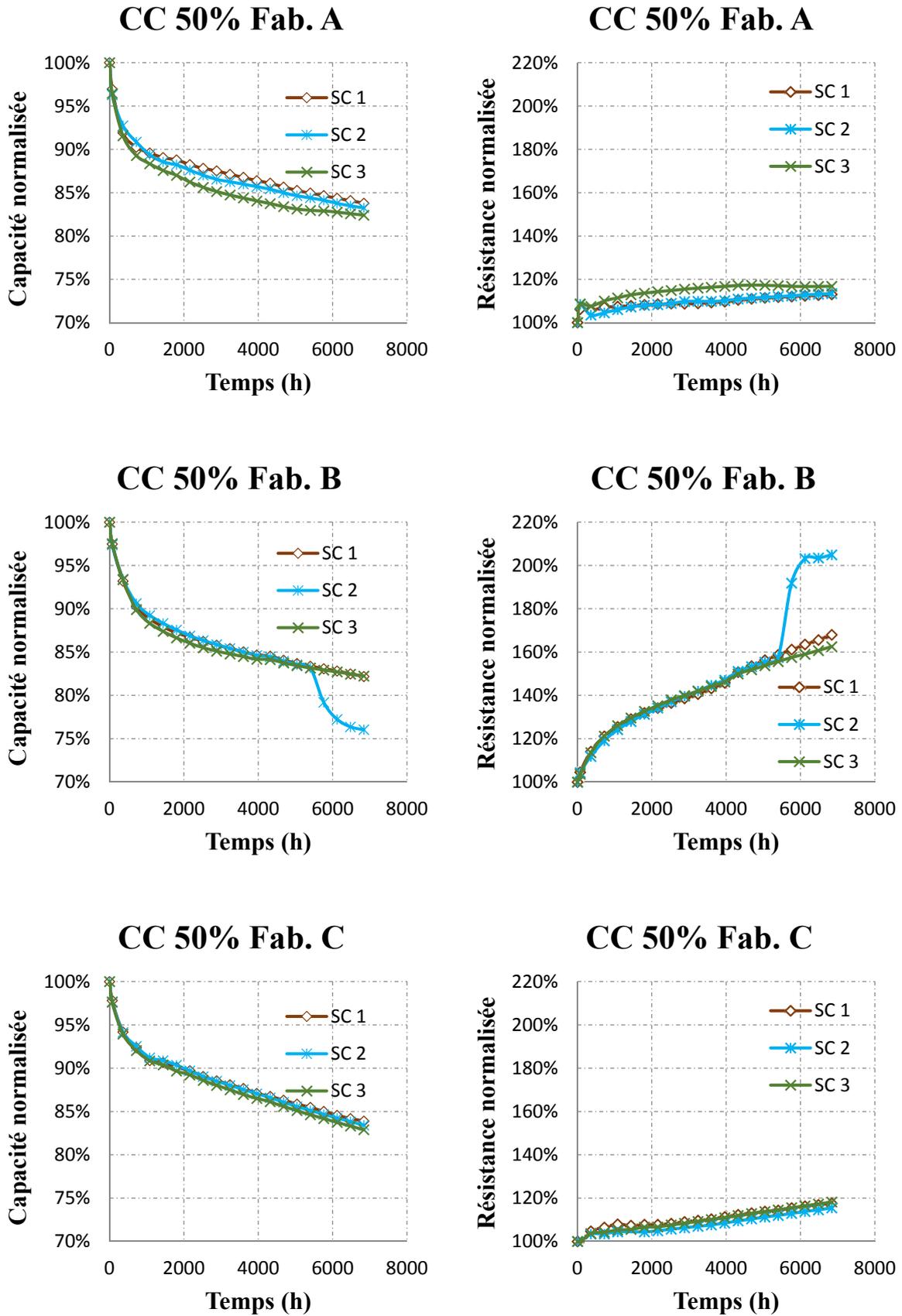


Figure 4.18 Evolution des paramètres  $C$  et  $R_s$  lors du vieillissement combiné calendrier-cyclage (CC) 50% pour les différents fabricants

Un composant du fabricant B montre un comportement particulier en cyclage combiné. Une brutale dégradation des performances intervient aux alentours de 5500h puisque la capacité perte assez rapidement 7% et simultanément la résistance augmente de 50% avec la une dynamique légèrement plus rapide. Les critères de fin de vie classique (-20% pour C et +100% pour R) sont franchis de manière concomitante à cette occasion.

Durant ces essais combinés, nous avons pu mesurer les courants de fuite pendant les phases de calendrier simple. Après une opération de filtrage des données brutes qui sont fortement perturbés par le cyclage, nous calculons la moyenne sur un intervalle de deux heures juste avant le début de cyclage. Nous obtenons ainsi les valeurs de courant de fuite montrées sur la Figure 4.19 pour une durée de 230 jours de vieillissement (5520 heures). Ces données présentent les valeurs moyennes des trois composants vieillis dans le cas de calendrier simple, calendrier – cyclage 10% et calendrier – cyclage 50%.

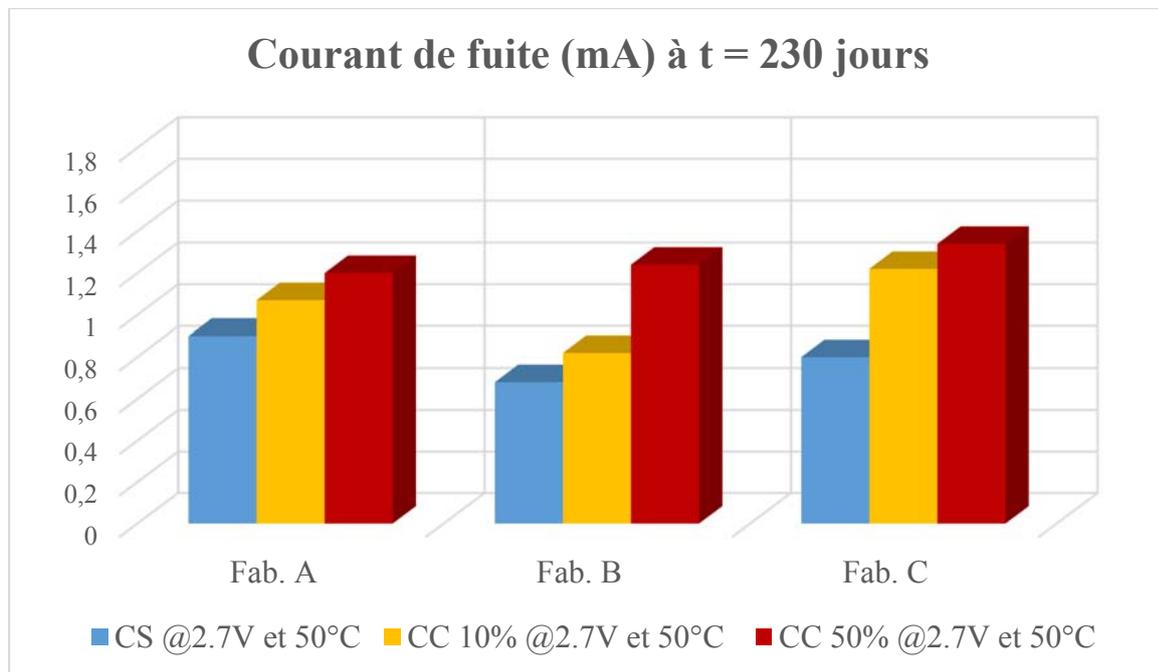


Figure 4.19 Valeurs des courants de fuites après 230 jours de vieillissement pour les trois modes de vieillissement et pour les trois fabricants

D'après ces valeurs, nous pouvons conclure que le cyclage actif pendant des périodes dans la journée cause une augmentation du courant de fuite dépendante de nombre de cycle effectuer par jour en plus du calendrier simple durant le reste du temps. Cela est probablement causé par l'agitation périodique des charges électrique (électronique et ionique) à l'intérieur du composant qui cause l'obtention d'un courant de diffusion plus important. Ces écarts peuvent donner une idée des différences des vitesses de dégradation et des états de santé des supercondensateurs.

### 4.3.4 Quantification de la dégradation des performances

Pour pouvoir étudier le vieillissement d'un système de stockage d'énergie électrique, la compréhension et la connaissance des différents mécanismes de dégradation sont essentielles. Nous pouvons considérer l'existence des réactions chimiques parasites comme l'une des causes majeures du vieillissement. Les conséquences sont une diminution du rendement énergétique qui limite la durée de vie des composants, limitation amplifiée par l'utilisation des conditions sévères de fonctionnement [57].

Pour modéliser la vitesse d'une réaction chimique en fonction de la température, des modèles empiriques ou théoriques peuvent être utilisés. La loi d'Arrhenius et la loi d'Eyring sont souvent utilisées dans le cas des supercondensateurs (elles seront présentées dans ce qui suit). L'inverse de cette vitesse est proportionnel à la durée de vie  $\tau$ . En s'appuyant sur ces lois, des travaux de recherche dans la littérature ont menés à estimer la durée de vie  $\tau$  pour des conditions statiques de température et de tension [91] [64] [88]. Cette durée de vie peut être exprimée comme l'indique l'équation Eq. 4.20 [115], où  $U$  et  $T$  représentent la tension et la température d'utilisation respectivement.  $c_1$ ,  $c_2$  et  $c_3$  sont des constantes.

$$\tau(U, T) = c_1 \cdot \exp\left(\frac{U}{c_2} + \frac{T}{c_3}\right) \quad \text{Eq. 4.20}$$

Pour décrire l'évolution de certains paramètres, comme la capacité et la résistance, tout au long du vieillissement, beaucoup de travaux se basent sur les données issues des tests accélérés pour modéliser le vieillissement [116] [69] [66]. Plusieurs approches sont alors utilisées tel que les réseaux de neurones artificiels (RNA), les modèles physico chimiques et les modèles basés sur des méthodes semi-empiriques. Ces derniers, utilisent des fonctions mathématiques pour la description de l'évolution des paramètres au cours du temps. Ces modèles peuvent avoir des expressions linéaires pour des conditions particulières de vieillissement. Certains autres modèles utilisent une fonction racine ou exponentielle pour décrire l'évolution des paramètres.

Dans le cadre de la thèse, nous proposons un modèle pour l'évolution de la capacité durant le vieillissement en fonction du temps dans des conditions expérimentales stationnaires de température et de tension ( $T$  et  $U$ ) qui est représenté par l'équation Eq. 4.21

$$C(t) = a_1 \cdot \exp\left(\frac{k_1 T + k_2 U}{t}\right) + a_2 \sqrt{t} \quad \text{Eq. 4.21}$$

Cette forme rassemble à la fois un terme exponentiel et un terme racine carré. Le premier est issu de l'expression de la durée de vie selon la loi d'Eyring et représente la première phase de vieillissement caractérisée par une vitesse rapide. Pendant cette phase, plusieurs phénomènes sont observés simultanément comme la distribution des charges, l'autodécharge, mais surtout le courant faradique et les réactions d'oxydo-réduction qui sont les principales causes de la diminution de capacité au début de fonctionnement. Le second terme est souvent utilisé dans les lois de vieillissement des batteries pour modéliser le phénomène de diffusion des charges.

