



**HAL**  
open science

# Conception d'un nouveau système de stockage d'énergie à nanotubes de carbone

Jami Toriki

► **To cite this version:**

Jami Toriki. Conception d'un nouveau système de stockage d'énergie à nanotubes de carbone. Automatique. Université Claude Bernard - Lyon I, 2024. Français. NNT : 2024LYO10005 . tel-04730696

**HAL Id: tel-04730696**

**<https://theses.hal.science/tel-04730696v1>**

Submitted on 10 Oct 2024

**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.

**THESE de DOCTORAT DE  
L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1**

**Ecole Doctorale N° 160  
Electronique, Electrotechnique, Automatique (EEA)**

**Discipline :**  
Génie électrique

Soutenue publiquement le 10/01/2024, par :  
**Jami Torki**

---

**Conception d'un nouveau système de  
stockage d'énergie à nanotubes de  
carbone**

---

Devant le jury composé de :

Mme Bord Majek, Isabelle	Maître de Conférences, HDR - Université De Bordeaux	Rapportrice
M. Patin, Nicolas	Maître de Conférences, HDR - Université de Technologie de Compiègne	Rapporteur
Mme Le Roy, Séverine	Directrice de recherches CNRS - Université Toulouse III - Paul Sabatier	Examinatrice
M. Venet, Pascal	Professeur des Universités - Université Claude Bernard Lyon 1	Président
M. Sari, Ali	Professeur des Universités - Université Claude Bernard Lyon 1	Directeur de thèse
M. Joubert, Charles	Professeur des Universités - Université Claude Bernard Lyon 1	Co-directeur de thèse



# Résumé

**Titre :** Conception d'un nouveau système de stockage d'énergie à nanotubes de carbone.

**Résumé :** L'augmentation de la densité d'énergie électrique stockée dans les systèmes de stockage d'énergie est un verrou technologique crucial pour diminuer le volume des systèmes embarqués. Cette augmentation peut être envisagée par l'intermédiaire d'un accroissement de la surface des électrodes. L'utilisation d'électrode nanostructurée est une voie prometteuse, mais qui requiert des avancées scientifiques et technologiques notables. C'est dans ce cadre que nous avons effectué ces travaux de modélisation dont l'objectif est de faciliter la compréhension du comportement physique du composant. Les modèles établis permettront d'engager une phase d'optimisation de la structure.

Dans ce manuscrit, nous détaillons d'abord le fonctionnement et les caractéristiques des condensateurs électrolytiques. Il récapitule les mécanismes de vieillissement évoqués dans la littérature. Ensuite, nous avons obtenu quatre types de solutions analytiques qui modélisent le déplacement des ions d'un électrolyte soumis à l'influence d'un champ électrique. En employant la méthode des éléments finis, une analyse temporelle de la conduction ionique dans un électrolyte en présence d'un diélectrique a confirmé les performances électriques attendues de l'électrolyte.

Par la suite, nous abordons l'étude de la modélisation électrostatique et électrocinétique du système afin d'estimer la capacité et les aspects résistifs du système. L'hypothèse d'un champ électrique uniforme ne reflète pas la réalité, car il existe une amplification locale du champ électrique. Cette amplification engendre un risque de claquage diélectrique, nécessitant une réduction de la tension de service du condensateur. Nous examinons les aspects expérimentaux de la mise en œuvre du système de stockage basé sur des nanotubes recouverts de diélectrique. Finalement, nous nous penchons sur une étude de cas basée sur des résultats expérimentaux de l'impact de la contre-électrode sur le comportement global du système complet.



# Abstract

**Title:** Design of a new carbon nanotube energy storage system.

**Abstract:** Increasing the density of electrical energy stored in energy storage systems is a crucial technological challenge for reducing the volume of on-board systems. This can be achieved by increasing the surface area of electrodes. The use of nanostructured electrodes is a promising avenue, but one that requires significant scientific and technological advances. It is in this context that we have carried out this modeling work, the aim of which is to facilitate understanding of the physical behavior of the component. The models established will be used to initiate the structural optimization phase.

In this manuscript, we first detail the operation and characteristics of electrolytic capacitors. It summarizes the aging mechanisms discussed in the literature. Next, we derive four types of analytical solutions that model the displacement of ions from an electrolyte subjected to the influence of an electric field. Using the finite element method, a temporal analysis of ion conduction in an electrolyte in the presence of a dielectric confirmed the expected electrical performance of the electrolyte.

We then turn to the electrostatic and electrokinetic modeling of the system, in order to estimate the capacitance and resistive aspects of the system. The assumption of a uniform electric field does not reflect reality, as there is local amplification of the electric field. This amplification creates a risk of dielectric breakdown, necessitating a reduction in the capacitor's operating voltage. We examine the experimental aspects of implementing the storage system based on dielectric-coated nanotubes. Finally, we look at a case study based on experimental results of the impact of the counter-electrode on the overall behavior of the complete system.



# Remerciements

Les travaux de recherches présentés dans ce mémoire ont été effectués au sein du laboratoire Ampère sur la période 2020-2023.

Je tiens à exprimer ma gratitude envers mes encadrants, Ali SARI (directeur de thèse) et Charles JOUBERT (co-directeur de thèse) pour leur confiance et leur précieuse assistance tout au long de cette aventure. Leur bonne humeur quotidienne a été une source d'inspiration constante.

Je remercie chaleureusement les membres du projet, au sein duquel ma thèse s'est inscrite, pour leur travail et l'aide fournis durant cette période : Léa DARCHY (NawaTechnologies), Léo NEGRE (Anciennement NawaTechnologies), Etienne EUSTACHE (Thales TRT), Gregory POGNON (Thales TRT) et Bastien RAGE (DGA).

Mes sincères remerciements vont aux membres du laboratoire Ampère pour leur accueil, leur convivialité et leur dévouement. Je tiens à souligner l'agréable atmosphère qui règne au bâtiment Oméga, où j'ai eu l'occasion de faire des rencontres exceptionnelles que je n'oublierai pas. Grand merci aux anciens et actuels doctorants pour les moments mémorables, la camaraderie et vos précieux conseils. Je souhaite aux prochains docteurs du laboratoire du courage en espérant que tout se déroule comme ils l'espèrent. Longue vie au bureau 13-039 où l'anormalité bienveillante, la bonté pédante et l'amitié sont les mots d'ordre.

Je remercie à exprimer ma reconnaissance envers l'IUT GEII Gratte-ciel pour son accueil, l'équipe ENER pour leur travail et leur gentillesse et en particulier à mes amis de la team IUT La Relève avec qui j'ai partagé d'excellents moments.

Un grand merci à mon entourage qui a contribué à maintenir une grande joie au quotidien. Mes colocataires, anciens et actuels, méritent une mention spéciale pour avoir partagé cette tranche de vie à mes côtés.

Mes proches de Dijon qui ont toujours répondu présents depuis tant d'années. Une pensée sincère vous est dédiée.

Merci à cette personne, qui me connaît plus que quiconque, pour tout ce qu'on a vécu, tout ce qu'on vit et tout ce qu'on va vivre ensemble.

Je remercie ma famille pour tellement de choses, merci pour tout, je vous le dois.





# Table des matières

<b>Introduction générale .....</b>	<b>13</b>
<b>Chapitre 1 Condensateur électrolytique : propriétés et fonctionnement.....</b>	<b>15</b>
1.1 Les condensateurs : technologie et caractéristiques.....	15
1.1.1 Modèle de circuit équivalent série et caractéristiques d'un condensateur 16	
1.1.2 Principe des condensateurs électrolytiques .....	19
1.1.3 Les condensateurs électrolytiques aluminium .....	21
1.1.4 Types et caractéristiques des condensateurs électrolytiques.....	26
1.1.4.1 Comparaison des différents types de condensateurs électrolytiques...26	
1.1.4.2 Comparaison des caractéristiques des condensateurs électrolytiques.29	
1.2 Caractéristiques et modes de défaillance.....	32
1.2.1 Maintenance.....	32
1.2.2 Mécanisme et modes de défaillance .....	35
1.2.2.1 Modes de défaillance des condensateurs électrolytiques non solides ..35	
1.2.2.2 Modes de défaillance des condensateurs électrolytiques solides et polymères 38	
1.3 Modèle de vieillissement des condensateurs électrolytiques non solides .....	40
1.3.1 Caractérisation des indicateurs de vieillissement.....	41
1.3.2 Loi de vieillissement pour les condensateurs électrolytiques non solide .42	
1.3.3 Dérive de l'ESR et de la capacité en fonction du temps .....	45
1.3.4 Exemples de méthodes de détection du vieillissement des condensateurs électrolytiques non solides.....	46
1.3.4.1 Contrainte de température.....	46
1.3.4.2 Contraintes de température et de courant .....	47
1.3.4.3 Contraintes de température et de tension.....	48
1.3.4.4 Contrainte de tension électrique .....	48
1.3.4.5 Vieillissement sous conditions nominales .....	48
1.3.5 Limite de l'ensemble de ces méthodes de vieillissement .....	49
1.4 Présentation du nouveau système de stockage électrique .....	49
1.4.1 Contexte .....	49

1.4.2	Collaboration .....	50
	<b>Conclusion .....</b>	<b>52</b>
<b>Chapitre 2</b>	<b>Phénomènes de conduction dans l'électrolyte .....</b>	<b>53</b>
2.1	Etude du régime permanent.....	53
2.1.1	Cas 1 : Faible potentiel.....	57
2.1.1.1	Diffusion limited (faible charge).....	57
2.1.1.2	Double layer limited (forte charge).....	59
2.1.2	Cas 2 : Fort potentiel.....	61
2.1.2.1	Geometry limited (faible charge) .....	62
2.1.2.2	Space charge limited (forte charge).....	62
2.1.3	Limites de la théorie et des solutions analytiques .....	64
2.2	Méthodes numériques.....	67
2.2.1	Différences finies .....	67
2.2.2	Méthode éléments finis .....	72
2.2.2.1	Introduction .....	72
2.2.2.2	Domaine et Maillage .....	74
2.2.2.3	Résultats.....	76
2.3	Phénomènes de conduction dans un condensateur électrolytique.....	79
2.3.1	Comportement des charges ioniques.....	82
2.3.2	Dynamique temporelle et constante de temps.....	85
2.3.3	Risque de congestion.....	90
	<b>Conclusion .....</b>	<b>95</b>
<b>Chapitre 3</b>	<b>Etude du comportement électrique du système.....</b>	<b>97</b>
3.1	Détermination de paramètres par la méthode des éléments finis .....	97
3.1.1	Cas d'étude pour la détermination de la résistance et de la densité de courant 101	
3.1.1.1	Mise en équation du modèle électrique .....	101
3.1.1.2	Résultats du modèle numérique .....	105
3.1.2	Cas d'étude pour la détermination de la capacité .....	107
3.1.2.1	Modélisation numérique pour l'électrostatique .....	108
3.1.2.2	Résultats électrostatiques.....	110

3.2	Répartition du champ électrique dans l'isolant .....	112
3.2.1	Étude des performances électriques optimale .....	113
3.2.1.1	Longueur des VACNT.....	113
3.2.1.2	Densité des VACNT.....	114
3.2.1.3	Rayon des VACNT .....	116
3.2.2	Champ électrique inhomogène.....	118
3.2.2.1	Épaisseur de diélectrique minimale cylindre .....	118
3.2.2.2	Rayon de courbure de la pointe d'un VACNT .....	121
3.2.2.3	Détermination du rayon de nanotube optimal.....	124
3.2.3	Décharges partielles .....	127
3.3	Les isolants.....	131
3.3.1	Claquage diélectrique.....	132
3.3.1.1	Cas des gaz.....	132
3.3.1.2	Cas des solides.....	133
3.3.1.3	Claquage diélectrique via les défauts .....	135
3.3.2	Injection de charge.....	137
3.3.2.1	Emission de champ.....	137
3.3.2.2	Injection de charge dans l'isolant .....	140
3.3.3	Cas d'étude d'un film d'alumine.....	142
3.3.3.1	Cas d'une barrière de potentiel rectangulaire .....	142
3.3.3.2	Cas d'une barrière de potentiel sous champ électrique .....	144
	<b>Conclusion .....</b>	<b>148</b>
	<b>Chapitre 4 Résultats et modèles expérimentaux du système de stockage ....</b>	<b>149</b>
4.1	Caractérisation.....	149
4.1.1	Caractérisation des performances du prototype .....	149
4.1.1.1	Etude temporelle .....	150
4.1.1.2	Etude fréquentielle .....	151
4.1.2	Limite de fonctionnement.....	152
4.1.2.1	Courant de fuite.....	153
4.1.2.2	Influence de la tension sur la capacité et les pertes .....	154
4.1.2.3	Comportement en température .....	154

4.2	Identification de modèle.....	155
4.2.1	Modèle à schéma électrique équivalent.....	155
4.2.1.1	Modèle Résistance Condensateur parallèle.....	156
4.2.1.2	Modèle à élément à phase constante.....	158
4.2.1.3	Modèle amplificateur opérationnel.....	160
4.2.2	Modèle à pores.....	162
4.2.2.1	Equivalent structure et pores.....	162
4.2.2.2	Précision d'un modèle à pore cylindrique à un système VACNT....	164
4.2.2.3	Méthode de la ligne de transmission.....	167
4.3	Etude de cas : Influence de la contre électrode.....	173
4.3.1	Caractérisation par voltampérométrie cyclique.....	173
4.3.1.1	Théorie.....	173
4.3.1.2	Expérience.....	175
4.3.2	Modélisation de l'impact de la contre électrode.....	177
4.3.2.1	Densité de courant et résistance.....	178
4.3.2.2	Détermination des paramètres électriques équivalents des électrodes	180
4.3.2.3	Résultat du comportement du schéma électrique équivalent.....	181
	<b>Conclusion.....</b>	<b>185</b>
	<b>Conclusion générale.....</b>	<b>187</b>
	<b>Table des figures.....</b>	<b>189</b>
	<b>Table des tableaux.....</b>	<b>197</b>
	<b>Table des abréviations.....</b>	<b>199</b>
	<b>Annexes.....</b>	<b>201</b>
	<b>Références.....</b>	<b>213</b>

# Introduction générale

Dans le cas des systèmes embarqués, en particulier des systèmes de stockages, la taille et le poids des composants sont des facteurs déterminants. Cela est essentiel pour répondre aux demandes croissantes de miniaturisation et d'efficacité énergétique dans divers secteurs. Pour répondre à ces défis, il est impératif de trouver des moyens d'accroître la densité d'énergie des dispositifs tels que les alimentations et les redresseurs, tout en conservant leur fiabilité et leur robustesse.

Dans le cas spécifique des condensateurs, l'augmentation de la densité d'énergie peut être envisagée en augmentant la surface des électrodes. Une approche prometteuse pour atteindre cet objectif est l'utilisation d'électrodes nanostructurées. Cependant, cette voie nécessite des avancées significatives sur le plan scientifique et technologique. C'est dans ce contexte que nous avons entrepris des travaux de modélisation visant à faciliter la compréhension du comportement physique de ces composants.

Cette approche de modélisation offre plusieurs avantages. Tout d'abord, elle permet de simuler le comportement du système, ce qui est essentiel pour comprendre ses caractéristiques fondamentales. De plus, elle offre la possibilité d'optimiser la conception du système, en testant virtuellement différentes configurations et paramètres. Enfin, elle permet de prédire les performances du système, ce qui est crucial pour évaluer son efficacité avant sa mise en œuvre pratique.

Dans le premier chapitre, nous détaillons d'abord le fonctionnement et les caractéristiques des condensateurs électrolytiques. Nous nous intéressons aux particularités de trois catégories distinctes de condensateurs électrolytiques, à savoir l'aluminium, le tantale et le niobium. L'analyse approfondie se focalise principalement sur la maintenance prédictive, une approche qui cherche à anticiper les défaillances en utilisant un diagnostic non intrusif. Cette approche cherche à éviter une intervention trop précoce, caractéristique de la maintenance préventive, tout en empêchant une action trop tardive, telle que dans la maintenance corrective. Pour approfondir la compréhension du processus de cette technologie, le document récapitule les mécanismes de vieillissement discutés dans la littérature. En conclusion, le premier chapitre offre une synthèse en présentant une vue d'ensemble des diverses méthodes de détection du vieillissement des condensateurs électrolytiques évoquées dans la littérature. Cette approche permet d'appréhender les avancées et les diverses perspectives de recherche liées à la maintenance, au vieillissement et à l'optimisation des condensateurs électrolytiques en aluminium.

Le deuxième chapitre est constitué d'une première approche mathématique du déplacement des ions au sein d'un électrolyte sous l'influence d'un champ électrique. Les équations exposées offrent une représentation de ce processus complexe. Nous avons obtenu quatre types de solutions analytiques qui modélisent ce déplacement des ions, apportant une compréhension détaillée du comportement des ions dans différentes conditions. Une contribution significative de ce chapitre réside dans l'application de la

méthode des éléments finis pour effectuer une analyse temporelle de la conduction ionique dans un électrolyte en présence d'un diélectrique, de la même manière qu'un condensateur électrolytique. Cette approche a permis de confirmer les performances électriques attendues de l'électrolyte. À la suite de cette analyse détaillée, le document poursuit avec le développement d'une approche exclusivement électrique. L'objectif principal de cette nouvelle approche est de réduire le temps de calcul associé à la résolution du problème.

Le troisième chapitre est constitué de deux études liées à la modélisation électrostatique et électrocinétique dans le contexte des condensateurs électrolytiques. La modélisation électrostatique permet de déterminer des paramètres cruciaux, notamment la capacité. Quant à la modélisation électrocinétique, elle se focalise sur les aspects résistifs du dispositif. Un élément critique soulevé dans ce chapitre est l'hypothèse souvent adoptée d'un champ électrique uniforme lors du calcul des capacités. Cette simplification ne représente pas la réalité de notre système de stockage, car il existe une amplification locale du champ électrique à certains endroits de l'isolant. Cette amplification locale accroît le risque de claquage diélectrique, ce qui engendre une réduction de la tension de service du condensateur pour éviter toute défaillance. Le fonctionnement à une tension trop élevée du système de stockage peut engendrer des phénomènes d'injection de charges dans l'isolant dû à de fortes valeurs de champ électrique. C'est pourquoi nous réalisons une étude de la compréhension de ces mécanismes d'injection de charges dans l'isolant.

Dans le quatrième chapitre, nous examinons les aspects expérimentaux de la mise en œuvre du système de stockage à nanotubes de carbone recouverts de diélectrique. La première partie offre une présentation de caractérisations électriques des cellules complètes réalisables au sein du laboratoire Ampère. Ces caractérisations électriques constituent une étape importante pour évaluer les performances du système dans des conditions contrôlées. Par la suite, le chapitre aborde la présentation de modèles électriques spécifiques qui peuvent être directement associés aux résultats expérimentaux. Ces modèles permettent d'établir des liens entre les modèles et les données concrètes obtenues lors des expérimentations. En raison des processus de fabrication, la réalisation de prototypes n'a pas complètement abouti dans le temps imparti de la thèse. Nous proposons cependant une étude de cas basée sur des résultats expérimentaux spécifiques. Cette étude de cas se concentre sur l'impact de la contre-électrode sur le comportement global du système complet. Deux modèles électriques distincts sont présentés et examinés en relation avec ces résultats expérimentaux.

# Chapitre 1 Condensateur électrolytique : propriétés et fonctionnement

## 1.1 Les condensateurs : technologie et caractéristiques

Les condensateurs sont utilisés dans de nombreux domaines de l'électronique et leurs principales utilisations sont les suivantes :

- filtrage de la tension de sortie des alimentations à découpage ;
- stockage de l'énergie ;
- la correction du facteur de puissance ;
- démarrage de moteurs électriques.

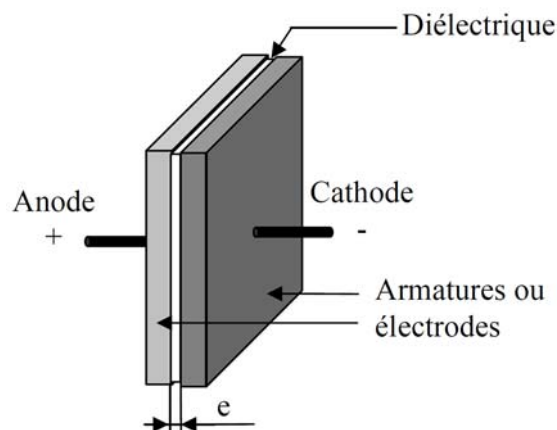
Il existe différents types de condensateurs pour répondre aux différentes contraintes électriques, thermiques et mécaniques liées à leur utilisation. De plus, chaque condensateur doit répondre à certains critères tels que la capacité, la tension et la taille.

Le seul phénomène physique qui permet de stocker de l'énergie dans un condensateur est l'électrostatique qui permet des processus rapides et réversibles. Nous estimons qu'un condensateur a une efficacité de plus de 95 % et peut effectuer plus d'un million de cycles de charges et de décharges au cours de sa vie [1]. Dans le cas d'un condensateur plan idéal comme schématisé sur la **Figure 1.1**, la valeur de la capacité peut être calculée de la manière suivante :

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{e} \quad (1.1)$$

Avec :

- $\epsilon_0$  ( $= 8,854.10^{-12} \text{ F. m}^{-1}$ ) la permittivité du vide,
- $\epsilon_r$  la permittivité relative du diélectrique,
- $S$  [ $\text{m}^2$ ] la surface du diélectrique,
- $e$  [m] l'épaisseur du diélectrique.



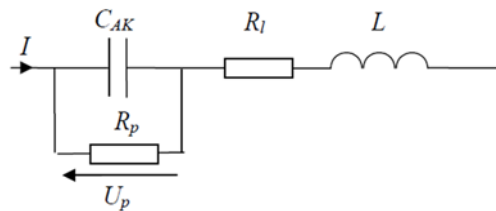
**Figure 1.1** : Schéma d'un condensateur idéal [2].



Ainsi, nous pouvons conclure que l'augmentation de la surface des électrodes permettra l'augmentation de la capacité. Il est également possible d'augmenter la capacité en modifiant la permittivité relative du diélectrique utilisé, mais aussi son épaisseur. Cependant un condensateur parfait n'existe pas, il existe toujours des pertes. Afin de caractériser un condensateur non idéal, nous allons nous intéresser au modèle électrique associé aux caractéristiques d'un condensateur.

### 1.1.1 Modèle de circuit équivalent série et caractéristiques d'un condensateur

Il existe plusieurs circuits équivalents représentant le comportement fréquentiel des condensateurs. Le modèle le plus utilisé, alliant une simplicité et une précision relativement bonne, est présenté sur la **Figure 1.2** :

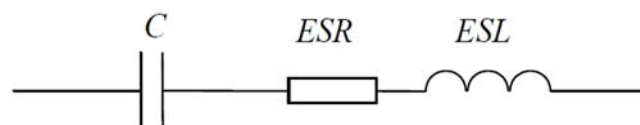


**Figure 1.2** : Circuit équivalent d'un condensateur [3].

Comme indiqué dans [2] :

- $R_p$  : Résistance due aux fuites et aux pertes diélectriques.
- $C_{AK}$  : Capacité idéale entre la cathode et l'anode.
- $L$  : Inductance série équivalente des connexions et des enroulements.
- $R_l$  : Résistance série des connexions, du papier imprégné et des électrodes.

Il existe des modèles plus ou moins complexes du condensateur selon les conditions spécifiques d'utilisation [4]. Par exemple, nous pouvons étudier le schéma de la **Figure 1.3** :



**Figure 1.3** : Circuit équivalent normalisé d'un condensateur [3].

- $ESL$  : Inductance série équivalente.
- $C$  : Capacité équivalente.
- $ESR$  : Résistance équivalente série représentant toutes les pertes.

Il s'agit d'un circuit équivalent très utilisé pour les études en alternatifs. En effet, ce modèle pas exploitable pour déterminer les fuites en courant continu puisqu'il est composé d'éléments dépendant de la fréquence. En identifiant les impédances du circuit, il est possible d'en déduire que :

$$C = C_{AK} \left( 1 + \frac{1}{R_p^2 C_{AK}^2 \omega^2} \right)$$

$$ESR = R_l + \frac{R_p}{1 + R_p^2 C_{AK}^2 \omega^2}$$

$$ESL = L$$

Cette représentation est importante, car elle peut être déduite de la caractérisation du condensateur lors des mesures fréquentielles de l'impédance. En effet, la résistance ESR représente la partie réelle de l'impédance tandis que la partie imaginaire est comparable à la réactance  $\frac{1}{C\omega}$  aux basses fréquences et  $ESL\omega$  aux hautes fréquences. La fréquence de résonance peut s'écrire comme suit :

$$f_r = \frac{1}{2\pi\sqrt{ESL \cdot C}} \quad (1.2)$$

En ce qui concerne l'ESR, il s'agit d'une caractéristique représentant les pertes totales d'un condensateur. La recherche actuelle consiste à réduire l'ESR, car elle conduit à une surchauffe et à une diminution des performances de filtrage. L'ESR dans un condensateur électrolytique est principalement dû à la conductivité finie de l'électrolyte. Elle est liée aux pertes diélectriques ( $P_d$ ) et aux pertes créées par le chauffage par effet Joule :

$$P = P_d + R_l I_r^2 = ESR \cdot I_r^2 \quad (1.3)$$

Avec  $I_r$  : Valeur du courant efficace.

Le courant entraîne une augmentation de la dissipation dans les parties résistives des schémas équivalents, comme l'ESR des condensateurs. Plus la diminution de l'ESR d'un condensateur est importante, plus le rendement peut être amélioré. À proximité de la résonance, l'impédance est proche de l'ESR. Par conséquent, l'ESR est un facteur qui limite la performance de filtrage du condensateur. Par conséquent, afin de réduire les fluctuations de tension, des valeurs ESR faibles sont nécessaires.

Cette information peut conduire à une analyse thermique [5], [6] dans laquelle nous pouvons considérer l'auto-échauffement. Ce dernier est dû aux pertes diélectriques et joules et dépend de l'ESR, du courant d'ondulation et de la résistance thermique entre le boîtier et l'environnement. La puissance maximale qu'un condensateur peut dissiper sans dégradation, dépend de ses propriétés de dissipation thermique (taille du composant, matériaux, géométrie, condition d'utilisation...). Si le rayonnement thermique est négligé, nous constatons que l'auto-échauffement peut être exprimé par :

$$\Delta T = \frac{ESR \cdot I_r^2}{hS} \quad (1.4)$$

Avec  $h$  : Le coefficient de convection thermique et  $S$  : La surface externe d'échange thermique entre le condensateur et l'air ambiant.

La production de chaleur affecte la durée de vie du condensateur, comme nous le verrons plus loin, par évaporation des électrolytes. Si les dimensions du condensateur sont connues, la valeur maximale du courant d'ondulation peut être déduite de la température maximale spécifiée.

L'ESR étant proportionnel à l'échauffement causé par les pertes par effet Joules, il est nécessaire d'obtenir des condensateurs avec un faible ESR pour des utilisations à courant élevé afin de maintenir les niveaux de puissance [7]. Le Facteur de Dissipation (DF) donné par le fabricant s'exprime de la manière suivante :

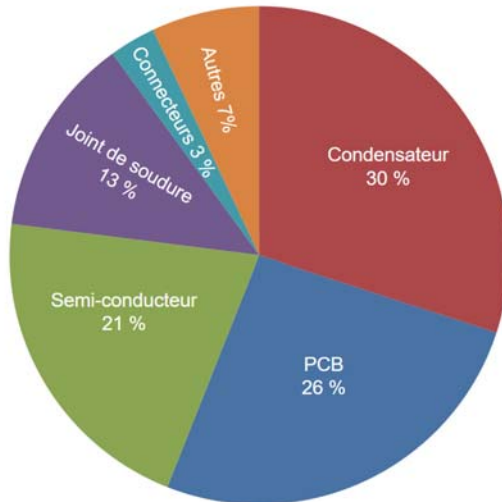
$$DF = \tan \delta = ESR \cdot C \cdot \omega \quad (1.5)$$

Il permet de déterminer les pertes totales P dans le composant en fonction de la puissance réactive totale Q via l'équation ci-dessous :

$$P = \tan \delta \frac{I^2}{C\omega} = Q \cdot \tan \delta \quad (1.6)$$

Le facteur de dissipation dépend alors de la fréquence et de la capacité. La capacité d'un condensateur dépend de la permittivité relative du diélectrique utilisé, mais aussi son épaisseur c'est pourquoi il existe une multitude de condensateurs classés en sous-groupes. Il existe donc plusieurs types de condensateurs différents qui peuvent couvrir tous les besoins des utilisateurs : les condensateurs en céramique, à film et électrolytiques. Choisir le bon condensateur pour le système peut être très important, car dans certaines applications, il est responsable de la plupart des pannes. La **Figure 1.4** montre la distribution des défaillances parmi les composants électroniques de puissance [8] [9]. Parmi tous les composants électriques, la majorité des condensateurs sont les plus vulnérables comme analysé dans [10], [11], [12]. Les condensateurs électrolytiques sont considérés comme des composants critiques en matière de fiabilité. Particulièrement dans les convertisseurs électroniques de puissance pour les liaisons entre un redresseur et un onduleur. Ce chapitre se concentre sur l'un des trois principaux types de condensateurs : les condensateurs électrolytiques. Le reste de ce chapitre est organisé comme suit :

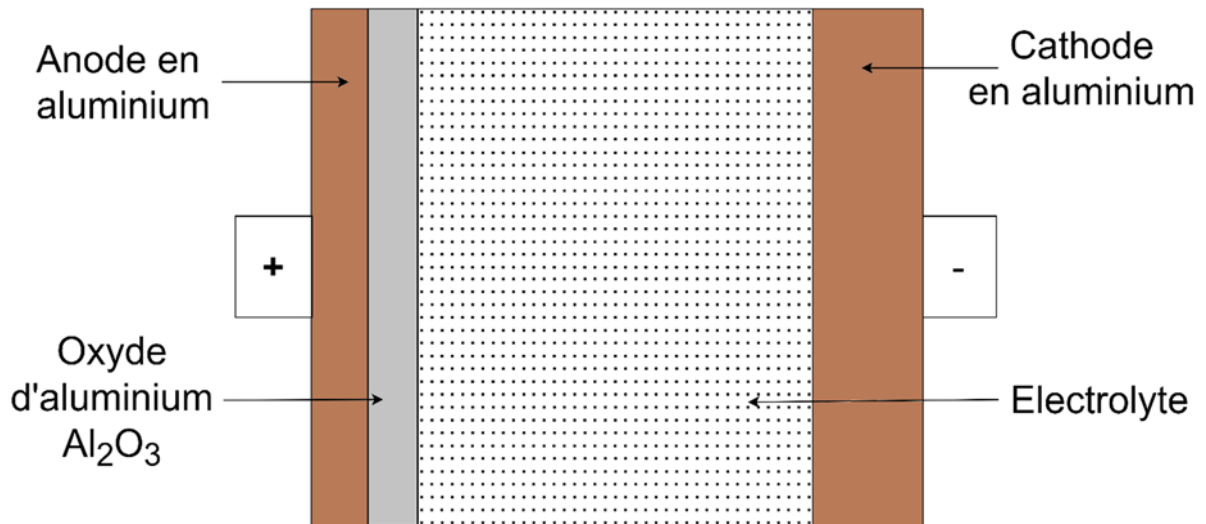
La **section 1.1** présente les principes des condensateurs électrolytiques, la construction et les différents types de condensateurs électrolytiques. La **section 1.2** décrit les caractéristiques, la maintenance qui peut être appliquée sur les condensateurs et les indicateurs de défaillance. La **section 1.3** aborde la caractérisation générale, les lois de vieillissement, la variation des indicateurs de vieillissement et les méthodes de détection du vieillissement des condensateurs électrolytiques.



**Figure 1.4** : Distribution des défaillances dans les systèmes électroniques de puissance [13].

### 1.1.2 Principe des condensateurs électrolytiques

Les condensateurs électrolytiques sont constitués de deux électrodes (anode et cathode), d'une couche d'oxyde faisant office de diélectrique et d'un électrolyte. L'électrolyte rapproche le potentiel négatif de la cathode du diélectrique par transport ionique dans l'électrolyte [14] (voir **Figure 1.5**). L'électrolyte est soit un liquide, soit un polymère contenant une forte concentration d'ions de sorte à posséder une grande conductivité électrique. Il existe des mélanges d'électrolyte avec des polymères [15] qui offrent de meilleures performances en matière de conduction et de stabilité [16], [17], [18]. Il existe de nombreux électrolytes différents, que nous pouvons séparer en trois catégories : « condensateurs électrolytiques liquides », qui sont des condensateurs électrolytiques aqueux ; « électrolytes solides » utilisant un polymère, généralement du polythiophène, conduisant les électrons ; condensateurs « électrolytiques secs » qui utilisent un électrolyte, similaire à un gel, ayant une très faible teneur en eau.



**Figure 1.5** : Schéma simplifié de la constitution d'un condensateur électrolytique en aluminium constitué d'électrodes en aluminium, d'un diélectrique en alumine et d'un électrolyte.

Les condensateurs électrolytiques ont une grande surface d'électrode puisqu'ils disposent d'une fine couche d'oxyde pouvant aller de quelques nanomètres à plus de 1500 nanomètres d'épaisseur selon la tension ainsi qu'une grande surface due à la gravure des anodes (cf. Tableau 1-2 : Caractéristiques des condensateurs électrolytiques en fonction du diélectrique.) [19]. Nous pouvons alors comprendre que le condensateur électrolytique possède une capacité spécifique nettement supérieure à tous les autres condensateurs. Un condensateur électrolytique est un condensateur dont l'anode est une plaque positive où se forme une couche d'oxyde selon des principes électrochimiques ce qui empêche l'utilisation d'une tension inverse et donc implique que le condensateur soit polarisé. En effet, une tension inverse provoquerait une réaction chimique détruisant le diélectrique à l'anode. Cette réaction chimique consiste en la réduction de l'oxyde et un dégagement de dihydrogène gazeux. Cela entraînerait d'une part un court-circuit et d'autre part générerait la création d'une couche de diélectrique à la cathode libérant du dihydrogène. Le dégagement gazeux provoquerait une augmentation de la pression interne conduisant à une explosion. Afin de maintenir la stabilité de l'oxyde, la tension sur la borne positive doit donc toujours être supérieure à la tension sur la borne négative.