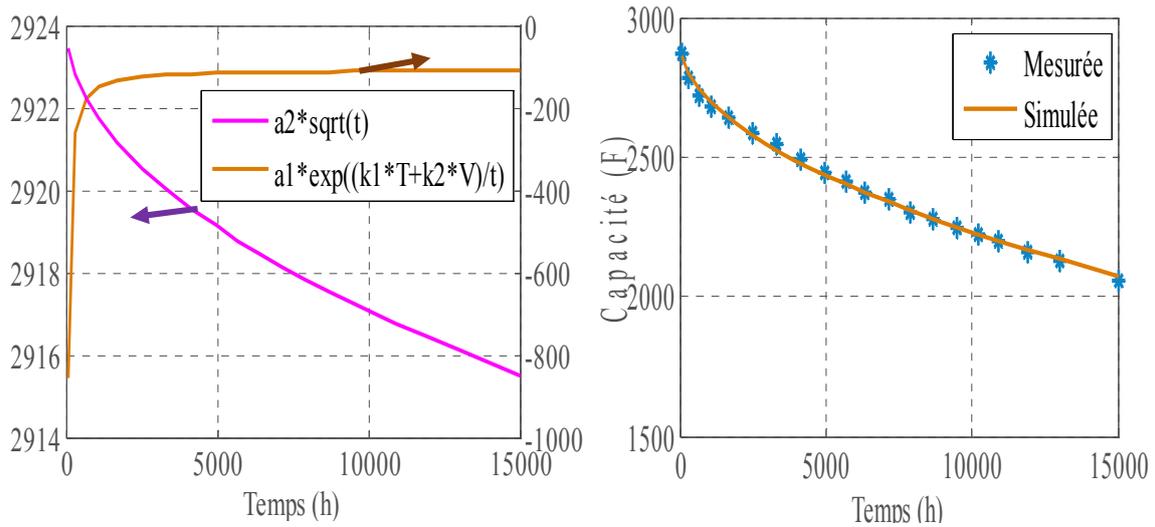


Figure 4.20 Simulation et évolution des termes de l'équation pour un supercondensateur vieilli à 2.8V et 50°C

La Figure 4.20 illustre un exemple de simulation de l'évolution de la capacité avec l'équation proposée. Elle montre également l'évolution de chacun des paramètres de ce modèle tout au long du vieillissement. Ce comportement est validé pour les trois technologies et les différents tests.

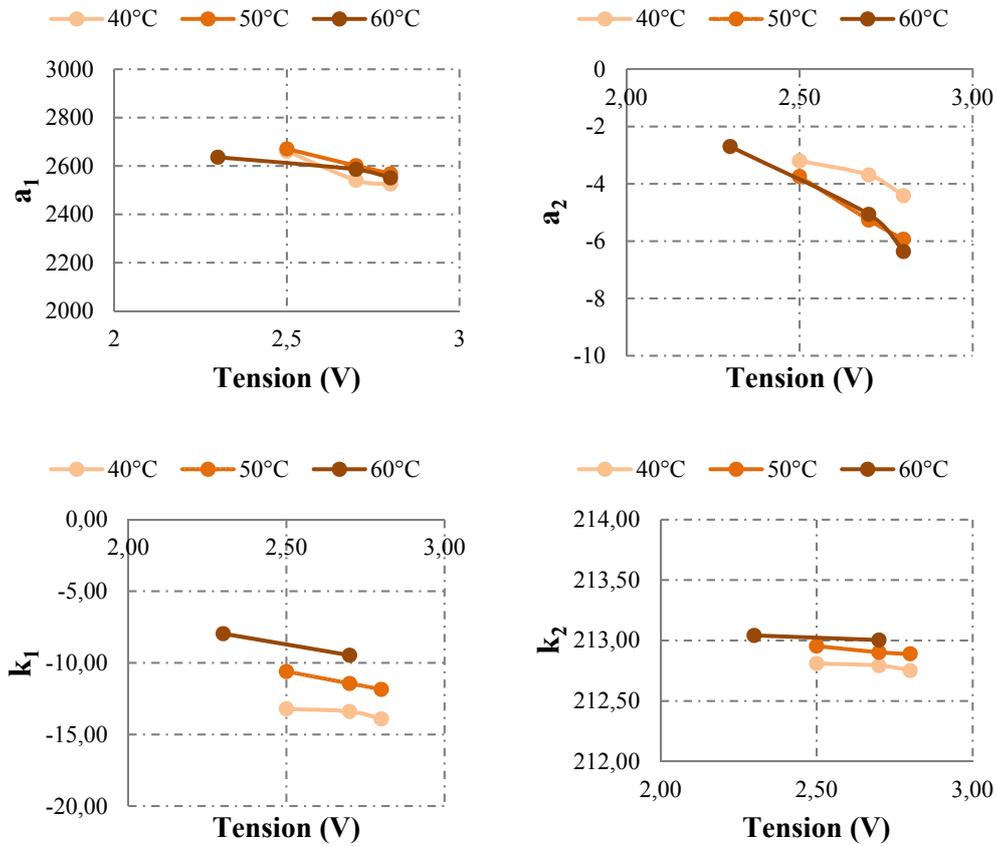


Figure 4.21 Evolution des paramètres du modèle en fonctions des conditions des tests (fabricant B)

En plus de la précision des résultats obtenus avec cette équation, nous avons constaté aussi une dépendance linéaire des quatre paramètres en fonction de la tension pour différentes valeurs de température comme indiqué sur la Figure 4.21. Cela nous permet d'estimer et de simuler l'évolution de la capacité sous d'autres conditions d'utilisation.

## 4.4 Modélisation de la vitesse de perte de capacité

Dans cette partie, nous cherchons à proposer un modèle de vieillissement permettant d'exprimer l'évolution de la variation de capacité en fonction du temps ( $|\Delta C/\Delta t|$ ). Pour atteindre cet objectif, nous nous sommes basés sur les données expérimentales des tests de vieillissement calendaire simple conçus et conduits dans le cadre du projet SUPERCAL sous différentes contraintes de tension et de température. Une approche basée sur les lois d'Arrhenius et d'Eyring est utilisée.

### 4.4.1 Rappel des lois d'Arrhenius et d'Eyring

Contrairement aux méthodes de prédiction de fiabilité totalement empirique basées sur l'analyse statistique des données de défaillances, une approche de défaillance physique est basée sur la compréhension des mécanismes de dégradation et l'application de la physique de ces modèles de défaillance pour les résultats obtenus. Plusieurs modèles couramment utilisés, comme la loi d'Arrhenius et le modèle d'Eyring, partent sur ce principe.

L'équation d'Arrhenius a été formulée par son auteur en supposant que la durée de vie d'un processus est proportionnelle à l'inverse de sa vitesse de réaction. Elle est utilisée pour les essais accélérés impliquant une variable d'accélération thermique [117]. En effet, cette loi est une loi semi empirique qui est souvent utilisée pour décrire l'évolution de la vitesse d'une réaction chimique en fonction de la température. Comme les réactions chimiques sont souvent comptées parmi les principales causes de dégradation des performances [56], ce type de loi est théoriquement bien adapté au vieillissement des supercondensateurs. La formule générale de la loi d'Arrhenius s'exprime de la manière suivante :

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \text{Eq. 4.22}$$

où  $k$  est le coefficient de vitesse,  $A$  est le facteur pré-exponentiel,  $E_a$  est l'énergie d'activation en Joule/mol,  $R$  est la constante des gaz parfait en ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) et  $T$  la température en Kelvin.

Une généralisation de la loi d'Arrhenius conduit à la loi d'Eyring dont l'équation correspond à un modèle théorique basé sur la thermodynamique statistique et qui s'exprime par Eq. 4.23 :

$$k(T) = \left( \frac{k_B T}{h} \right) \exp\left( \frac{\Delta S}{R} \right) \exp\left( -\frac{\Delta H}{RT} \right) \quad \text{Eq. 4.23}$$

Avec :  $k$  est la constante de vitesse,  $T$  est la température thermodynamique en Kelevin,  $\Delta H$  est l'enthalpie d'activation,  $R$  est la constante universelle des gaz parfaits,  $k_B$  est la constante de Boltzmann (en J. K<sup>-1</sup>),  $h$  la constante de Planck et  $\Delta S$  est l'entropie d'activation

La relation d'Eyring généralisée est basée sur les principes de la chimie et de la mécanique quantique. Elle est utilisée lorsque la température et une autre contrainte non thermique comme l'humidité et/ou la tension, sont des facteurs accélérateurs du mécanisme en jeu. L'équation d'Eyring, qui représente l'effet de l'interaction de deux contraintes, peut alors s'exprimer également par l'Eq. 4.24 [118] [119] :

$$k(T, S) = AT^\alpha \exp\left( \frac{E_a}{k_B T} + \left( B + \frac{D}{T} \right) S \right) \quad \text{Eq. 4.24}$$

Avec :  $A$ ,  $\alpha$ ,  $B$  et  $D$  sont des constantes.  $S$  est une contrainte de stress autre que la température (la tension dans notre cas). A noter que la constante  $R=N*k_B$  avec  $N$  est le nombre d'Avogadro, la constante  $k_B$  est utilisé dans le cas où l'énergie d'activation est exprimé en Joule.

Selon la nature des mécanismes de défaillances mis en jeu, un autre terme de stress peut être soit retiré ou ajouté à ce modèle d'Eyring standard. Plusieurs modèles sont alors similaires à ce modèle [120]. Nous nous intéressons essentiellement au modèle introduisant la contrainte tension  $U$  comme second facteur accélérateur en plus de la température  $T$ . Ce type de modèle se présente sous la forme de l'Eq. 4.25 suivante :

$$k(T, U) = A \exp\left( \frac{E_a}{k_B T} \right) \cdot \Pi_U \quad \text{Eq. 4.25}$$

Avec :

$$\boxed{\Pi_U = \exp(\eta U)}, (\eta > 0) \text{ ou } \boxed{\Pi_U = U^n}, (0 < n < 4)$$

Pour des valeurs de  $U \in [2 ; 3]$  (plage de tension d'utilisation de nos composants).

Dans ce qui suit, nous essayons d'appliquer ces lois sur les données issues de nos tests de vieillissement. Nos contraintes accélératrices (stress) sont alors la température et la tension d'utilisation.

#### 4.4.2 Proposition d'un modèle d'évolution de la capacité

La méthode développée consiste tout d'abord à extraire les différentes variations ( $|\Delta C/\Delta t|$ ) (exprimé en Farad/jour) à partir des courbes qui représentent les pertes de capacité en fonction de temps de vieillissement (de l'ordre de 10000 h). Pour cela, la courbe d'évolution de

la capacité, représentée sur la Figure 4.22, est divisée en deux parties : une première où le vieillissement est rapide et une deuxième où il est plus lent et où les points obtenus peuvent être approximés par une droite (approximation linéaire du terme racine carré précédemment utilisé). La pente de cette droite représente la variation ( $|\Delta C/\Delta t|$ ).

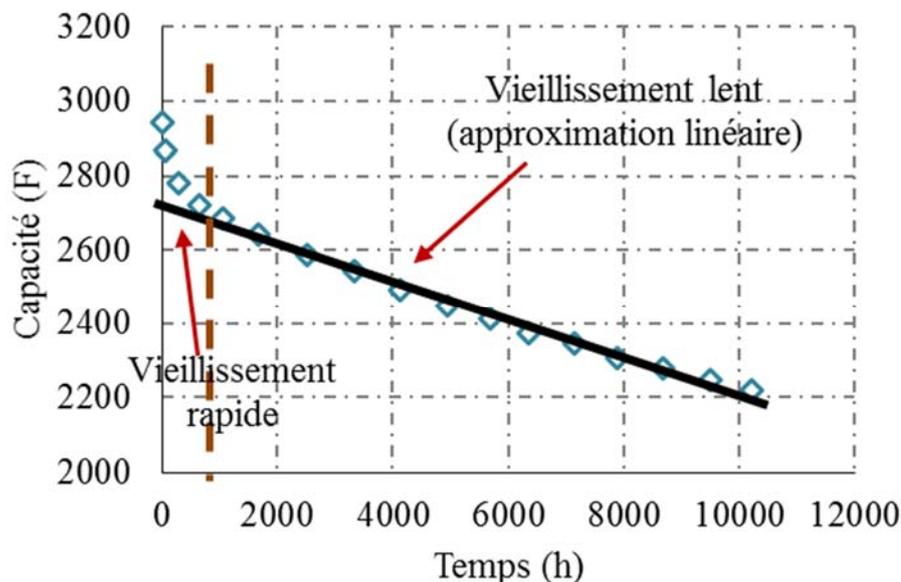


Figure 4.22 Evolution de la capacité en fonction du temps de vieillissement

Sous une tension constante donnée, 2.8V par exemple, nous obtenons avec cette méthode les différentes variations ( $|\Delta C/\Delta t|$ ) pour chaque température de test comme l'indique le Tableau 4.3.

Tableau 4.3 Valeurs des ( $|\Delta C/\Delta t|$ ) pour le test calendaire simple à 2.8V pour 40, 50 et 60°C

Tension (V)	2.8		
Température (°C)	40	50	60
$\frac{ \Delta C }{\Delta t}$ (Farad/jour)	0.617	1.114	1.932

Avec nos résultats expérimentaux, pour juger de la validité de l'équation d'Arrhenius, nous traçons l'évolution de  $\ln(|\Delta C/\Delta t|)$  en fonction de l'inverse de la température de test  $T$ . Nous obtenons alors la courbe montrée sur la Figure 4.23.

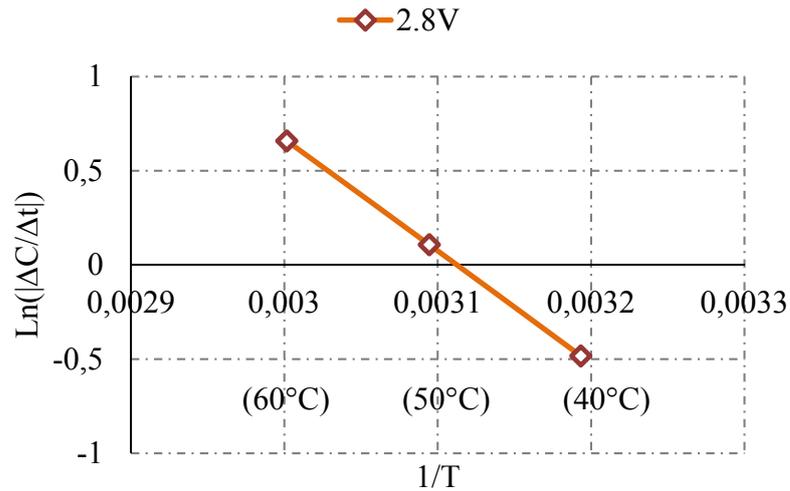


Figure 4.23 Coefficient de vitesse en fonction de 1/T à 2.8V pour 40, 50 et 60°C

Posons  $\delta = \left| \frac{\Delta C}{\Delta t} \right|$  le coefficient de vitesse de dégradation. Le résultat obtenu nous permet d'exprimer le logarithme népérien de ce coefficient comme suit :

$$Ln(\delta) = a_1 \frac{1}{T} + b_1 \quad \text{Eq. 4.26}$$

Donc,

$$\delta = \exp(b_1) \cdot \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \text{ avec } E_a = a_1 \cdot R \quad \text{Eq. 4.27}$$

L'étape suivante consiste à trouver une dépendance du premier terme ( $\exp(b_1)$ ) de l'équation Eq.4.27 en fonction de la tension de fonctionnement pour obtenir finalement un modèle qui s'exprime en fonction des deux contraintes température et tension. Pour cela, nous appliquons la même méthode de détermination des coefficients de vitesse de dégradation pour trouver ceux des autres tests de vieillissement à d'autres niveaux de tension (2.5 et 2.7V). Nous obtenons ainsi les résultats montrés sur la Figure 4.24 suivante :

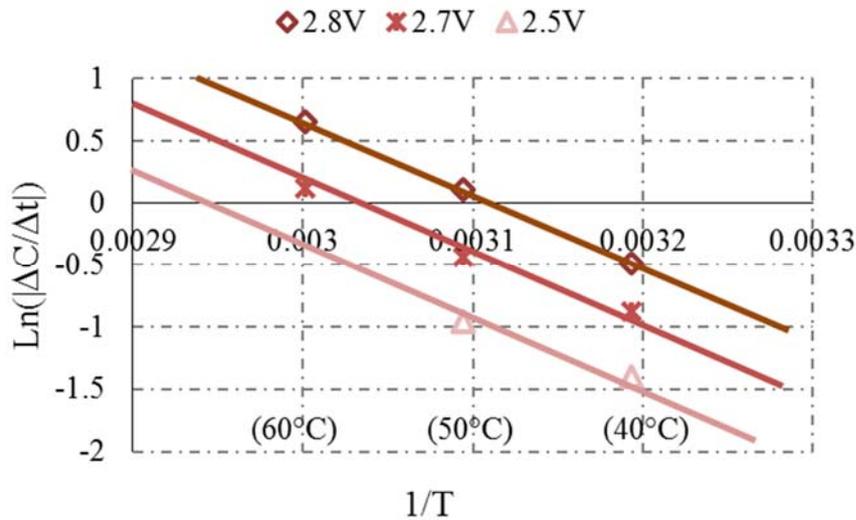


Figure 4.24 Coefficient de vitesse de dégradation pour les différentes conditions expérimentales

La représentation globale du  $\text{Ln}(\delta)$  en fonction de  $1/T$  pour les tensions 2.5, 2.7 et 2.8V est exprimé par des droites parallèles représentant chacune une tension. Ces allures semblent indiquer une dépendance exponentielle en tension du premier terme de notre modèle global et qui peut s'exprimer sous la forme  $A_u e^{\lambda U}$  du fait que dans des différentes lois d'accélération empirique ou semi-empirique (montrés dans la partie précédente) d'approche de fiabilité, la contrainte électrique de la tension peut s'exprimer sous une forme puissance ou exponentielle [119], [120]. Avant de faire cette identification, et pour consolider les résultats obtenus, nous reportons, sur la représentation précédente, un quatrième point de mesure à 2.7V issu d'un échantillon laissé à 25°C et ayant subi les mêmes caractérisations périodiques. Comme le montre la Figure 4.25, le point obtenu se place bien sur la droite déjà tracée et qui correspond à la tension 2.7V. Cela confirme donc les résultats obtenus par les différentes autres contraintes  $U$  et  $T$ .

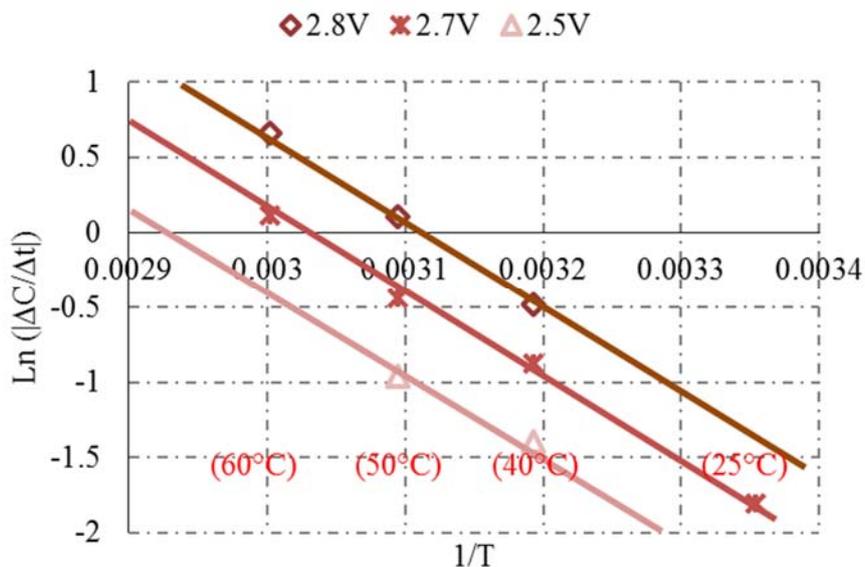


Figure 4.25 Addition du coefficient de vitesse de dégradation pour 2.7V et 25°C

Pour vérifier si le terme  $\exp(b_1)$  de notre équation peut bien s'exprimer sous la forme  $A_u e^{\lambda U}$  et pour identifier  $A_u$  et  $\lambda$ , nous traçons  $\text{Ln}(A_u e^{\lambda U})$  en fonction de la tension  $U$ . Sachant que  $\text{Ln}(A_u e^{\lambda U}) = \text{Ln}(\exp(b_1)) = b_1$  et que pour chaque tension (chaque droite) nous avons une valeur différente de  $b_1$ , cela revient alors à tracer l'évolution des constantes  $b_1$  en fonction de la tension  $U$ .

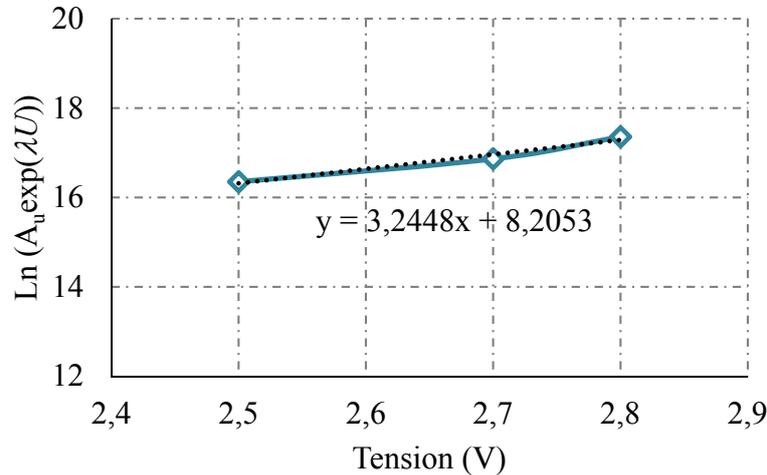


Figure 4.26 Identification des paramètres  $A_u$  et  $\lambda$

D'après la Figure 4.26, nous observons bien une évolution linéaire des constantes  $b_1$  en fonction de la tension  $U$ . Les paramètres  $A_u$  et  $\lambda$  sont alors respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue qui passe par les trois points tracés.

Le modèle de l'évolution du coefficient de perte de capacité (dégradation) peut alors finalement s'exprimer de la manière suivante :

$$\delta(U, T) = \left| \frac{\Delta C}{\Delta t} \right| = A_u e^{\lambda U} \cdot e^{\left( \frac{-E_a}{RT} \right)} \quad \text{Eq. 4.28}$$

En se basant sur ce modèle, nous allons calculer les différents facteurs d'accélération en tension et en température obtenus. Cette équation peut également être utilisée pour comparer les résultats du mode de vieillissement cyclage thermique obtenus précédemment par rapport à ceux du calendrier simple.