Il existe trois principaux types de condensateurs qui se distinguent par le matériau utilisé pour le diélectrique. Généralement de l'oxyde d'aluminium, de tantale ou de niobium [20], [21], [22]. Dans ce manuscrit, un examen du fonctionnement et des propriétés des trois types (Aluminium, Tantale et Niobium) est présenté. Ce chapitre 1 propose également une analyse des méthodes de maintenance pour anticiper les défaillances avec un diagnostic non intrusif. Afin d'anticiper au mieux les défaillances et de pouvoir estimer la durée de vie restante, l'identification des mécanismes et des modes de défaillance est détaillée. Des informations sont fournies sur différentes méthodes et algorithmes basés sur la variation des indicateurs de vieillissement avec des contraintes,

qui peuvent conduire à des lois de vieillissement. Enfin, un aperçu de plusieurs méthodes de pronostic de défaillance.

### 1.1.3 Les condensateurs électrolytiques aluminium

Le type de condensateur électrolytique le plus employé en puissance est le condensateur AEC (Aluminum Electrolytic Capacitor). Ils ont une capacité volumique plus élevée grâce à une épaisseur diélectrique minimale nettement inférieure à celle de tous les autres condensateurs. Cependant, ils présentent une résistance interne élevée ainsi qu'une inductance limitant les performances à haute fréquence et la stabilité à basse température [23], [24].

L'AEC se compose de deux électrodes en aluminium, d'une couche d'oxyde d'aluminium (alumine) agissant comme un diélectrique, et d'un électrolyte constitué d'un mélange de solvants et d'additifs pour répondre à des exigences données. La principale propriété électrique de l'électrolyte est sa conductivité. En plus d'une bonne conductivité des électrolytes de fonctionnement, d'autres exigences sont requises, notamment :

- la stabilité chimique,
- le point d'inflammabilité élevé,
- la compatibilité chimique (par exemple avec l'aluminium).

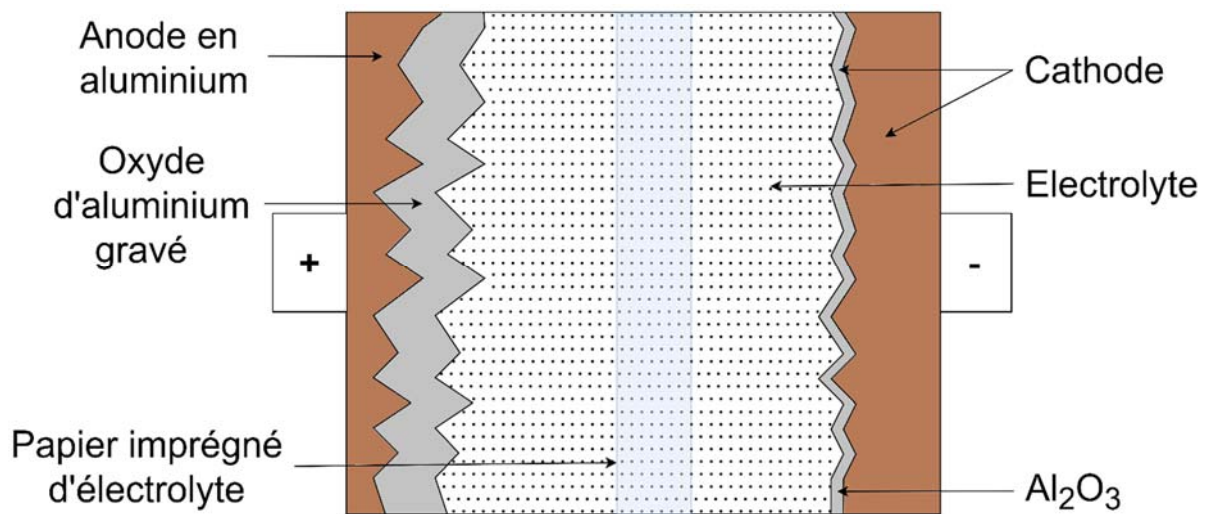
Et dans certains cas, il peut être intéressant d'avoir une faible viscosité, un faible impact sur l'environnement et l'électrolyte doit être capable de permettre les processus de formation et d'auto-réparation de l'alumine. Le processus de formation et d'auto-réparation de l'alumine sera développé par la suite. C'est pourquoi il existe une grande variété de solutions pour les différentes exigences en matière d'électrolyte liquide [25]. Ces mélanges chimiques permettent à l'électrolyte d'être un très bon conducteur sur une large gamme de températures. Trois principaux groupes d'électrolytes « liquides » sont utilisés aujourd'hui :

- Les électrolytes à base d'acide borique ou benzoïque dissous dans de l'eau avec de l'éthylène glycol ou du glycérol. Ces électrolytes « borax » sont des électrolytes standards, utilisés depuis longtemps pour leur faible coût, et dont la teneur en eau est comprise entre 5 et 20 %. Ils fonctionnent à une température maximale de 85 °C ou 105 °C sur toute la plage de tension jusqu'à 500 V [26], [27]. Mais dans ces électrolytes, une réaction chimique indésirable se produit entre le cristal et l'eau : l'acide avec l'alcool donne un ester et de l'eau [28]. Il s'agit d'un processus de dégradation de l'électrolyte.
- Les électrolytes anhydres à base de solvants organiques, tels que le diméthylformamide (DMF), la  $\gamma$ -butyrolactone (GBL) ou le diméthylacétamide (DMA). Ces condensateurs à électrolytes à base de solvants organiques conviennent sur des plages de températures allant jusqu'à 150 °C, présentent de faibles valeurs de courant de fuite et s'usent moins rapidement. Pour obtenir les meilleures performances, il est recommandé d'utiliser de l'acide picrique et un

solvant à base de lactone comme le GBL. Une deuxième possibilité est d'utiliser le DMF afin de conserver de bonnes performances à moindre coût, bien que ce produit chimique soit cancérigène et puisse être nocif pour la santé [29], [30], [31], [32].

- Les électrolytes à haute teneur en eau – allant jusqu'à 70 % – pour les condensateurs électrolytiques à faible impédance. Ils possèdent un faible ESR (Equivalent Serie Resistance) pour des tensions nominales allant jusqu'à 100 V et sont particulièrement utilisés dans les applications à faible coût [33]. Le potentiel de corrosion de l'eau sur l'aluminium doit être évité avec des additifs appropriés [34].

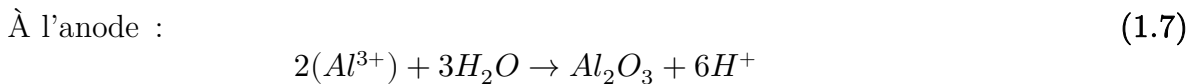
Les ions, présents dans les électrolytes non solides, peuvent facilement s'insérer dans des structures rugueuses grâce à la mouillabilité [35]. Les propriétés des ions participent à la qualité de la conductivité de l'électrolyte. Cependant, l'électrolyte n'est pas un très bon conducteur, c'est pourquoi un condensateur électrolytique aluminium possède une résistance série non négligeable. De plus, il existe un effet inductif qui est d'autant plus important que la fréquence est élevée. Ceci est dû au volume global du condensateur, et aux connexions plus inductives que certains types de condensateurs à film ou en céramique. Les AEC sont principalement utilisés dans la partie filtrage des circuits d'alimentation [20].



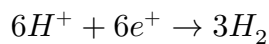
**Figure 1.6** : Schéma détaillé de la constitution d'un AEC constitué d'électrodes en aluminium gravées, d'un diélectrique en alumine et d'un support d'électrolyte avec des feuilles de papier imprégnées de cet électrolyte.

La majorité des AEC ont une anode gravée [36], une esquisse plus détaillée de l'AEC est présentée sur la **Figure 1.6**, sur celle-ci nous pouvons voir des feuilles de papier imprégnées d'électrolyte. Ce papier sert de séparateur physique limitant le risque de court-circuit entre les deux électrodes. La fine couche d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  (alumine) sur la cathode

est due à l'oxydation naturelle de l'aluminium qui limite la corrosion comme le montre la **Figure 1.6**. La gravure augmente la surface de l'anode, et donc la capacité. La gravure est utilisée pour enlever chimiquement des zones de la surface. Des mécanismes associés à la corrosion, nous permettent de retirer ces zones de la surface. Par exemple, si l'électrode en aluminium est le matériau à graver, les agents permettant la gravure sont l'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ), l'eau, l'acide acétique et l'acide nitrique ( $HNO_3$ ) [37]. En effet, l'acide nitrique a pour fonction d'affaiblir la couche d'oxyde pour que les autres composants chimiques puissent dissoudre l'oxyde. Il est à noter que la qualité de la gravure a une influence importante sur la capacité du condensateur. La gravure de la feuille d'aluminium constituant l'anode permet de multiplier par 20 à 200 la surface effective. L'utilisation d'un électrolyte liquide va permettre l'exploitation de l'entièreté de la surface spécifique et par conséquent d'obtenir des capacités importantes [38], [39]. En revanche, la couche d'oxyde d'aluminium présente sur l'anode est volontairement formée lors de la construction du condensateur par l'application d'un potentiel selon l'équation suivante [40] :



À la cathode



Les condensateurs électrolytiques ont un courant de fuite important. Ce courant de fuite est dû à l'imperfection du diélectrique due à des processus physiques, discutés dans le chapitre 3, qui se produisent pendant le temps de stockage lorsqu'il n'y a pas de tension appliquée. Afin de réduire considérablement le courant de fuite du condensateur, il a été découvert un moyen de reformer le diélectrique lors de la construction des condensateurs électrolytiques en aluminium. En effet, lorsqu'une tension est appliquée aux condensateurs, la réaction électrochimique observée précédemment permet une régénération de l'oxyde de l'aluminium. Ce phénomène est appelé « auto-guérison » ou « auto-réparation » et ne doit pas être confondu avec l'auto-cicatrisation des condensateurs à film métallisé [41], [42]. L'auto-guérison du diélectrique prévient le risque de claquage électrique. Si les condensateurs ne répondent toujours pas aux exigences en matière de courant de fuite après l'auto-réparation, cela peut être une indication de dommages permanents.

Lors de la réaction électrochimique de la formation d'oxyde, le courant de fuite chute dès les premières minutes d'application de la tension, reflétant le phénomène de réparation de la couche diélectrique dû aux réactions d'oxydo-réduction (2). Le temps nécessaire à la diminution du courant de fuite dépend généralement du type d'électrolyte. Par exemple, le courant de fuite des électrolytes solides, qui possèdent un autre mécanisme pour s'affranchir des défauts, diminue beaucoup plus rapidement que celui des condensateurs électrolytiques non solides, mais il reste à un niveau plus élevé. Les condensateurs à électrolytes non solides avec des électrolytes aqueux très concentrés,



dans les premières minutes, ont généralement un courant de fuite plus élevé que ceux avec un électrolyte organique, mais après plusieurs minutes, ils atteignent le même niveau. Une fois que la couche diélectrique s'est complètement reformée, le courant de fuite tend vers une valeur nominale stable.

Dans cette section, les différentes étapes de la construction d'un condensateur électrolytique en l'aluminium sont décrites. Voici les étapes :

- La gravure : La feuille d'anode est constituée d'une feuille d'aluminium presque pure, d'une épaisseur de 40 à 110  $\mu\text{m}$ . Afin d'augmenter sa surface effective, l'utilisation d'un courant avec une solution de chlorure peut transformer la surface lisse en une surface rugueuse. La gravure est effectuée sur une feuille d'aluminium par un procédé électrochimique dans une solution de chlorure avec un courant continu ou alternatif. Le facteur de multiplication est le rapport entre la capacité de la surface lisse et celle de la surface gravée et, généralement, il atteint des valeurs comprises entre 20 et 200. Parfois, afin d'améliorer l'échange de la cathode avec l'électrolyte, la feuille cathodique, d'une épaisseur de 20 à 50  $\mu\text{m}$ , est également gravée (**Figure 1.7. 1**).

- La formation : Par électrolyse sous une tension continue, supérieure à la tension nominale, la couche d'oxyde d'aluminium se forme à la surface de la feuille d'aluminium. L'avantage de l'AEC c'est qu'il est possible de modifier l'épaisseur du film d'oxyde en changeant la tension (**Figure 1.7. 2**).

- Le découpage : En fonction de la valeur de la capacité et des dimensions géométriques souhaitées, les feuilles d'électrodes formées sont découpées (**Figure 1.7. 3**).

- L'enroulement : La feuille d'anode est enroulée avec la feuille de cathode et le papier électrolytique imprégné (séparateur) pour former un cylindre. Ce papier sert à éviter les courts-circuits et à maintenir une épaisseur, une densité et une absorption uniformes de l'électrolyte. Les bandes de connexion réparties sur l'enroulement sont assemblées (**Figure 1.7. 4**).

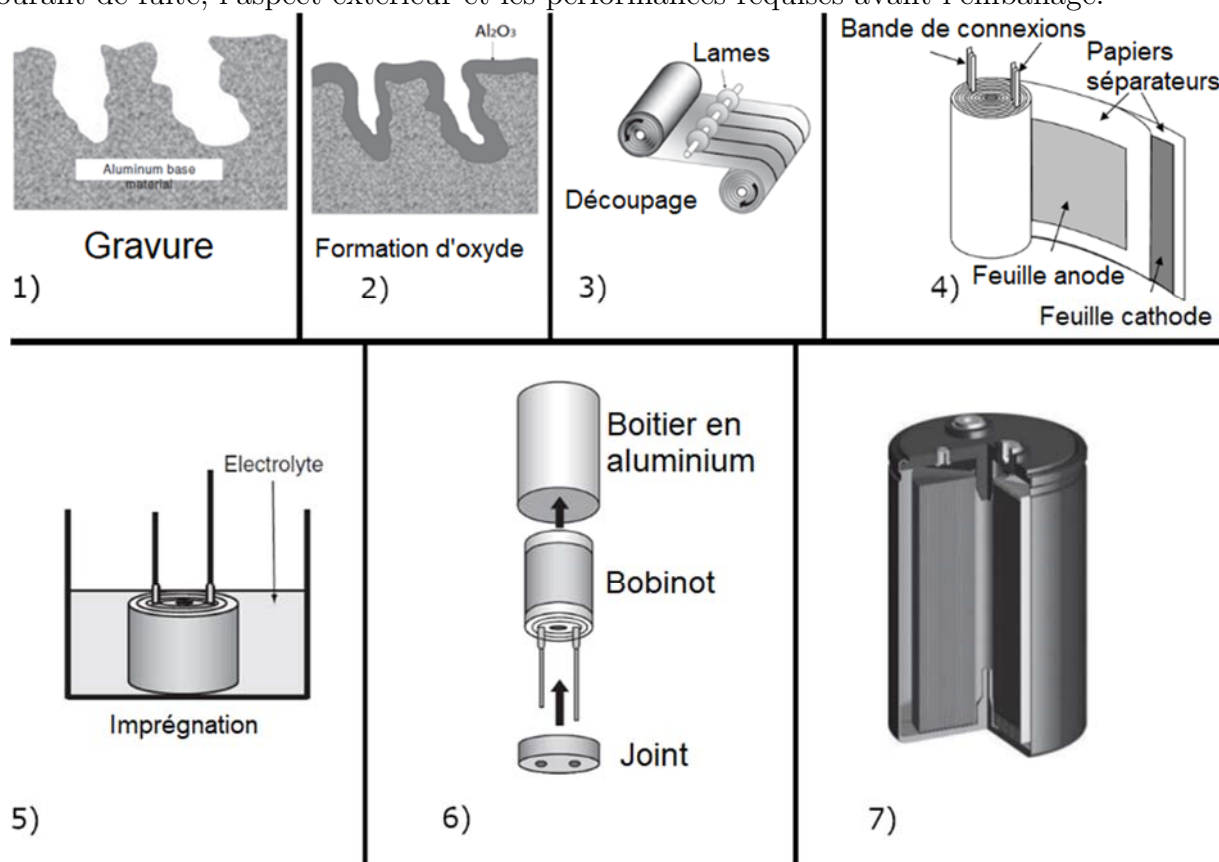
- L'imprégnation : L'imprégnation est le processus de saturation de l'enroulement avec l'électrolyte pour s'assurer qu'il y a un bon contact entre la couche d'oxyde et la cathode réelle. Avec ou sans chaleur, le mécanisme d'imprégnation consiste en l'immersion de l'enroulement avec des cycles de pression et de vide dans l'électrolyte. L'électrolyte doit adhérer à toute la surface des feuilles d'anode et de cathode pour avoir une capacité plus élevée. Il peut aussi réparer les défauts du film d'oxyde de l'anode comme cela a été mentionné précédemment. La nature de l'électrolyte influence la réponse thermique et fréquentielle du condensateur (**Figure 1.7. 5**).

- L'assemblage : Afin d'éviter la détérioration due à l'évaporation ou à l'absorption d'humidité de l'électrolyte, l'enroulement doit être inséré dans un boîtier hermétique et scellé. Enfin, nous ajoutons une soupape de sécurité qui permet l'évacuation d'une éventuelle surpression, en cas d'évaporation de l'électrolyte (**Figure 1.7. 6**).

- Le reformage : Ce procédé permet de réparer le film d'oxyde, qui aurait pu être rompu lors de l'étape d'assemblage, en appliquant une tension continue comme nous

avons pu le voir précédemment. Cette tension doit être supérieure à la tension de formation de l'oxyde (**Figure 1.7. 7**).

- L'inspection : Après le scellement, les produits sont inspectés pour la capacité, le courant de fuite, l'aspect extérieur et les performances requises avant l'emballage.



**Figure 1.7 :** 1) Gravure d'une feuille d'aluminium. 2) Formation d'une couche d'oxyde. 3) Découpage des feuilles d'aluminium. 4) Enroulement. 5) Imprégnation. 6) Assemblage. 7) Produit final. [2], [43], [44]

Il existe différentes tailles de condensateurs allant de 3 mm de diamètre pour 5 mm de hauteur jusqu'à 90 mm pour 210 mm [39]. Aujourd'hui, l'AEC est devenu le modèle de référence pour tous les condensateurs électrolytiques modernes en raison de leur gamme de tensions nominales et de capacités. Cet avantage est utile dans les filtres d'alimentation, où ils sont le composant le plus courant [21]. Ce type de condensateur offre une densité de puissance élevée, mais présente un courant de fuite important et une sensibilité élevée à l'inversion de polarité. En cas de surtension, le risque d'incendie est élevé. Ce type de condensateur a une température de fonctionnement allant jusqu'à 150°C dans certains cas, ce qui permet une large gamme de températures de fonctionnement. De plus, contrairement aux autres condensateurs électrolytiques, ils sont moins coûteux, non seulement en raison des matériaux utilisés, mais aussi du processus de fabrication. Ils offrent une bonne stabilité et une longue durée de vie. En outre, l'article [40] indique qu'aujourd'hui, certains composants ont une durée de vie théorique d'environ 15 ans à

65°C, contre une durée de vie estimée à une demi-année dans les années 60. La technologie de l'électrolyse de l'aluminium tend à être de plus en plus fiable.

Les AEC qui ont été stockés pendant de longues périodes doivent passer par un processus de traitement sous tension qui reformera le diélectrique ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) à travers l'électrolyte et ramènera le courant de fuite légèrement au-dessus du niveau d'origine. L'augmentation du courant de fuite pendant le stockage varie en fonction de la tension de maintien d'un condensateur. En général, plus la tension nominale est élevée, plus l'augmentation du courant de fuite au cours du temps tend à être importante. De plus, comme le stockage pendant une longue période peut réduire la durée de vie des condensateurs, les conditions de stockage doivent être considérées en fonction des exigences de durée de vie du dispositif. Lorsqu'un AEC est stocké dans des conditions sans charges pendant une longue période, l'électrolyte peut avoir dégradé la couche d'oxyde de l'anode et ainsi réduire la rigidité diélectrique. La tension appliquée au condensateur va permettre à la couche d'oxyde de se reformer. C'est pourquoi de nombreux guides techniques [23], [45] conseillent de charger le condensateur à sa tension nominale pendant une heure à travers une résistance pour éviter la surchauffe du condensateur. Ainsi, le courant de fuite revient à sa valeur initiale du fait de la reformation du diélectrique. Nous pouvons trouver que pour un AEC stocké à une température comprise entre -5°C et +50°C [46], nous devons reformer le diélectrique de l'AEC selon les conditions de stockage suivantes :

- Pour  $U < 100$  V, la durée de stockage est de 5 ans.
- Pour  $100 \text{ V} < U < 360$  V, la durée de stockage est de 3 ans.
- Pour  $360 \text{ V} < U < 500$  V, la durée de stockage est de 1 an.
- Pour  $U > 500$  V, le temps de stockage est de 6 mois.

#### 1.1.4 Types et caractéristiques des condensateurs électrolytiques

Bien que le condensateur électrolytique en l'aluminium ait été au centre des recherches ces dernières années, il n'est pas le seul. Il peut alors être intéressant de décrire les différents condensateurs électrolytiques, car chacun d'entre eux possède des caractéristiques préférentielles en fonction des applications et de son environnement.

##### 1.1.4.1 Comparaison des différents types de condensateurs électrolytiques

###### Le condensateur au tantale :

Les condensateurs au tantale présentent une meilleure stabilité, une plage de température de fonctionnement plus large et une durée de vie plus longue que les autres [47], mais sont considérablement plus chers. Ces condensateurs sont constitués de tantales métalliques qui fait office d'anode recouverte d'une couche d'oxyde de pentoxyde de tantale ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ), entourée d'un électrolyte solide ou liquide conducteur qui fait office de cathode. Le diélectrique, constitué de pentoxyde de tantale, a une épaisseur minimale de 1,4 nm/V. En effet, ce type de condensateur a généralement une valeur de capacité plus

importante, car il possède une couche diélectrique très fine avec une permittivité plus élevée que le condensateur en aluminium (voir **Tableau 1-2**). Contrairement à de nombreux types de condensateurs, ils présentent une excellente stabilité, des caractéristiques de fréquence de coupure élevée et une densité d'énergie supérieure [48]. Ils ont pour avantage une faible impédance et un faible courant de fuite avec des performances à haute fréquence [49]. Au départ, les condensateurs au tantale étaient de faible tension et peu fiables. Le taux de défaillance et la durée de vie des condensateurs au tantale ont été améliorés de nos jours grâce à la diminution du courant de fuite continu. L'article [50] montre une comparaison entre un condensateur au tantale polymère des années 1990 et un condensateur d'aujourd'hui. Cependant, le risque associé à ce type de condensateur est leur mode de défaillance qui génère des incendies et des explosions. C'est pourquoi leur utilisation nécessite des dispositifs de sécurité supplémentaires tels que des protections contre les surtensions ou les inversions de polarité.

En termes d'applications, les condensateurs au tantale sont largement utilisés dans les ordinateurs portables, l'industrie automobile et les téléphones mobiles. Dans le passé, les condensateurs au tantale étaient construits avec des condensateurs à anode axiale avec un électrolyte liquide qui les rendaient lourds et coûteux [22]. Aujourd'hui, ils sont largement utilisés dans les filtres de puissance, les circuits « *by pass* », pour le couplage et le découplage [51]. En tant que SMD (Surface Mounted Devices), ils prennent beaucoup moins de place sur le PCB (Printed Circuit Board) et permettent des densités d'énergie plus élevées. Ils sont fabriqués avec des valeurs de capacité allant de 100 nF à 10 mF et sont plus petits que les condensateurs en aluminium. La tension nominale peut aller de quelques volts à 100 V. Ils ont une résistance ESR (Equivalent Series Resistance) élevée, mais qui reste dix fois plus petite que l'ESR des condensateurs en aluminium [52]. Contrairement aux AEC, des courants élevés peuvent être obtenus sans créer beaucoup de chaleur. Lorsqu'il est manipulé correctement, ce type de condensateur peut être stocké pendant une longue période en raison de sa stabilité. Les fabricants de condensateurs au tantale conseillent de ne jamais les utiliser dans un circuit où une tension inverse peut être appliquée, mais indiquent qu'ils se sont révélés capables de supporter des pics de tension inverse momentanés allant jusqu'à 10 % de la valeur nominale en courant continu à 25°C [53]. En effet, des études ont montré que les courants de fuite d'un condensateur au tantale augmentent rapidement si la tension inverse appliquée dépasse 10 % de la valeur nominale en courant continu [54].

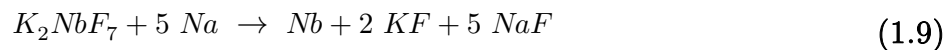
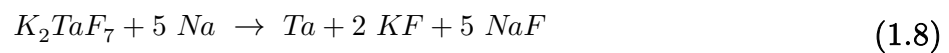
#### Le condensateur à oxyde de niobium :

Les condensateurs électrolytiques au niobium sont constitués de métal ou de monoxyde de niobium passivé et d'un électrolyte non liquide (polymère ou  $\text{MnO}_2$ ). Les matériaux et les procédés utilisés pour produire des condensateurs au niobium sont essentiellement les mêmes que pour les condensateurs au tantale, ce qui signifie qu'ils présentent des

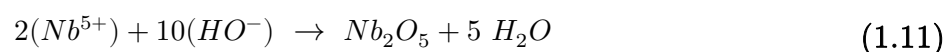
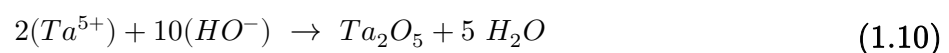
propriétés chimiques similaires. La gravure électrochimique de la feuille de niobium est possible, ce qui permet d'agrandir la surface pour l'application dans les condensateurs électrolytiques [55]. Le pentoxyde de niobium a une permittivité diélectrique supérieure à celle du pentoxyde de tantale mais une tension inférieure [15]. Cependant, la densité énergétique est inférieure à celle du tantale en raison de sa grande taille. La température maximale de fonctionnement est limitée à 105°C, le courant de fuite est 5 à 10 fois plus élevé que pour les condensateurs au tantale [22]. Le niobium peut être trouvé en abondance dans la nature par rapport au tantale et il est moins cher. Cependant, son point de fusion élevé a entravé le développement industriel de celui-ci jusqu'en 2000 où l'augmentation du prix du tantale a encouragé le développement de condensateurs électrolytiques au niobium avec du dioxyde de manganèse et un électrolyte polymère [56].

La construction de base des condensateurs électrolytiques au tantale et au niobium :

La borne positive est constituée de poudre de tantale ou de niobium pressée et frittée en une pastille. Le processus de création de la poudre se déroule dans une phase liquide à environ 600°C sous agitation. Le processus chimique pour le tantale, et respectivement le niobium, est le suivant [57]:

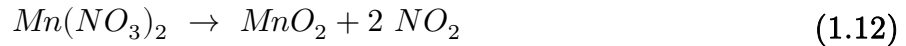


La réduction du sodium génère des particules lourdes de tantale ou de niobium qui tombent au fond du réacteur tandis que les sels de potassium et de fluorure de sodium vont à la surface. Il existe un jeu de réduction du mélange (KCl, KF, NaCl, Na) qui dépend du fabricant. La poudre est évaluée pour son « CV/g », qui est la valeur de la capacité multipliée par la tension obtenue par gramme. Ces valeurs dépendent de conditions telles que : la densité de matière associée à la presse, la tension d'anodisation et la qualité du frittage. La porosité de la borne positive est généralement supérieure à 50 % du volume total [58]. Le diélectrique est formé par un processus électrochimique appelé anodisation. Il forme la couche d'oxyde isolante qui recouvre l'anode sur les particules de tantale [59]. De la même manière que les autres condensateurs électrolytiques, l'épaisseur de la couche diélectrique dépend de la tension totale appliquée. Les équations chimiques sont présentées ci-dessous :

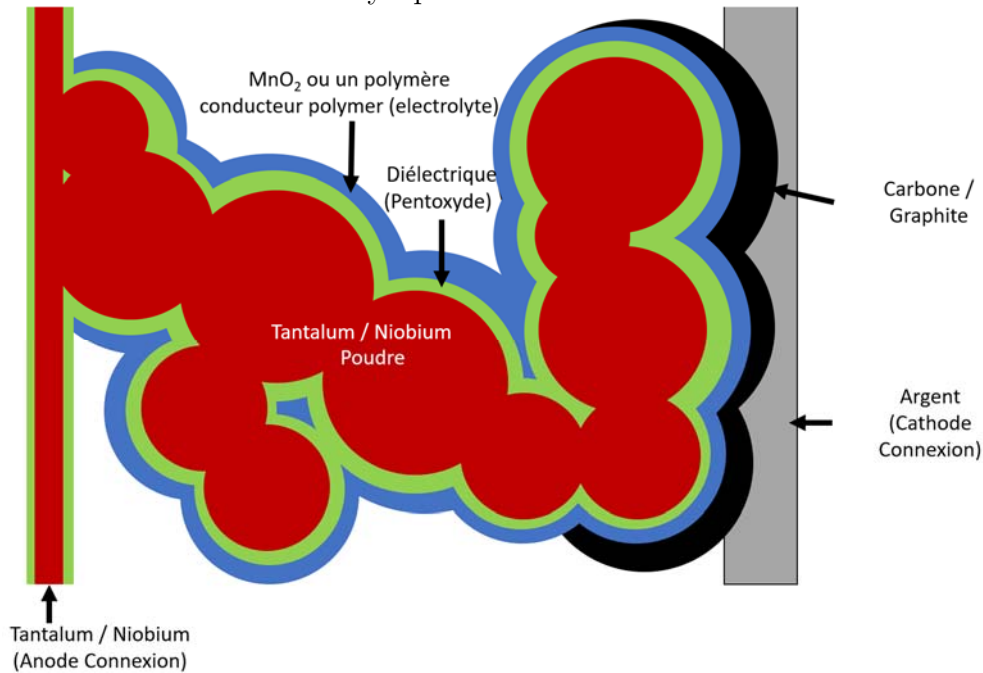


Pour réaliser ce processus chimique pour former la couche d'oxyde, l'anode est immergée dans une solution aqueuse de nitrate de manganèse ( $Mn(NO_3)_2$ ), suivie d'une pyrolyse (à environ 250 °C) du nitrate de manganèse en dioxyde de manganèse solide et en oxyde d'azote gazeux [60]. Le dioxyde de manganèse recouvre la surface diélectrique

à l'intérieur et à l'extérieur de l'anode poreuse tandis que l'oxyde d'azote gazeux s'évapore du corps du condensateur. Les équations chimiques sont présentées ci-dessous :



La procédure est répétée jusqu'à ce que la pastille présente un revêtement dense sur les surfaces intérieures et extérieures. Pour assurer une connexion solide, la pastille est plongée dans du graphite et de l'argent. Le résultat final est représenté sur la **Figure 1.8** qui illustre un condensateur électrolytique solide au niobium ou au tantale.



**Figure 1.8** : Croquis de la structure d'un condensateur électrolytique frittée au tantale ou au niobium.

Plutôt que d'utiliser du graphite et de l'argent, le condensateur électrolytique au tantale polymère se sert d'un polymère conducteur. Pour les condensateurs au tantale humide, l'anode est immergée dans un électrolyte liquide à l'intérieur d'une enceinte après avoir été frittée et qu'une couche diélectrique se soit formée comme pour un condensateur électrolytique en l'aluminium. Enfin, le produit est inspecté et ses performances sont testées pour vérifier les spécifications avant d'être emballé.

#### 1.1.4.2 Comparaison des caractéristiques des condensateurs électrolytiques

Selon la nature du métal anodique et de l'électrolyte utilisés, il existe une grande variété de condensateurs électrolytiques. Un aperçu des principales caractéristiques des différents types est répertorié dans la **Tableau 1-1** : Propriétés des condensateurs électrolytiques en fonction du type d'électrolyte. [61], [62], [63], [64], [65].

Diélectrique	Electrolyte	Capacité ( $\mu\text{F}$ )	Température Maximale ( $^{\circ}\text{C}$ )	Tension de fonctionnement (V)
<b>Oxyde d'aluminium (<math>\text{Al}_2\text{O}_3</math>)</b>	GBL, DMF, DMA	0,1 à $10^6$	150	550
	Borax, glycol	0,1 à $10^6$	105	630
	A base d'eau	1 à $2 \times 10^4$	105	100
	Polymère, solide	10 à $2 \times 10^3$	100	25
	Polymère hybride solide et non solide	6 à $10^3$	125	125
<b>Oxyde de Tantale (<math>\text{Ta}_2\text{O}_5</math>)</b>	Acide Sulfurique	0,1 à $2 \cdot 10^4$	200	650
	Dioxyde de Manganèse, solide	0,1 à $3 \times 10^3$	150	120
	Polymère, solide	5 à $10^3$	125	10
<b>Oxyde de Niobium (<math>\text{Nb}_2\text{O}_5</math>)</b>	Manganèse dioxyde, solide	1 à $10^3$	125	10
	Polymère, solide	5 à 500	125	16

**Tableau 1-1** : Propriétés des condensateurs électrolytiques en fonction du type d'électrolyte.

Afin de comparer ces trois grandes catégories de condensateurs et d'analyser certaines de leurs caractéristiques, les différents condensateurs électrolytiques modernes présents sur le marché ainsi que leurs propriétés diélectriques sont répertoriés dans le **Tableau 1-2** [63], [66].