### 4.4.3 Validation et exploitation du modèle

#### 4.4.3.1 Calcul des facteurs d'accélération en calendrier simple

Avant de calculer les facteurs d'accélération, pour faire valider notre modèle et vérifier sa précision, nous utilisons les valeurs des tensions et des températures des tests de vieillissement calendrier simple comme données d'entrée (2.5, 2.7, 2.8V pour les tensions et 40, 50, 60°C pour les températures) et nous comparons les résultats obtenus à ceux observés

expérimentalement. Les résultats de simulation sont synthétisés dans le Tableau 4.4. Ces résultats montrent que les valeurs obtenues sont proches de celles issues des courbes expérimentales. Cela prouve la bonne précision du modèle proposé. Ce modèle est digne de confiance pour estimer les coefficients de vitesse de vieillissement ( $\delta$ ) pour le calendrier simple pour des tensions et des températures intermédiaires.

Tableau 4.4 Coefficients de vitesses obtenues expérimentalement et à partir du modèle

Tension (V)	2.8			2.7			2.5		
Température (°C)	40	50	60	40	50	60	40	50	60
$\delta$ expérimental	0.62	1.11	1.93	0.42	0.65	1.13	0.24	0.38	nc
$\delta$ modèle	0.60	1.04	1.77	0.43	0.75	1.26	0.23	0.39	0.66

Après la vérification des résultats calculés à l'aide du modèle, nous procédons aux calculs des différents facteurs d'accélération en température et en tension. Les deux tableaux Tableau 4.5 et Tableau 4.6 qui suivent montrent les valeurs obtenues en se basant sur les données obtenus par le modèle (Tableau 4.4).

Tableau 4.5 Facteurs d'accélération en température pour le calendrier simple

Tension (V)	2.8	2.7	2.5
$f_{40-50}$	1.73	1.74	1.70
$f_{50-60}$	1.70	1.68	1.69

On se basant sur ces résultats, nous constatons que le facteur d'accélération en température (Tableau 4.5) correspondant à une augmentation de +10°C est égale à peu de choses près à 1.7 ( $f(+10^\circ\text{C}) \sim 1.7$ ). Cela veut dire que pour une température T donnée, et quelle que soit la tension, si le composant vieillit à une température T+10°C, la vitesse de vieillissement est accélérée d'un rapport 1.7 par rapport à celle à la température T et à la même tension

Tableau 4.6 Facteurs d'accélération en tension pour le calendrier simple

Température (°C)	60	50	40
$f_{2.5-2.7}$	1.91	1.92	1.87
$f_{2.7-2.8}$	1.38	1.39	1.39

Pour ce qui concerne le facteur d'accélération en tension (Tableau 4.6), nous constatons que le facteur trouvé pour une augmentation de 0.1V ( $f_{2.7-2.8} (+0.1\text{V})$ ) correspond à la racine carré de celui obtenu pour une augmentation de 0.2 V correspondant au passage de 2.5 à 2.7V ( $f_{2.7-2.8} (+0.1\text{V}) = \text{racine}(f_{2.5-2.7} (+0.2\text{V}))$ ). Cela nous permet donc de conclure que le coefficient en tension est d'environ 1.4 ( $f(+0.1\text{V}) \sim 1.4$ ). Donc pour une tension égale à U+0.1V et quelle que soit la température, le vieillissement est 1.4 fois plus rapide qu'à la tension U et à la même température.

Ces résultats nous permettent alors de dire que la vitesse de dégradation des performances des supercondensateurs en calendrier simple est plus sensible à une variation de 10°C sur la température qu'à une variation de 0.1V sur la tension.

#### 4.4.3.2 Application du modèle aux résultats de cyclage thermique

Dans cette partie, nous appliquons notre modèle aux résultats des tests de cyclage thermique pour pouvoir les comparer à ceux issus des tests en calendrier simple. Nous commençons tout d'abord par la détermination graphique, en utilisant la méthode utilisée précédemment, du coefficient de vitesse de vieillissement  $\delta$  ( $\delta = \left| \frac{\Delta C}{\Delta t} \right|$ ).

Tableau 4.7 Coefficients de vitesse obtenus pour les tests de cyclage thermique à 2.8V

Tension (V)	2.8		
Température (°C)	40/50	40/60	50/60
$\delta$ (expérimental)	0.76	1.49	1.74

Le Tableau 4.7 montre les valeurs des coefficients trouvés à partir des courbes d'évolution de la capacité des tests de cyclage thermique. Ces valeurs servent de base au calcul des contraintes correspondantes en calendrier simple permettant d'avoir les mêmes grandeurs.

Dans le cas des tests de cyclage thermique 40/60°C à 2.8V, le coefficient  $\delta$  est de l'ordre de 1.49 F/jour. En utilisant notre modèle, nous montrons que pour obtenir ce coefficient en calendrier simple en appliquant la même tension de 2.8V, une température de l'ordre de 57°C doit être appliquée. De même, si la température est égale à 50°C, nous devons appliquer une tension de l'ordre de 2.91V pour atteindre le même coefficient  $\delta$ . Ce raisonnement indique qu'un cyclage thermique à 2.8V entre 40 et 60°C n'est pas équivalent en perte de capacité à un test calendrier simple sous la même tension et à une température moyenne de 50°C.

Pour avoir une idée sur l'emplacement du coefficient de ce test de cyclage thermique dans l'intervalle entre les deux coefficients calculé aux deux extrémités, c'est-à-dire à 40 et à 60°C, nous posons le système suivant à deux équations et à deux inconnues :

$$\begin{cases} \beta \times 0,6 + \gamma \times 1,77 = 1,49 \\ \beta + \gamma = 1 \end{cases}$$

La résolution de ce système nous permet de déduire que le coefficient de vitesse de perte de capacité trouvé pour 40/60°C correspond à 24% de celui à 40°C et 76% de celui calculé à 60°C.

## 4.5 Conclusion

L'étude de la combinaison des différentes contraintes de vieillissement des supercondensateurs, calendrier simple et cyclage, a été menée dans ce chapitre. Après un rappel du comportement en cyclage actif, nous nous sommes intéressés à la mise en œuvre des tests de vieillissement combiné calendrier – cyclage, le but étant d'étudier l'influence de cette combinaison sur l'évolution des performances des supercondensateurs.

Les mesures issues des caractérisations en ligne introduites dans le profil de test nous ont permis de proposer et valider un modèle dynamique permettant le suivi de l'état de santé en ligne ainsi que l'évolution des performances au cours de vieillissement. En se basant sur les premiers résultats expérimentaux obtenus des tests de vieillissement combiné, et après une étude sur l'influence des méthodes des caractérisations, une comparaison par rapport aux résultats issus des tests en calendrier simple a été faite.

Dans le cadre de la quantification du vieillissement, une équation mathématique décrivant la diminution de la capacité en fonction du temps de vieillissement a été élaborée et validée. Les paramètres de cette équation montrent une dépendance linéaire ce qui présente une caractéristique importante permettant l'interpolation de cette perte de capacité pour d'autres conditions d'usages. Finalement, un modèle de vieillissement basé sur l'expression de la perte de capacité a été développé et validé.

# Conclusion générale

Les travaux de thèse présentés dans ce mémoire s'inscrivent dans le cadre d'une démarche qui vise à améliorer la prédiction de la durée de vie des supercondensateurs et à proposer un bilan des différents mécanismes à l'origine des dégradations de leurs performances selon leurs modes d'utilisation. Notre contribution porte d'une part sur la quantification du vieillissement en mode calendaire avec cyclage thermique lent et d'autre part en mode combiné calendaire – cyclage. Les travaux comportent un volet expérimental important avec la mise en œuvre et la conduite d'essais de vieillissement accéléré. Ces travaux s'inscrivent dans le cadre du projet SUPERCAL (ANR-VTT) qui regroupe plusieurs laboratoires partenaires ayant pour objectif commun une meilleure compréhension du vieillissement des systèmes de stockage d'énergie. Cette thèse comporte également un volet théorique qui porte sur l'étude de l'évolution des paramètres de modèles comportementaux au cours du vieillissement et sur l'interprétation des différents phénomènes physique internes.

Pour les essais de vieillissement réalisés, des conditions de tests sévères ont été choisies afin d'obtenir des dégradations significatives des performances sur une durée limitée, sans introduire pour autant des mécanismes de dégradation autres que ceux présents dans le cas d'une application réelle. Le contrôle de l'état des composants durant leur durée de vie (durée des tests) s'appuie sur un suivi des indicateurs de vieillissement basé sur des caractérisations électriques normalisées dans le domaine fréquentiel et temporel.

Dans un premier temps, les différents domaines d'application et les évolutions technologiques des supercondensateurs ont été présentés. La double couche électrique caractéristique de ces composants permet de les placer en tant que système de stockage d'énergie avec des propriétés intermédiaires en termes de puissance et d'énergie. Notre étude s'est portée sur des supercondensateurs de puissance les plus communs utilisant un solvant organique et des électrodes à base de carbone activé fortement poreux qui ont des surfaces spécifiques très importantes. Une description de leurs constituants et du principe de fonctionnement a été également faite, afin de proposer des hypothèses sur le vieillissement et sur les différents mécanismes responsables de la dégradation de leurs performances. La décomposition des groupes de surface, et de l'électrolyte, conduit à une réduction de la surface utile de stockage d'énergie. Des nouvelles espèces chimiques, essentiellement de nature gazeuse, se forment et causent avec le temps une surpression interne. Cette surpression conduit à la fin de vie et provoque une défaillance. Dans le cadre de notre étude, une mise en place et un suivi d'essais de vieillissement basés sur des contraintes issues d'applications réelles ont été

menés. Il a été choisi d'orienter ces essais vers une incorporation des contraintes supplémentaires tout on se basant sur des essais de vieillissement calendaires à différentes niveaux de tension et température qui représentent les principaux facteurs affectant la vitesse de dégradation et la durée de vie. Des essais de vieillissement incluant les contraintes supplémentaires concernant le cyclage thermique rencontré sur les véhicules hybrides ont été réalisés. Nous avons également réalisé des essais combinant des phases de cyclage actif avec le calendaire simple afin d'étudier les effets de cette combinaison sur le vieillissement des supercondensateurs.

Le courant de floating a été considéré comme un paramètre de suivi continu de vieillissement permettant la compréhension de dégradation des performances des supercondensateurs. Des résultats de mesures de ce courant durant des tests de vieillissement calendaire simple allant jusqu'à 15000 heures ont été utilisés dans notre étude. Ce courant est alors considéré comme paramètre en ligne supplémentaire donnant la possibilité de conforter des hypothèses sur les phénomènes internes de dégradation des performances. Dans ce contexte un modèle mathématique de ce courant a été élaboré et validé. Les résultats de suivi de ce courant ont également montré qu'il peut être un indicateur de la sévérité des contraintes appliquées et la présence d'une éventuelle différence de vitesse de dégradation entre différents composants de même âge (soumis à des contraintes de vieillissement en même temps).

Pour mieux se rapprocher des contraintes expérimentales observées dans les applications réelles des supercondensateurs liés aux véhicules hybrides, des tests de vieillissement en cyclage thermique ont été réalisés pour simuler des alternances jour/nuit et saisonnières. L'effet du cyclage thermique a été donc étudié. Une approche de modélisation physique a été proposée sur la base des données expérimentales obtenues. Le suivi de paramètres de modélisation nous a permis de proposer des explications sur le comportement de la structure interne des composants avec le vieillissement. Nous avons ainsi pu conclure de l'existence d'une accélération du vieillissement due à ce cyclage thermique lent par rapport à un test calendaire simple sous la même tension et une température moyenne de test.

Une autre contribution des travaux concerne l'exploitation des essais de vieillissement originaux combinant des contraintes de cyclage actif au calendaire simple. Les résultats obtenus nous ont permis d'étudier l'influence de cette combinaison sur les performances et de conclure que l'addition de la contrainte liée au courant d'excitation avec les contraintes tension et température cause une influence non négligeable sur la durée de vie totale. Cependant, cette influence semble affecter la résistance série principalement. Ainsi, contrairement à ce que prédisaient les deux profils de tests choisis (10% cyclage/90% calendaire et 50% cyclage/50% calendaire), seulement un rapport de deux sur la vitesse de dégradation a été observé entre ces deux tests. Le fait de maintenir la tension à sa valeur nominale montre également l'absence du phénomène de régénération, habituellement observé sur les résultats des tests de cyclage actif avec des phases d'arrêt périodique. La dégradation de la capacité avec le temps a été également modélisée. En se basant sur les lois d'Arrhenius et d'Eyring et sur la base de données issus de nos tests de vieillissement, nous avons pu développer un modèle d'évolution de la vitesse de vieillissement. Celui-ci nous a permis de proposer des conclusions sur l'effet de combinaisons des différentes conditions de vieillissement calendaire des supercondensateurs.

Il serait cependant souhaitable d'accomplir et d'étendre ces travaux de recherche, notamment :

- étendre les essais de vieillissement en cyclage thermique et cyclage/calendaire à d'autres plages de fonctionnement en tension et en température pour confirmer les premières observations et améliorer la modélisation,
- d'établir un lien physique possible reliant l'évolution du courant de fuite et la perte de capacité,
- d'améliorer ou de proposer une loi de vieillissement qui tient compte du courant efficace comme facteur d'accélération dans des essais combinés calendaire/cyclage dans le but de proposer une stratégie permettant l'amélioration de la durée de vie des supercondensateurs.



# Références bibliographiques

- [1] A. Burke, «R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors», *Electrochimica Acta*, vol. 53, pp. 1083-1091, 2007.
- [2] A. Burke, «Ultracapacitors: why, how, and where is the technology», *Journal of Power Sources*, vol. 91, pp. 37-50, 2000.
- [3] M. S. Halper et J. C. Ellenbogen, «Supercapacitors: A Brief Overview», *Mitre Nanosystems Group, McLean, Virginia*, March 2006.
- [4] H. V. Helmholtz, *Ann. Phys.*, vol. 29, p. 337, 1897.
- [5] R. A. Rightmire, «Electrical energy storage apparatus», *US Patent 3.288.641*, 1966.
- [6] M. Jayalakshmi et K. Balasubramanian, «Simple Capacitors to Supercapacitors - An Overview», *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 3, pp. 1196-1217, 2008.
- [7] M. Cendoya, G. Toccaceli et P. Battaiotto, «Wind generation applied to water desalination and H<sub>2</sub> production in remote areas with weak networks», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 8827-8832, 2014.
- [8] [En ligne]. Available: <http://www.maxwell.com/products/ultracapacitors/products/k285-series>.
- [9] J. R. Miller, «A brief history of supercapacitors», *Battery + Energy Storage Technology*, pp. 61-78, 2007.
- [10] J. Moskowitz et J.-L. Cohuau, «STEEM : ALSTOM and RATP experience of supercapacitors in tramway operation», *Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*, pp. 1-5, 2010.
- [11] [En ligne]. Available: <http://www.railwaygazette.com/news/single-view/view/ultracapacitor-energy-storage-offers-metro-operators-20-savings.html>.
- [12] [En ligne]. Available: <http://www.toyota.com/hybrid-cars/> ; <http://www.toyota.com/hybrid-suv/> ; <http://www.toyota.com/hybrid/>.
- [13] [En ligne]. Available: <http://www.tf1.fr/auto-moto/actualite/salon-de-francfort-2013-toyota-yaris-hybrid-r-une-yaris-plus-typee-8264137.html>.
- [14] A. Khaligh et Z. Li, «Battery, ultracapacitor, fuel cell, and hybrid energy storage systems for electric, hybrid electric, fuel cell, and plug-in hybrid electric vehicles: State of the art», *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, vol. 59, pp. 2806-2814, 2010.

- [15] O. D. Momoh et M. O. Omoigui, «An Overview of Hybrid Electric Vehicle Technology», *Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*, pp. 1286-1292, 2009.
- [16] G. Maggetto et J. Van Mierlo, «Electric and electric hybrid vehicle technology: a survey», *Electric, Hybrid and Fuel Cell Vehicles (Ref. No. 2000/050), IEEE Seminar*, p. 1/1 – 111, 2000.
- [17] S. M. O. Investigation, «New Generation Transport», 2014.
- [18] M. Ehsani, Y. Gao et J. M. Miller, «Hybrid Electric Vehicles: Architecture and Motor Drives», *Proceedings of the IEEE*, vol. 95, pp. 719-728, Apr. 2007.
- [19] [En ligne]. Available: <http://www.mazda.com/technology/env/i-eloop/>.
- [20] D. Richard et Y. Dubel, «Valeo StARS technology: A competitive solution for hybridization», *Power Conversion Conference (PCC)*, pp. 1601-1605, 2007.
- [21] R. German, «Etude du vieillissement calendaire des supercondensateurs et impact des ondulations de courant haute fréquence», Ph.D. dissertation, Université Lyon 1, 2013.
- [22] A. Chuvilin, E. Bichoutskaia, M. C. Gimenez-Lopez, T. Chamberlain, G. A. Rance, N. Kuganathan, J. Biskupek, U. Kaiser et A. N. Khlobystov, «Self-assembly of a sulphur-terminated grapheme nanoribbon within a single-walled carbon nanotube», *Nature Materials*, vol. 10, pp. 687-692, 2011.
- [23] A. M. Al-Enizi, A. A. Elzatahry, A. M. Abdullah, M. A. AlMaadeed, J. Wang, D. Zhao et S. Al-Deyab, «Synthesis and electrochemical properties of nickel oxide/carbon nanofiber composites», *Carbon*, vol. 71, pp. 276-283, 2014.
- [24] Y. B. Tan et J.-M. Lee, «Graphene for supercapacitor applications», *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, pp. 14814-43, 2013.
- [25] L. Jianga et Z. Fan, «Design of advanced porous graphene materials: from graphene nanomesh to 3D architectures», *Nanoscale*, vol. 6, pp. 1922-45, 2014.
- [26] C. Portet, P. L. Taberna, P. Simon, E. Flahaut et C. Laberty-Robert, «High power density electrodes for Carbon supercapacitor applications», *Electrochimica Acta*, vol. 50, pp. 4174-4181, 2005.
- [27] J. M. V. Nabais, C. E. C. Laginhas, P. J. M. Carrott et M. M. L. Ribeiro Carrott, «Production of activated carbons from almond shell», *Fuel Processing Technology*, vol. 92, pp. 234-240, 2011.
- [28] A. Ahmadpour et D. D. Do, «The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation», *Carbon*, vol. 34, pp. 471-479, 1996.
- [29] A. Braun, M. Bärtsch, O. Merlo, B. Schnyder, B. Schaffner, R. Kötzt, O. Haas et A. Wokaun, «Exponential growth of electrochemical double layer capacitance in glassy carbon during thermal oxidation», *Carbon*, vol. 41, pp. 759-765, 2003.
- [30] R. Chaari, «Evaluation et modélisation du vieillissement des supercondensateurs pour des applications véhicules hybrides», Ph.D. dissertation, Université Bordeaux 1, 2013.
- [31] H. Demiral et G. Gunduzoglu, «Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse», *Bioresource Technology*, vol. 101, pp. 1675-1680, 2010.

- [32] J. Romanos, M. Beckner, T. Rash, L. Firlej, B. Kuchta, P. Yu, G. Suppes, C. Wexler et P. Pfeifer, «Nanospace engineering of KOH activated carbon», *IOP Nanotechnology*, vol. 23, 2012.
- [33] W. Shen, Z. Li et Y. Liu, «Surface chemical functional groups modification of porous carbon», *Recent Patents on Chemical Engineering*, vol. 1, pp. 27-40, 2008.
- [34] N. Bertrand, «Caractérisation électrique, mise en évidence des phénomènes physicochimiques et modélisation fractionnaire des supercondensateurs à électrodes à base de carbone activé», Ph.D. dissertation, Université Bordeaux 1, 2011.
- [35] T. Morimoto, K. Hiratsuka, Y. Sanada et K. Kurihara, «Electric double-layer capacitor using organic electrolyte», *Journal of Power Sources*, vol. 60, pp. 239-247, 1996.
- [36] I. Maxwell Technologies, «Electrochemical double layer capacitor having carbon powder electrodes».
- [37] I. Maxwell technologies, «Product guide – Maxwell technologies boostcap ultracapacitors», 2009.
- [38] H. El Brouji, «Prise en compte du vieillissement dans la modélisation des supercondensateurs», Ph.D. dissertation, Université Bordeaux 1, 2009.
- [39] R. Lin, P. Taberna, J. Chmiola, D. Guay, Y. Gogotsi et P. Simon, «Microelectrode study of pore size, ion size, and solvent effects on the charge/discharge behavior of microporous carbons for electrical double-layer capacitors», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 156, pp. 7-12, 2009.
- [40] M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno et B. Scrosati, «Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future», *Nature Materials*, vol. 8, pp. 1476-1122, 2009.
- [41] A. Balducci, R. Dugas, P. Taberna, P. Simon, D. Plée, M. Mastragostino et S. Passerini, «High temperature carbon carbon supercapacitor using ionic liquid as electrolyte», *Journal of Power Sources*, vol. 165, pp. 922-927, 2007.
- [42] W. Lajnef, J.-M. Vinassa, O. Briat, S. Azzopardi et E. Woïrgard, «Characterization methods and modelling of ultracapacitors for use as peak power sources», *Journal of Power Sources*, vol. 168, pp. 553-560, 2007.
- [43] Norme-IEC-62576, «Electric double-layer capacitor for use in hybrid electric vehicles: Test methods for electrical characteristics», 2009.
- [44] N. Bertrand, O. Briat, J.-M. Vinassa, J. Sabatier et H. El Brouji, «Porous electrode theory for ultracapacitor modelling and experimental validation», *IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*, pp. 1-6, 2008.
- [45] S. Buller, E. Karden, D. Kok et R. W. De Doncker, «Modeling the dynamic behavior of supercapacitors using impedance spectroscopy», *IEEE Transactions on Industry Applications Society*, vol. 38, pp. 1622-26, 2002.
- [46] L. Zubieta et R. Bonert, «Characterization of double-layer capacitors for power electronics applications», *IEEE Transactions on Industry Applications*, vol. 36, pp. 199-205, 2002.