Diélectrique	Permittivité diélectrique (à 1 kHz)	Rigidité diélectrique (kV/cm)	Épaisseur de la couche diélectrique (nm/V)	Avantages	Inconvénients
Oxyde d'aluminium (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	8 à 10	6600 à 7700	1.1 – 1.5	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ratio performances par volume</li> <li>- Prix abordable</li> <li>- Grande gamme de tension et de capacité de fonctionnement</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Fort courant de fuite</li> <li>- Mode de défaillance risqué</li> </ul>
Oxyde de Tantale oxyde (Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	10 à 27	6250 à 10 000	1.4	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Faible impédance</li> <li>- Faible courant de fuite</li> <li>- Effet inductif réduit à haute fréquence</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mode de défaillance risqué</li> </ul>
Oxyde de Niobium (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	41	4000	2.5	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Forte permittivité diélectrique</li> <li>- Bon intermédiaire</li> <li>- Matériaux communs</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Faible capacité par unité de volume</li> <li>- Faible tension de fonctionnement</li> </ul>

**Tableau 1-2** : Caractéristiques des condensateurs électrolytiques en fonction du diélectrique.

Bien qu'il existe de nombreux condensateurs électrolytiques, ils présentent certaines caractéristiques communes. Les condensateurs électrolytiques sont les condensateurs les moins chers et les plus demandés grâce à leur capacité volumique élevée (voir **Tableau 1-1**) et leurs faibles courants nominaux. Cette forte densité de stockage est associée à une surface optimisée (frittage ou gravure), une permittivité diélectrique pas négligeable et une haute rigidité diélectrique (voir **Tableau 1-2**). Cependant, leurs valeurs d'ESR et d'ESL limitent leur fréquence maximale de fonctionnement. Leurs limites de gestion des faibles courants et des températures restreignent leur intégration dans certaines applications, mais des travaux récents ont été réalisés pour intégrer la technologie des condensateurs électrolytiques [29], [67]. Ces derniers offrent une capacité très élevée, mais ils présentent des inconvénients tels qu'un courant de fuite élevé et un ESR élevé. Certains condensateurs électrolytiques peuvent subir une perte graduelle de capacité lorsqu'ils sont soumis à la chaleur. La température maximale de fonctionnement définie par l'électrolyte (voir **Tableau 1-1**) le dégrade et diminue ses capacités. En effet, les condensateurs peuvent subir des défaillances catastrophiques lorsqu'ils sont sollicités au-delà de leur capacité nominale ou lorsqu'ils atteignent la fin de leur durée de vie normale. En comprenant les mécanismes physiques qui conduisent à la défaillance des condensateurs, il est possible d'améliorer la durée de vie de la prochaine génération de condensateurs électrolytiques. C'est pourquoi les caractéristiques et les modes de défaillance sont présentés dans la suite de ce chapitre.



## 1.2 Caractéristiques et modes de défaillance

Dans les systèmes de conversion, les condensateurs électrolytiques, qui assurent la stabilité du réseau continu, sont un élément important de la chaîne de conversion de l'énergie électrique. Lorsqu'ils sont en fonctionnement, ils sont soumis à des contraintes électriques et environnementales (température ambiante, ondulation du courant, tension appliquée, humidité, vibrations, etc.) et leur durée de vie s'en trouve affectée. Ainsi, une opération de maintenance à faible coût telle que la maintenance prédictive est détaillée dans une première partie. Ensuite, les modes de défaillance des condensateurs électrolytiques sont étudiés puisque la maintenance nécessite l'utilisation d'indicateurs de défaillance. Nous pourrions finalement nous intéresser aux processus de vieillissement des condensateurs électrolytiques non solides.

### 1.2.1 Maintenance

Afin d'améliorer la fiabilité et la disponibilité des équipements industriels en réduisant le nombre de pannes, avec un diagnostic non intrusif, il existe trois types de maintenance :

1) La maintenance préventive est une maintenance effectuée à des intervalles prédéterminés sans tenir compte des conditions instantanées d'utilisation de la machine [68].

2) La maintenance corrective est une stratégie basée sur l'idée que les coûts supportés pour les pannes et les réparations sont inférieurs à l'investissement nécessaire pour un programme de maintenance. En effet, la maintenance est réalisée après la détection d'une anomalie et les conditions normales de fonctionnement doivent être rétablies [69].

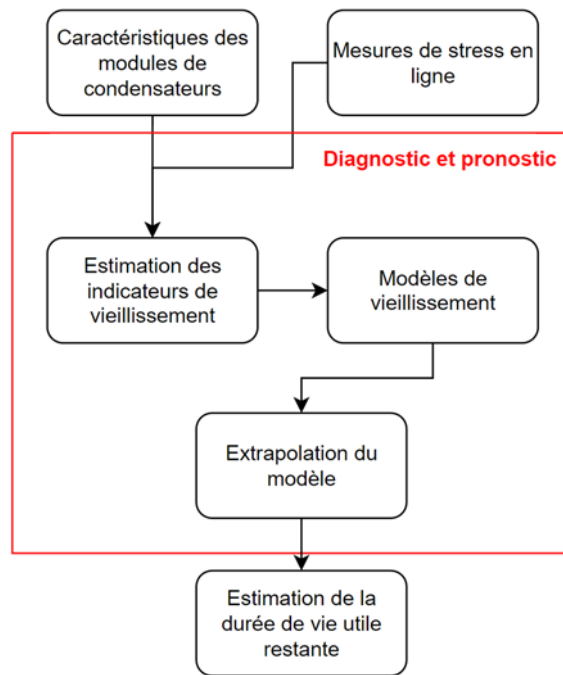
3) La maintenance prédictive (ou maintenance préventive conditionnelle) détecte l'apparition d'un vieillissement ou d'une défaillance progressive afin d'anticiper les pannes. Pour réaliser un diagnostic non destructif ou non intrusif, il est nécessaire de mettre en place un suivi périodique des paramètres sur l'équipement en fonctionnement. Elle utilise les données des capteurs pour surveiller un système, puis les évalue pour prédire une défaillance avant qu'elle ne se produise. Grâce à cela, la fiabilité et la disponibilité des équipements industriels peuvent être améliorées en réduisant le nombre de pannes. Elle réduit également le coût de la maintenance en fournissant le meilleur moment pour changer les pièces, ni trop tôt (maintenance préventive) ni trop tard (maintenance corrective) [70]. Afin d'appliquer la maintenance préventive conditionnelle, il est nécessaire d'identifier les causes, les mécanismes et les modes qui régissent les défaillances des condensateurs. Ensuite, il faut sélectionner des indicateurs de vieillissement qui reflètent l'usure du composant associé à ces défaillances. Grâce à l'évolution des indicateurs de vieillissement, il est possible d'établir des modèles de vieillissement. Sur la base de ces modèles, l'estimation de la durée de vie restante et de l'état de santé du composant peut être réalisée.

Afin de pouvoir appliquer la maintenance prédictive (résumée sur la **Figure 1.9**) il est nécessaire d'identifier les causes, les mécanismes et les modes qui régissent les défaillances des condensateurs. En connaissant les caractéristiques des condensateurs (état de l'art ou les données des constructeurs) et leur évolution dans le temps en fonction des différentes contraintes appliquées (température, courant et tension), il est alors possible d'estimer les indicateurs de vieillissement.

Afin de réduire le coût de maintenance du système, nous pouvons utiliser la maintenance prédictive. Cette maintenance nécessite une estimation de la durée de vie restante, et par conséquent de l'état de santé, du condensateur. Une fois le modèle de vieillissement construit et ses paramètres estimés, il pourra être extrapolé dans le futur.

Il existe différents modèles de vieillissement qui fournissent un indicateur de santé. Pour voir pouvoir utiliser ces modèles [71], [72], [73], il est nécessaire de mesurer l'ESR, la capacité, la température du condensateur électrolytique. Cependant leur utilisation est coûteuse en raison des nombreux calculs et mesures nécessaires. En effet, les modèles de vieillissement basés sur la méthode hors ligne [3], [73] nécessitent des tests de vieillissement accéléré pouvant prendre du temps et doivent être de nouveau réalisés pour chaque nouvelle version du condensateur.

Ainsi, différentes méthodes permettent d'identifier en temps réel l'évolution de l'ESR et de la capacité des condensateurs électrolytiques [3], [74], [75]. Pour ce faire, il est nécessaire de créer une méthode permettant d'identifier en temps réel les indicateurs de vieillissement de tout condensateur, puis de créer un algorithme basé sur les lois de vieillissement. Cet algorithme doit être capable de construire un modèle de vieillissement en temps réel et de déduire la durée de vie restante des condensateurs, grâce aux estimations de l'ESR et de la capacité. Une sélection du mécanisme de défaillance potentiel est nécessaire pour réduire le nombre d'indicateurs utilisés dans les modèles de vieillissement.



**Figure 1.9** : Schéma de la méthode de pronostic de défaillance des condensateurs électrolytiques.

Les condensateurs électrolytiques sont connus pour être sensibles aux variations de température et de fréquence en termes de risque de dégradations. En effet, un condensateur électrolytique a plusieurs modes et causes de défaillance. La raison principale de la dépendance à la température est due à l'électrolyte et pour la fréquence, elle est due en partie à l'oxyde diélectrique [76] et à l'électrolyte.

Cet effet de fréquence peut être vu dans la documentation technique fournis par les fabricants de condensateurs [44]. Cet effet est dû aux pertes d'énergie dans la variation temporelle de l'alignement des dipôles qui crée une augmentation de la température. Il devient encore plus important pour certains matériaux où la partie imaginaire de la permittivité diélectrique est importante. Les couches d'oxydes isolantes des condensateurs électrolytiques font parties de ces matériaux, limitant ainsi leur utilisation à plus hautes fréquences.

Pour ce qui est de l'augmentation de la température du condensateur, elle augmente les résistivités du système. Une augmentation de la température en dehors des conditions normales d'utilisation entraîne un élargissement de la surface effective à l'échelle microscopique de l'électrode en raison de l'expansion thermique, une augmentation de la capacité comme nous pouvons le voir dans [72], [77]. Si la température est suffisamment élevée au-delà des spécifications, l'électrolyte peut s'évaporer et le principal mécanisme de défaillance est l'évaporation de l'électrolyte due aux courants d'ondulation. Cela conduit à une augmentation de la résistance série équivalente (ESR) qui augmente les pertes et, ensuite, la température. Cette augmentation de la température accélère le mécanisme d'évaporation et ainsi de suite [76]. Lorsque la solution électrolytique s'assèche,

la quantité d'électrolyte baisse et la surface de contact effective entre les électrodes rétrécies, il en résulte une diminution de la capacité [73] et une augmentation de l'ESR qui accélère le processus de dégradation. La fluidité de l'électrolyte constituant une grande partie de cette résistance en est la cause. À basse température, un phénomène d'épaississement de l'électrolyte [78] diminue la mobilité des ions et conduit à une augmentation de l'ESR.

Tous les condensateurs électrolytiques sont sensibles à la fréquence et à la température [79], ont une durée de vie assez courte et présentent un taux de défaillance assez élevé [80]. Comme nous venons de le voir, l'évolution de certaines propriétés macroscopiques traduit la présence d'un mécanisme de défaillance. Ainsi, nous allons considérer l'augmentation de l'ESR et la diminution de la capacité comme étant des modes de défaillance. Il existe de nombreuses études sur les modes de défaillance des condensateurs électrolytiques, et principalement des condensateurs électrolytiques en l'aluminium. En effet, à partir de la compréhension des mécanismes et des modes de défaillance d'un condensateur, il est possible d'appliquer des lois de vieillissement afin de connaître la durée de vie restante du composant.

## 1.2.2 Mécanisme et modes de défaillance

### 1.2.2.1 Modes de défaillance des condensateurs électrolytiques non solides

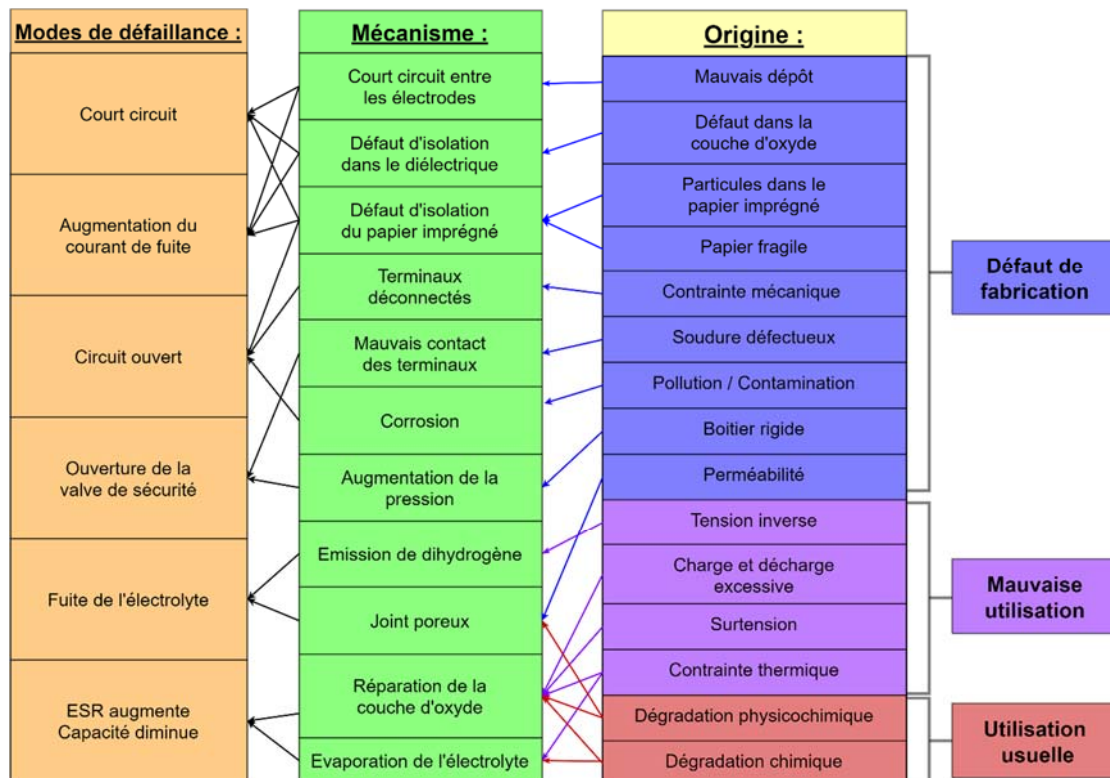


Figure 1.10 : Mécanismes et modes de défaillance en fonction de la contrainte dans un condensateur électrolytique.

Comme nous l'avons vu précédemment, la capacité et l'ESR dépendent de la température, de la fréquence et de la tension. En effet, de nombreux d'articles attestent cette dépendance vis-à-vis de l'influence thermique [80], [81], [82], [83], [84], [85], l'influence du courant [61], [80], [81], [82], [84], [85] et l'influence de la tension [82], [85], [86] sur les caractéristiques du condensateur. Une influence de la charge et décharge peut être observée dans certaines études [82], [86], où des cycles de charge et décharge excessifs à des courants élevés vont accélérer la dégradation de la couche d'oxyde et augmenter le courant de fuite. Ici, le courant étant important dans le condensateur au moment de la décharge, il va empêcher l'auto-régénération de la couche d'oxyde d'alumine et donc augmenter le courant de fuite [87]. L'ensemble de ces articles nous a permis de réaliser la **Figure 1.10**. Cette figure résume l'impact des différentes contraintes sur le condensateur. Les causes sont généralement liées à des défauts de fabrication, à une mauvaise utilisation ou au vieillissement du composant. Sur cette figure y est indiqué l'origine des différents mécanismes associés à leur modes de défaillance. D'après la **Figure 1.10**, il ne serait pas possible à partir du courant de fuite d'estimer l'état de santé du composant puisque l'origine de la panne est due à un défaut de fabrication. En effet, il est difficile de quantifier ce paramètre par des méthodes en ligne. De plus, selon certains tests de vieillissement, ce courant a une évolution stable puis violente lorsqu'un défaut apparaît, par conséquent, le courant de fuite ne sera pas considéré comme un indicateur de défaillance et de vieillissement, contrairement à l'ESR et à la capacité, bien que des travaux existent sur ce sujet [88], [89].

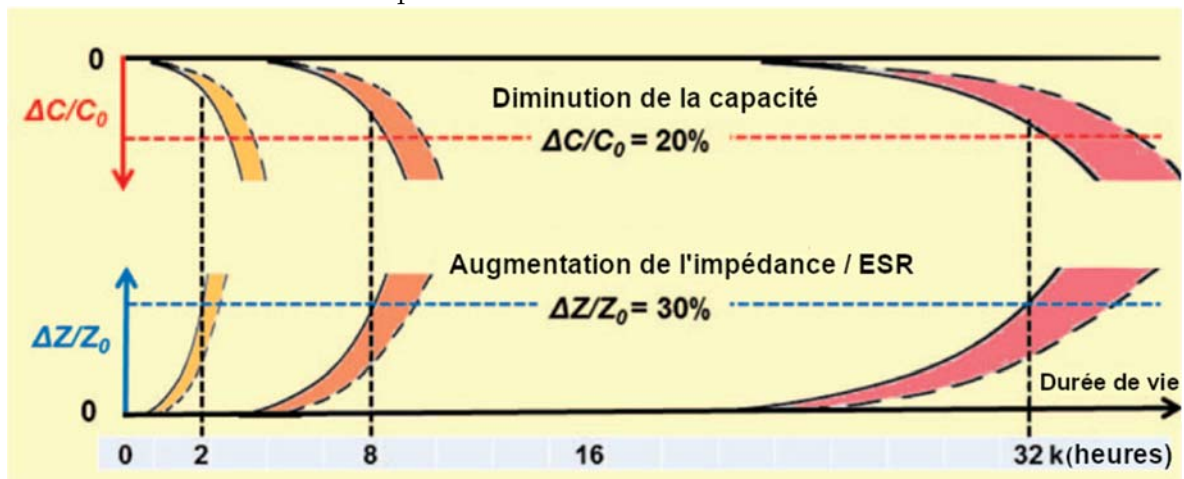
Dans le cas d'une utilisation normale, la dégradation physicochimique et chimique du composant provoque des mécanismes de dégradations (voir **Figure 1.10**) :

- L'évaporation de l'électrolyte crée une surpression à l'intérieur du composant. Nous pouvons supposer que le taux de perte d'électrolyte est directement proportionnel à la pression de vapeur de l'électrolyte. La référence [76] donne des éléments pour relier la température interne à la pression de vapeur de l'électrolyte, qui est principalement de l'éthylène glycol. Ces éléments sont utilisés pour caractériser la qualité du joint d'extrémité. Plus l'évaporation progresse, plus la surpression devient importante et, au-delà d'un certain seuil, elle peut provoquer une explosion. Une contrainte thermique qui peut provoquer l'évaporation de l'électrolyte ou l'augmentation de la pression peut générer l'augmentation de l'ESR et la diminution de la capacité.
- La dégradation du diélectrique induit une augmentation du courant de fuite des différents composants au cours du vieillissement. Une dégradation de la couche d'oxyde facilite l'apparition d'un claquage diélectrique qui peut court-circuiter le condensateur. En effet, la couche d'oxyde (de diélectrique) détermine la tenue en tension (voir **Tableau 1-2**). Le courant de fuite dans les condensateurs

dépend des caractéristiques du diélectrique, sa densité doit être homogène sur toute la surface des électrodes afin d'obtenir un courant de fuite le plus faible possible. Cependant, le phénomène d'auto-réparation génère des ions hydrogène (2) qui vont réagir avec les électrons fournis par la cathode pour créer du dihydrogène gazeux. L'augmentation de la quantité de dihydrogène augmente la pression interne du système, il s'agit d'un gaz inflammable et réactif pouvant conduire à des situations critiques en court-circuit.

L'utilisation normale du condensateur entraîne l'évaporation de l'électrolyte et la réparation de la couche d'oxyde. Ce sont là deux causes de la disparition de l'électrolyte, qui est la principale cause de dégradation du condensateur dans des conditions normales. Il apparaît que la prédiction de la défaillance de ces composants autre que celle due à l'usure ne peut être que statistique compte tenu des nombreuses causes de défaillance conduisant à des modes de défaillance variés. Ainsi, l'augmentation de l'ESR et la diminution de la capacité sont des modes de vieillissement qui se produisent après une contrainte appliquée. Par exemple, une contrainte de tension pouvant dégrader le film d'oxyde de l'anode ou de la cathode peut également générer une augmentation de l'ESR, une diminution de la capacité et une augmentation du courant de fuite.

Nous en déduisons que l'évolution de la capacité et de l'ESR sont corrélés à l'usure du condensateur. Dans l'article [39], la variation de la capacité et de l'impédance associé à l'ESR du condensateur est étudié le long de la durée de vie de condensateurs électrolytiques non solides. Les spécifications courantes de durée de vie dérivées des tests d'endurance à 85, 105 et 125°C sont présentées sur la **Figure 1.11**. Cette figure montre la variation de la capacité et de l'impédance par rapport à son origine lors des tests de vieillissement à différentes températures.



**Figure 1.11** : Tests d'endurance sous 85°C (rouge), 105°C (orange), 125°C (jaune) d'un AEC [39].

Un indicateur de vieillissement est un paramètre qui permet de quantifier et de surveiller le vieillissement global d'un condensateur, or, l'ESR et la capacité sont deux paramètres électriques permettant de suivre le degré de dégradation d'un condensateur électrolytique. C'est pourquoi ces deux paramètres sont considérés comme des indicateurs de vieillissement. Les moments où ces indicateurs atteignent leur valeur limite fixée par l'utilisateur ou par la norme correspondent à la fin de vie du condensateur. En effet, la fin de vie d'un condensateur électrolytique sous contraintes thermiques et électriques est définie par une diminution de 20 % de la capacité ou une augmentation de 100 % de l'ESR [90], [91], [92], [93].

La tension et la température, même sans dépassement des valeurs limites (mauvaise utilisation), sont des facteurs importants. En effet, ces paramètres influent particulièrement sur la capacité et l'ESR. Comme nous avons pu le voir, la capacité et l'ESR semblent être des indicateurs pertinents lié au vieillissement du composant.

#### 1.2.2.2 Modes de défaillance des condensateurs électrolytiques solides et polymères

Compte tenu de l'absence d'électrolytes liquides, les phénomènes d'usures ne peuvent avoir lieu dans les condensateurs électrolytiques solides et polymères. Cependant, il est possible d'utiliser les recommandations des fabricants pour prolonger la durée de vie de ce type de composant. Les condensateurs électrolytiques en polymère, en tantale solide et en niobium solide, ont également une spécification de durée de vie, cependant, ils n'ont pas de spécification de durée de vie comme il en existe pour les AEC. Les nombreux types de condensateurs électrolytiques présentent des comportements de vieillissement électrique et des modes de défaillance intrinsèques différents. Afin de garantir une longue durée de vie et une grande fiabilité du condensateur électrolytique, certaines règles d'application sont détaillées ci-dessous pour chaque condensateur électrolytique.

- Le condensateur au tantale et au niobium en polymère

L'électrolyte polymère présente une légère détérioration de la conductivité provoquée par un mécanisme de dégradation. La conductivité électrique diminue, en fonction du temps, en accord avec une structure de type métal granulaire, dans laquelle le vieillissement est dû à la rétraction des grains de polymère conducteur [94]. Le principal avantage des condensateurs électrolytiques polymères, contrairement aux condensateurs à électrolyse humide et au  $MnO_2$ , est leur faible dépendance à la température couplée à leur mode de défaillance sans combustion. Ces condensateurs peuvent éviter l'inflammation, car la cathode polymère conductrice ne contient pas d'oxygène actif qui pourrait enflammer l'anode en tantale. Le mode de défaillance sans combustion est une caractéristique de sécurité importante, en particulier dans les circuits à faible ESR. Il existe également un phénomène d'auto-réparation pour ce type de condensateur électrolytique. Le courant de fuite va générer une augmentation de la température ; celle-

ci va permettre la vaporisation du polymère présent au contact du diélectrique et l'inhibition du contact conducteur des défauts, ou bien le courant de fuite va générer une oxydation du polymère augmentant alors la résistivité et limitant le courant de fuite. Dans les deux cas, la réduction de la surface de contact entraîne une diminution de la capacité.

- Le condensateur solide au tantale et au niobium

Le mode de défaillance typique des condensateurs solides au tantale et au niobium  $\text{MnO}_2$  est un court-circuit, et dans certains cas, les condensateurs défaillants s'enflamment. La structure du condensateur au tantale et au niobium utilise un matériau extrêmement fin, semblable au verre, pour son diélectrique. Tout au long du processus de fabrications, des corps étrangers peuvent pénétrer dans la structure. Le processus de trempage et de séchage introduit de multiples expositions thermiques, combiné à l'immense surface du condensateur électrolytique, cela conduit à la formation de défauts dans la structure du condensateur. En effet, lorsqu'une grande quantité d'énergie stockée est rapidement libérée à travers un petit canal de rupture, des microfissures ou des pores [95] apparaissent dans le diélectrique, cela provoque alors une augmentation rapide de la température et la libération de l'oxygène de la cathode  $\text{MnO}_2$ . L'inflammation est un phénomène important à garder à l'esprit, il se produit si la résistivité du diélectrique défectueux est trop faible et lorsque le courant de fuite qui est trop élevé prend le pas sur le phénomène d'auto-guérison. Pour les condensateurs solides en niobium, lorsque le diélectrique principal est rompu, le condensateur passe à une résistance élevée [96]. En effet, à  $450^\circ\text{C}$ , la transformation du  $\text{MnO}_2$  en  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  n'est pas instantanée, c'est pourquoi il est nécessaire d'avoir un courant de fuite peu élevé pour que le  $\text{MnO}_2$  s'échauffe et se transforme, auquel cas il y a un risque de détérioration du  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  /  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  et d'inflammation dans le défaut. Certains critères ont limité les applications militaires des condensateurs solides au tantale et au niobium [97]. Ces limites sont d'une part une possibilité d'inflammation en cas de défaillance et d'autre part une ESR élevée par rapport à l'ESR des condensateurs en céramique et en film.

Le vieillissement est un processus qui active le mécanisme d'auto-guérison du  $\text{MnO}_2$  pour éliminer les sites défectueux de la structure du condensateur. Il se produit lorsque l'application d'un champ électrique génère un courant à travers un site de défaut et provoque une rupture du diélectrique ainsi que l'apparition de courants plus élevés. Au niveau du site de défaut, il y a une concentration de courant dans le  $\text{MnO}_2$  adjacent au défaut. Ce courant provoque un réchauffement local du  $\text{MnO}_2$  au point d'entrée du courant de défaut, lorsque le  $\text{MnO}_2$  s'échauffe à  $500^\circ\text{C}$  [98], il se transforme en un état moins oxygéné, le  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . La combinaison d'oxyde de manganèse la plus conductrice est le  $\text{MnO}_2$ , et la réduction de la teneur en oxygène entraîne une augmentation de l'ESR. Cette conversion limite donc le courant dans le site du défaut et diminue la surface de



contact, réduisant ainsi la capacité. Ces conversions sont permanentes, scellant ces sites de défaut pour le reste de la vie du condensateur.

- La tension de « *derating* » pour les condensateurs au niobium et au tantale

Les condensateurs au tantale et au niobium sont aussi fiables que les autres composants électroniques, avec des taux de défaillance très faibles. Cependant, ils présentent un mode de défaillance unique appelé « cristallisation de champ ». La cristallisation de champ ne se produit que sur certains sites de l'interface métal-oxyde. Ces sites peuvent être des zones à forte teneur en impuretés dans le métal. La cristallisation de champ est une des principales raisons de la dégradation et des défaillances catastrophiques des condensateurs solides au niobium et au tantale. En réduisant la tension de fonctionnement comparée à la tension maximale possible, le risque de défaillance associé à la cristallisation ainsi que le risque d'inflammation potentielle sont réduits pour les condensateurs au niobium ou tantale solide. En effet, il est recommandé par les fabricants de condensateurs au tantale et au niobium de réduire la tension de 50 % et 20 % respectivement, pour des températures inférieures à 85°C [60]. Il existe une corrélation entre le temps de défaillance et les conditions [99]. L'effet du déclassement ou « *derating* » de la tension peut être estimé à partir de l'équation (1.13) empirique dépendant du composant. Il s'agit d'une équation sous la forme d'une loi d'Arrhenius, associé à une réaction chimique, puisque la défaillance est liée à la cristallisation.

$$\frac{t_1}{t_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^n \exp\left(\frac{E_a}{k_B T} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right) \quad (1.13)$$

Où :  $t_1$  et  $t_2$  représentent le temps de défaillance dans les conditions 1 et 2,  $V_1$  et  $V_2$  la tension 1 et 2,  $T_1$  et  $T_2$  la température,  $n$  le coefficient exponentiel de la tension,  $E_a$  l'énergie d'activation pour l'usure du diélectrique et  $k_B$  la constante de Boltzmann.

Les paramètres  $n$  et  $E_a$  de cette équation sont généralement déterminées à partir de la distribution des données de temps de défaillance dans des tests accélérés avec plusieurs combinaisons de tension. La grande surface des sites d'impuretés du pentoxyde de tantale ou de niobium existe dans tous les condensateurs. Pour minimiser le risque de conversion des sites d'impuretés d'un état amorphe à un état cristallin. Il est recommandé d'utiliser le principe de « *derating* » de tension afin de ne pas fournir l'énergie d'activation nécessaire pour la transformation de ces sites. En réduisant le champ électrique à l'intérieur de l'anode au niveau de ces sites, la fiabilité du condensateur au tantale ou au niobium peut être considérablement améliorée [100]. Tout comme le déclassement dans le cas des condensateurs au tantale et au niobium, il existe également des lois reliant la durée de vie d'un composant et les indicateurs de vieillissement pour les condensateurs électrolytiques non solides.

### 1.3 Modèle de vieillissement des condensateurs électrolytiques non solides

Nous avons vu qu'une utilisation normale entraîne l'évaporation de l'électrolyte et la réparation de la couche d'oxyde, ce sont ici deux causes essentielles de la dégradation du condensateur dans des conditions normales. Les conséquences physiques sont les suivantes : l'augmentation de l'ESR et la diminution de la capacité. Ces deux paramètres sont donc essentiels à la fois pour mesurer l'état de santé des condensateurs, mais aussi pour construire des modèles de vieillissement. L'objectif de ce chapitre sera de déterminer l'état de santé d'un condensateur électrolytique non solide à partir des mesures physiques de l'ESR et de la capacité.

### 1.3.1 Caractérisation des indicateurs de vieillissement

Il est important de disposer de modèles de la variation de l'ESR et de la capacité en fonction de la température, si nous voulons les utiliser comme indicateurs de vieillissement pour la maintenance prédictive.

Les propriétés de l'électrolyte qui constituent une grande partie de cette résistance en sont la cause. Par exemple à basse température, l'électrolyte épaissit, ce qui induit une réduction de la mobilité des ions et conduit à une augmentation de l'ESR [78]. La variation de l'ESR en fonction de la température peut être exprimée approximativement par une loi exponentielle de la forme [101]:

$$ESR(T) = \alpha + \beta \cdot e^{-\frac{T}{\gamma}} \quad (1.14)$$

Avec :  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  des coefficients dépendant des composants.

Concernant la capacité, son évolution en fonction de la température dépend fortement des conditions de l'environnement. Il est toutefois possible de trouver une loi de la forme suivante lorsque la température est supérieure à 0°C [43] :

$$\frac{C(T)}{C_{20^\circ C}} = \delta + \kappa T \quad (1.15)$$

Avec :  $\delta$  et  $\kappa$  des coefficients dépendant des composants.

Pour des températures inférieures à 0°C, il est nécessaire de considérer des modèles plus complexes selon [87] avec des éléments correcteurs ajoutés en série pour prendre en compte l'influence de la température. Ce modèle a pu être comparé aux résultats expérimentaux sur un condensateur 4700 F / 500 V sur une gamme de température allant de -10°C à 40 °C pour montrer la conformité de ce dernier.

Pour avoir un modèle précis, nous pouvons, par exemple, l'ajuster par la méthode des moindres carrés à la dérive de l'ESR pour un type de condensateur. La méthode des moindres carrés non linéaires de Levenberg Marquardt permet une approximation fine du modèle. Par exemple, l'étude réalisée a permis de représenter l'évolution de l'ESR et de la capacité sur des condensateurs électrolytiques en aluminium à 120 Hz pour différentes températures. Il a pu être déterminé les coefficients des équations (1.14) et (1.15) récapitulés dans le **Tableau 1-3**.

Coefficient	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\kappa$
Valeur	0,4	2,5	-14,02	0,975	$1,25 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$

**Tableau 1-3** : Exemple de données des coefficients dépendant des composants permettant la détermination de loi en température.

Il existe des modèles plus précis pour décrire l'évolution de l'ESR en fonction de la température et du temps, détaillés ci-dessous.

Dans [74], la méthode présentée consiste à paramétrer des lois directement à partir des fiches techniques fournies par les fabricants, sans avoir à effectuer de tests expérimentaux pour chaque condensateur. Ces lois d'évolution sont auto-paramétrées par l'algorithme de vieillissement implémenté surveillant les indicateurs de vieillissement en temps réel et permettant ainsi de déterminer le temps avant la défaillance des condensateurs utilisés dans les convertisseurs considérés.

### 1.3.2 Loi de vieillissement pour les condensateurs électrolytiques non solide

Les tests de vieillissement accéléré appliqués aux composants visent à mettre en évidence leurs mécanismes de défaillance afin d'évaluer leur fiabilité et leur durée de vie utile dans un temps relativement court. La principale contrainte à considérer pour les composants électroniques est la température, car elle a une influence majeure sur leur taux de défaillance.

De manière générale, pour caractériser l'impact de la température sur la constante de vitesse d'une réaction chimique, l'équation d'Arrhenius est utilisée :

$$k_T = A \cdot e^{\left(-\frac{E_a T}{k_B}\right)} \quad (1.16)$$

Où :  $k_T$  est la constante de vitesse ;  $T$  est la température ;  $A$  est un pré-facteur ;  $E_a$  est l'énergie d'activation de la réaction et  $k_B$  la constante de Boltzmann.

Le principal effet de ce type de vieillissement est l'évaporation de l'électrolyte, et comme ce vieillissement est comparable à une réaction chimique, la loi d'Arrhenius peut être utilisée. Il a été constaté que l'énergie d'activation ( $E_a$ ) est de l'ordre de 0.4 eV pour les AEC ([80], [102]) et de 1.2 eV pour les condensateurs au tantale [97]. La vitesse de dégradation d'un condensateur est proportionnelle à cette évolution exponentielle, alors que le temps d'apparition de la défaillance  $t$  lui est inversement proportionnel. Afin de déterminer la durée de vie des condensateurs électrolytiques, le modèle de contrainte de vie d'Arrhenius peut être utilisé. Il s'agit de la relation contrainte-vie la plus courante utilisée lorsque la contrainte d'accélération est la température [75], [103], [104], [105]. Pour estimer la durée de vie nous définissons le facteur multiplicateur comme étant le

rapport des constantes de vitesses de deux réactions similaires à deux températures différentes. Ainsi nous pouvons utiliser :

$$K_{T \text{ Arrhenius}} = \frac{t}{t_0} = \frac{v_0}{v} = e^{\left(\frac{E_a}{k_B} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right)} \quad (1.17)$$

Où  $t$  est le temps d'apparition de la défaillance ;  $t_0$  est la durée de vie spécifiée donnée par les fiches techniques individuelles des produits ;  $v$  est la vitesse de réaction selon les conditions d'utilisation prévues ;  $v_0$  est la vitesse de réaction dans des conditions extrêmes de fonctionnement ;  $T_0$  est la température spécifiée ;  $K_{T \text{ Arrhenius}}$  est le facteur multiplicateur de température. Cette loi est intéressante, mais elle ne fait intervenir que la température, il existe donc d'autres lois de vieillissement faisant intervenir plusieurs contraintes. La loi d'Arrhenius donne une bonne approximation de la durée de vie d'un composant, mais elle est limitée à l'effet de la seule température. Cette estimation dépend également de la plage de données de la température sur laquelle nous réalisons l'extrapolation ; les valeurs de la durée de vie étant d'autant plus précises que l'écart entre les deux températures est faible. Il est possible de donner un exemple dans lequel les équivalences de vieillissement suivantes ont été obtenues pour un vieillissement à 85°C extrapolé à 25°C : 2 ans à 25°C est équivalent à 620h à 85°C et 5 ans à 25°C est équivalent à 3115h à 85°C.

Une deuxième relation vie-contrainte la plus courante est le modèle général d'Eyring [24], [106], [107]. Le modèle d'Eyring généralise la loi d'Arrhenius, car il peut considérer d'autres contraintes que la température comme l'humidité ou la tension. Ainsi, la relation du temps d'apparition de la défaillance peut être trouvée en utilisant l'équation suivante :

$$t_{Eyring} = A \cdot T^n \cdot e^{\left(\frac{E_a}{k_B T} + S_1 \frac{B}{T} + S_2 \frac{C}{T}\right)} \quad (1.18)$$

Où  $A, B, C$  et  $n$  sont des coefficients dépendant du test et de la défaillance,  $T$  la température,  $S_1$  et  $S_2$  les contraintes 1 et 2. Mais, l'inconvénient de ce modèle est le grand nombre de paramètres à identifier. Cependant, dans un très grand nombre de cas, ce modèle peut être simplifié en considérant des coefficients nuls.

Les fabricants de condensateurs proposent, dans leurs catalogues, une formule permettant d'estimer la durée de vie des condensateurs ( $L$ ) en fonction des différentes contraintes (tension, courant, température) [24], [84], [108] :

$$L = L_0 \cdot K_T \cdot K_I \cdot K_V \quad (1.19)$$

Où :  $L_0$  est la durée de vie spécifiée dans des conditions de fonctionnement extrêmes (température maximale admissible, ondulation maximale admissible du courant et tension nominale) ;  $K_T$  est le facteur de température ;  $K_I$  est le facteur d'ondulation du courant ;  $K_V$  est le facteur de tension loi de Coffin-Manson.

$$K_T = 2^{\frac{\theta_0 - \theta_x}{10}} \quad (1.20)$$

$$K_I = K_r \left(1 - \left(\frac{I_{IRMSx}}{I_{IRMS0}}\right)^2\right)^{\frac{\Delta\theta_0}{10}}$$

$$K_V = \left(\frac{V_0}{V_x}\right)^n$$

Où :  $\Theta_0$  est la température maximale ;  $\Theta_x$  est la température ambiante ;  $\Delta\Theta_0$  est l'augmentation de la température interne due au courant efficace nominale ;  $V_0$  est la tension nominale ;  $V_x$  est la tension de fonctionnement ;  $I_{IRMS_x}$  est le courant efficace de fonctionnement dans le condensateur ;  $I_{RMS_0}$  est le courant efficace nominale du condensateur ;  $n$  est une constante empirique de sécurité ;  $K_r$  est un facteur empirique. Avec  $K_r$  le facteur de sécurité empirique [99], [100] :

- $K_r = 2$  Si  $I_{RMS_x} \leq I_{RMS_0}$
- $K_r = 4$  Si  $I_{RMS_x} > I_{RMS_0}$  (la durée de vie est divisée par 4)

L'exposant  $n$  peut varier entre 1 et 6 bien que pour la plupart des fournisseurs [84], [110], l'exposant soit fixé par les conditions suivantes [100] :

$$\begin{aligned} 0.5 \leq \frac{V_0}{V_x} \leq 0.8 &\rightarrow n = 3 \\ 0.8 < \frac{V_0}{V_x} \leq 1 &\rightarrow n = 5 \end{aligned} \tag{1.21}$$

Par exemple, pour les petits condensateurs électrolytiques, la durée de vie est régie principalement par la température (consommation de l'électrolyte), et donc le facteur de tension  $K_V$  est estimé à 1 [24]. Un cas particulier de la loi d'Arrhenius permet alors d'énoncer que pour chaque augmentation de 10 °C de la température de fonctionnement, la durée de vie du condensateur électrolytique diminue de moitié [110], [111]. Néanmoins, il existe une plage de température où la théorie de la durée de vie n'est pas applicable, en effet, pour une température supérieure à 100 °C, le facteur d'accélération de la température est différent. En fonction des plages de température de l'estimation de la durée de vie, le facteur d'accélération de la température doit être modifié [111].

Dans la littérature, nous pouvons trouver différents modèles légèrement modifiés. Dehbi et Wondrak [64] ont modifié le facteur de température (14) pour tenir compte de la tension appliquée. De plus, Gualous et Gallay [112] ont proposé une équation d'Arrhenius modifiée pour les supercondensateurs. Bien que le modèle ait été appliqué à un supercondensateur il a permis à Jánó et Pitica [113] de réaliser un modèle prenant en compte les modèles [112] [64] pour les utiliser sur les condensateurs électrolytiques. En utilisant la température, la tension et le courant pour des tests de cyclage accéléré, [114] cet article propose une méthode pour quantifier l'accélération du vieillissement pendant une phase de cyclage et une nouvelle équation pour estimer la durée de vie afin d'intégrer l'influence du courant efficace.

Les principaux indicateurs permettant de définir l'état de santé d'un condensateur électrolytique à l'aluminium sont les valeurs de sa capacité, de sa résistance équivalente série ESR. Afin d'évaluer le vieillissement des condensateurs, il est possible d'utiliser, comme indicateur de vieillissement du composant, les valeurs de l'ESR et les valeurs de capacité.

### 1.3.3 Dérive de l'ESR et de la capacité en fonction du temps

La capacité dépend principalement de l'état du diélectrique dans les condensateurs électrolytiques en l'aluminium, en effet, la capacité dépend de la qualité de la gravure et de la surface du diélectrique. De plus, le phénomène d'auto-réparation du diélectrique a une influence sur la qualité du diélectrique et par conséquent sur la capacité. Un modèle linéaire de l'évolution de la capacité en fonction du temps de vieillissement représente bien les évolutions expérimentales de la capacité montrées [115] :

$$C(t) = \alpha_1 + \alpha_2 \cdot t \quad (1.22)$$

Avec :  $\alpha_1, \alpha_2$  les coefficients d'évolution temporelle de la capacité en fonction du composant.

L'ESR dépend principalement de la résistivité de l'électrolyte dans l'AEC. La variation de cette résistance dans le temps dépend de l'électrolyte et de la température de vieillissement. Un modèle linéaire de l'évolution en fonction du temps de vieillissement de l'ESR inverse a été développé par Rhoades et Smith [116]. Ce modèle linéaire, modèle 1, en inverse a été conçu par Cathey et Joyner [117]. Il permet de prédire l'évolution de l'ESR en fonction du temps de vieillissement et de la température. La relation proposée est la suivante :

$$\frac{1}{ESR(t_x)} = \frac{1}{ESR(t=0)} (1 - A_0 t_x e^{-\frac{E_a}{k_B T_x}}) \quad (1.23)$$

Avec :  $t_x$  le temps de vieillissement à la température  $T_x$  ;  $ESR(t_x)$  la valeur de l'ESR à  $t_x$  ;  $ESR(0)$  la valeur de l'ESR à  $t = 0$  ;  $A_0$  est une constante dépendante du composant ;  $E_a$  est l'énergie d'activation d'un AEC.

L'énergie d'activation ( $E_a$ ) est de l'ordre de 0.4 eV pour les AEC et cette valeur est habituellement écrite comme  $E$  l'énergie d'activation divisée par la constante de Boltzmann, cette valeur est égale à 4700 K [80], [102]. Bien que le modèle respecte le fait que l'ESR est toujours positif et augmente avec le vieillissement, nous pouvons remarquer que dans ce modèle, la fonction donnant la valeur de l'ESR n'est pas définie en tout point. En effet, si  $A_0 t_x e^{-\frac{E_a}{k_B T_x}}$  tend à être égal à 1 alors l'ESR tend vers l'infini. Par conséquent, l'un des signes de défaillance est l'augmentation de l'ESR qui devient plus rapide vers la fin de la vie du condensateur. Il existe également d'autres hypothèses sur la variation de l'ESR en fonction de la température et du temps, en effet, dans [87], ils ont supposé différents modèles ,dont voici un exemple :

$$ESR_1(t_x) = (ESR(t=0) + A_1) \cdot e^{C_1 \cdot t_x} \quad (1.24)$$

Où :  $A_1 C_1$  est une constante dépendante du composant.

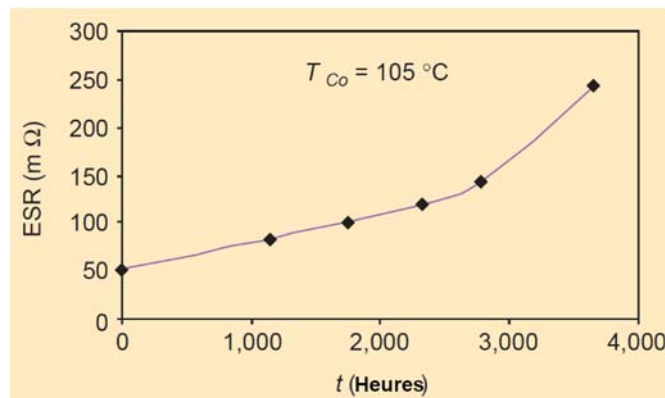
À partir de l'équation particulière de l'ESR (1.24) et en utilisant la loi d'Arrhenius (1.17), nous pouvons donc trouver l'évolution de l'ESR en fonction du temps et de la température de vieillissement :

$$ESR_2(t', T') = (ESR(t=0, T') + A_1) \cdot e^{C_1 \cdot t' \cdot e^{\frac{4700 \cdot (T' - T_v)}{(T_v + 273) \cdot (T' + 273)}}} \quad (1.25)$$

Avec :  $t'$  le temps de vieillissement à la température  $T'$  ;  $T_v$  est la température de vieillissement accéléré ;  $T'$  est la température de vieillissement extrapolé ;  $ESR(t', T')$  la valeur de l'ESR à  $T'$  ;  $ESR(0, T')$  la valeur de l'ESR à  $t = 0$  et à  $T'$ .

La valeur de  $ESR(t=0)$  à une température  $T'$  est obtenue par l'équation (19) donnant la variation de l'ESR en fonction de la température. La vitesse de la réaction chimique conduisant à la dégradation de l'ESR dépend de la température de vieillissement du composant [81]. En effet, cette dépendance est exprimée par la relation (13) qui permet d'obtenir un temps de vieillissement  $t'$  à la température  $T'$  à partir de mesures effectuées lors d'un autre vieillissement de temps  $t_v$  et de température  $T_v$ .

Un exemple de l'augmentation de l'ESR au cours du temps est montré sur la **Figure 1.12** où les valeurs expérimentales de l'ESR sont mesurées à 66 kHz et 25 °C et où la température du condensateur est maintenue à 105 °C pendant le vieillissement. Les condensateurs qui ont servi dans cette étude sont des condensateurs électrolytiques en aluminium utilisés dans un convertisseur direct DC/DC pour filtrer la tension de sortie. L'augmentation de l'ESR s'accroît vers la fin de la vie du condensateur [101], [118], [119].



**Figure 1.12** : Représentation de l'évolution de l'ESR en fonction du vieillissement de condensateur électrolytique à  $T = 105^\circ\text{C}$  [101].

### 1.3.4 Exemples de méthodes de détection du vieillissement des condensateurs électrolytiques non solides

Plusieurs méthodes existent, dans la littérature, afin de détecter le vieillissement des condensateurs électrolytiques. En pratique, elles nécessitent des tests de vieillissement accéléré et ces méthodes peuvent être regroupées en différentes catégories selon le type de contrainte appliquée :

#### 1.3.4.1 Contrainte de température

Un premier type de contrainte utilisé dans la plupart des cas est la température en se basant sur l'équation d'Arrhenius. La température est considérée comme la principale contrainte à prendre en compte pour les composants électroniques, car elle a une influence majeure sur leur taux de défaillance. Cette température est celle qui se situe au cœur du

composant, et celle-ci est fonction de la température ambiante et de l'échauffement créé. Dans [81], un modèle de vie des AEC basé sur le mécanisme de vaporisation de l'électrolyte et de pertes à travers le joint a été développé. Ce modèle de défaillance physique permet de calculer la durée de vie des condensateurs en fonction de la température en utilisant la loi d'Arrhenius. Le modèle intègre des relations pour la variation de l'ESR en fonction de la perte d'électrolyte, la variation de l'ESR en fonction de la température et la valeur de transfert de chaleur en fonction de la contrainte de température. Les résultats du modèle utilisé sont ensuite comparés aux durées de vie obtenues à l'aide d'une loi utilisée dans l'industrie. Dans [101], une méthode de détection du vieillissement des condensateurs électrolytiques est présentée et est assez précise puisqu'elle permet l'accord entre la prédiction et l'expérience. La méthode prédit la durée de vie d'un condensateur électrolytique en estimant l'ESR de l'état actuel et en le comparant à son état neuf avec contrainte de température. L'ESR, défini par le rapport entre l'ondulation de la tension et le courant d'ondulation, est comparé à l'ESR théorique. Les résultats des tests sont généralement en accord avec la prédiction et la différence moyenne est inférieure à 10 %. Il est également possible de citer [3], [120] où la durée de vie restante est estimée en soustrayant la durée de vie opérationnelle obtenue par des équations de régression de la durée de vie totale en utilisant la contrainte de température. En effet, cette durée de vie est obtenue à partir d'équations de régression (méthode des moindres carrés) caractérisant les variations temporelles de la capacité et de l'ESR en fonction de la température. Et à partir de l'équation d'Arrhenius pour une température fixe du condensateur, nous pouvons déduire la durée de vie totale.

#### 1.3.4.2 Contraintes de température et de courant

Une méthode utilisant des circuits analogiques simples et bon marché utilisée consiste à mesurer le courant et la tension d'ondulation des condensateurs. Cette méthode peut être vue dans [121], où elle permet d'obtenir la durée de vie d'un condensateur par des équations de régression. Dans cet article, une approche expérimentale et numérique est proposée pour la prédiction de la durée de vie en utilisant la contrainte de température. Cette approche emploie des techniques de modélisation multiphysiques pour extraire les paramètres physiques pertinents. Une approche de modélisation de la dégradation est proposée dans laquelle les paramètres des équations de régression caractérisant la capacité et l'ESR dans le temps suivent la loi d'Arrhenius. L'augmentation de l'ondulation du courant dans les condensateurs est considérée comme un critère de défaillance. Le temps jusqu'à la défaillance peut être calculé dans des conditions de fonctionnement à température variable.

La combinaison de la température et du courant comme type de contrainte est présentée dans [122]. Il s'agit d'une nouvelle méthode qui prédit la vie d'un condensateur électrolytique en estimant l'ESR et le courant d'ondulation traversant le condensateur en utilisant la température et le courant comme contrainte. Un modèle de fin de vie est



présenté, utilisant l'estimation de la température du noyau issue de la détérioration de l'ESR et des conditions de fonctionnement.

#### 1.3.4.3 Contraintes de température et de tension

La température est considérée comme une contrainte majeure, mais elle n'est pas la seule, certains travaux tentent de prouver qu'elle n'est pas majoritaire par rapport à la tension. En effet, de nombreux travaux traitent des tests de vieillissement en utilisant la température et la tension comme types de contraintes. Dans [113], [123], il a été suggéré que les algorithmes de prédiction actuels ne sont pas assez précis pour estimer précisément la durée de vie des AEC. Par conséquent, les méthodes de prédiction sont combinées (en utilisant la tension et la contrainte de température) afin d'obtenir un algorithme de prédiction de la durée de vie plus précis. Une nouvelle méthode de prédiction de la durée de vie des condensateurs est introduite. La durée de vie obtenue est plus précise que les modèles précédents, car les condensateurs sont affectés par les tensions appliquées. Un autre travail [24] montre l'ESR et la capacité comme indicateurs de vieillissement des condensateurs électrolytiques utilisés dans les convertisseurs de puissance. Afin de connaître la forme des lois de vieillissement, des tests de vieillissement accéléré sont effectués dans ce travail pour évaluer les effets des sursollicitations thermiques et électriques à travers le temps.

#### 1.3.4.4 Contrainte de tension électrique

Comme vu précédemment, la tension peut influencer le vieillissement des condensateurs en appliquant une surcharge de tension afin de soumettre le condensateur à des cycles de charge et de décharge continus. Le but de cette expérience est d'étudier l'effet de la contrainte de tension élevée sur la dégradation du condensateur dans [124]. En utilisant la contrainte de tension, l'article présente une méthodologie de prédiction de la durée de vie utile restante pour les condensateurs électrolytiques basés sur un filtre de Kalman. De plus, ce type de vieillissement en tension peut être appliqué aux condensateurs électrolytiques au tantale comme le montre [125] où un nombre important d'échantillons ont été testés sous contrainte de tension à des températures allant de 25°C à 85°C.

#### 1.3.4.5 Vieillissement sous conditions nominales

Enfin, une dernière catégorie de contraintes est celle des conditions nominales, c'est-à-dire en dessous de la température et de la tension de fonctionnement. Dans [102], en condition nominale, la dérive de l'ESR avec le temps est déterminée par le modèle d'Arrhenius. Un modèle de régression du troisième degré est proposé pour la dégradation de la capacité moyenne en fonction du temps. Ce type de contrainte en condition nominale peut être vu dans [126], ce travail tente de déterminer toutes les lois d'évolution en fonction de la température, de la fréquence et du temps de fonctionnement. Pour ce faire, les composants sont sous tension nominale à température maximale de

fonctionnement autorisée avec l'utilisation d'une chambre climatique. Ensuite, le comportement des paramètres internes des condensateurs peut être analysé en fonction du temps de fonctionnement et nous permet de déterminer les lois de vieillissement des paramètres comme l'ESR et de la capacité de l'AEC.

### **1.3.5 Limite de l'ensemble de ces méthodes de vieillissement**

Cependant, l'ensemble des méthodes mentionnées présentent un inconvénient général, il est nécessaire d'avoir des modèles de dégradation des condensateurs en temps réel en considérant les conditions de fonctionnement (température ambiante, tension, fréquence...) pour prédire la durée de vie des condensateurs. De plus, les modèles de vieillissement et les modèles de dégradation basés sur la régression de données sont alors combinés pour estimer la durée de vie des composants. Mais ces modèles basés sur la régression nécessitent de grands ensembles d'échantillons pour augmenter la précision de l'estimation. Ces différentes méthodes utilisent toutes des tests de vieillissement accéléré. Elles constituent une phase d'apprentissage essentielle, à réaliser hors ligne, avant toute évaluation en ligne de la durée de vie des condensateurs. Il est important de noter que les tests de vieillissement accéléré sont réalisés à chaque nouvelle version du condensateur avant son intégration dans le modèle. C'est pourquoi l'ensemble de ces méthodes sont des méthodes coûteuses en temps et en argent, ce qui rend cette étape peu viable au niveau industriel, il serait intéressant de concevoir une stratégie qui utilise le moins de ressources hors ligne possible. Cette stratégie permettrait non seulement d'améliorer l'ajustement du modèle, mais aussi la prédiction de l'état de santé.

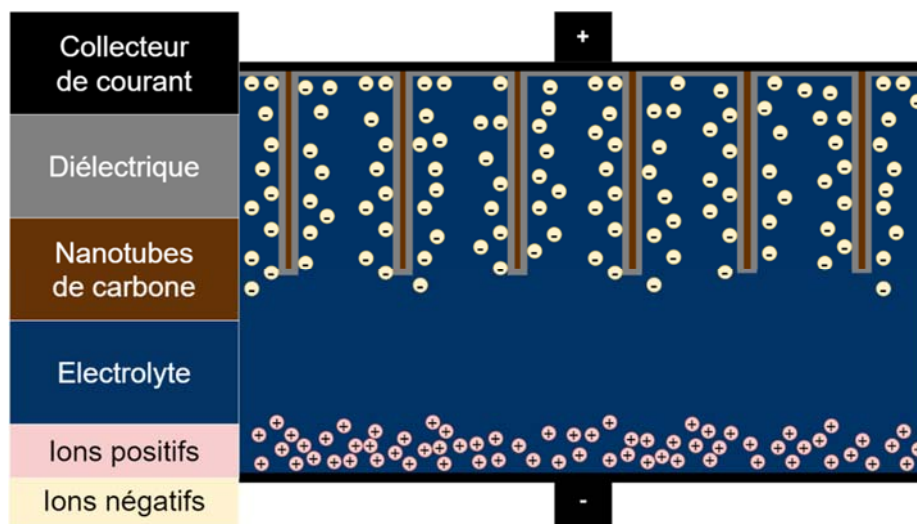
Dans le brevet [74] l'invention concerne un procédé de détermination d'une valeur représentative de la durée de vie utile restante (RUL) d'un condensateur, basée sur des valeurs maximales d'utilisation prévue par le constructeur en matière de température et de tension. La méthode comporte deux parties. La première consiste à identifier en temps réel les indicateurs de vieillissement, l'ESR et la capacité, de tout condensateur intégré dans un convertisseur de puissance. La seconde phase est l'implémentation d'un algorithme capable de construire, grâce aux estimations de l'ESR et de la capacité, un modèle de vieillissement en temps réel et capable de déduire la durée de vie restante des condensateurs. Comme nous l'avons vu, la phase d'apprentissage hors ligne au cours de laquelle des tests de vieillissement accéléré sont réalisés est une méthode coûteuse et longue. La présente invention est pertinente, car elle permet une évaluation en ligne de la durée de vie des condensateurs sans effectuer une phase d'apprentissage hors ligne.

## **1.4 Présentation du nouveau système de stockage électrique**

### **1.4.1 Contexte**

Le projet de recherche de cette thèse a pour objectif l'utilisation d'électrodes nanostructurées, de grande surface, dans un système de stockage d'énergie afin de

répondre à la demande actuelle de densité de puissance du marché. L'utilisation d'un système électrolytique liquide permet l'exploitation complète de la grande surface fournie par les nanotubes de carbone. Ces électrodes nanostructurées doivent être recouvertes d'un dépôt de diélectrique finement contrôlé par ALD (Atomic Layer Deposition) permettant de créer la couche isolante du condensateur. Cela permet une utilisation à tension plus élevée afin d'augmenter la densité d'énergie électrique de ce type de système de stockage d'énergie. La combinaison d'un dépôt de diélectrique et des nanotubes de carbone permet l'accès à des applications de très haute puissance et sur une gamme étendue de température. De cette manière ce nouveau type de système de stockage d'énergie électrique, schématisée sur la **Figure 1.13**, présente des capacités décuplées par rapport aux technologies de condensateur à aluminium classiques. Ce système se verra robuste puisqu'il devra répondre à un cahier des charges similaire aux applications en milieu contraint.



**Figure 1.13** : Représentation simplifiée du prototype conçu dans le projet de recherche.

### 1.4.2 Collaboration

L'emploi d'électrodes nanostructurées, comme pour les supercondensateurs, est une voie prometteuse, mais qui requiert des avancées scientifiques et technologiques notables. Pour résoudre l'ensemble des verrous, le projet de recherche se présente sous la forme d'une collaboration entre le laboratoire Ampère de l'université Claude Bernard Lyon 1 avec les entreprises Nawa Technologies et Thales TRT. Ainsi, le projet MARVELCap s'appuie sur les travaux menés par NAWA et Thales dans le domaine des supercondensateurs (électrodes, électrolyte ...), renforcés par les compétences du laboratoire Ampère pour comprendre les principes physiques, réaliser la simulation des phénomènes physiques et identifier les contraintes liées au développement des condensateurs électrolytiques. Enfin, une bonne compréhension des mécanismes

électrostatiques dans une configuration atypique d'électrode permettra d'optimiser les matériaux retenus, les structures et les concepts de cellules fabriqués. C'est tout l'apport du Laboratoire Ampère. NawaTechnologies a validé le procédé de fabrication par CVD (Dépôt Chimique en phase Vapeur) d'électrodes à base de VACNT (Nanotubes de Carbone Verticalement Alignés) et a utilisé ce type de matériau orienté de hautes performances sur des dispositifs de stockage d'électricité innovants. Quant à Thales TRT, leur maîtrise expérimentale et leur connaissance de l'utilisation de procédés de revêtement intégral et homogène par un diélectrique utilisant les techniques d'ALD permettront la réalisation du prototype. Dans la suite, nous allons nous intéresser aux phénomènes de conduction dans l'électrolyte et dans le diélectrique dans ce type de système.

## Conclusion

Ce chapitre de thèse présente une revue du fonctionnement et des propriétés des condensateurs électrolytiques. Une attention a été portée sur les caractéristiques respectives de trois différents types de condensateurs électrolytiques (Aluminium, Tantale et Niobium), le modèle de circuit équivalent série d'un condensateur électrolytique et quelques informations qui peuvent en être déduites. Le manuscrit propose également une revue sur la maintenance prédictive afin d'anticiper les pannes avec un diagnostic non intrusif, ni trop tôt comme la maintenance préventive, ni trop tard comme la maintenance corrective. Afin de surmonter ces problèmes et de pouvoir estimer la durée de vie restante avec la maintenance prédictive, il est nécessaire d'identifier les mécanismes et les modes de défaillance pour limiter le nombre d'indicateurs de vieillissement. Différentes méthodes et algorithmes sont proposés, elles sont basées sur la variation des indicateurs de vieillissement en fonction de la contrainte pouvant conduire à des lois de vieillissement. Enfin, un aperçu de plusieurs méthodes significatives existant dans la littérature est présenté, s'appuyant sur le pronostic de défaillance.

Afin de prévoir l'évolution des condensateurs électrolytiques, nous pouvons imaginer un condensateur électrolytique hybride avec une technologie qui combinerait les avantages des condensateurs électrolytiques tels qu'une surface d'électrode élevée (pressée et frittée, poreuse ...) avec une structure diélectrique hybride composite pour atteindre une plus grande énergie spécifique [127]. Les nanostructures de carbone peuvent aider à atteindre une densité de capacité plus élevée que l'utilisation d'une électrode poreuse [128]. Par conséquent, les développements futurs se concentreront certainement toujours sur l'optimisation des matériaux d'électrodes existants et la création de nouveaux matériaux avec des densités d'énergie proches de celles des batteries [129].

## Chapitre 2 Phénomènes de conduction dans l'électrolyte

Dans ce chapitre, nous allons modéliser les phénomènes de conduction qui interviennent dans un électrolyte. Ces modèles nous permettront de prédire le comportement du système. Nous allons pouvoir anticiper le comportement en fonction de paramètre tel que la tension, le courant et des paramètres d'environnement (température, concentration en espèces dans l'électrolyte...). Une phase d'optimisation de la structure microscopique du prototype pourra être réalisée. Par la suite, ces modèles établis pourront être reliés au comportement macroscopique des échantillons afin de valider ces modèles.

Pour cela, il est nécessaire de comprendre les phénomènes impliqués dans la conduction électrolytique. C'est pourquoi nous étudions dans une première partie le comportement des ions au sein d'un électrolyte en interaction avec un potentiel électrique dans le cas d'un régime établi à travers des fonctions analytiques. Afin d'obtenir ces fonctions analytiques, nous avons réalisé différentes hypothèses selon les conditions initiales. Ensuite, en deuxième partie, nous avons étudié l'aspect temporel des ions soumis à un champ électrique dans un électrolyte. Cela a été réalisé à l'aide de méthodes numériques et en particulier la méthode des éléments finis avec le logiciel Comsol Multiphysics. Enfin, dans une dernière partie, nous étudierons un modèle basé sur le mécanisme d'un condensateur électrolytique en présence d'un oxyde diélectrique sur l'une des deux électrodes. L'objectif de la modélisation des phénomènes de conduction dans un condensateur électrolytique est de réaliser des simulations afin de vérifier que l'ensemble de la surface nanostructurée soit exploitée. Ainsi, la différence de potentiel électrique associé au champ électrique sera concentrée dans le diélectrique permettant un effet capacitif maximal. Cependant, si le champ électrique n'est pas entièrement contenu dans le diélectrique, dû à un mauvais transport ionique, alors l'effet capacitif sera moindre et les pertes par effet Joule plus importantes.

### 2.1 Etude du régime permanent

La modélisation mathématique [130], [131], [132] et les simulations numériques [133], [134] sont largement utilisées pour comprendre la migration des ions dans des domaines tels que la biologie [135], [136] ou le stockage d'énergie [137], [138]. Les équations du modèle qui décrivent la migration des ions dans les électrolytes peuvent être dérivées de principes relativement simples tout en ayant des formes complexes. La théorie utilisée fait appel à l'équation de Planck-Nernst qui exprime le flux molaire en fonction du champ électrique et de la concentration des ions :

$$\vec{J}_i = -D_i \vec{\nabla} c_i + z_i u_i F c_i \vec{E} \quad (2.1)$$

Avec :

- Flux molaire ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) :  $J_i$
- Coefficient de diffusion ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ) :  $D_i$

- Concentration des ions  $i$  ( $\text{mol.m}^{-3}$ ) :  $c_i$
- Charge de l'ion  $i$  :  $z_i$
- « *Mobilité Beweglichkeit* » de Nernst-Einstein ( $\text{mol.s.kg}^{-1}$ ) :  $u_i = \frac{D_i}{RT}$ 
  - Température (K) :  $T$
  - Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}$
- Constante de Faraday :  $F = 96\,458 \text{ C.mol}^{-1}$
- Champ électrique ( $\text{V.m}^{-1}$ ) :  $E$

Cette équation permet de déterminer la variation de la concentration molaire d'une espèce d'ion  $i$  (positif ou négatif) au cours du temps. Il s'agit d'une loi traduisant la diffusion d'une espèce chimique chargée dans un milieu liquide dans lequel des forces électrostatiques sont appliquées. Nous pouvons reconnaître le premier terme de l'équation (2.1) issu de la première loi de Fick, analogue à la loi de Fourier pour la chaleur, énoncée par J. Fourier en 1822. Un exemple souvent cité, afin de visualiser le phénomène de diffusion, consiste à condenser des particules dans une zone et de remarquer, après un certain temps, que ces particules vont naturellement s'éloigner les unes des autres. Ce principe s'applique aux ions présents dans le solvant qui vont se repousser entre eux afin de minimiser l'énergie d'interaction. Introduit par W. Nernst et M. Planck, l'équation contient un second terme en opposition à la diffusion, forçant les ions à converger dans le sens du champ électrique appliqué [139].

Une seconde équation importante dans le cadre de la modélisation du condensateur électrolytique est l'équation de Poisson-Boltzmann :

$$\rho_v = \nabla \cdot (\epsilon_0 \epsilon_r \vec{E}) = \nabla \cdot (\epsilon_0 \epsilon_r (-\nabla \phi)) = F \sum_i z_i c_i \quad (2.2)$$

Avec :

- Densité de charges :  $\rho_v$
- Permittivité diélectrique du vide :  $\epsilon_0$
- Permittivité relative du solvant :  $\epsilon_r$
- Différence de potentiel dans l'électrolyte :  $\phi$
- Concentration des ions  $i$  :  $c_i$

La formulation classique exprime le potentiel électrique associé à une distribution connue de charges. Ici, cette équation décrit le potentiel électrostatique induit par un ensemble de charges contenu dans un électrolyte. L'équation de Poisson-Boltzmann est soumise aux hypothèses de la théorie de Debye-Hückel sur les solutions ioniques. Dans cette théorie, Debye explique qu'autour d'un ion donné il existe une quantité d'ions de charge opposée précise permettant l'équilibre des charges. Ainsi, il faut considérer les hypothèses suivantes pour notre équation soit valide :

- les ions sont considérés comme des charges ponctuelles sans dimension ;
- nous ne considérons que des solutions ioniques se dissociant totalement dans le solvant ;

- les seules interactions considérées sont de nature électrostatique ;
- l'électrolyte possède une permittivité diélectrique uniforme.