- [47] M. Kaus, J. Kowal et D. Sauer, «Modelling the effects of charge redistribution during self-discharge of supercapacitors.», *Electrochimica Acta*, vol. 55, pp. 7516-7523, 2010.
- [48] B. E. Conway, «Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications», Springer, 1999.
- [49] R. de Levie, «On porous electrodes in electrolyte solutions: I. Capacitance effects», *Electrochimica Acta*, vol. 8, pp. 751-780, 1963.
- [50] H. El Brouji, O. Briat, J.-M. Vinassa, N. Bertrand et E. Woïrgard, «Comparison between changes of ultracapacitors model parameters during calendar life and power cycling ageing tests», *Microelectronics Reliability*, vol. 48, pp. 1473-1478, 2008.
- [51] G. Alcicek, H. Gualous, P. Venet, R. Gallay et A. Miraoui, «Experimental study of temperature effect on ultracapacitor aging», *European Conference on Power Electronics and Applications (EPE)*, pp. 1-7, 2007.
- [52] A. Bittner, M. Zhu, Y. Yang, H. Waibel, M. Konuma, U. Starke et C. Weber, «Aging of electrochemical double layer capacitors», *Journal of Power Sources*, vol. 203, pp. 262-273, 2012.
- [53] P. Ruch, D. Cericola, A. Foelske-Schmitz, R. Kötz et A. Wokaun, «Aging of electrochemical double layer capacitors with acetonitrile-based electrolyte at elevated voltages», *Electrochimica Acta*, vol. 55, p. 4412, 2010.
- [54] M. Zhu, C. Weber, Y. Yang, M. Konuma, U. Starke, K. Kern et A. Bittner, «Chemical and electrochemical aging of carbon materials used in supercapacitor electrodes», *Carbon*, vol. 46, pp. 1829-1940, 2008.
- [55] H. El Brouji, O. Briat, J.-M. Vinassa, H. Henry et E. Woïrgard, «Analysis of the dynamic behavior changes of supercapacitors during calendar life test under several voltages and temperatures conditions», *Microelectronics Reliability*, vol. 49, pp. 1391-1397, 2009.
- [56] P. Azais, L. Duclaux, P. Florian et D. Massiot, «Causes of supercapacitors ageing in organic electrolyte», *Journal of Power Sources*, vol. 171, pp. 1046-1053, 2007.
- [57] H. El Brouji, O. Briat, J.-M. Vinassa, N. Bertrand et E. Woïrgard, «Impact of calendar life and cycling aging on supercapacitor performance», *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, vol. 58, pp. 3917-3929, 2009.
- [58] R. Jánó et D. Pitică, «Accelerated Aging Tests for Predicting Capacitor Lifetimes», *IEEE International Symposium for Design and Technology in Electronic Packaging (SIITME)*, pp. 63-68, 2011.
- [59] D. Chapman, «A contribution to the theory of electrocapillarity», *Philos. Mag.*, vol. 25, pp. 475-481, 1913.
- [60] R. Marcoux, «Réactivité et manipulation de nanotubes de carbone monocouches : fonctionnalisation de surface par greffage covalent et mise en oeuvre comme agent structurant», Ph.D. dissertation, université d'Angers, 2002.
- [61] P. Kreczanik, «Etude de la fiabilité et du vieillissement d'un système de stockage par supercondensateurs pour l'alimentation partielle et ponctuelle d'un trolleybus grâce à la récupération de l'énergie de freinage. approche du composant au système de stockage», Ph.D dissertation, Université lyon 1, 2011.

- [62] W. Lajnef, J.-M. Vinassa, O. Briat, H. El Brouji, S. Azzopardi et E. Woïrgard, «Quantification of ageing of ultracapacitors during cycling tests with current profile characteristics of hybrid and electric vehicles applications», *Electric Power Applications, IET*, vol. 1, pp. 683-689, 2007.
- [63] R. Chaari, O. Briat, J. Y. Delétage, R. Lallemand, J. Kauv, G. Coquery et J.-M. Vinassa, «Ageing Quantification of Supercapacitors During Power Cycling Using Online and Periodic Characterization Tests», *Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*, pp. 1-5, 2011.
- [64] M. Uno et K. Tanaka, «Accelerated Charge–Discharge Cycling Test and Cycle Life Prediction Model for Supercapacitors in Alternative Battery Applications», *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, vol. 59, pp. 4704-4712, 2012.
- [65] R. Kotz, M. Hahna et R. Gallay, «Temperature behavior and impedance fundamentals of supercapacitors», *Journal of Power Sources*, vol. 154, pp. 550-555, 2006.
- [66] R. German, P. Venet, A. Sari, O. Briat et J.-M. Vinassa, «Improved Supercapacitor Floating Ageing Interpretation Through Multi-pore Impedance Model Parameters Evolution», *IEEE Transactions on Power Electronics*, vol. 29, 2014.
- [67] O. Briat, J.-M. Vinassa, N. Bertrand, H. El Brouji, J.-Y. Delétage et E. Woïrgard, «Contribution of calendar aging modes in the performances degradation of supercapacitors during power cycling», *Microelectronics Reliability*, vol. 50, pp. 1796-1803, 2010.
- [68] D. Cericola, P. Ruch, A. F. Schmitz, D. Weingarth et R. Kötzt, «Effect of water on the aging of activated carbon based electrochemical double layer capacitors during constant voltage load tests», *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 6, pp. 988-996, 2011.
- [69] R. Kötzt, P. Ruch et D. Cericola, «Aging and failure mode of electrochemical double layer capacitors during accelerated constant load tests», *Journal of Power Sources*, vol. 195, pp. 923-928, 2010.
- [70] O. Bohlen, J. Kowal et D. U. Sauer, «Ageing behaviour of electrochemical double layer capacitors. part I. Experimental study and ageing model», *Journal of Power Sources*, vol. 172, pp. 468-475, 2007.
- [71] S. Fletcher, F. Sillars, R. Carter, A. Cruden, M. Mirzaeian, N. Hudson, J. Parkinson et P. Hall, «The effects of temperature on the performance of electrochemical double layer capacitors», *Journal of Power Sources*, vol. 195, pp. 7484-7488, 2010.
- [72] A. Lewandowski, P. Jakobczyk et M. Galinski, «Capacitance of electrochemical double layer capacitors», *Electrochimica Acta*, vol. 86, p. 225, 2012.
- [73] S. T. Patton, A. J. Frasca, J. W. Talnagi, D. J. Hyman, B. S. Phillips, J. G. Jones, R. A. Vaia et A. A. Voevodin, «Effect of Space Radiation on the Leakage Current of MEMS Insulators», *IEEE Transactions On Nuclear Science*, vol. 60, pp. 3074-3084, 2013.
- [74] S. Yamazaki, A. Takegawa, Y. Kaneko, J.-I. Kadokawa, M. Yamagata et M. Ishikawaa, «Performance of Electric Double-Layer Capacitor with Acidic Cellulose–Chitin Hybrid Gel Electrolyte», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 157, pp. A203-A208, 2010.

- [75] C. Masarapu, H. Zeng, K. Hung et B. Wei, «Effect of Temperature on the Capacitance of Carbon Nanotube Supercapacitors», *ACS Nano*, vol. 3, pp. 2199-2206, 2009.
- [76] S. Zhou, X. Li, Z. Wang, H. Guo et W. Peng, «Effect of activated carbon and electrolyte on properties of supercapacitor», *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 17, pp. 1328-1333, 2007.
- [77] J. Kowal, E. Avaroglu, F. Chamekh, A. enfelds, T. Thien, D. Wijaya et D. U. Sauer, «Detailed analysis of the self-discharge of supercapacitors», *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 573-579, 2011.
- [78] B. Pillay et J. Newman, «The Influence of Side Reactions on the Performance of Electrochemical Double-Layer Capacitors», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 143, p. 1806, 1996.
- [79] A. Lewandowski, P. Jakobczyk, M. Galinski et M. Biegun, «Self-discharge of electrochemical double layer capacitors», *Phys.Chem. Chem. Phys*, vol. 15, p. 8692, 2013.
- [80] J. Black et H. A. Andreas, «Effects of charge redistribution on self-discharge of electrochemical capacitors», *Electrochimica Acta*, vol. 54, p. 3568, 2009.
- [81] M. Ayadi, A. Eddahech, O. Briat et J.-M. Vinassa, «Voltage and temperature impacts on leakage current in calendar ageing of supercapacitors», *Power Engineering, Energy and Electrical Drives (POWERENG)*, pp. 1466-1470, 2013.
- [82] T. Takada, «IT3 Thermal Cycling Test Report», Hirose Electric Co., Ltd., 2008.
- [83] A. Stupar, D. Bortis, U. Drogenik et J. Kolar, «Advanced Setup for Thermal Cycling of Power Modules following Definable Junction Temperature Profiles», *Power Electronics Conference (IPEC)*, pp. 962 - 969 , 2010.
- [84] B. Wahdame, D. Candusso, X. Francois, F. Harel, J. Kauffmann et G. Coquery, «Design of experiment techniques for fuel cell characterisation and development», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 967-980, 2009.
- [85] H. Gualous, R. Gallay, G. Alcicek, B. Tala-Ighil, A. Oukaour, B. Boudart et P. Makany, «Supercapacitor ageing at constant temperature and constant voltage and thermal shock», *Microelectronics Reliability*, vol. 50, pp. 1783-1788, 2010.
- [86] S. Ban, J. Zhang, L. Zhang, K. Tsay, D. Song et X. Zou, «Charging and discharging electrochemical supercapacitors in the presence of both parallel leakage process and electrochemical decomposition of solvent», *Electrochimica Acta*, vol. 90, pp. 542-549, 2013.
- [87] P.Simon et Y. Gogotsi, «Charge storage mechanism in nanoporous carbons and its consequence for electrical double layer capacitors», *Phil. Trans. R. Soc. A*, vol. 368, pp. 3457-3467, 2010.
- [88] A. Hammar, P. Venet, R. Lallemand, G. Coquery et G. Rojat, «Study of accelerated aging of supercapacitors for transport applications», *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, vol. 57, pp. 1473-1478, 2010.
- [89] X. Zhang, X. Wang, L. Jiang, H. Wu, C. Wu et J. Su, «Effect of aqueous electrolytes on the electrochemical behaviors of supercapacitors based on hierarchically porous carbons», *Journal of Power Sources*, vol. 216, pp. 290-296, 2012.