Un des verrous scientifiques de ce travail est de parvenir à obtenir une solution analytique à l'équation de Nernst-Planck couplée à celle de Poisson-Boltzmann [140]. En effet, une fois couplées, celles-ci donnent une équation au comportement non linéaire variant selon différents paramètres [130], [141]. Cependant, dans le cas d'un problème à une dimension, il est possible d'obtenir des résultats sans que le temps de calcul ne soit trop important. Par conséquent, les opérateurs mathématiques tels que le gradient, la divergence et le rotationnel vont se simplifier en de simples dérivées selon l'unique dimension restante (Ox). Nous pouvons alors réécrire en une dimension d'une part l'équation de Planck-Nernst et d'autre part l'équation de Poisson :

$$J_i = -D_i \frac{d^2 c_i}{dx^2} + z_i u_i F c_i E \quad (2.3)$$

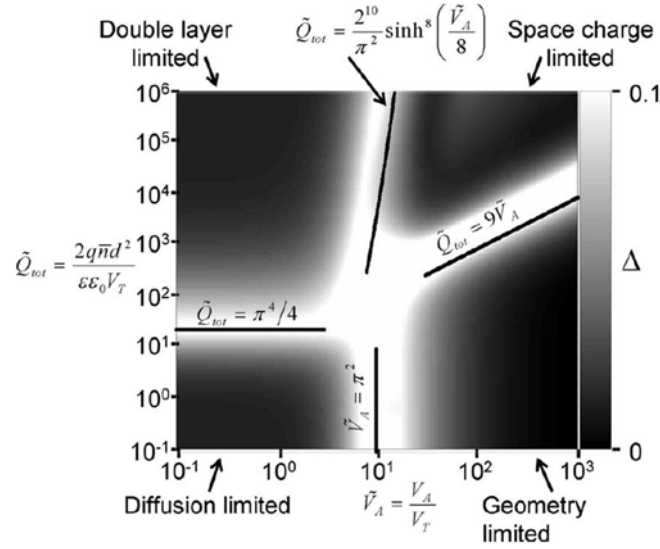
$$-\epsilon_0 \epsilon_r \frac{d^2 \phi}{dx^2} = F \sum_i z_i c_i \quad (2.4)$$

La résolution mathématique de l'équation de Planck-Nernst couplée à celle de Poisson possède quatre domaines de résolution, selon la concentration ionique et la différence de potentiel considérée [142]. A chaque domaine de résolution, il existe des hypothèses aboutissant à des simplifications :

- « *Diffusion limited* » (faible concentration d'ions et faible différence de potentiel)
- « *Double Layer limited* » (forte concentration d'ions et faible différence de potentiel)
- « *Geometry limited* » (faible concentration d'ions et forte différence de potentiel)
- « *Space charge limited* » (forte concentration d'ions et forte différence de potentiel)

Cette classification peut se représenter comme sur la **Figure 2.1** issue de l'article [142], en fonction de la valeur du potentiel électrique et de la concentration ionique. Dans ce travail, l'étude porte sur l'influence du potentiel et de la charge ionique sur l'erreur relative entre la théorie et la simulation. Ainsi, les auteurs utilisent deux paramètres sans dimensions  $\widetilde{V}_A$  et  $\widetilde{Q}_{tot}$  qui indiquent les limites des différents domaines du modèle. Nous comparons ainsi la tension appliquée à une tension thermique pour différencier les zones à faible ou forte différence de potentiel. De la même manière, ils comparent la valeur de la charge totale estimée par rapport à la charge capacitive du système ionique.

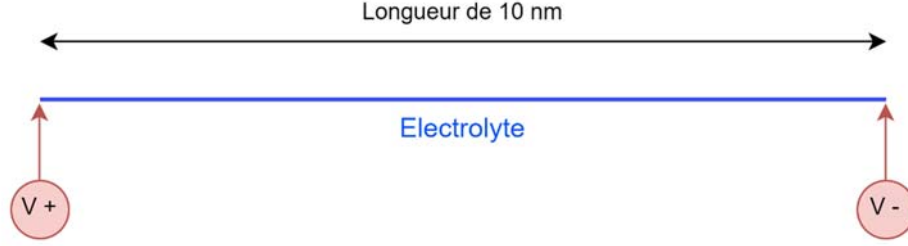




**Figure 2.1** : Représentation des quatre domaines de résolution selon la différence de potentiel par rapport au potentiel thermique et selon la charge totale du système par rapport à la charge capacitive. Les zones claires sont les limites des modèles analytiques [142].

Certains travaux de la littérature portent sur la dépendance de la taille du domaine. En particulier, près de la frontière, c'est-à-dire près de la structure en double couche électrique, le potentiel électrique est sensible à la taille du domaine, et cela même lorsque la taille du domaine est plusieurs fois plus grande que la largeur caractéristique de la double couche électrique [142], [143]. En effet, si le domaine présente une concentration ionique assez élevée ou assez faible, la contribution de la densité de charge ionique aura quant à elle plus au moins d'influence sur le potentiel électrique appliqué via l'équation de Poisson (2.2). De plus, selon l'importance du potentiel électrique, celui-ci aura tendance à être plus ou moins sensible à l'influence de la concentration en ions dans l'électrolyte.

Nous avons défini un système électrolytique basique afin d'étudier l'évolution du potentiel et de la densité ionique dans les différents cas. Prenons un électrolyte de longueur de 10 nm, voir **Figure 2.2**, et appliquons une différence de potentiel  $V+$  par rapport à  $V-$  de part et d'autre de l'électrolyte. Nous considérons une seule dimension pour la résolution analytique du système afin de simplifier les équations et pouvoir étudier la répartition du potentiel électrique et de la densité ionique à partir des équations (2.3) et (2.4).



**Figure 2.2** : Schéma du système électrolytique à une dimension de 10 nm de longueur pour une différence de potentiel  $\Delta V = V_+ - V_-$ .

### 2.1.1 Cas 1 : Faible potentiel

Le cas de faible potentiel électrique englobe les domaines « *Diffusion limited* » et « *Double layer limited* » délimités par la valeur de la concentration en ions. Dans le régime « *Diffusion limited* », valable pour les basses tensions et les faibles teneurs en charges, la diffusion est le mécanisme de transport dominant et empêche la séparation des charges. Il n'en résulte que de très faibles déviations par rapport à une distribution homogène de charges dans tout le dispositif. Dans le régime de « *Double layer limited* », pour de faibles tensions et une quantité de charges ioniques élevée, la combinaison de la diffusion et de l'écrantage du champ électrique entraîne de grandes variations du potentiel se produisant dans de fines couches ioniques près des électrodes [144].

#### 2.1.1.1 Diffusion limited (faible charge)

Le premier cas correspond à un domaine de recherche en physico-chimie appliqué à des cas biologiques [132], [143], [145]. Généralement, l'ordre de grandeur de la différence de potentiel électrique appliquée est de 25 mV ou moins. Ce modèle est valable pour les électrolytes dilués et à faible potentiel [146]. En utilisant l'approximation de Debye-Hückel, qui repose sur l'hypothèse que le potentiel électrique est très faible (c'est-à-dire inférieur à 25 mV), l'équation de Poisson-Boltzmann peut être linéarisée et une solution peut être obtenue.

Lorsque la répartition de charge et de potentiel a eu le temps de stabiliser, il est possible de réécrire l'équation de Planck-Nernst à l'équilibre :

$$J_i = -D_i \frac{d^2 c_i}{dx^2} + z_i u_i F c_i E = 0 \quad (2.5)$$

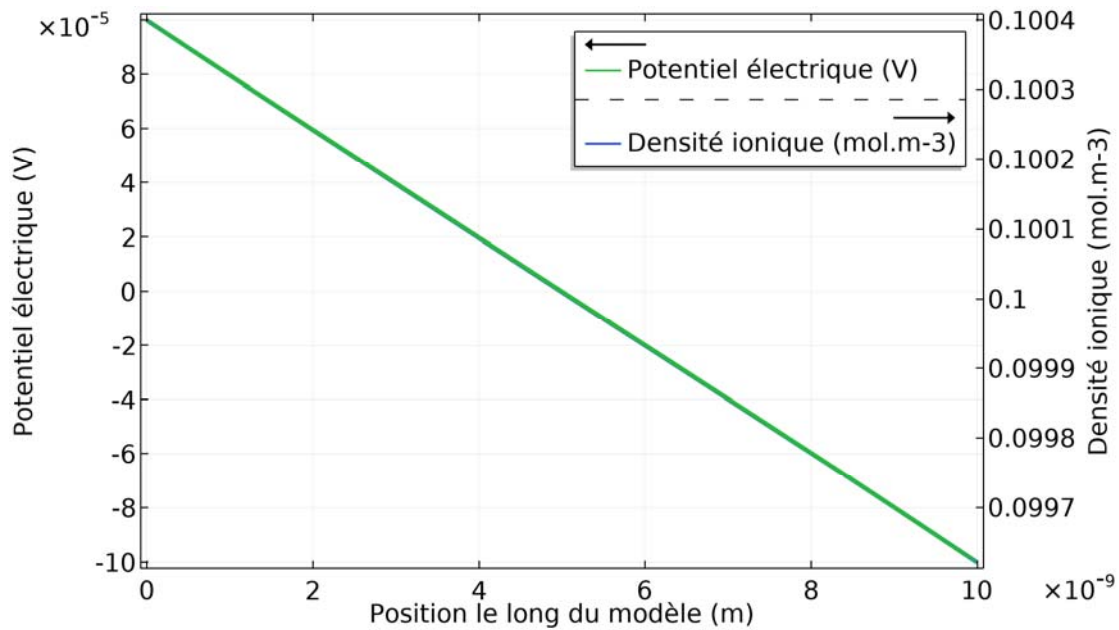
En considérant que le potentiel  $\phi(x)$  est un potentiel variant linéairement tel que  $\phi(x=0) = \phi_0$  et  $\phi(x=L) = -\phi_0$ . Alors, seule l'évolution de la concentration est importante et nous pouvons alors trouver que [147]:

$$c_i(x) = c_0 e^{\frac{z_i q \phi(x)}{k_B T}} = c_0 e^{\frac{z_i F \phi(x)}{RT}} \quad (2.6)$$

Avec :

- Charge élémentaire :  $q = 1,6 \cdot 10^{-19}$  C
- Constante de Boltzmann :  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$  m<sup>2</sup>.kg.s<sup>-2</sup>.K<sup>-1</sup>
- Concentration initiale d'ions à l'équilibre :  $c_0$  (mol.m<sup>-3</sup>)

Ainsi, il nous est possible de retrouver l'évolution de la concentration des ions dans un modèle simple à 1D dans lequel se trouve une faible concentration d'ions positifs et négatifs dans un électrolyte sous une faible différence de potentiel. En cas d'une faible teneur en ions dans la solution, il est possible de négliger la contribution électrique des ions via l'équation de Poisson (2.4). Par conséquent la différence de potentiel appliqué le long de l'électrolyte évolue linéairement du potentiel  $V_+$  au potentiel  $V_-$ . Cette évolution est visible sur la **Figure 2.3**, dans laquelle nous avons représenté la répartition du potentiel électrique et de la densité ionique du système **Figure 2.2**. Nous avons considéré une valeur de différence de potentiel de  $\Delta V = V_+ - V_- = 0.1 - (-0.1) = 0.2 \text{ mV}$  ainsi qu'une concentration initiale des ions de  $0.1 \text{ mol.m}^{-3}$ . L'évolution de la densité ionique a été tracée à partir de l'équation (2.6).



**Figure 2.3** : Répartition du potentiel électrique et de la concentration d'ions négatifs pour une faible concentration ionique initiale de  $0.1 \text{ mol.m}^{-3}$  et une faible différence de potentiel de  $0.2 \text{ mV}$ .

Sur la **Figure 2.3**, nous pouvons remarquer que la concentration ionique des ions négatifs n'évolue que très peu dans le système, de  $99.6 \text{ mmol.m}^{-3}$  à  $100.4 \text{ mmol.m}^{-3}$ . La quantité d'ions initiale étant faible, le champ électrique créé dans l'électrolyte ne déplace qu'une faible concentration d'ions. La répartition d'ions positifs étant symétrique à celle des ions négatifs, il n'est pas nécessaire de la représenter.

Compte tenu de la faible concentration en ions, le champ électrique créé par l'accumulation de cette quantité de charges est très faible par rapport au champ électrique imposé. Cependant, le prototype du projet Marvelcap possède une concentration d'ions dans l'électrolyte situé aux alentours de  $100$  à  $1000 \text{ mol.m}^{-3}$ . Cette valeur de concentration peut être associée au paramètre  $\widetilde{Q}_{tot}$  utilisé dans l'article [142].

Nous pouvons trouver que dans notre système d'une longueur de 10 nm et de densité ionique de 1000 mol.m<sup>-3</sup>, nous pouvons trouver que :

$$\widetilde{Q}_{tot\ 1000\ mol.m^{-3}} = \frac{2q^2nd^2}{\epsilon k_B T} = 2120 \quad (2.7)$$

Cette valeur peut être reportée sur la **Figure 2.1** et nous permet de déduire qu'à faible tension (inférieur à 25 mV), nous serons dans le domaine « Double layer limited ». Par conséquent, il convient de prendre en compte la variation du potentiel électrique induit par l'accumulation de charges électriques.

### 2.1.1.2 Double layer limited (forte charge)

En utilisant les équations (2.4) et (2.5), il est possible de trouver une équation différentielle à laquelle obéit le potentiel  $\phi(\mathbf{x})$  et qui traduit le couplage de l'équation de Nernst Planck à l'équation de Poisson-Boltzmann. Cette équation est nommée PNP (Planck-Nernst-Poisson) :

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = \frac{F^2}{RT\epsilon_0\epsilon_r} \sum_i z_i c_i \quad (2.8)$$

Cette équation permet de calculer le potentiel électrostatique d'une charge électrique contenue dans une solution et tient compte des forces électrostatiques entre cette charge et les ions de la solution. Il est possible de réécrire l'équation de Poisson en intégrant l'équation (2.6) de la concentration des ions :

$$-\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = \frac{F}{\epsilon} \sum_i z_i c_{0i} e^{\frac{z_i\phi(x)}{\phi_{thermal}}} \quad (2.9)$$

Avec  $\phi_{thermal} = \frac{RT}{F} \approx 25\ mV$  à température ambiante (25°C).

Il est possible d'approximer une fonction exponentielle en réalisant un développement limité de la fonction au voisinage de 0 au second ordre et ainsi nous trouvons que :  $e^x \approx 1 + x$  pour  $x \ll 1$ . C'est ainsi que nous remarquons qu'en se plaçant dans le cas à faible potentiel, à des valeurs inférieures à  $\phi_{thermal}$ , nous pouvons trouver :

$$-\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} \approx \frac{F}{\epsilon} \sum_i z_i c_{0i} \left( 1 + \frac{z_i F \phi(x)}{RT} \right) \quad (2.10)$$

Il est important de noter qu'à partir de cette approximation, les résultats obtenus ne seront exploitables que dans le cas où la différence de potentiel appliquée dans l'électrolyte ne dépasse pas le potentiel  $\phi_{thermal}$  de 25 mV.

L'électrolyte n'étant pas chargé électriquement, d'un point de vue macroscopique, la somme des charges vaut zéro et par conséquent l'électrolyte respecte le théorème de l'électroneutralité impliquant que :  $\frac{F}{\epsilon} \sum_i z_i c_{0i} = 0$  [35]. Par conséquent, nous trouvons l'expression suivante :

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = K^2 \phi(x) \quad (2.11)$$

Avec  $K = \left( \frac{2F^2(c_{0+} + c_{0-})}{RT\epsilon_r\epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} = \lambda_D^{-2}$ .

Nous retrouvons ici le terme correspondant à la longueur de Debye. Dans le cas de faible potentiel, il est possible de trouver la longueur de Debye. Il s'agit d'un terme associé à la longueur sur laquelle les ions présents en solution font écran au champ électrique. De manière générale, cette longueur caractérise l'épaisseur de la double couche électrique qui est à la surface de l'électrode chargée. Nous admettons que l'expression de la longueur de Debye s'exprime de la manière suivante [130] :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{2N_A c e^2}} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r RT}{2F^2 c}} \quad (2.12)$$

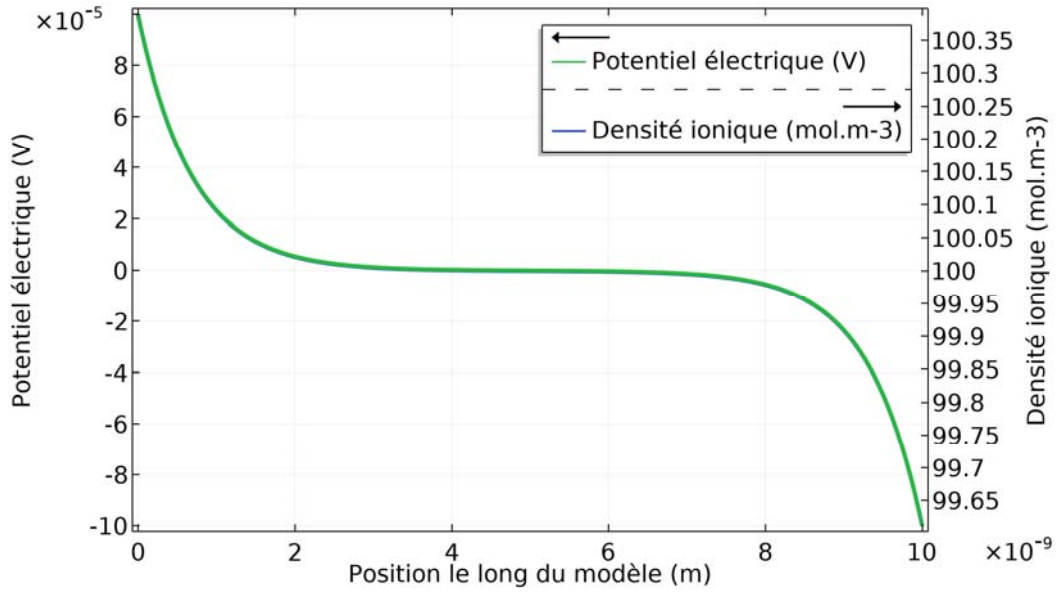
Cette description de la variation de la concentration des ions en fonction de la différence de potentiel appliquée est relative aux travaux de Gouy-Chapman [148], [149]. Le comportement prédit dépend du potentiel de surface. Ce modèle est valable pour les électrolytes dilués à faible concentration ionique et à faible potentiel.

Pour résoudre ce type d'équation, il est important de définir les conditions aux limites afin d'estimer les constantes d'intégration lors de la résolution. Dans la majorité des cas, nous allons déterminer le comportement des ions sous l'influence d'une différence de potentiel de  $2\phi_0$ . Si nous considérons un domaine de longueur  $x_0$ , nous obtenons les conditions initiales suivantes :  $\phi(x=0) = -\phi_0$  et  $\phi(x_0) = \phi_0$ .

On peut vérifier que la fonction suivante est solution de l'équation (2.11) comme démontré dans l'**Annexe A** :

$$\phi(x) = \frac{\phi_0 e^{Kx}}{e^{Kx_0} - 1} - \frac{\phi_0 e^{K(x_0-x)}}{e^{Kx_0} - 1} \quad (2.13)$$

Il est donc possible de décrire de manière analytique la répartition du potentiel électrique à partir de l'équation (2.13) dans le système dans le cas où une faible différence de potentiel est appliquée à travers l'électrolyte comme représenté sur la **Figure 2.4**. Une différence de potentiel de  $\Delta V = V_+ - V_- = 0.1 - (-0.1) = 0.2 \text{ mV}$  a été appliqué pour une densité ionique initiale de  $100 \text{ mol.m}^{-3}$ . Dans ce cas, la concentration d'ions initiale est bien plus importante et est sensible au potentiel électrique. Dans ce cas, il existe une interaction mutuelle entre le potentiel électrique et la concentration ionique et justifie la répartition similaire de la différence de potentiel électrique et de la densité ionique sur la **Figure 2.4**. Cependant la variation maximale de la concentration des ions négatifs est de l'ordre de  $1 \text{ mol.m}^{-3}$  puisque le champ électrique dans l'électrolyte n'est pas suffisamment important.



**Figure 2.4** : Répartition du potentiel électrique et de la concentration d'ions négatifs pour une forte concentration ionique initiale de  $100 \text{ mol.m}^{-3}$  et une faible différence de potentiel de  $0.2 \text{ mV}$ .

Dans le cadre du projet MarvelCap, il faut cependant considérer un système de stockage d'énergie électrique ayant des valeurs de différence de potentiel allant de l'ordre du volt à la centaine de volts. La mise sous tension du système se décompose en un régime transitoire suivi dans un régime permanent. Le régime permanent correspond à un état d'équilibre, et est associé au moment où la majorité de la différence de potentiel électrique est contenue dans le diélectrique. Ainsi l'électrolyte ne subit qu'une faible différence de potentiel électrique. Cependant à l'état transitoire, nous pensons que le champ électrique ne se concentre pas majoritairement dans le diélectrique. Ainsi, sur un court instant, l'électrolyte pourrait subir une forte différence de potentiel électrique. Le déplacement ionique serait par conséquent dominé par un champ électrique important. Nous devons alors traiter la solution générale de l'équation de Poisson-Boltzmann unidimensionnelle.

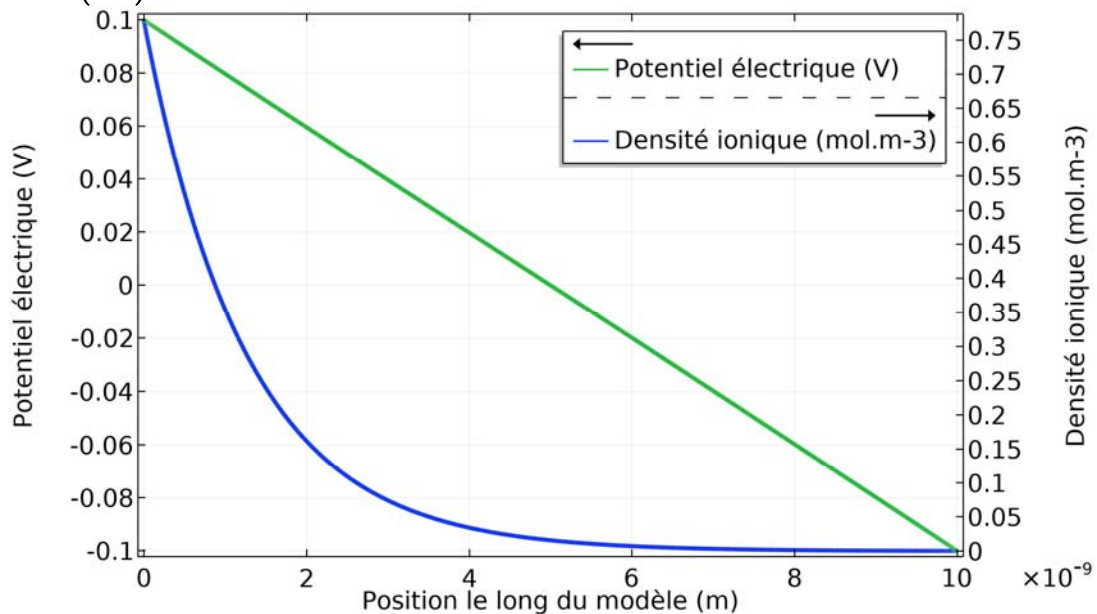
### 2.1.2 Cas 2 : Fort potentiel

Ici il s'agit des domaines de résolution « *Geometry limited* » et « *Space charge limited* ». Dans le régime « *Geometry limited* », applicable aux hautes tensions et aux faibles concentrations, nous négligeons le champ électrique induit par les charges. Cela conduit à un mouvement uniforme de toutes les charges. Dans le régime « *Space charge limited* », pour des tensions élevées et des teneurs en charges ioniques élevées, la diffusion est toujours négligée, mais le champ électrique est presque entièrement masqué par les couches de charges ioniques [150].

### 2.1.2.1 Geometry limited (faible charge)

Comme dans le cas de « *diffusion limited* », il nous est possible de retrouver la répartition de la concentration des ions dans un modèle simple à 1D dans lequel se trouve une faible concentration d'ions positifs et négatifs de l'ordre de  $0.1 \text{ mol.m}^{-3}$  dans un électrolyte sous une forte différence de potentiel de  $\Delta V = V_+ - V_- = 0.1 - (-0.1) = 0.2 \text{ V}$ .

Le champ électrique créé par l'accumulation de cette quantité de charges est négligeable devant champ électrique imposé. Par conséquent, la différence de potentiel reste linéaire et n'est pas perturbée par l'effet ionique de l'électrolyte. L'évolution de la concentration des ions se présente sous la forme d'une exponentielle comme dans l'équation (2.6).



**Figure 2.5** : Répartition du potentiel électrique et de la concentration d'ions négatifs pour une faible concentration ionique initiale de  $0.1 \text{ mol.m}^{-3}$  et une forte différence de potentiel de  $0.2 \text{ V}$ .

Sur cette figure, nous pouvons remarquer qu'au point  $x=L$  où un potentiel de  $V_-$  est imposé, la concentration des ions négatifs tend vers 0. Le champ électrique est suffisamment important pour conduire l'ensemble des ions négatifs au plus près de l'électrode positive en les éloignant de l'électrode négative.

### 2.1.2.2 Space charge limited (forte charge)

Dans le cadre du projet Marvelcap, une concentration ionique de 100 à  $1000 \text{ mol.m}^{-3}$  est envisagée afin d'assurer de faibles pertes par conduction. C'est pourquoi le cas d'étude « *Space charge limited* » à forte concentration et haute différence de potentiel appliquée au dispositif va être étudié.

Afin de trouver une solution analytique, nous effectuons un changement de variable à l'équation différentielle (2.8). Pour cela, nous utilisons un changement de variable tel que  $y = \frac{F\phi(x)}{RT}$ . Nous obtenons alors :

$$\frac{d^2y}{dx^2} = \frac{2F^2c_0}{k_B T \varepsilon_0 \varepsilon_r} \frac{1}{2} (e^y - e^{-y}) \quad (2.14)$$

Cette équation différentielle peut se réécrire de la manière suivante :

$$\frac{d^2y}{dx^2} = K^2 \sinh(y) \text{ avec } K^2 = \frac{2F^2c_0}{RT \varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad (2.15)$$

Il existe différents problèmes dans la nature dans lesquelles les conditions initiales imposent un potentiel nul pour de grandes distances à l'électrode [35], [36]. Nous considérons toujours un modèle à 1D de longueur  $L$ . Ici, nous cherchons une solution à cette équation différentielle de sorte que les conditions initiales suivantes soient respectées :

$$y(x=0) = y_0 = \frac{F\phi(x=0)}{RT} \text{ et } y(x=L) = -y_0 = \frac{F\phi(x=L)}{RT} \quad (2.16)$$

Comme représenté sur la **Figure 2.6**, il est alors possible de trouver comme solution analytique l'expression suivante (**Annexe B**) :

$$y = 2 \ln \left( \frac{1 + e^{-Kx+C_2}}{1 - e^{-Kx+C_2}} \right) + 2 \ln \left( \frac{1 + e^{-K(L-x)+C_2}}{1 - e^{-K(L-x)+C_2}} \right) \quad (2.17)$$

où :  $C_2 = \ln \left( \frac{e^{\frac{y_0}{2}} - 1}{e^{\frac{y_0}{2}} + 1} \right)$

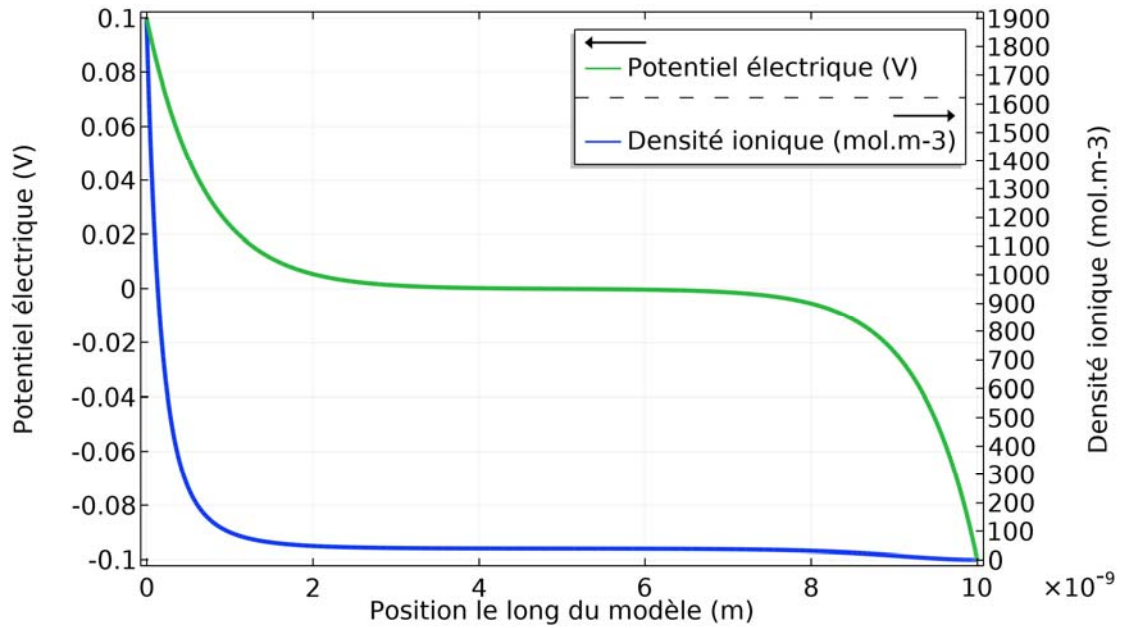
D'autres solutions existent dans la littérature, mais avec des conditions initiales différentes telles que [36] :

$$y = 2 \ln \left( \frac{1 + e^{-Kx+C_2}}{1 - e^{-Kx+C_2}} \right) \text{ avec } C_2 = \ln \left( \frac{e^{\frac{y_0}{2}} - 1}{e^{\frac{y_0}{2}} + 1} \right) \quad (2.18)$$

Pour :  $y(x=0) = y_0 = \frac{F\phi(x=0)}{RT}$  et  $y(x \rightarrow \infty) \rightarrow 0$ .

Nous avons par conséquent considéré une forte concentration d'ions positifs et négatifs de l'ordre de 100 mol.m<sup>-3</sup> dans un électrolyte sous une forte différence de potentiel de  $\Delta V = V_+ - V_- = 0.1 - (-0.1) = 0.2 \text{ V}$  pour un système similaire à la **Figure 2.2**. Nous avons représenté la répartition du potentiel électrique et de la concentration des ions négatifs sur la **Figure 2.6**. Comme dans le cas précédent, représenté en **Figure 2.5**, la densité ionique des ions négatifs tend vers 0 lorsqu'on s'approche de l'électrode négative en  $x=L$ . De plus, la forme exponentielle de l'évolution de la densité ionique est plus marquée de 0 à 2 nm puisque le potentiel électrique est positif que sur cette distance. En effet, nous pouvons aussi remarquer que le potentiel électrique dans l'électrolyte est perturbé. Cette perturbation provient du champ électrique induit par la répartition de l'ensemble des charges ioniques dans le système. Les ions négatifs sont majoritairement situés proches de l'électrode positive et inversement, les ions positifs sont majoritairement situés proches de l'électrode négative.





**Figure 2.6** : Répartition du potentiel électrique et de la concentration d'ions négatifs pour une forte concentration ionique initiale de  $100 \text{ mol.m}^{-3}$  et une forte différence de potentiel de  $0.2 \text{ V}$ .

### 2.1.3 Limites de la théorie et des solutions analytiques

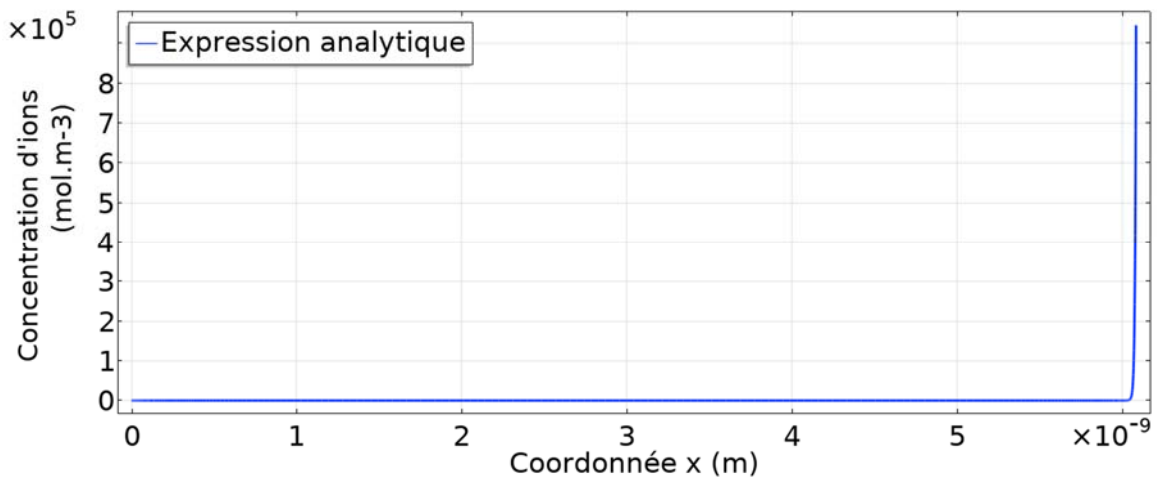
Il est important de souligner certains points limites du modèle analytique présenté précédemment afin d'avoir un point de vue global des résultats.