- [90] O. S. Burheim, M. Aslan, J. S. Atchison et V. Presser, «Thermal conductivity and temperature profiles in carbon electrodes», *Journal of Power Sources*, vol. 246, pp. 160-166, 2014.
- [91] T. Umemura, Y. Mizutani, T. Okamoto, T. Taguchi, K. Nakajima et K. Tanaka, «Life Expectancy and Degradation behavior of Electric double layer Capacitor Part I», *International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials*, vol. 3, pp. 944-948, 2003.
- [92] M. Deschamps, E. Gilbert, P. Azais, E. Raymundo-Pinero, M. Ammar, P. Simon, D. Massiot et F. Béguin, «Exploring electrolyte organization in supercapacitor electrodes with solid-state NMR», *Nature Materials*, vol. 12, pp. 351-358, 2013.
- [93] M. Ayadi, O. Briat, A. Eddahech, R. German, G. Coquery et J.-M. Vinassa, «Thermal cycling impacts on supercapacitor performances during calendar ageing», *Microelectronics Reliability*, vol. 53, pp. 1628-1631, 2013.
- [94] M. J. H. van't Hoff, «Etudes de dynamique chimique», *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, vol. 3, pp. 333-336, 1884.
- [95] R. D. Levie, «Electrochemical response of porous and rough electrodes, advances in electrochemistry and electrochemical engineering», *Wiley Interscience*, vol. 6, pp. 329-397, 1967.
- [96] G. Salitra, A. Soffer, L. Eliad, Y. Cohen et D. Aurbach, «Carbon electrodes for double-layer capacitors i. relations between ion and pore dimensions», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 147, pp. 2486-2493, 2000.
- [97] M. R. Spiegel, «Transformées de Laplace», pp. 264, Serie Schaum, 1980.
- [98] J. Jang, S. Yoon, B. Ka, Y.-H. Jung et S. Oh, «Complex capacitance analysis on leakage current appearing in electric double layer capacitor carbon electrode», *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 152, pp. A1418-22, 2005.
- [99] H.-K. Song, H.-Y. Hwang, K.-H. Lee et L.-H. Dao, «The effect of pore size distribution on the frequency dispersion of porous electrodes», *Electrochimica Acta*, vol. 45, pp. 2241-2257, 2000.
- [100] A. Hammar, «Modélisation du supercondensateur et étude de son vieillissement. utilisation dans les applications de transport ferroviaire», Ph.D. dissertation, Univeristé Lyon 1, 2006.
- [101] M. Ayadi, O. Briat, R. Lallemand, A. Eddahech, R. German, G. Coquery et J.-M. Vinassa, «Description of supercapacitor performance degradation rate during thermal cycling under constant voltage ageing test», *Microelectronics Reliability*, vol. 54, pp. 1944-1948, 2014.
- [102] P. Kurzweil, M. Chwistek et R. Gallay, «Electrochemical and Spectroscopic Studies on Rated Capacitance and Aging Mechanisms of Supercapacitors», *European Symposium on SuperCapacitors and Applications (ESSCAP)*, pp. 1-23, 2006.
- [103] P. J. Grbović, P. Delarue et P. Le Moigne, «Selection and Design of Ultra-Capacitor Modules for Power Conversion Applications: From Theory to Practice», *International Power Electronics and Motion Control Conference (IPEMC)*, pp. 771-777, 2012.

- [104] M. Ortúzar, J. Moreno et J. Dixon, «Ultracapacitor-based auxiliary energy system for an electric vehicle: implementation and evaluation», *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, vol. 54, pp. 2147-2156, 2007.
- [105] V. Musolino, L. Piegari et E. Tironi, «New full-frequency-range supercapacitor model with easy identification procedure», *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, vol. 60, pp. 112-120, 2013.
- [106] A. Oukaour, N. Omar, H. Gualous, A. Rachid, P. Van Den Bossche et J. Van Mierlo, «Electrical double-layer capacitors diagnosis using least square estimation method», *Electric Power Systems Research*, vol. 117, pp. 69-75, 2014.
- [107] O. Bohlen, J. Kowal et D. Sauer, «Ageing behaviour of electrochemical double layer capacitors, Part II. Lifetime simulation model for dynamic applications», *Journal of Power Sources*, vol. 173, pp. 626-632, 2007.
- [108] T. Weigert, Q. Tian et K. Lian, «State-of-charge prediction of batteries and battery-supercapacitor hybrids using artificial neural networks», *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 4061-4066, 2011.
- [109] A. Eddahech, O. Briat, M. Ayadi et J.-M. Vinassa, «Modeling and adaptive control for supercapacitor in automotive applications based on artificial neural networks», *Journal of Electric Power Systems Research*, vol. 106, pp. 134-41, 2014.
- [110] C. Wu, Y. Hung et C. Hong, «On-line supercapacitor dynamic models for energy conversion and management», *Energy Conversion and Management*, vol. 53, pp. 337-345, 2012.
- [111] F. Rafik, H. Gualous, R. Gallay, A. Crausaz et A. Berthon, «Frequency, thermal and voltage supercapacitor characterization and modeling», *Journal of Power Sources*, vol. 165, pp. 928-934, 2007.
- [112] L. Du, «Study on Supercapacitor Equivalent Circuit Model for Power Electronics Applications», *Power Electronics and Intelligent Transportation System (PEITS)*, vol. 2, pp. 51-54, 2009.
- [113] A. Eddahech, M. Ayadi, O. Briat et J.-M. Vinassa, «Online parameter identification for real-time supercapacitor performance estimation in automotive applications», *International Journal of Electrical Power and Energy Systems*, vol. 51, pp. 162-167, 2013.
- [114] A. Eddahech, O. Briat et J.-M. Vinassa, «Real-Time SOC and SOH Estimation for EV Li-Ion Cell Using Online Parameters Identification», *IEEE Energy Conversion Congress and Exposition (ECCE)*, pp. 4501-4505, 2012.
- [115] D. Linzen, S. Buller, E. Karden et R. W. Doncker, «Analysis and Evaluation of Charge-Balancing Circuits on Performance, Reliability, and Lifetime of Supercapacitor Systems», *IEEE Transactions on Industry Applications*, vol. 41, pp. 1135-1141, 2005.
- [116] T. Kovaltchouk, B. Multon, H. Ben Ahmed, J. Aubry et P. Venet, «Enhanced Aging Model for Supercapacitors taking into account Power Cycling: Application to the Sizing of an Energy Storage System in a Direct Wave Energy Converter», *IEEE Transactions on Industry Applications*, vol. 51, pp. 2405-2414, 2015.

- [117] E. M. Monroe, «Optimal experimental designs for accelerated life tests with censoring and constraints», Ph.D dissertation, Arizona State University, 2009.
- [118] «NIST Information Technology Library», [En ligne]. Available: [www.itl.nist.gov](http://www.itl.nist.gov).
- [119] «Reliability Prediction Methods for Electronic Products», Reliability EDGE, Vol. 9, I. 1, 2008.
- [120] «Accelerated Life Testing Reference», ReliaSoft Corporation, Chapter 5: Eyring Relationship, 2014.



# Table des illustrations

<i>Figure 1.1</i>	<i>Diagramme de Ragone pour les différents systèmes de stockage d'énergie électrique [3]</i>	<i>- 6</i>
<i>Figure 1.2</i>	<i>Premiers supercondensateurs de General Electric (a) et SOHIO (b)</i>	<i>7</i>
<i>Figure 1.3</i>	<i>Supercondensateur en coupe transversale [2]</i>	<i>7</i>
<i>Figure 1.4</i>	<i>Comportement du supercondensateur en charge et en décharge</i>	<i>8</i>
<i>Figure 1.5</i>	<i>Evolution de la tension suite à un cycle de charge - décharge</i>	<i>9</i>
<i>Figure 1.6</i>	<i>Supercondensateur à l'état déchargé</i>	<i>9</i>
<i>Figure 1.7</i>	<i>Supercondensateur en début de charge</i>	<i>10</i>
<i>Figure 1.8</i>	<i>Supercondensateur à l'état chargé</i>	<i>11</i>
<i>Figure 1.9</i>	<i>Exemple de supercondensateurs commercialisés</i>	<i>12</i>
<i>Figure 1.10</i>	<i>Tramway RATP T3 avec le système 'STEEM'</i>	<i>14</i>
<i>Figure 1.11</i>	<i>Tramway Bombardier Flexity 2 avec le système 'MITRAC Supercaps'</i>	<i>14</i>
<i>Figure 1.12</i>	<i>Exemple de métro avec système de récupération d'énergie</i>	<i>15</i>
<i>Figure 1.13</i>	<i>(a) Bus 100% électrique à supercondensateurs utilisé en Shanghai ; (b) Watt System, PVI (France)</i>	<i>16</i>
<i>Figure 1.14</i>	<i>Voiture électrique rechargeable AFS Trinity XH-150</i>	<i>17</i>
<i>Figure 1.15</i>	<i>Eléments de système i-ELOOP (Mazda6/Atenza)</i>	<i>18</i>
<i>Figure 1.16</i>	<i>Principe, composants et implantation au sein du véhicule du système e-HDi PSA (fonction Stop/Start + dispositif de maintien de tension centralisée)</i>	<i>19</i>
<i>Figure 1.17</i>	<i>Photos MEB d'un grain de carbone activé d'une électrode d'un supercondensateur [21]</i>	<i>20</i>
<i>Figure 1.18</i>	<i>(a) Processus simple de synthèse de matériau poreux 3D à base de graphène ; (b) Photos MEB à faible échelle et (c) à haute résolution d'un produit poreux à base de graphène [25]</i>	<i>21</i>
<i>Figure 1.19</i>	<i>Etapas d'obtention et structure poreuse du carbone activé [26]</i>	<i>21</i>
<i>Figure 1.20</i>	<i>Constitution du bobinot d'un supercondensateur [30]</i>	<i>22</i>
<i>Figure 1.21</i>	<i>Profil de caractérisation temporelle</i>	<i>26</i>
<i>Figure 1.22</i>	<i>Exemple de caractérisation fréquentielle à trois niveaux de tension pour un élément neuf à 25°C</i>	<i>27</i>
<i>Figure 1.23</i>	<i>Modèle RC de premier ordre</i>	<i>29</i>
<i>Figure 1.24</i>	<i>Modèle électrique équivalent d'une électrode poreuse</i>	<i>29</i>
<i>Figure 1.25</i>	<i>Modèle électrique équivalent idéal d'un pore</i>	<i>30</i>
<i>Figure 1.26</i>	<i>Modèle à trois branches</i>	<i>30</i>
<i>Figure 1.27</i>	<i>Modèle à séries de branche RC</i>	<i>31</i>
<i>Figure 1.28</i>	<i>Représentation des mécanismes de vieillissement d'un supercondensateur [21]</i>	<i>34</i>
<i>Figure 1.29</i>	<i>Banc d'essai Digatron</i>	<i>37</i>
<i>Figure 1.30</i>	<i>Station électrochimique Zahner</i>	<i>38</i>
<i>Figure 1.31</i>	<i>Enceinte climatique et étuve</i>	<i>38</i>
<i>Figure 1.32</i>	<i>Banc d'essai de cyclage LTN</i>	<i>39</i>