1. Une des hypothèses nécessaires est la notion de charge ponctuelle [151]. Selon cette hypothèse, nous considérons que la taille finie des ions a été négligée. Cela peut causer des problèmes pour de hautes tensions, car les valeurs de concentrations ioniques peuvent devenir très importantes. En particulier, près de la surface des électrodes, cette hypothèse est audacieuse, car la concentration en ions peut devenir très élevée et ne plus posséder de sens physique. Un calcul rapide permet d'évaluer à haute tension la limite de ce type de modèle dans lequel les charges sont considérées comme des points ponctuels. Prenons un espace sphérique dont le rayon  $R$  s'apparente au rayon d'un ion solvaté estimé à  $5 \text{ \AA}$ . Cet espace sera un volume quasi incompressible qui sera l'espace minimum qu'un ion peut occuper. Nous pouvons alors trouver la concentration d'ions la plus élevée à partir de cette estimation de volume :

$$c_{maximum} = \frac{1}{VN_A} = \frac{3}{4\pi r_{minimum}^3 N_A} \approx 3171 \text{ mol.m}^{-3} \quad (2.19)$$

Nous pouvons alors comparer cette valeur au résultat pouvant être obtenu à partir de l'équation (2.6). Cette équation tend rapidement vers l'infini, via le terme

exponentiel, pour des valeurs de différences de potentiel élevées. Un exemple de résultat aberrant a été représenté sur la **Figure 2.7**. Dans cette représentation, un système de 6 nm de longueur a été considéré.



**Figure 2.7** : Evolution de l'expression analytique de la concentration d'ions positifs dans un cas aberrant où la différence de potentiel est de 25 V pour une concentration initiale de l'ordre de  $1 \text{ mol.m}^{-3}$ .

Dans cette figure, la concentration initiale de l'ordre de  $1 \text{ mol.m}^{-3}$  est faible, mais une différence de potentiel de 25 V est imposée. Nous remarquons bien que la concentration ionique tend vers de grandes valeurs, jusqu'à  $10^6 \text{ mol.m}^{-3}$  dans le cas présent, au niveau des électrodes, la concentration est largement supérieure à celle obtenue en (2.19), et donc aberrante. Au-delà de cette concentration, la distance interatomique serait si petite que d'autres phénomènes de répulsions devraient être pris en compte comme les interactions de Van De Waals. Par conséquent, la répartition de la concentration ionique ne serait plus exactement la même. En connaissant, l'influence des ions sur le potentiel électrique nous en déduisons que la répartition du potentiel dans l'électrolyte peut être différente entre les résultats et la réalité.

2. Ensuite, les ions en solution ont été considérés comme une distribution continue de charges. Nous avons ignoré leur nature discrète, à savoir qu'ils ne peuvent porter qu'un multiple de la charge unitaire. De même, la charge à la surface des électrodes est supposée être homogène et étalée. En réalité, elle est formée d'ions individuels adsorbés ou de groupes moléculaires chargés.
3. De plus, le solvant a été supposé continu et nous avons considéré que la permittivité du milieu est constante. Il s'agit d'une approximation discutable puisque les molécules ne peuvent s'orienter librement dans le champ électrique près de la

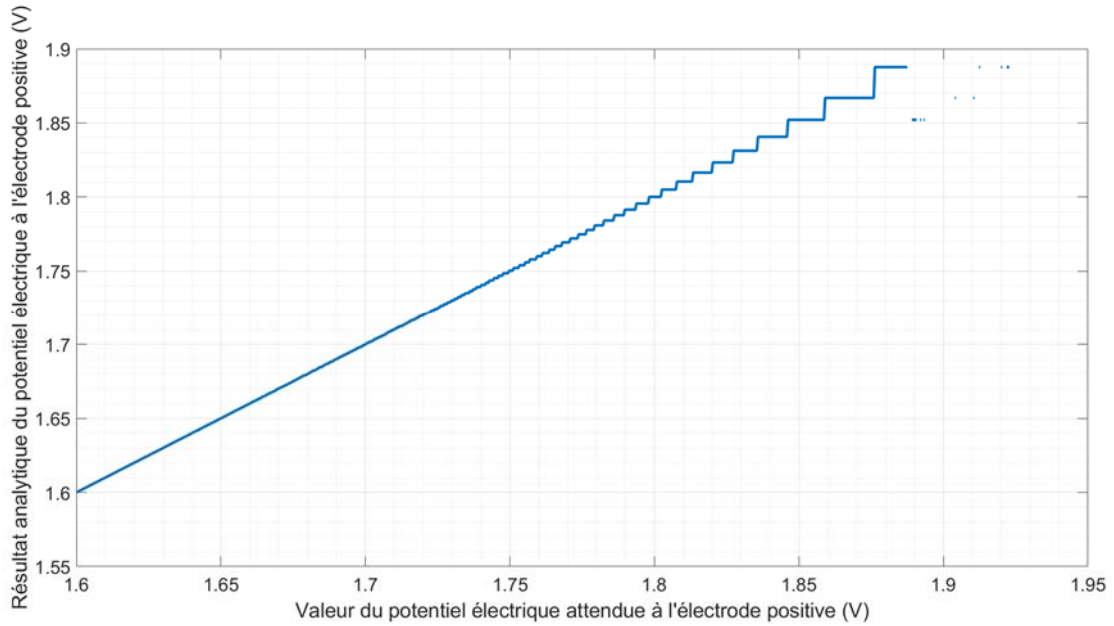
surface. En outre, la forte concentration d'ions à proximité de la surface peut modifier radicalement la permittivité.

Malgré ces trois premières limites qui sont issues de la théorie de Poisson-Boltzmann, cette théorie décrit bien les doubles couches électriques, car les erreurs causées conduisent à des effets parfois opposés et dans l'ensemble se compensent mutuellement. Par exemple, dans un cas nous surestimons la concentration d'ions à la surface en raison de l'hypothèse de charge ponctuelle. En parallèle, nous supposons une électrode parfaite alors qu'en réalité, une électrode peut contenir des aspérités dans lesquelles les charges ioniques peuvent s'infiltrer.

4. De nombreuses autres hypothèses ont été réalisées pouvant conduire à des erreurs. Par exemple, les forces physiques telles que les forces de Van Der Waals entre les particules de l'électrolyte, le type d'écoulement (laminaire ou turbulent) de l'électrolyte ou même les perturbations extérieures (variation de pressions et de températures ou forces mécaniques externes) ont été négligées.

L'ensemble de ces hypothèses conduisent aux limites du modèle, mais sont nécessaires dans la description de ces phénomènes physiques complexes à décrire. Sans tout cela, il serait très difficile d'obtenir une solution analytique. Il existe une autre limite à ce modèle et elle est de l'ordre mathématique.

5. Afin de démontrer la dernière limite du modèle analytique, il peut être intéressant de souligner la complexité de ce type de problème en étudiant quelques solutions trouvées avec l'équation (2.17). Nous considérons un domaine similaire à la **Figure 2.2**, mais de longueur de  $1 \mu\text{m}$  avec une densité ionique initiale de  $1000 \text{ mol.m}^{-3}$ . Nous avons réalisé plusieurs tracés de la solution de l'équation (2.17) pour différents potentiels allant de  $1.6 \text{ V}$  à  $1.93 \text{ V}$  (respectivement de  $-1.6 \text{ V}$  à  $-1.93 \text{ V}$ ) à l'électrode positive (respectivement à l'électrode négative). Cependant, dans certains cas, la solution de l'équation (2.17) ne donne pas un résultat cohérent. Pour visualiser cela, nous avons représenté sur la **Figure 2.8**, le résultat du potentiel électrique à l'électrode positive (en  $x = 0$ ) en fonction du potentiel souhaitée à l'électrode positive. L'expression analytique (2.17) caractérisant l'évolution de la solution composée de termes exponentiels est sensible à la valeur de  $x$ . Certains des termes exponentiels de cette équation (2.17) tendent vers l'infini et limitent le calcul analytique.



**Figure 2.8** : Analyse paramétrique du potentiel électrique (en  $x = 0$ ) obtenu avec la solution analytique selon sa valeur attendue.

Sur cette **Figure 2.8**, nous pouvons remarquer qu'à partir d'un potentiel supérieur à 1.6 V, la valeur du potentiel électrique (en  $x = 0$ ) obtenue avec la solution analytique ne coïncide plus avec la valeur souhaitée. Pour des valeurs de potentiel au-delà de 1.9 V, il n'a pas été possible d'obtenir de solutions. La complexité de la solution est telle qu'il ne nous ait pas possible d'obtenir de résultats dans certaines conditions de fonctionnement.

L'utilisation du modèle analytique ne permet pas d'obtenir des résultats pertinents dans la détermination de la diffusion des ions dans l'électrolyte sous le champ électrique dans les conditions du projet Marvelcap. De plus les solutions obtenues ne donnent pas d'informations sur la dynamique du système dans le régime transitoire. C'est pourquoi la détermination d'autres méthodes de résolutions est nécessaire pour résoudre ce type de problème et permettre par la suite de réaliser des simulations temporelles sur le comportement des ions.

## 2.2 Méthodes numériques

Les simulations numériques peuvent confirmer la validité des expressions analytiques dérivées pour chacun des quatre régimes, et peuvent nous permettre d'étudier en détail le comportement des ions dans l'électrolyte. La caractérisation de la dynamique du transport de charges ioniques sous un champ électrique va permettre d'établir un modèle de fonctionnement du prototype développé dans le cadre du projet MarvelCap. Ce modèle aura pour objectif final de définir les limites de fonctionnement et de performances de ce dernier.

### 2.2.1 Différences finies

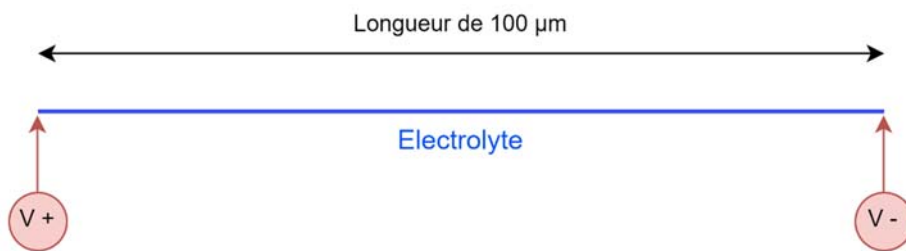
La méthode des différences finies utilise principalement l'approximation des dérivées pour la résolution numérique des équations différentielles. Dans cette méthode de résolution, nous divisons le domaine spatial et temporel en intervalles fixes. Ainsi, nous pouvons exprimer la dérivée au premier ordre d'une fonction quelconque définie sur le domaine tel que :

$$\frac{\delta u(x)}{\delta x} dx = u(x + dx) - u(x) \quad (2.20)$$

Ainsi, nous avons pu réaliser un algorithme codé en python permettant de résoudre les équations (2.3) et (2.4) pour un domaine à 1D défini spatialement et temporellement. Puisque l'évolution de la concentration ionique influe sur le potentiel qui lui-même influe sur la concentration ionique, il nous fallait une méthode de résolution développée permettant de résoudre ce type de problème.

La méthode dite « *shooting method* » [133] est une méthode permettant de résoudre les problèmes de conditions limites. Elle consiste à trouver la solution en testant différentes valeurs initiales. L'expression « *shooting method* » consiste à simuler la même trajectoire dans différentes directions, c'est-à-dire essayer différentes conditions initiales jusqu'à atteindre le résultat ciblé. Pour cela, nous devons connaître au minimum une condition limite. De plus dans ce type de résolution, il est fortement recommandé de connaître par avance l'ordre de grandeur des autres conditions limites à déterminer afin de réduire le temps de convergence de l'algorithme.

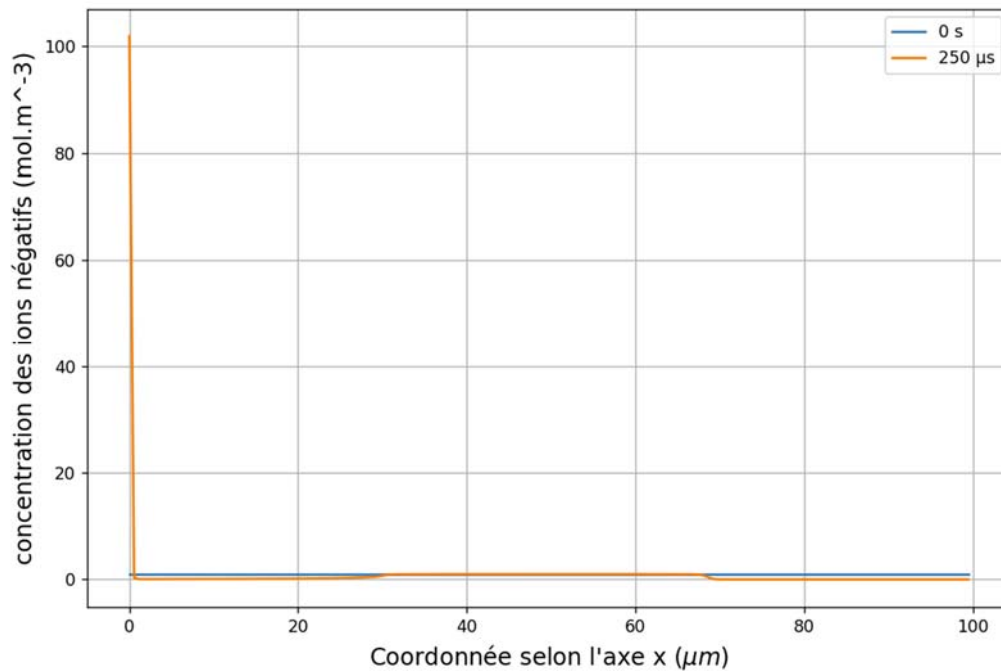
Dans notre cas d'étude, nous connaissons le potentiel appliqué de part et d'autre de l'électrolyte cependant nous ne connaissons pas sa répartition. C'est pourquoi la méthode « *shooting method* » a été utile pour la résolution de ce problème. Nous appliquons une différence de potentiel de  $\Delta V = V_+ - V_- = 0.5 - (-0.5) = 1 V$  à un système électrolytique de  $100 \mu m$  de longueur comme cela est représenté sur la **Figure 2.9**.



**Figure 2.9** : Schéma du système électrolytique à une dimension de  $100 \mu m$  de longueur pour une différence de potentiel  $\Delta V = V_+ - V_-$ .

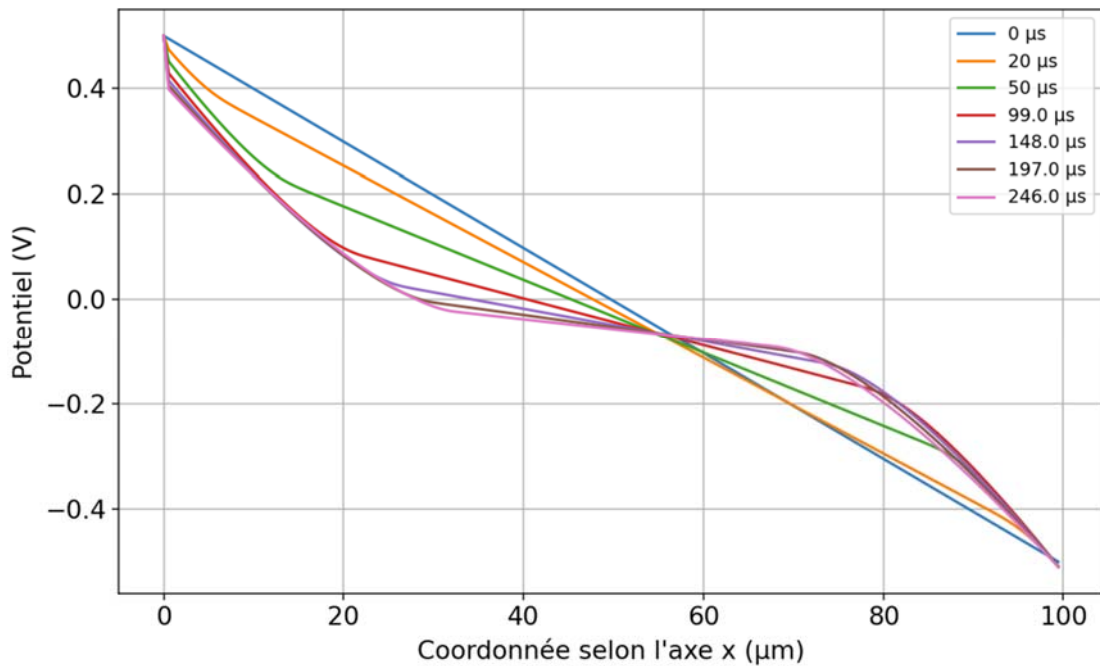
Les premiers essais de ce type de simulation ont été réalisés à forte concentration et fort potentiel avec un pas grossier de résolution temporelle et spatiale afin de faciliter la résolution numérique. Un premier résultat obtenu par cette méthode, représenté sur la **Figure 2.10**, est la répartition de la concentration des ions le long du domaine illustrée sur la **Figure 2.9**, après un temps de  $250 \mu s$  où le système a eu le temps de stabiliser. Les conditions initiales imposées de cette simulation sont composées d'une concentration ionique de  $10 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$  sous une différence de potentiel électrique d'un volt. Nous

remarquons que cette distribution possède les mêmes caractéristiques que les solutions exponentielles trouvées analytiquement (2.6). La concentration ionique peut être importante proche de l'électrode et va influencer le potentiel électrique.



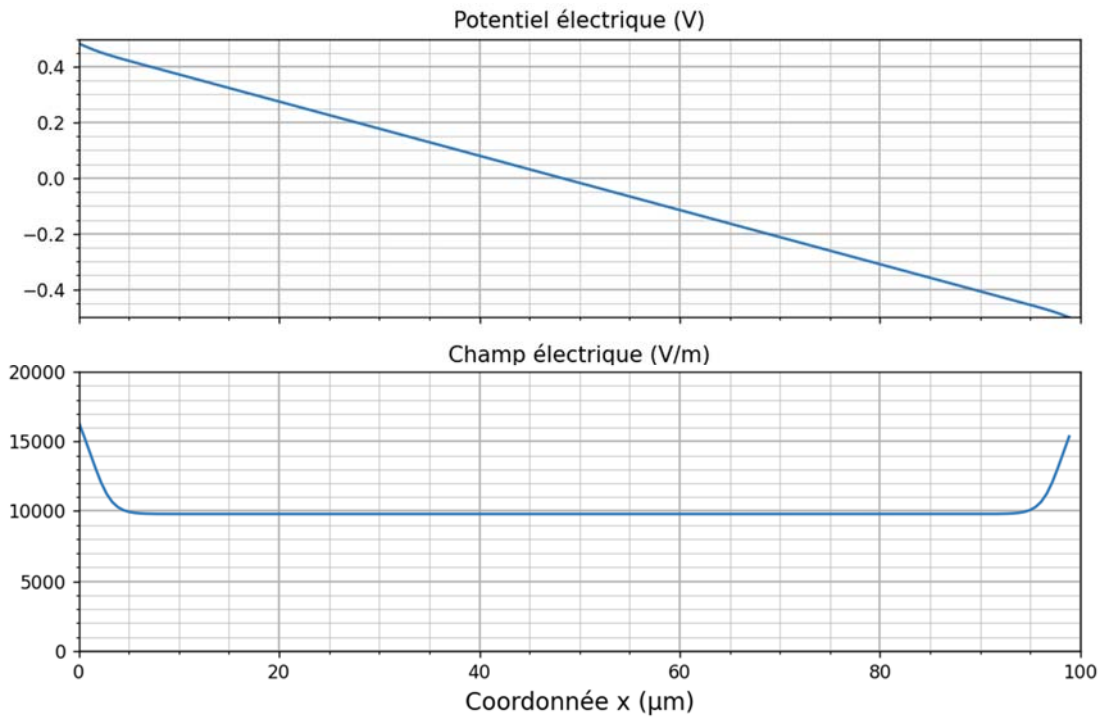
**Figure 2.10** : Répartition de la concentration ionique en  $\text{mol.m}^{-3}$  dans un domaine à 1D sous une différence de potentiel de 1 V pour une concentration initiale d'ions de  $10 \text{ mol.m}^{-3}$ . En bleu à  $t = 0 \text{ s}$ . En orange à  $t = 250 \mu\text{s}$ .

Sur la **Figure 2.11**, nous nous intéressons à l'évolution temporelle du potentiel électrique. Nous remarquons qu'à mesure que le temps augmente, la répartition du champ électrique dans l'électrolyte prend la forme de la solution représentée en **Figure 2.6**. En effet, l'évolution de la concentration ionique pour un temps suffisamment important tend vers une exponentielle et le potentiel électrique tend à s'annuler au centre du domaine.

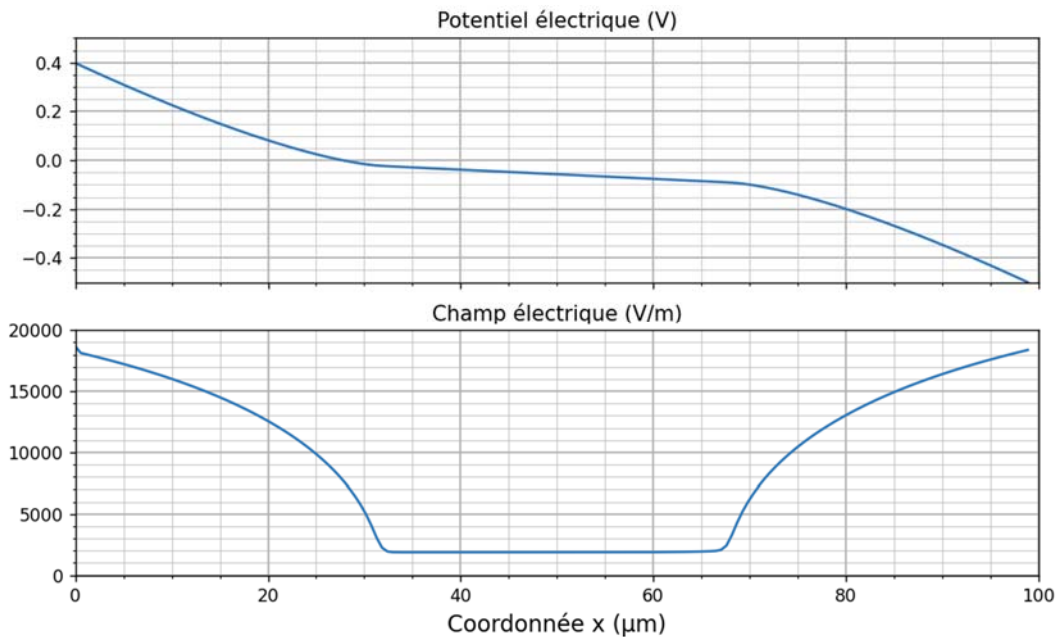


**Figure 2.11** : Représentation du potentiel électrique dans un domaine chargé d'ions pour différents temps.

Nous pouvons remarquer que l'accumulation de charges ioniques sur les bords du domaine, près des électrodes, influence le champ électrique qui se concentre majoritairement à ces endroits. Pour visualiser cette tendance en lien avec la **Figure 2.11**, nous pouvons nous intéresser au champ électrique dérivant du potentiel électrique. Nous représentons en **Figure 2.12**, réciproquement en **Figure 2.13**, l'évolution du potentiel et du champ électrique )  $t = 0$  s, réciproquement à  $t = 250$   $\mu$ s. Plus le temps évolue, plus la charge ionique devient importante sur les bords laissant place à une neutralité électrique au centre de la simulation. Cette neutralité se traduit par une différence de potentiel électrique se rapprochant de 0 au centre du domaine comme nous pouvons l'observer sur la **Figure 2.13**. Ainsi, le champ électrique se révèle moins important au centre du système, voir la **Figure 2.12** par rapport à la **Figure 2.13**. Puisque la différence de potentiel se localise de plus en plus sur les bords au cours du temps, le champ électrique va ainsi augmenter sur les bords du système proche des électrodes, voir la **Figure 2.12** par rapport à la **Figure 2.13**.



**Figure 2.12** : Allure du champ et du potentiel électrique dans un électrolyte de 100  $\mu\text{m}$  pour une concentration initiale d'ions de  $10 \text{ mol.m}^{-3}$  sous une différence de potentiel d'un volt, à  $t=0 \mu\text{s}$ .



**Figure 2.13** : Allure du champ et du potentiel électrique dans un électrolyte de 100  $\mu\text{m}$  pour une concentration initiale d'ions de  $10 \text{ mol.m}^{-3}$  sous une différence de potentiel d'un volt, à  $t=250 \mu\text{s}$ .

Les résultats semblent encourageants, cependant, dès lors que nous augmentons les conditions de concentration d'ions initiales, l'algorithme ne converge plus vers une solution. Il ne nous est donc impossible de rendre compte de l'impact d'une forte charge



ionique sur une différence de potentiel de l'ordre du volt. Il s'agit d'une méthode de résolution qui n'est pas suffisamment robuste pour résoudre le comportement non linéaire du potentiel électrique dû à la présence du couplage de la charge ionique avec le potentiel. Par conséquent, ce type de résolution n'a pas été développé par la suite, mais suggère que les solutions numériques obtenues donnent un résultat satisfaisant. Pour la suite, afin de pouvoir étudier l'évolution temporelle, permettant par exemple d'observer la relaxation ionique lors de la décharge, il nous a été nécessaire de réaliser des simulations basées sur la méthode des éléments finis.

## 2.2.2 Méthode éléments finis

L'un des avantages de la méthode des éléments finis est qu'elle offre une grande liberté dans le choix de la discrétisation, tant en ce qui concerne les éléments qui peuvent être utilisés pour discrétiser l'espace que les fonctions affines. Dans le cas des différences finies, le pas spatial sur lequel nous discrétisons la formulation du problème est constant. Cela pose un problème quand nous avons des zones où la variation est très abrupte.

De plus, la méthode des éléments finis où les fonctions sont inconnues peuvent être définies en tout point des éléments du maillage constitué d'éléments géométriques basiques. Un des objectifs des simulations réalisées par COMSOL Multiphysics est de retrouver les résultats analytiques afin de vérifier la cohérence des résultats obtenus.

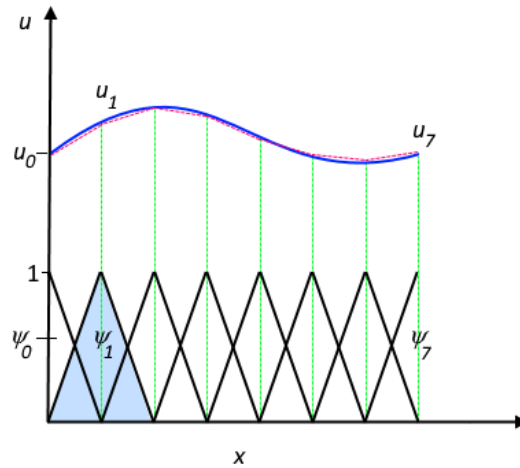
### 2.2.2.1 Introduction

Les équations aux dérivées partielles (EDP) permettent de décrire les lois de la physique qui dépendent de l'espace et du temps. Nous utilisons la méthode des éléments finis (FEM), permettant une approximation des équations sur la base de différents types de discrétisations [152]. La discrétisation permet généralement d'approximer les EDP afin de permettre la résolution à l'aide de méthodes dites numériques.

Par exemple, prenons une fonction  $u$  qui représente la variable d'une EDP (température, potentiel électrique, diffusion ionique...). La fonction  $u$  peut être approximée par une fonction  $u_h$  en utilisant des combinaisons linéaires de fonctions affines selon les expressions suivantes :

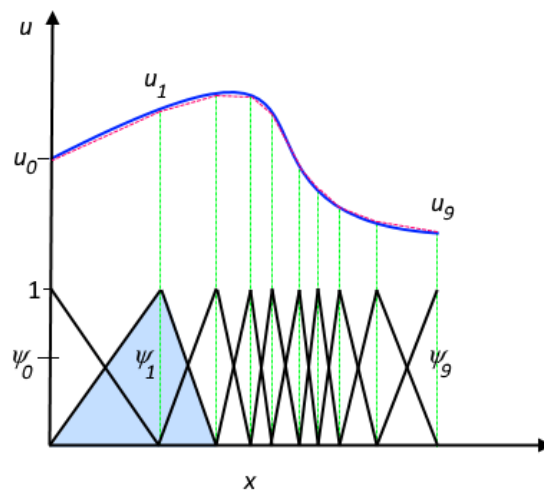
$$u \approx u_h = \sum_i u_i \psi_i \quad (2.21)$$

Ici,  $\psi_i$  désigne les fonctions affines et  $u_i$  les coefficients des fonctions qui approximent  $u$  avec  $u_h$ . La **Figure 2.14** représente ce principe pour un problème à 1D où  $u$  pourrait représenter la température le long d'un nanotube de longueur  $x$  chauffé de manière non uniforme. Ici, les fonctions affines par morceaux ont une valeur de 1 à leur nœud respectif et de 0 aux autres nœuds, ces nœuds nous permettent de définir notre maillage. Dans ce cas, il y a sept éléments le long de la partie de l'axe  $x$  où la fonction  $u$  est définie, c'est-à-dire la longueur du nanotube.



**Figure 2.14** : Construction d'une fonction  $u$  (ligne bleue continue) approximée par  $u_h$  (ligne rouge discontinue) qui est une combinaison linéaire des fonctions affines  $\psi_i$  (ligne noire continue) réparties uniformément dans l'espace à 1D [153].

Sur la figure ci-dessus, par exemple, les éléments sont uniformément répartis sur l'axe des  $x$ , mais ce n'est pas forcément le cas. Des éléments plus petits dans une région où le gradient de  $u$  est important auraient également pu être utilisés, comme sur la **Figure 2.15**.



**Figure 2.15** : Représentation d'une fonction  $u$  (ligne bleue continue) est approximée par  $u_h$  (ligne rouge discontinue) qui est une combinaison linéaire des fonctions affines  $\psi_i$  (ligne noire continue) réparties non uniformément dans l'espace à 1D [153].

Ces éléments composent le maillage du système et permettent de définir un pavage dont les pavés sont les éléments finis. Plus le maillage est grossier plus la fonction d'interpolation risque de s'écarter de la réalité, mais à l'inverse, un maillage trop fin conduit à des temps de calcul extrêmement longs et nécessite des ressources informatiques (en particulier de la mémoire vive) importantes. S'agissant de calculs numériques, il se produit inévitablement des erreurs d'arrondi, les nombres étant représentés par un nombre fini d'octets.

Dans notre travail, le maillage est réalisé par le logiciel Comsol Multiphysics sous le contrôle de l'utilisateur qui peut faire varier les paramètres du maillage. En voici quelques exemples :

- la taille maximale d'élément qui indique la taille de la plus grosse maille à créer dans la géométrie ;
- la taille minimale d'élément qui indique la taille de la plus petite maille à créer dans la géométrie. Ce paramètre est généralement utilisé pour limiter le nombre d'éléments à créer ;
- taux de croissance d'élément maximum qui détermine la vitesse maximale à laquelle la taille de l'élément peut se développer à partir d'un élément. Par exemple, avec un taux de croissance de l'élément maximal de 1.5, la taille de l'élément peut augmenter de 50% d'un élément à un autre.

Afin de résoudre un problème, il est important de s'intéresser aux conditions de bord. En effet, il s'agit des conditions ayant une forte contribution sur le comportement global du système. C'est pourquoi il est important de définir la contribution aux limites sur les frontières du domaine d'étude, mais aussi les conditions de passage entre deux milieux différents du domaine. En général, les conditions aux limites peuvent être de deux types :

a) condition de Dirichlet : Cette condition impose les valeurs de la variable aux frontières considérées ;

b) condition de Neumann : La condition de Neumann permet spécifier la valeur de la dérivée de la variable étudiée suivant la normale à la frontière.

Nous pouvons préciser s'il s'agit d'une condition homogène ou non homogène selon la valeur spécifiée. Dans le cas homogène, nous imposons que la valeur soit égale à zéro et pour le cas non homogène, nous imposons que cette valeur soit différente de zéro.

#### 2.2.2.2 Domaine et Maillage

Il existe de nombreuses études sur le phénomène de conduction des ions dans l'électrolyte via la méthode des éléments finis comme sur COMSOL Multiphysics [154], [155], [156]. Pour l'ensemble des résultats que nous allons représenter par la suite, la majorité des simulations ont été réalisées à une dimension afin de limiter le temps de calcul. Cependant, la longueur du domaine de l'ensemble des simulations peut varier d'une simulation à une autre. Afin de justifier cela, nous devons revenir sur la notion de raffinement du maillage que nous avons pu introduire précédemment et représenter sur la **Figure 2.15**. Nous avons pu voir qu'il peut être intéressant d'utiliser des éléments de maillage plus petits dans les domaines où la variation de grandeurs, telle que la concentration ionique ou le potentiel électrique, est importante.

Dans le cas contraire, si la taille des éléments composant le maillage n'est pas assez petite par rapport à la variation de la grandeur régissant la physique de la simulation

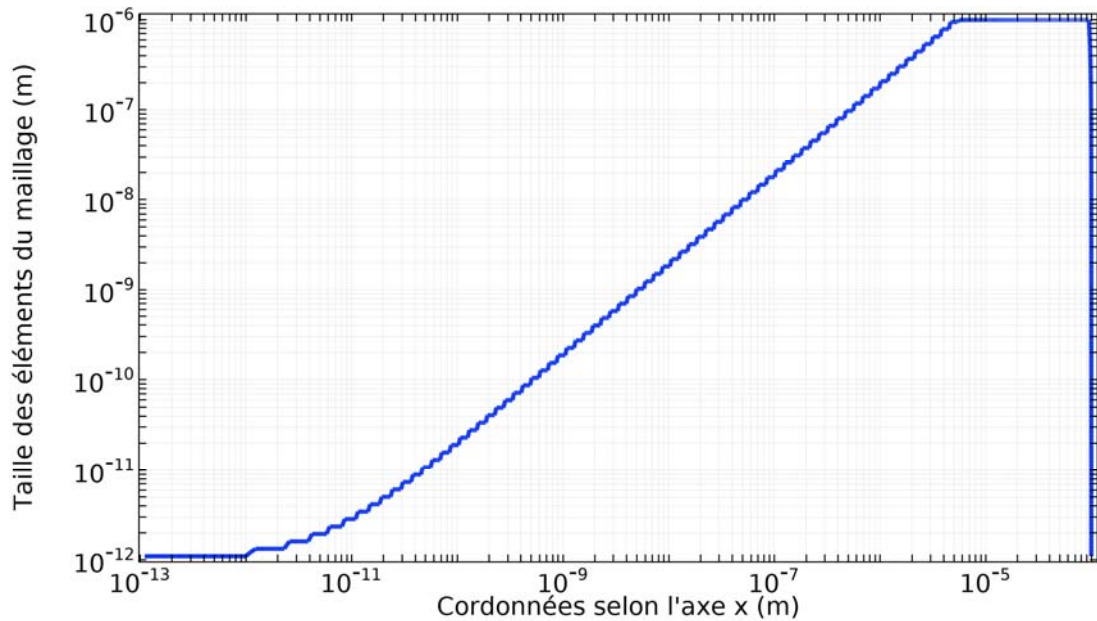
alors il y a un risque que la solution obtenue soit erronée ou que la simulation ne converge pas. Ce problème a été un des premiers verrous de la thèse, qui est d'autant plus élevé en présence de forts gradients de concentration ionique et de potentiel électrique.

Par conséquent, pour de nombreuses simulations où la concentration ionique est considérée comme importante, il a été nécessaire d'imposer une taille des éléments du maillage suffisamment petite. La taille imposée de ces éléments est de l'ordre de 1 à 10 picomètres, soit  $10^{-12}$  à  $10^{-11}$  mètre. Cette taille d'éléments permet d'avoir un maillage plus petit que la longueur de Debye calculée avec l'équation (2.12). Par exemple, si nous considérons une concentration ionique moyenne initiale de  $1000 \text{ mol.m}^{-3}$  dans l'ensemble de l'électrolyte de permittivité diélectrique de 40 à température ambiante, nous obtenons une longueur de Debye :

$$\lambda = \sqrt{\frac{40 \epsilon_0 RT}{2 F^2 1000 [\text{mol. m}^{-3}]}} \approx 217.2 \text{ pm} \quad (2.22)$$

La taille maximale des éléments du maillage de l'ordre du picomètre n'est pas imposée dans l'ensemble du domaine, mais simplement sur les bords du domaine. Ces bords sont associés aux électrodes de part et d'autre de l'électrolyte. La taille d'élément maximale dans l'ensemble du milieu a été définie à  $10^{-6}$  mètres pour une distance de  $10 \text{ }\mu\text{m}$  de simulation. Cela permet au logiciel COMSOL d'avoir suffisamment de degrés de liberté pour trouver un maillage adéquat.

Ainsi, le maillage se retrouve plus dense aux extrémités du domaine. À ces extrémités, où la concentration d'ions peut varier exponentiellement tout comme le potentiel électrique, il y aura une résolution spatiale accrue. Au centre du domaine, où la concentration d'ions varie peu, il n'est pas nécessaire d'avoir une densité d'éléments de maillage importante. Cela nous permet d'obtenir des simulations ayant les longueurs souhaitées dans le cadre du projet MarvelCap. Ces simulations n'ont cependant pas un temps de calcul élevé ( $< 1 \text{ min}$ ) puisque le maillage est constitué d'un nombre raisonnable d'éléments ( $< 100$ ). Il est possible de visualiser sur la **Figure 2.16** un exemple de la répartition de la taille des éléments du m selon l'axe x . Sur cette représentation, les axes des ordonnées et des abscisses ont été mis sous la forme logarithmique. La taille des éléments varie de  $10^{-12}$  mètres sur les extrémités à  $10^{-6}$  mètres au centre du domaine pour un système de  $100 \text{ }\mu\text{m}$ .



**Figure 2.16** : Représentation logarithmique de la taille des éléments du maillage dans l'ensemble du système. La taille des éléments varie de  $10^{-12}$  mètres sur les extrémités à  $10^{-6}$  mètres au centre du domaine.

### 2.2.2.3 Résultats

Dans la partie 1.1 Les condensateurs : technologie et caractéristiques, nous avons défini un système électrolytique basique afin d'étudier l'évolution du potentiel et de la densité ionique dans les différents cas. Nous avons défini un système électrolytique de longueur de 10 nm, voir **Figure 2.2**, et nous appliquons une différence de potentiel  $V+$  par rapport à  $V-$  de part et d'autre de l'électrolyte.

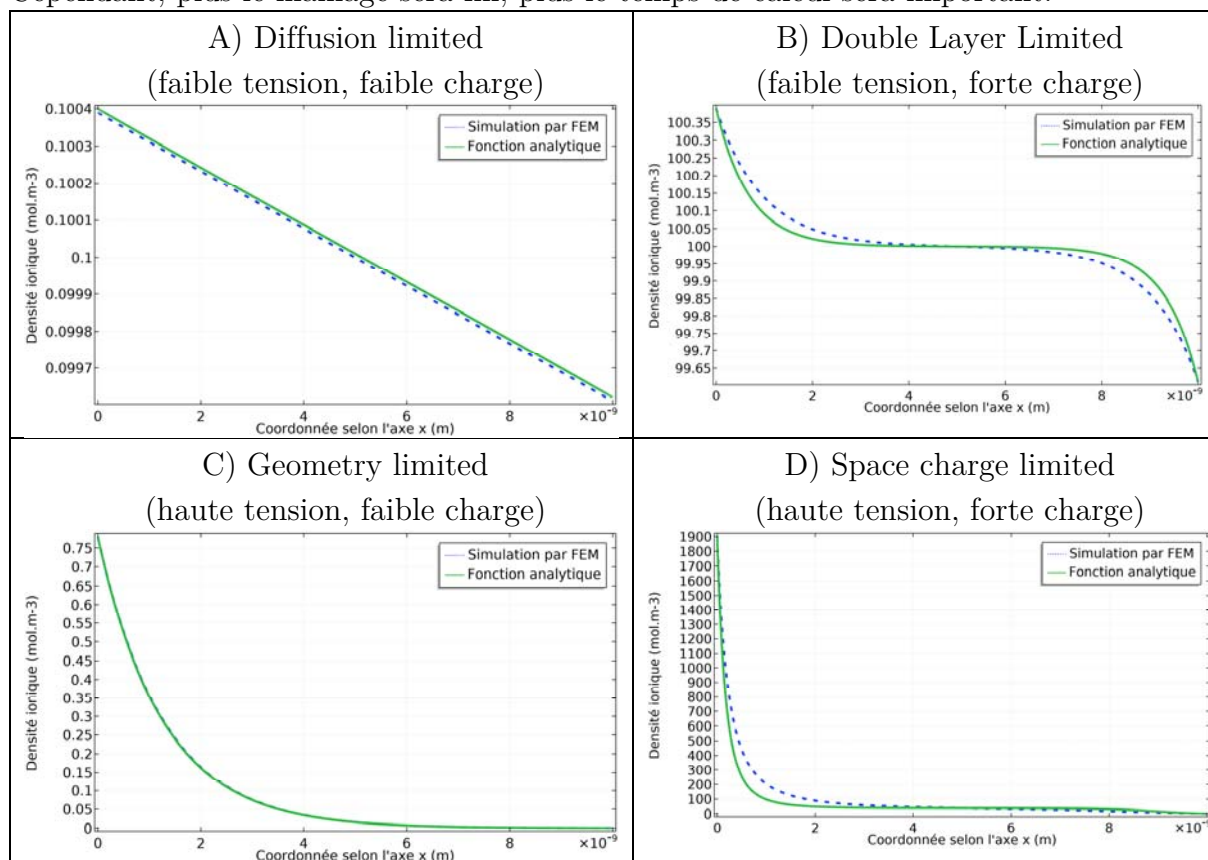
Par conséquent nous allons considérer l'ensemble des solutions analytiques de la concentration ionique et de la différence de potentiel associés aux 4 domaines de résolution défini en 1.1 Les condensateurs : technologie et caractéristiques :

- A) Diffusion limited (faible tension, faible charge) ;
- B) Double layer limited (faible tension, forte charge) ;
- C) Geometry limited (haute tension, faible charge) ;
- D) Space charge limited (haute tension, forte charge).

L'ensemble de ces solutions analytiques est comparé à des résultats de simulation par FEM dans lequel le système électrolytique représenté en **Figure 2.2** a été réutilisé. Pour rappel, la taille du domaine de simulation précédent a été réduite de l'ordre du nanomètre afin de permettre une meilleure visualisation et par souci de gain de temps de calcul de la simulation. Nous pouvons facilement représenter et comparé sur une courbe le résultat analytique et celui par FEM.

Dans le **Tableau 2-1**, nous avons représenté la comparaison de la répartition de la densité ionique dans le cas d'une résolution par FEM et par fonction analytique. Nous

remarquons que la répartition de la concentration des ions négatifs issue de la fonction analytique est similaire à celle issue de la simulation par FEM. Nous pouvons cependant remarquer de légers écarts dans le cas B) et D) du **Tableau 2-1**. Ces erreurs proviennent d'un maillage pas assez petit et donc le système manque alors de précision. Plus la concentration des ions est importante, plus le système a besoin d'un maillage fin. Cependant, plus le maillage sera fin, plus le temps de calcul sera important.

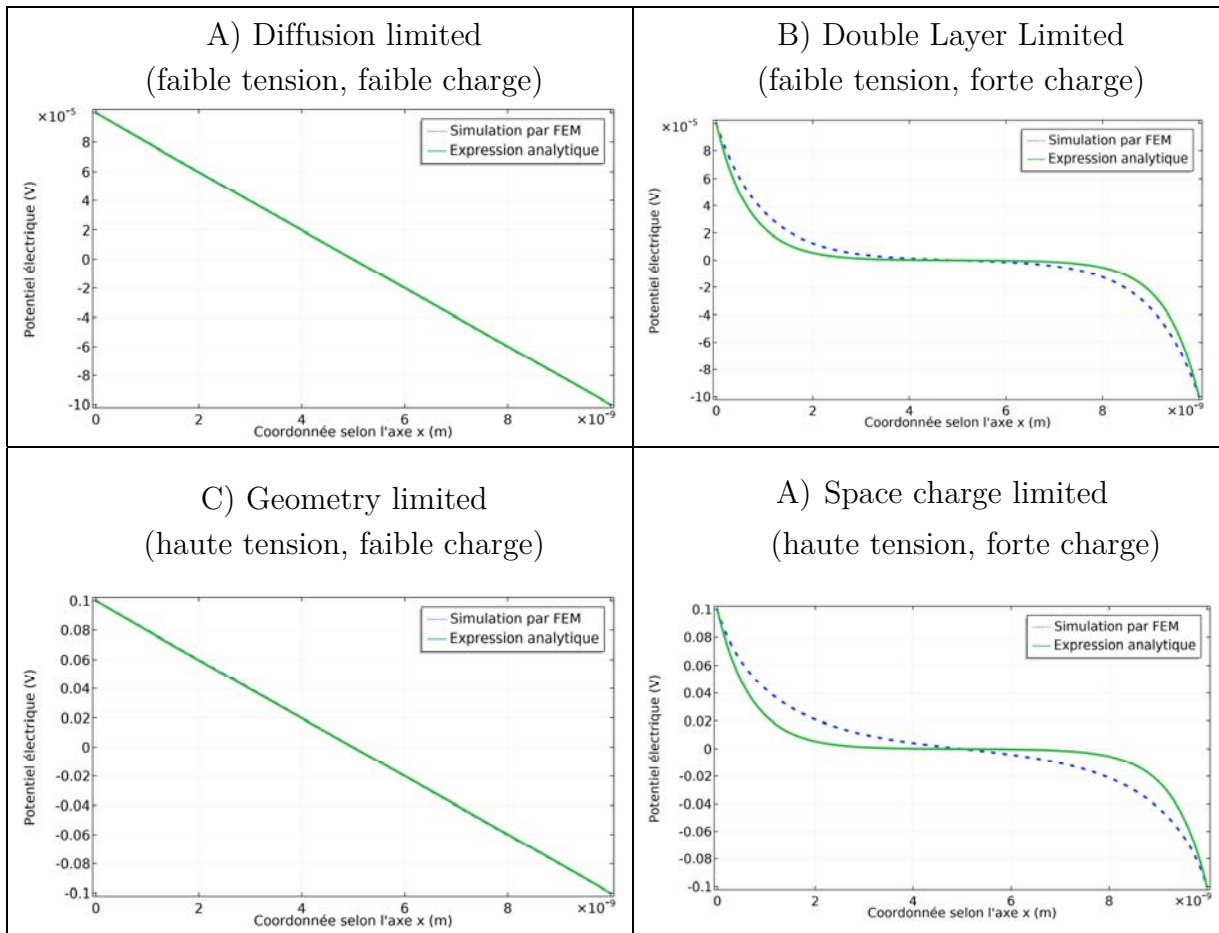


**Tableau 2-1** : Comparaison de la répartition de la densité ionique dans le cas d'une résolution par FEM et par fonction analytique pour 4 cas différents : A) Faible tension et faible concentration ionique. B) Faible tension et forte concentration ionique. C) Haute tension et faible concentration ionique. D) Haute tension et forte concentration ionique.

Dans le **Tableau 2-2**, nous avons représenté la comparaison de la répartition de la différence de potentiel au sein de l'électrolyte dans le cas d'une résolution par FEM et par fonction analytique pour quatre cas différents similaire à la **Figure 2.2**.

Nous remarquons que l'expression analytique de la répartition de la différence de potentiel épouse celle obtenue par FEM. Cependant, nous pouvons remarquer des écarts dans le cas B) et D) du **Tableau 2-2** plus marqués que pour le **Tableau 2-1**. Plus la différence de potentiel est grande, plus l'écart entre la simulation par FEM et l'expression analytique est grand. Cet écart est d'autant plus marqué si la concentration est élevée. Nous pensons que les résultats obtenus par l'expression analytique sont plus légitimes

que ceux obtenus par simulation par FEM et que ces erreurs proviennent de la finesse du maillage.



**Tableau 2-2 :** Comparaison de la répartition de la différence de potentiel au sein l'électrolyte dans le cas d'une résolution par FEM et par fonction analytique pour 4 cas différents : A) Faible tension et faible concentration ionique. B) Faible tension et forte concentration ionique. C) Haute tension et faible concentration ionique. D) Haute tension et forte concentration ionique.

Ainsi, nous avons pu étudier les phénomènes de conduction dans un électrolyte soumis à un champ électrique. En effet, nous avons pu visualiser la répartition de la concentration des ions et du potentiel électrique dans l'électrolyte au régime permanent à travers des fonctions analytiques. Afin d'obtenir ces fonctions analytiques, nous avons réalisé différentes hypothèses selon les conditions initiales. Pour permettre une étude temporelle, nous avons utilisé des méthodes numériques et en particulier la méthode des éléments finis avec le logiciel Comsol Multiphysics. Bien que les résultats obtenus semblent cohérents avec nos attentes, certaines limites ont été mentionnées et sont principalement dues au modèle théorique. Cependant, il ne s'agit pas exactement du même environnement que dans un condensateur électrolytique comme nous avons pu le

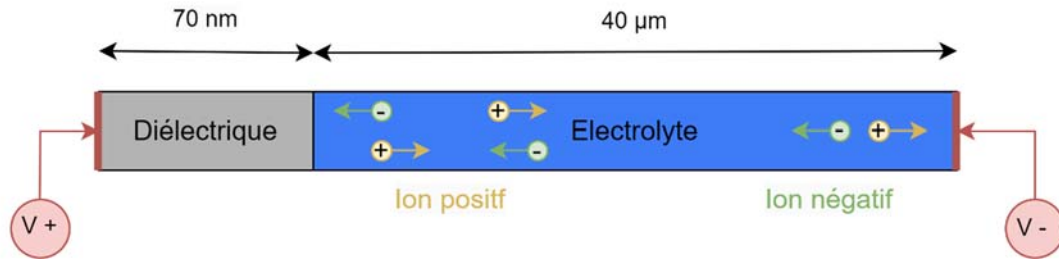
voir précédemment dans le premier chapitre. En effet, la présence d'un oxyde diélectrique sur l'une des deux électrodes modifie la répartition du champ électrique dans l'électrolyte.

### 2.3 Phénomènes de conduction dans un condensateur électrolytique

L'objectif de la modélisation des phénomènes de conduction dans un condensateur électrolytique est de réaliser des simulations afin de vérifier que l'ensemble de la surface nanostructurée soit exploitée. Pour cela, il faut vérifier qu'il existe une quantité suffisamment importante d'ions aux abords sur l'ensemble de la surface du diélectrique. En effet, les ions négatifs porteurs d'électrons vont apporter un excès de densité de charges négatives au plus proche du diélectrique. L'accumulation des ions négatifs sur le diélectrique va induire un potentiel électrique négatif. Par conséquent, le potentiel négatif appliqué à la contre électrode va pouvoir se propager jusqu'au diélectrique par l'intermédiaire des ions négatifs. Ainsi, la différence de potentiel électrique associé au champ électrique sera concentrée dans le diélectrique permettant un effet capacitif maximal. Cependant, si le champ électrique n'est pas entièrement contenu dans le diélectrique, dû à un mauvais transport ionique, alors l'effet capacitif sera moindre et les pertes par effet Joule plus importantes. L'objectif dans cette partie est de s'assurer, à partir des conditions respectant le cahier des charges du projet Marvelcap, que nous sommes bien dans une situation dans laquelle les ions négatifs permettent le transport de la charge au plus près du diélectrique.

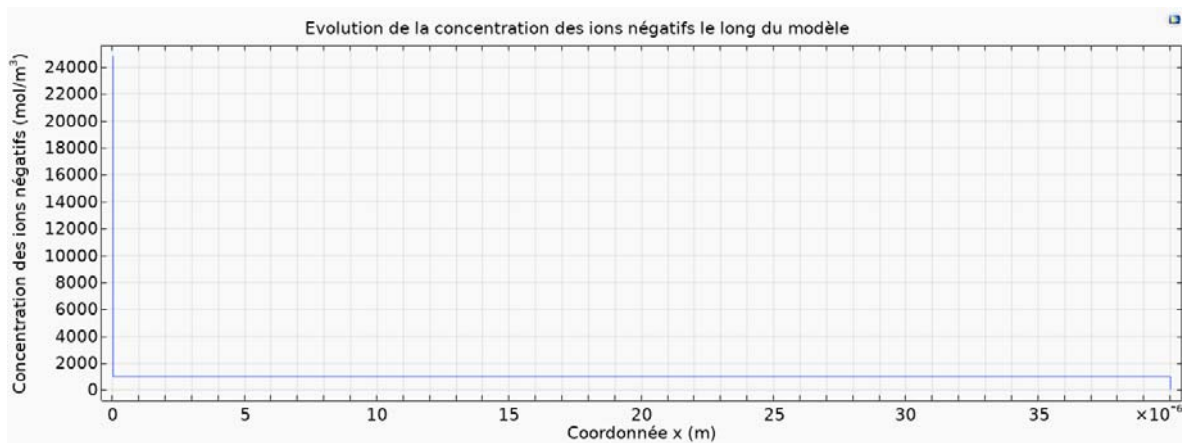
La simulation suivante a été conçue pour un modèle à une dimension afin de vérifier la faisabilité du concept dans le cadre de livrable réalisé pour le projet Marvelcap. Les résultats ont été obtenus après un temps suffisamment long afin d'obtenir un état d'équilibre ; il s'agit ici de l'état stationnaire. Dans cette simulation, nous appliquons une différence de potentiel de 50 volts sur un système composé d'un diélectrique accolé à l'électrolyte. Le diélectrique est un isolant ne laissant pas le courant circuler, mais se polarise sous l'effet d'un champ électrique. Le potentiel électrique positif  $V_+$  est appliqué d'un côté du diélectrique et le potentiel électrique négatif  $V_-$  est appliqué de l'autre côté du domaine, au bout de l'électrolyte comme représenté sur la **Figure 2.17**. Le potentiel électrique est imposé à partir de conditions de Dirichlet. Puisque nous imposons une différence de potentiel  $\Delta V = V_+ - V_-$  où  $V_+$  et  $V_-$  sont non nuls, il s'agit de conditions de Dirichlet non homogène.





**Figure 2.17** : Schéma du système électrolytique à une dimension de 40 070 nm de longueur pour une différence de potentiel  $\Delta V = V_+ - V_-$ .

Un des premiers résultats à observer est l'évolution de la concentration des ions négatifs le long du modèle comme représentée sur la **Figure 2.18**. Ces ions s'accumulent à l'interface entre électrolyte et le diélectrique. La répartition sous la forme d'exponentielle est si importante qu'elle nous apparait comme une discontinuité d'une forte et faible concentration ionique.

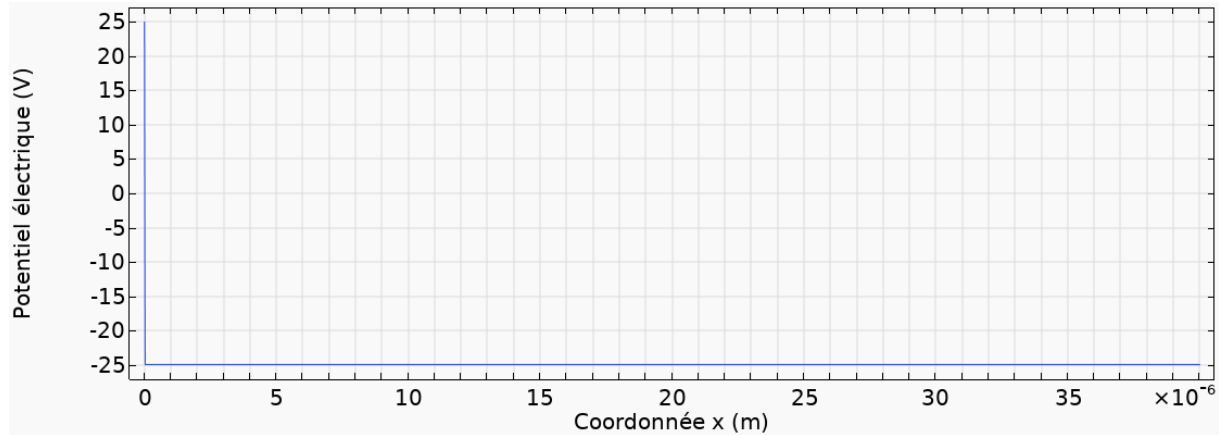


**Figure 2.18** : Simulation par éléments finis de la répartition de la concentration des ions négatifs le long du modèle pour un temps infini et une différence de potentiel de 50 V.

La majorité des ions positifs, et respectivement négatifs, migrent bien vers l'électrode ayant un potentiel porté négativement, et respectivement positivement. Un nombre suffisamment important d'ions vont alors s'accumuler sur l'électrode, et ce nombre va dépendre de la géométrie du système, de la concentration initiale d'ions et de la différence de potentiel électrique entre les deux électrodes. Cette concentration d'ions va avoir une incidence sur la répartition du potentiel électrique puisque le potentiel va rester à 25 V au bout du domaine au niveau du diélectrique. Les ions chargés négativement vont porter le potentiel négatif à l'interface du diélectrique et de l'électrolyte.

Dans le cas présent, la différence de potentiel dans l'ensemble du modèle vaut 50 V. La distribution du potentiel électrique est représentée sur la **Figure 2.19**. Nous observons bien que le potentiel négatif a été propagé dans l'électrolyte par les ions négatifs au plus près de la surface du diélectrique. Il s'agit donc d'un système type condensateur dans

lequel une différence de potentiel est appliquée de part et d'autre d'un isolant, ici notre diélectrique, produit un phénomène de stockage de charges électriques opposées. Il y a, d'une part, une quantité de charges ioniques au sein de l'électrolyte et, d'autre part, une même quantité de charges électriques.



**Figure 2.19** : Simulation par éléments finis de la répartition du potentiel électrique le long du modèle pour un temps infini et une concentration ionique initiale de  $1000 \text{ mol.m}^{-3}$ .

Nous observons bien l'utilité de l'électrolyte jouant le rôle de conducteur électrique pouvant amener le potentiel à la surface de l'électrode. Ce rôle sera crucial dans le cas de condensateur à base de nanotubes de carbone verticalement alignés (VACNT) permettant alors d'exploiter l'ensemble de la surface des nanotubes. De plus, il est possible de calculer la conductivité électrique de l'électrolyte par la relation suivante :

$$\sigma = uz^2e^2N_A^2(c_+ + c_-) \quad (2.23)$$

- Nombre d'Avogadro :  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Charge élémentaire :  $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
- Charge de l'ion :  $z$
- Concentration en ions positifs et respectivement négatifs :  $c_+$  et  $c_-$
- Mobilité de Nernst-Einstein :  $u = \frac{D}{RT}$

La distribution de la concentration en ions positifs et négatifs dans la simulation est symétrique c'est pourquoi la distribution des ions positifs n'est pas représentée. La concentration des ions positifs tend vers zéro au niveau de l'électrode positive où le diélectrique est présent, et réciproquement pour les ions négatifs. Cependant, dû au couplage de la densité de charges ioniques avec le potentiel, la concentration loin des extrémités reste inchangée. Afin de vérifier qu'aucune erreur ne se soit glissée dans la modélisation, il est possible de calculer la concentration moyenne en ions dans l'ensemble du système. La concentration des ions dans l'ensemble du modèle reste toujours à  $1000 \text{ mol.m}^{-3}$ , cela signifie qu'aucune perte n'est constatée au cours de la simulation. Bien qu'il existe des fluctuations infinitésimales issues de la simulation, la concentration des ions

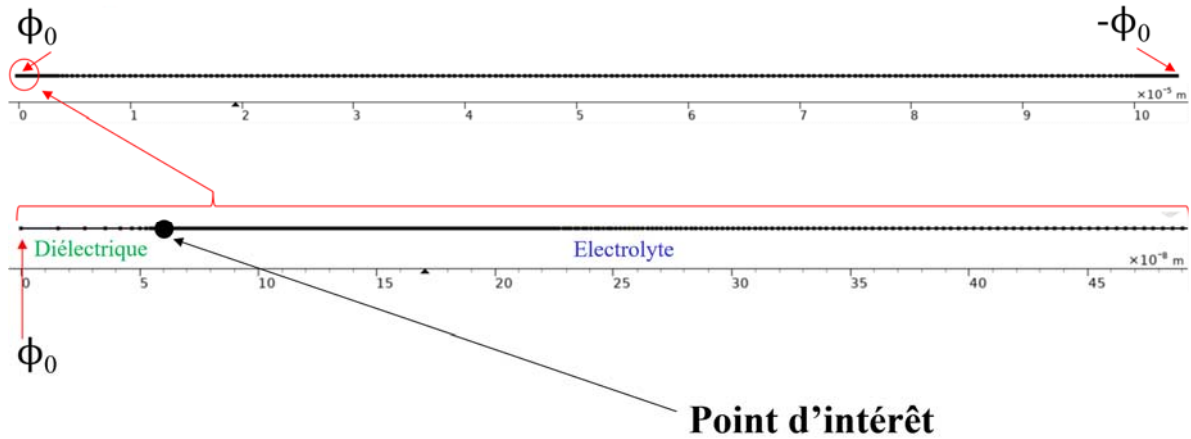
étant fixe, cela signifie que l'augmentation d'ions positifs (et respectivement négatifs) d'un côté du domaine d'étude est contrebalancée par une diminution de l'autre.

Nous avons pu vérifier que le comportement conducteur d'un électrolyte dans un condensateur électrolytique pouvait être simulé par FEM à l'état stationnaire. Par la suite, nous allons modéliser le comportement temporel des charges ioniques.

### 2.3.1 Comportement des charges ioniques

Dans cette partie d'étude, nous nous sommes intéressés à l'évolution temporelle du potentiel et de la concentration des ions de l'électrolyte. Dans la majorité des simulations, nous considérons un modèle géométrique à une dimension afin de limiter le nombre d'éléments composant le maillage à considérer et ainsi réduire le temps de calcul. Nous allons donc considérer deux électrodes en vis-à-vis séparées par un diélectrique d'oxyde d'aluminium ( $\epsilon_r = 8$ ) d'une épaisseur de 60 nm et d'un électrolyte de 100  $\mu\text{m}$ . Il s'agit ici des dimensions envisagées dans le cadre du projet Marvelcap hors nanotubes, dont le domaine d'étude est représenté sur la **Figure 2.20**. Bien que la simulation ne possède qu'une seule dimension, il est tout de même possible de définir la taille selon l'axe (Oy) et (Oz) permettant de réaliser des calculs de capacité. Nous avons alors défini arbitrairement une surface perpendiculaire à (Ox) de 1  $\text{m}^2$ .

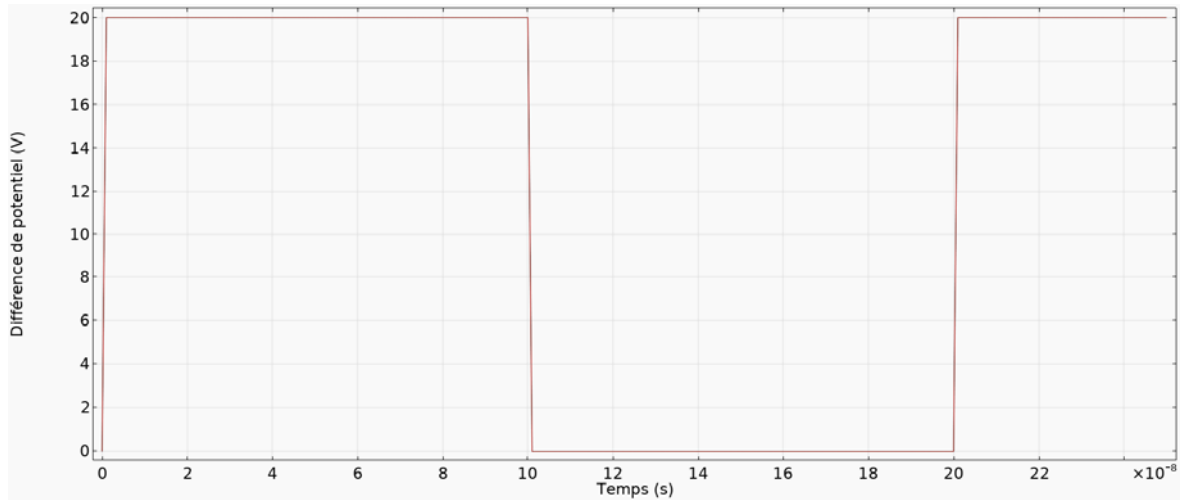
Pour rappel, afin de calculer numériquement le comportement d'un système physique, le logiciel de simulation COMSOL Multiphysics utilise la méthode des éléments finis. Cette méthode consiste à séparer l'espace du système physique en petits éléments pour résoudre numériquement des équations mathématiques. Il s'agit donc d'une résolution approchée dans laquelle la discrétisation influe sur l'approximation du résultat. Plus la discrétisation est fine, c'est-à-dire avec un maillage composé de petits éléments, plus le résultat sera précis. Cependant, plus le maillage est fin plus le nombre d'éléments à considérer augmente et par conséquent le temps de calcul aussi. La géométrie et le maillage du système étudié sont représentés sur la **Figure 2.20**. Nous pouvons remarquer que le maillage est plus fin à l'interface du diélectrique avec l'électrolyte comparé au reste du domaine. Ce raffinement de maillage peut aussi être remarqué à l'interface de l'électrolyte avec la contre électrode. Ce type de répartition de tailles d'élément de maillage est dû au besoin de précision à ces points d'intérêts de la simulation. A la contre électrode, un potentiel de  $-\phi_0$  est appliqué alors qu'un potentiel de  $\phi_0$  est appliqué à l'opposé du domaine. C'est donc à ces points qu'il y a de forts gradients de concentration d'ions. La taille d'éléments maximale située autour des deux points cités précédemment est de 0.01 nm. Cependant, la taille des autres éléments dans le reste de la simulation est de l'ordre de 100 nm afin de réduire le nombre d'éléments.



**Figure 2.20** : Représentation du modèle 1D et de son maillage, contenant la valeur des potentiels aux limites ainsi que le point d'intérêt pour la caractérisation du système.

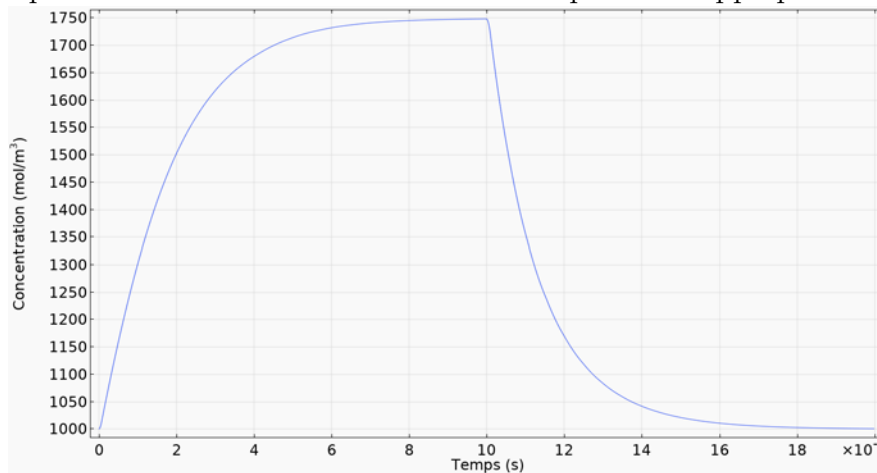
Les équations décrivant les phénomènes physiques mis en jeu dans la simulation ont déjà été décrites précédemment. La simulation réalise une étude temporelle de 250 ns avec un pas temporel de 0.1 ns. Le pas de la simulation aurait pu être encore plus petit afin d'obtenir des résultats d'autant plus précis, mais, pour les mêmes raisons que pour le maillage nous avons fait le choix de ne pas le prendre trop petit afin de limiter le temps de calcul.