<i>Figure 2.1 Exemples de défaillance : (1) fuite d'électrolyte ; (2) ouverture totale</i>	42
<i>Figure 2.2 Impact de la tension sur l'évolution de C à 10mHz et de <math>R_e(Z)</math> à 100mHz (normalisées par rapport à la valeur initiale) à différentes températures pour les vieillissements CS (fabricant A)</i>	43
<i>Figure 2.3 Impact de la tension sur l'évolution de C à 10mHz et de <math>R_e(Z)</math> à 100mHz (normalisées par rapport à la valeur initiale) à différentes températures pour les vieillissements CS (fabricant B)</i>	44
<i>Figure 2.4 Impact de la tension sur l'évolution de C à 10mHz et de <math>R_e(Z)</math> à 100mHz (normalisées par rapport à la valeur initiale) à différentes températures pour les vieillissements CS (fabricant C)</i>	45
<i>Figure 2.5 Supercondensateurs étudiés</i>	47
<i>Figure 2.6 Disposition des échantillons pour un test de vieillissement calendaire simple</i>	48
<i>Figure 2.7 Protocole de caractérisation DC</i>	50
<i>Figure 2.8 Dispositif et schéma de principe du système de floating</i>	51
<i>Figure 2.9 Evolution du courant de floating pour les composants des trois constructeurs dans le cas d'un test de vieillissement calendaire simple à 50°C</i>	52
<i>Figure 2.10 Auto décharge d'un supercondensateur de 3000F</i>	53
<i>Figure 2.11 Modèle équivalent d'un supercondensateur en auto décharge</i>	53
<i>Figure 2.12 Validation du modèle d'auto décharge à 2.7V et 50°C</i>	54
<i>Figure 2.13 Dépendance du courant de fuite avec la tension au cours du vieillissement calendaire</i>	56
<i>Figure 2.14 Dépendance en température du courant de fuite lors du vieillissement calendaire</i>	57
<i>Figure 2.15 Synthèse des mesures de courant de fuite pour les trois fabricants à 3000 heures de vieillissement calendaire simple</i>	58
<i>Figure 2.16 Comparaison entre courant de fuite simulé et mesuré lors d'un vieillissement calendaire simple à 2.8V et 50°C pour les trois fabricants</i>	60
<i>Figure 2.17 Exemple de simulation du courant de fuite et erreur relative lors du vieillissement calendaire à 60°C et 2.8V sur la technologie A</i>	61
<i>Figure 2.18 Evolution des paramètres du modèle de courant de fuite avec la tension pour les trois fabricants à 50°C</i>	62
<i>Figure 2.19 Evolution des paramètres du modèle de courant de fuite avec la tension pour les trois fabricants à 40°C</i>	64
<i>Figure 2.20 Evolution des paramètres du modèle de courant de fuite avec la tension pour les trois fabricants à 60°C</i>	65
<i>Figure 3.1 Détail d'un des profils de cyclage thermique retenus [40°C, 50°C]</i>	68
<i>Figure 3.2 Banc de cyclage thermique en fonctionnement</i>	69
<i>Figure 3.3 Evolution de C et <math>R_e(Z)</math> normalisés pour trois échantillons testé à 2.8V et 40/60°C</i>	71
<i>Figure 3.4 Processus de cycle thermique d'un supercondensateur</i>	72
<i>Figure 3.5 Evolution du spectre d'impédance d'un élément en cyclage thermique</i>	73
<i>Figure 3.6 Evolution des spectres d'impédance en cyclage thermique pour les deux autres fabricants</i>	74
<i>Figure 3.7 Principe de détermination des paramètres du modèle d'impédance d'une structure poreuse idéale</i>	75
<i>Figure 3.8 Circuit équivalent d'un supercondensateur</i>	76
<i>Figure 3.9 Circuit électrique équivalent d'impédance <math>Z_p</math></i>	78
<i>Figure 3.10 Circuit équivalent pour le modèle CPE</i>	78
<i>Figure 3.11 Identification des paramètres du modèle CPE</i>	79
<i>Figure 3.12 Circuit électrique équivalent pour le modèle MP</i>	80
<i>Figure 3.13 Différenciation des zones associées aux différentes branches du modèle MP</i>	81
<i>Figure 3.14 Comparaison des spectres d'impédance mesurés et simulés avec le modèle CPE (élément 3000F, 50°C, 2.8V)</i>	82
<i>Figure 3.15 Impédance dans le plan de Nyquist mesurées et simulées avec (a) le modèle CPE et (b) le modèle MP</i>	83

<i>Figure 3.16 Evolution du diagramme de nyquist d'impédance lors du vieillissement calendaire simple et cyclage thermique</i>	85
<i>Figure 3.17 Evolution des paramètres de modélisation CPE des trois fabricants au cours du vieillissement en calendaire simple (CS) et en cyclage thermique (CT) à 2.8V</i>	87
<i>Figure 3.18 Evolution des constantes des temps normalisées du modèle MP pour le fabricant B au cours de vieillissement calendaire et par cyclage thermique à 2.8V</i>	91
<i>Figure 4.1 Profil du courant de cyclage et réponse en tension pour un élément 3000F et 2.7V</i>	95
<i>Figure 4.2 Exemple de câblage d'un module et photo des 3 modules testés à l'intérieur de l'enceinte climatique</i>	97
<i>Figure 4.3 Schéma électrique de principe du banc de cyclage combiné</i>	98
<i>Figure 4.4 Principaux éléments du banc de cyclage combiné (calendaire - cyclage) et exemple d'acquisition pour une journée de fonctionnement</i>	99
<i>Figure 4.5 Cycle de caractérisation introduit en début de phase de cyclage</i>	100
<i>Figure 4.6 Cycle de caractérisation en cyclage</i>	101
<i>Figure 4.7 Modèle par schéma électrique équivalent choisi</i>	103
<i>Figure 4.8 Schéma équivalent du modèle électrique durant la phase de charge</i>	104
<i>Figure 4.9 Principe de détermination des paramètres de la branche principale du modèle</i>	104
<i>Figure 4.10 Comparaison entre tension mesurée et estimée par le modèle proposé appliqué à un module de supercondensateurs</i>	108
<i>Figure 4.11 Erreur de modélisation relative</i>	109
<i>Figure 4.12 Résistance interne estimée (<math>R_e</math>) au cours de 2 cycles</i>	110
<i>Figure 4.13 Paramètres estimés du modèle (<math>K0_e</math>, <math>K1_e</math>, <math>K2_e</math> et <math>K3_e</math>)</i>	110
<i>Figure 4.14 Processus adaptatif de suivi de l'état de santé (SOH)</i>	111
<i>Figure 4.15 Comparaison entre résistance estimée et celles issues des caractérisations temporelle (suivant IEC) et fréquentielle (par EIS)</i>	111
<i>Figure 4.16 Comparaison de l'évolution des paramètres avec différentes méthodes de caractérisation pour les trois fabricants à 2.7V et 50°C</i>	113
<i>Figure 4.17 Evolution des paramètres C et <math>R_s</math> lors du vieillissement combiné calendaire-cyclage (CC) 10% pour les différents fabricants</i>	115
<i>Figure 4.18 Evolution des paramètres C et <math>R_s</math> lors du vieillissement combiné calendaire-cyclage (CC) 50% pour les différents fabricants</i>	116
<i>Figure 4.19 Valeurs des courants de fuites après 230 jours de vieillissement pour les trois modes de vieillissement et pour les trois fabricants</i>	117
<i>Figure 4.20 Simulation et évolution des termes de l'équation pour un supercondensateur vieilli à 2.8V et 50°C</i>	119
<i>Figure 4.21 Evolution des paramètres du modèle en fonctions des conditions des tests (fabricant B)</i>	119
<i>Figure 4.22 Evolution de la capacité en fonction du temps de vieillissement</i>	122
<i>Figure 4.23 Coefficient de vitesse en fonction de <math>1/T</math> à 2.8V pour 40, 50 et 60°C</i>	123
<i>Figure 4.24 Coefficient de vitesse de dégradation pour les différentes conditions expérimentales</i>	124
<i>Figure 4.25 Addition du coefficient de vitesse de dégradation pour 2.7V et 25°C</i>	124
<i>Figure 4.26 Identification des paramètres <math>A_v</math> et <math>\lambda</math></i>	125

# Tableaux

<i>Tableau 1.1 Caractéristiques des principaux supercondensateurs commercialisés</i>	13
<i>Tableau 1.2 Caractéristiques des électrolytes des supercondensateurs</i>	24
<i>Tableau 1.3 Valeurs caractéristiques d'électrolytes obtenues pour le sel <math>Et_4NBF_4</math> dans l'ACN ou le PC</i>	25
<i>Tableau 1.4 Evolution avec le vieillissement de la porosité de trois poudres de carbone activé [54]</i>	32
<i>Tableau 1.5 Résultats d'analyse physico-chimiques de carbones actifs [54]</i>	33
<i>Tableau 2.1 Plan d'expérience pour les tests de vieillissement calendaire simple du projet SUPERCAL (par technologie)</i>	46
<i>Tableau 2.2 Caractéristiques constructeurs des composants testés</i>	47
<i>Tableau 2.3 Plan d'expérience calendaire simple</i>	48
<i>Tableau 2.4 Courant de fuite mesuré lors du vieillissement calendaire à 50°C</i>	55
<i>Tableau 2.5 Paramètres de simulation pour les trois fabricants en fonction de la tension à la température 50°C</i>	62
<i>Tableau 2.6 Paramètres de simulation pour les trois fabricants en fonction de la tension à 40°C</i>	64
<i>Tableau 2.7 Paramètres de simulation pour les trois fabricants en fonction de la tension à 60°C</i>	65
<i>Tableau 3.1 Evolution des constantes de temps pour les trois tests de vieillissement de la technologie B</i>	90
<i>Tableau 4.1 Effet de la température sur la performance de la modélisation dynamique de supercondensateur</i>	107
<i>Tableau 4.2 Dégradation de la capacité et de la résistance après 250 jours de vieillissement à 2.7V et 50°C sans (CS) et avec (CC) cyclage</i>	114
<i>Tableau 4.3 Valeurs des <math>( \Delta C/\Delta t )</math> pour le test calendaire simple à 2.8V pour 40, 50 et 60°C</i>	122
<i>Tableau 4.4 Coefficients de vitesses obtenues expérimentalement et à partir du modèle</i>	126
<i>Tableau 4.5 Facteurs d'accélération en température pour le calendaire simple</i>	126
<i>Tableau 4.6 Facteurs d'accélération en tension pour le calendaire simple</i>	126
<i>Tableau 4.7 Coefficients de vitesse obtenus pour les tests de cyclage thermique à 2.8V</i>	127



# **Étude et modélisation du vieillissement des supercondensateurs en mode combiné cyclage/calendaire pour applications transport**

## **Résumé :**

Dans le but de l'intégration des supercondensateurs dans des applications transport, la connaissance et l'étude de leur comportement au cours du vieillissement est nécessaire. L'objectif de cette thèse est donc la compréhension et la modélisation des phénomènes de vieillissement observés sur les supercondensateurs. Pour cela, des méthodologies de caractérisation électriques et des protocoles expérimentaux originaux combinant les différentes contraintes de vieillissement ont été mis en œuvre. Des mesures du courant de fuite et des tests de vieillissement combinés ont été effectués. Les résultats obtenus sont présentés. Ils ont ainsi servis au développement et l'implémentation de modèles permettant le suivi de l'évolution des performances des supercondensateurs avec le vieillissement.

## **Mots clés :**

Supercondensateur, Véhicule hybride, Vieillissement calendaire, Courant de fuite, Cyclage thermique, Cyclage actif, Modélisation.

---

## **Study and modeling of the ageing of supercapacitors in combined cycling/calendar mode for transportation applications**

## **Abstract :**

The study of the behavior of supercapacitors during ageing is required in order to integrate them in transportation applications. The aim of this thesis is to understand and model ageing phenomena observed on supercapacitors. For this purpose, electrical characterization methodologies and original experimental protocols combining various constraints of ageing have been implemented. Measurements of leakage current and combined ageing tests were conducted. The obtained results were used for developing models allowing the monitoring of the evolution of supercapacitors performance during ageing.

## **Keywords :**

Supercapacitors, Hybrid vehicle, Calendar ageing, Leakage current, Thermal cycling, Power cycling, Modeling.

---

## **Unité de recherche**

[Laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système (IMS), CNRS UMR5218]