Dans cette simulation, nous appliquons une différence de potentiel totale de 20 V en appliquant un potentiel de  $\phi_0 = 10$  V à l'électrode de travail ainsi que  $-\phi_0 = 10$  V à la contre électrode situés respectivement à gauche et à droite de la **Figure 2.20**. Afin d'étudier la dynamique temporelle du système, d'une part via les phénomènes d'excitation liés à l'application du potentiel et d'autre part via les phénomènes dits de relaxation lorsqu'aucun potentiel n'est appliqué, la différence de potentiel totale dans la simulation possède une forme d'impulsion type « créneau » (voir **Figure 2.21**). En effet, durant la première nanoseconde la différence de potentiel va varier de 0 V à 20 V dans le système puisque le pas temporel de la simulation est de 1 nanoseconde. La différence de potentiel est construite à partir de deux potentiels électriques symétriques entre les deux électrodes. Cette valeur de différence de potentiel n'a pas été choisie de manière aléatoire puisqu'elle permet de visualiser au mieux l'évolution temporelle du système. Cette évolution temporelle dépend cependant de la taille du système, du potentiel appliqué et de la concentration volumique initiale de l'électrolyte en ions. Durant la 100<sup>ème</sup> et 101<sup>ème</sup> nanoseconde la différence de potentiel va chuter à 0 V et rester à cette valeur durant 99 nanosecondes, nous permettant de nous intéresser à la relaxation du système. Puisque nous avons imposé une période de 200 nanosecondes à l'impulsion du potentiel électrique sous forme de créneau alors un second créneau suivra à la 200<sup>ème</sup> nanoseconde comme cela est représenté sur la **Figure 2.21**. Afin de respecter les constantes de temps du système, détaillées par la suite, nous nous intéresserons seulement aux 200 premières nanosecondes de la simulation.



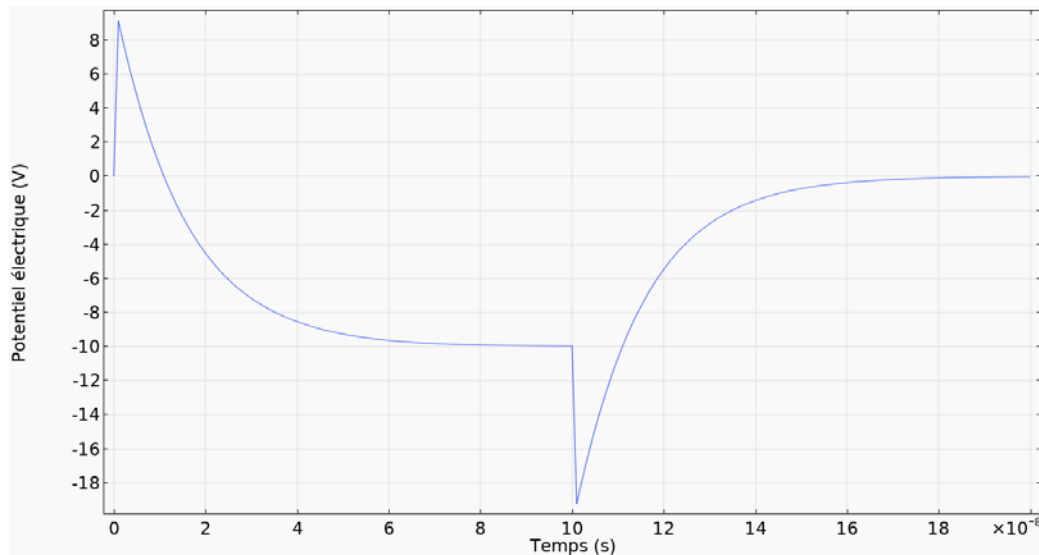
**Figure 2.21** : Evolution de la différence de potentiel appliquée entre les deux électrodes durant la simulation.

Lors d'une différence de potentiel appliquée entre les deux électrodes, les ions positifs (et réciproquement négatifs) de l'électrolyte vont migrer vers l'électrode négative (et réciproquement positive). L'accumulation et la relaxation des charges négatives ioniques, au point d'intérêt de la **Figure 2.20**, peuvent être visualisées sur **Figure 2.22**. Nous remarquons que la concentration ionique se comporte temporellement de la même manière lors de la mise sous tension du système que pendant la relaxation. Dans les deux cas, environ 10 nanosecondes sont nécessaires pour laisser la dynamique ionique se stabiliser en réponse à la variation de la différence de potentiel appliquée.



**Figure 2.22** : Evolution temporelle de la concentration ionique au point d'intérêt.

Comme le traduit l'équation de Poisson, l'accumulation de ces charges électriques va influencer le potentiel électrique en ce point et cette évolution temporelle peut être observée sur la **Figure 2.23**.



**Figure 2.23** : Evolution temporelle du potentiel électrique au point d'intérêt.

Deux éléments nous permettent d'attester que l'évolution temporelle du potentiel électrique au point d'intérêt dépend de la concentration ionique.

Premièrement, nous pouvons remarquer que le potentiel électrique du point d'intérêt de la **Figure 2.20** étant quasi similaire à celui de celui de l'électrode, nous aurions dû obtenir un potentiel de 10 V au bout d'une nanoseconde au point d'intérêt. En effet la polarisation électrique est quasi instantanée comparée à la dynamique des ions dans le système. Puisque la concentration des ions négatifs au point d'intérêt est passée de 1000 mol.m<sup>-3</sup> à 1300 mol.m<sup>-3</sup> en une nanoseconde, nous avons donc une augmentation de la charge négative et par conséquent une diminution du potentiel positif. C'est pourquoi la montée en tension de 0 à 10 V en 1 ns est en partie compensée par la diminution du potentiel électrique induit par l'augmentation de la quantité de charges ioniques au point d'intérêt.

En second lieu, la constante de temps caractérisant la rapidité de l'évolution temporelle du potentiel électrique au point d'intérêt semble similaire à celle caractérisant l'évolution de la concentration ionique. Il semblerait que l'évolution du potentiel et de la concentration au cours du temps possède une allure exponentielle. Une étude détaillée sur ces constantes de temps est réalisée par la suite. Une caractérisation temporelle du comportement ionique par rapport à la différence de potentiel appliquée donne une information sur la réponse en fréquence du conducteur ionique. C'est pourquoi nous allons porter une attention particulière sur la caractérisation temporelle de ces phénomènes par la suite.

### 2.3.2 Dynamique temporelle et constante de temps

La constante de temps caractérise la rapidité de l'évolution d'une grandeur physique dans le temps. Elle est assimilée au temps de relaxation qui représente le temps nécessaire pour qu'un système se stabilise après une perturbation.

Dans cet axe d'étude temporelle, nous considérons seulement le cas où le condensateur se charge, c'est-à-dire lorsque nous appliquons une différence de potentiel électrique à un moment où le condensateur était stable. Par conséquent, nous pouvons nous intéresser aux phénomènes transitoires du potentiel électrique à l'interface diélectrique / électrolyte associés aux phénomènes transitoires du mouvement ionique dans l'électrolyte. Afin d'obtenir des informations plus précises et de pouvoir comparer leur évolution temporelle, des interpolations mathématiques ont été réalisées.

Afin d'interpoler l'évolution temporelle du potentiel électrique lors de la mise en charge du condensateur, nous avons considéré la fonction  $f_1$  suivante comme la plus adéquate :

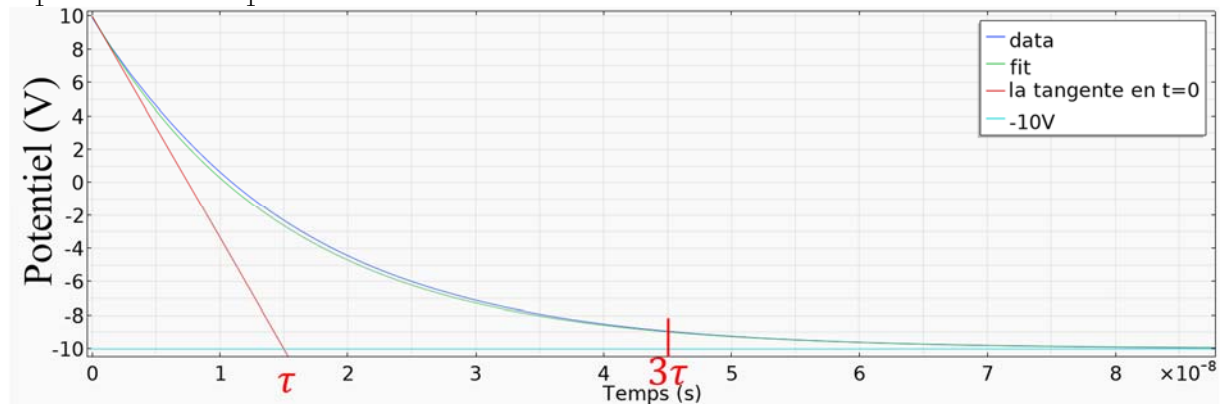
$$f_1(x) = A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + B_1 \quad (2.24)$$

Avec :  $A_1$  et  $B_1$  des constantes et  $\tau_1$  la constante de temps caractérisant la rapidité de l'évolution temporelle.

Cette fonction mathématique permet de déduire la constante de temps de l'évolution du potentiel électrique. Il s'agit d'une fonction ayant une diminution décélérée ou autrement dit une « décroissance exponentielle ». Au bout du temps  $5\tau$  la fonction (2.24) atteint  $e^{-5}$  de l'amplitude finale par rapport à l'initiale, soit 95 %. Cette valeur finale est associée à la valeur du régime permanent lorsque le système est considéré comme stable.

Afin de réaliser ce type d'interpolation et de déterminer les coefficients  $A_1, B_1$  et surtout  $\tau$ , nous avons utilisé un programme sur python utilisant « SciPy », une bibliothèque de fonctions pour l'analyse scientifique. Celle-ci contient une sous-bibliothèque « SciPy optimize » qui fournit des fonctions permettant de minimiser (ou de maximiser) des fonctions, éventuellement soumises à des contraintes.

Nous avons alors représenté sur la **Figure 2.24** la variation temporelle du potentiel électrique à l'interface électrolyte / diélectrique, la fonction interpolée avec les constantes adaptées, la valeur du potentiel à l'état permanent et la tangente en  $t = 0$  permettant la détermination de  $\tau_1$ . Un potentiel de -9V, soit 95% de la différence de potentiel électrique final estimée à 20 V, au bout de  $3\tau_1$  soit 45 nanosecondes, a pu être mesuré dans la simulation au point d'intérêt. Les valeurs des constantes de l'équation sont  $A_1 = 19.97 V$ ,  $B_1 = 9.97 V$  et  $\tau_1 = 15 ns$ .



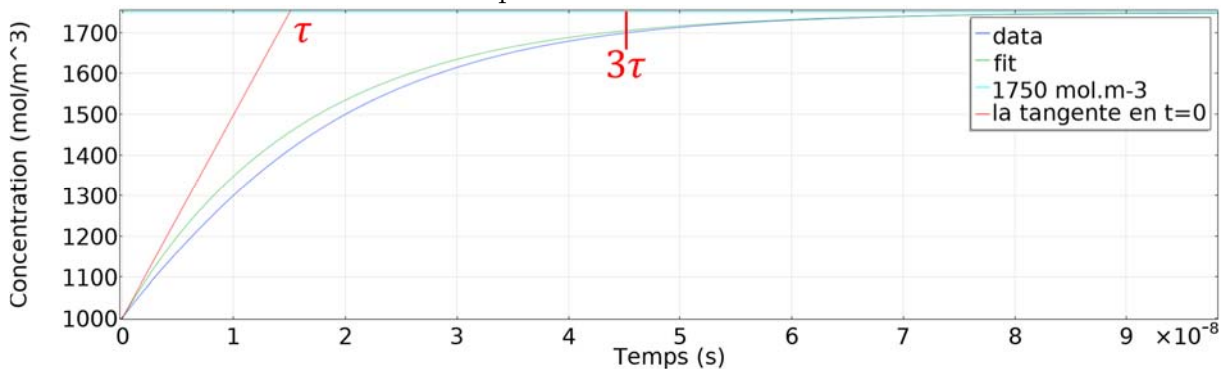
**Figure 2.24** : Variation temporelle du potentiel électrique à l'interface entre l'électrolyte et le diélectrique.

Afin d'interpoler l'évolution temporelle de la concentration des ions à l'interface entre l'électrolyte et le diélectrique lors de la décharge du condensateur, nous avons considéré la fonction  $f_2$  suivante comme la plus adéquate :

$$f_2(x) = A_2 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_2}}\right) + B_2 \quad (2.25)$$

Avec :  $A_2$  et  $B_2$  des constantes et  $\tau_2$  la constante de temps.

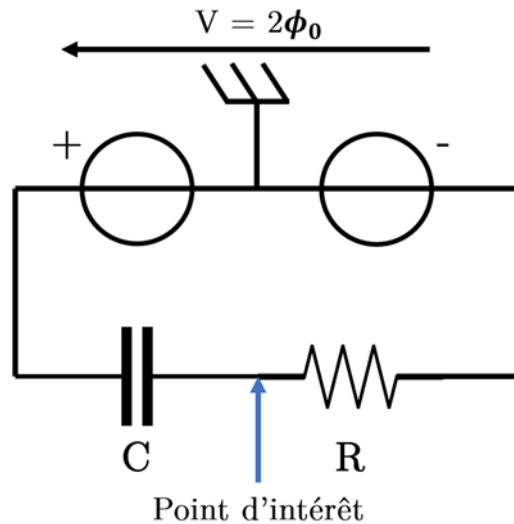
Cette fonction mathématique permet de déduire la constante de temps de l'évolution de la concentration ionique de la manière que nous avons pu déterminer pour le potentiel électrique. La fonction (2.25) possède une convergence croissante exponentielle de la même manière que la fonction (2.24) possède une convergence décroissante exponentielle. En réalisant une interpolation avec le programme réalisé sur Python présenté précédemment, nous avons pu trouver que  $A_2 = 750 \text{ mol.m}^{-3}$ ,  $B_2 = 1000 \text{ mol.m}^{-3}$  et  $\tau_2 = 15 \text{ ns}$ . Cette valeur de constante de temps a pu être retrouvée pour caractériser l'évolution de la concentration ionique et du potentiel électrique au point d'intérêt. Ainsi nous avons pu représenter sur (2.25) l'évolution de la concentration ionique au point d'intérêt en fonction du temps. Une concentration de  $1663 \text{ mol.m}^{-3}$ , soit 95% de la concentration finale estimée à  $1750 \text{ mol.m}^{-3}$ , au bout de  $3\tau_2$  soit 45 nanosecondes a pu être mesurée dans la simulation au point d'intérêt.



**Figure 2.25** : Variation temporelle de la concentration des ions à l'interface entre l'électrolyte et le diélectrique.

Dans cette section, nous allons considérer le modèle de la **Figure 2.20** comme un système capacitif composé d'une résistance interne. Par conséquent son schéma électrique équivaut à l'association d'une résistance et d'un condensateur série représenté sur **Figure 2.26**. Sur ce schéma électrique, nous pouvons remarquer la présence de deux sources de tension symboliser par un symbole + et - permettant d'appliquer un potentiel positif et négatif de part et d'autre du système par rapport à la masse.

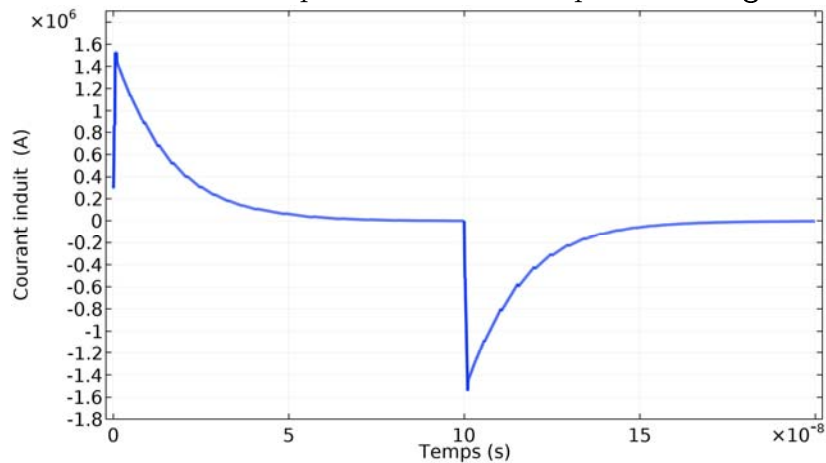




**Figure 2.26** : Schéma électrique équivalent d'un système RC série pour se charger et se décharger.

Ainsi, la constante de temps caractéristique valant 15 nanosecondes au point d'intérêt peut être obtenue, à partir de la **Figure 2.22** et **Figure 2.23** lors de la mise en charge du système, soit à travers l'étude temporelle de la variation de la concentration des ions ou du potentiel électrique soit à travers la détermination du produit RC.

En effet, le produit RC (résistance - condensateur) est une valeur qui gouverne la croissance de la tension à travers le prototype qui a la dimension d'un temps. Il est possible de déterminer sa valeur de capacité et sa valeur de résistance à travers la simulation réalisée. Il est possible de visualiser la valeur de la norme du courant induit par la variation de la tension électrique dans le diélectrique sur la **Figure 2.27**.



**Figure 2.27** : Evolution temporelle du courant induit dans le diélectrique lors de la charge et de la décharge du système.

Théoriquement, dans un circuit RC série alimenté par une source de tension U, nous pouvons déterminer la valeur de la résistance comme suit :

$$I(t = 0) = \frac{U(t = 0)}{R} \quad (2.26)$$

Cependant, comme représenté sur la **Figure 2.21**, le potentiel électrique n'est pas appliqué instantanément. En effet, il est nécessaire de définir la durée du temps de montée du potentiel électrique appliqué via les collecteurs de courant. Comme détaillé précédemment, une montée en tension de l'ordre de 1 nanoseconde avait été imposée. Par conséquent, nous pouvons déterminer la valeur du courant  $I(t = 1 \text{ ns}) = 1,52 \cdot 10^6 \text{ A}$ . Nous trouvons alors la formule suivante :

$$R = \frac{U(t = 1 \text{ ns})}{I(t = 1 \text{ ns})} = \frac{20[V]}{1,524 \cdot 10^6 \text{ A}} = 13,1 \mu\Omega \quad (2.27)$$

Il peut être intéressant de recalculer cette valeur de résistance en considérant l'électrolyte comme un conducteur cylindrique de section  $S$ , de longueur  $l$  et de conductivité  $\sigma$ . Dans ce cas-là, nous pouvons obtenir l'équation suivante :

$$R_{\text{conducteur}} = \frac{l}{\sigma S} \quad (2.28)$$

Pour cela nous avons utilisé l'équation (2.23) pour déterminer la valeur de la conductivité de l'électrolyte. Nous avons trouvé une conductivité de :  $\sigma = 7,51 \text{ S/m}$ . Nous considérons un électrolyte de longueur  $l = 100 \mu\text{m}$  et une section de  $1 \text{ m}^2$ . Pour rappel, nous avons précédemment indiqué que la simulation ne possède qu'une seule dimension, mais qu'il est tout de même possible de définir la taille selon l'axe (Oy) et (Oz) permettant de réaliser des calculs de capacité. Nous avons alors indiqué que nous avons défini arbitrairement une surface perpendiculaire à (Ox) de  $1 \text{ m}^2$ . Nous pouvons alors trouver comme une valeur de résistance  $R_{\text{conducteur}} = 13,3 \mu\Omega$  à partir de l'équation (2.28). Nous retrouvons approximativement la même valeur que celle obtenue à partir de l'équation (2.27) de l'étude du courant induit dans le système. Nous pouvons par conséquent conclure que la dynamique propre des mouvements des ions est négligeable par rapport au mouvement induit lors de la charge et décharge du système capacitif.

Concernant la capacité, il existe de nombreuses méthodes permettant de déterminer sa valeur. En utilisant les données géométriques que  $S = 1 \text{ m}^2$ ,  $d = 60 \text{ nm}$  et à partir de la formule (1.1), nous avons pu trouver que :

$$C = \frac{S \epsilon_0 \epsilon_r}{d} = 1,18 \text{ mF} \quad (2.29)$$

Nous pouvons donc définir la constante de temps  $\tau_{\text{équivalent}}$  du modèle équivalent RC de notre système tel que :

$$\tau_{\text{équivalent}} = RC = 15,5 \text{ ns} \quad (2.30)$$

Nous retrouvons la même valeur de constante de temps caractérisant le comportement temporel ionique des ions négatifs et l'évolution temporelle du potentiel électrique à l'interface de l'électrolyte et du diélectrique. Ainsi, pour ce type de système, la réponse fréquentielle est de 22 MHz maximum par exemple, au-delà de cette valeur, le système n'aura pas le temps d'atteindre son régime permanent dû à la conduction ionique. Par

conséquent, les valeurs de potentiels souhaitées ne seront pas atteintes et il y aura une perte d'énergie électrique stockée. De plus, si la charge ionique n'a pas le temps de s'accumuler à l'interface électrolyte/diélectrique, alors la quantité de charges stockées sera moindre puisque la différence de potentiel électrique ne sera pas la valeur nominale attendue. Cette contrainte n'est pas limitante puisque généralement les condensateurs électrolytiques ne sont pas employés dans des applications où la fréquence est supérieure à 10 kHz. Un effet inductif non désirable, dû à l'enroulement des conducteurs et à la géométrie du système, prédomine sur l'effet capacitif au-delà de cette gamme de fréquences.

En ayant considéré un modèle simple à 1D, nous avons pu étudier le comportement temporel de la conduction ionique dans un système assimilable à un condensateur électrolytique. Nous avons pu vérifier que l'électrolyte est un prolongement de la contre électrode d'un point de vue électrique. À l'aide d'une source de tension sous forme de créneau, nous avons pu étudier la constante de temps caractéristique de l'évolution de la concentration ionique et du potentiel électrique à l'interface entre le diélectrique et l'électrolyte. Cette constante de temps peut être retrouvée à l'aide d'un simple modèle RC. Nous avons pu étudier la réponse temporelle à une sollicitation et d'en déduire que le temps de réponse de la conduction des ions n'est pas limitant pour une utilisation de type condensateur électrolytique. Cependant, nous avons vu précédemment que les ions sont considérés comme une charge ponctuelle. Par conséquent, il est possible que la taille des ions puisse influencer le mécanisme de stockage d'énergie électrique via l'accumulation des ions sur la surface. De plus, l'utilisation d'électrodes recouvertes de tapis de VACNT peut générer des risques de congestion si la taille des ions est trop importante devant l'espace inter-VACNT disponible.

### 2.3.3 Risque de congestion

Pour rappel, l'électrolyte a pour rôle d'assurer la conduction entre la feuille d'aluminium portée au potentiel négatif et l'oxyde d'aluminium. L'électrolyte doit pouvoir facilement porter le potentiel négatif de la contre électrode au plus près du diélectrique via les ions porteurs de charges. Cette aptitude de l'électrolyte à laisser les charges électriques se déplacer est caractérisée par la conductivité et est sa propriété électrique principale.

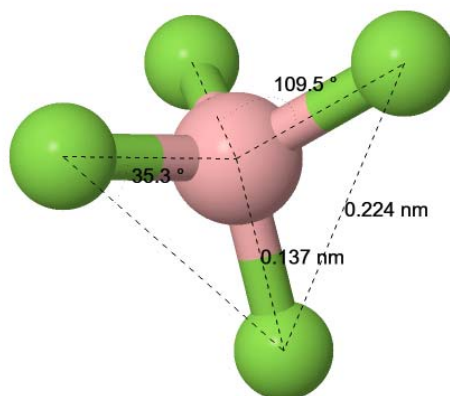
Dans le cadre du projet Marvelcap, l'électrolyte s'inspire des formulations similaires à celles des condensateurs électrolytiques en aluminium de haute performance. En effet, les applications en milieu avionique imposent des conditions particulières dues à l'environnement. Une formulation à base d'un mélange à 50% en masse de deux solvants a été choisie. D'une part le solvant gamma-butyrolactone (GBL) permet d'assurer la gamme de température (-44°C à 204°C) et d'autre part de l'éthylène glycol est utilisé afin d'améliorer la conductivité de l'électrolyte et en réduisant la viscosité de la solution. Concernant le sel, il s'agit d'un borate d'ammonium, comme pour les supercondensateurs,

le Tetrafluoroborate de Tetrabutylammonium (TBABF<sub>4</sub>) de concentration d'une molaire, qui est utilisé afin d'assurer la conductivité ionique de la solution.

Dans ces travaux, l'influence de la porosité sur le stockage des ions a été réalisée. Compte tenu de la présence de nanotubes de carbone verticalement alignés recouverts de diélectrique, il faut s'assurer que l'espace disponible inter-nanotube est suffisamment important pour que les ions puissent pénétrer. C'est pourquoi deux points importants sont détaillés ci-dessous : la taille des ions et l'espace inter-nanotubes. En effet, un faible diamètre leur permet d'accéder aux réseaux nanostructurés des électrodes tapissées de nanotubes de carbone.

Nous avons pu étudier la structure moléculaire de l'ensemble des composants de l'électrolytique, afin d'en déduire et d'approximer la dimension de chacun. Cependant, il est important de garder en tête que chaque liaison atomique de chaque molécule est due à un arrangement structural régissant un équilibre qui dépend des caractéristiques de l'environnement telles que la température, la pression et la concentration chimique à un temps donné.

L'ion Tetrafluoroborate (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) est un anion très couramment utilisé en tant que sel, dû à la taille des ions. Nous avons étudié la structure de cet ion puisqu'il s'agit des ions devant pénétrer dans l'espace inter-nanotube au plus proche de la nanostructure. La représentation de l'ion sur la **Figure 2.28** a été réalisée avec le logiciel de visualisation de structures chimiques en 3D Jmol [157]. Sur cette figure nous pouvons observer que la distance d'un atome de fluor à un autre a été estimée à 2.24 Å. En tenant compte du nuage électronique de la molécule, l'anion a un diamètre de 4.8 Å [158].

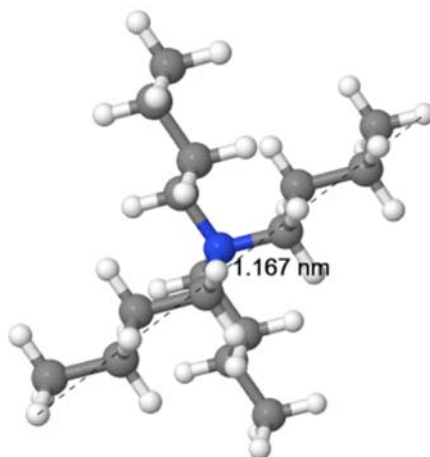


**Figure 2.28** : Représentation de l'ion Tetrafluoroborate (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>), composé d'un atome de bore (rose) entouré d'atomes de fluor (vert).

Ici, l'atome de Bore établit quatre liaisons par hybridation sp<sup>3</sup> et cela permet à la molécule d'obtenir une forme tétraédrique telle que la molécule de méthane CH<sub>4</sub> avec une paire non liante, justifiant la présence d'un angle d'environ 109° entre les deux liaisons du Bore avec Fluor.

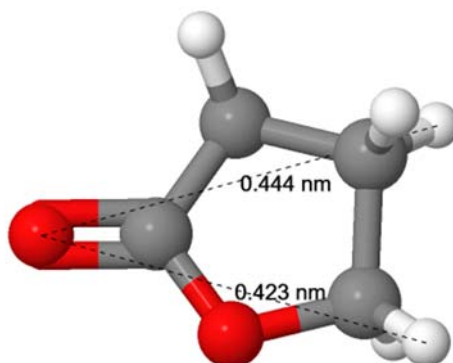
Pour ce qui est de l'ion positif Tetrabutylammonium (TBA<sup>+</sup>), la plus grande distance interatomique a pu être évaluée à 1.167 nm. Comme pour l'ion Tetrafluoroborate, il est

possible de visualiser sa représentation sur la **Figure 2.29**. Dans la littérature, il est estimé que la section efficace de collision moléculaire vaut  $1.66 \text{ nm}^2$  [159], ce qui est en accord avec la représentation de l'ion sur la **Figure 2.29**.

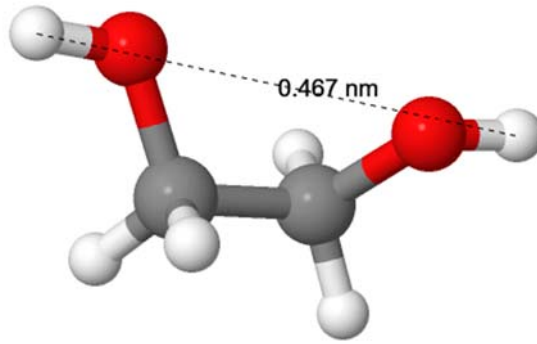


**Figure 2.29** : Représentation de l'ion Tetrabutylammonium ( $\text{TBA}^+$ ), composé d'un atome d'azote (bleu) entouré d'une structure composée de 16 atomes de carbone (gris) et de 36 atomes d'hydrogène (blanc).

Ces mêmes études peuvent être réalisées sur les molécules du solvant. Les molécules du GBL sont représentées sur la **Figure 2.30** et les molécules de l'éthylène glycol sur la **Figure 2.31**.



**Figure 2.30** : Représentation de la molécule composant la gamma-butyrolactone (GBL), composé d'une structure de deux atomes d'oxygène (rouge), de quatre atomes de carbone (gris) et de six atomes d'hydrogène (blanc).



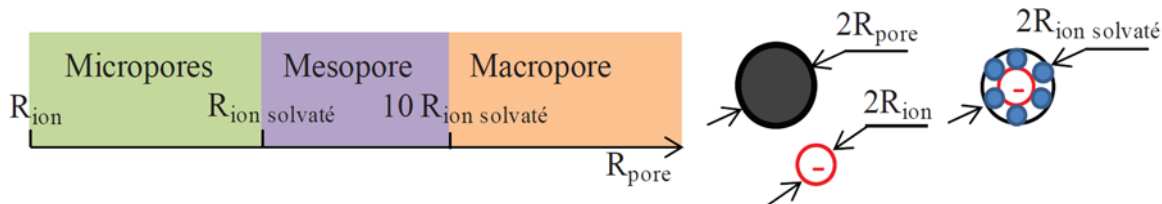
**Figure 2.31** : Représentation de la molécule composant l'éthylène glycol, composée d'une structure de deux atomes d'oxygène (rouge), de deux atomes de carbone (gris) et de six atomes d'hydrogène (blanc).

Nous pouvons alors regrouper l'ensemble de ces données géométriques de l'électrolyte envisagé dans le cadre du projet Marvelcap dans le **Tableau 2-3**.

	Ions négatifs	Ions positifs	Solvant EG	Solvant GBL
Rayon (nm)	0.20	0.55	0.25	0.25

**Tableau 2-3** : Rayons des molécules qui composent l'électrolyte envisagé.

De plus, nous notons que lorsque les sels sont dissous, une couche de solvation se met en place autour des anions et des cations, ce qui crée des structures moléculaires appelées ions solvatés. La taille finale de l'ion solvaté est définie par l'ion et le solvant associé. En se basant sur le **Tableau 2-3**, nous avons alors approximé le rayon maximal de l'ion solvaté à 1 nm puisque ce dernier va dépendre des conditions extérieures telles que la température et les forces pouvant s'exercer sur la molécule. Des études montrent que le mode de stockage des ions dans des espaces confinés de l'électrode, appelés pores, est dépendant non seulement de la taille des ions, de celle des pores, mais aussi dans certains cas également, de la couche de solvation de l'ion. En effet, il existe deux types de stockages ioniques à l'intérieur du pore à savoir le stockage avec désolvation et le stockage sans désolvation [160]. Cette division est à l'origine de la classification des pores représentée sur la **Figure 2.32**. Si l'espace de stockage ionique, l'espacement entre les nanotubes de carbone, est supérieur à dix fois le rayon de l'ion solvaté alors il s'agit du cas « macropore » dans lequel l'ion solvaté n'a pas de reconfiguration à réaliser pour pénétrer dans cet espace. Dans le cadre du projet Marvelcap, nous avons estimé la distance entre les nanotubes de carbone à 120 nm soit un espace très largement supérieur au rayon des ions solvatés. Du fait des dimensions importantes de l'espace inter-CNT, le rayon de courbure intérieur de cet espace n'a que peu d'impact sur le stockage des ions. Ainsi, dans ces conditions, tout se passe comme si l'électrode était plane vis-à-vis des ions.



**Figure 2.32** : Classification d'un pore en fonction des dimensions des charges ioniques [160].

Par conséquent, l'utilisation d'un électrolyte composé des molécules mentionnées ci-dessus ne limite pas les performances électriques du système. L'étude globale que nous avons réalisée dans ce chapitre en négligeant la taille des molécules reste valable puisque la taille des ions solvatés n'est pas suffisamment importante pour perturber les mécanismes de transports cités précédemment. De plus l'espace entre les nanotubes de carbone ne génère pas des risques de congestion ionique. L'ensemble de ces informations suggèrent l'utilisation de modèle électrique comme pour le circuit équivalent RC série, permettant de retrouver les mêmes résultats que pour un modèle multiphysique.

## Conclusion

Dans le chapitre 2, les équations régissant le transport des ions d'un électrolyte sous l'effet d'un champ électrique ont été décrites. Cependant, lorsque la concentration ionique de l'électrolyte est suffisamment importante alors la répartition des ions va influencer le potentiel électrique. L'interaction mutuelle traduit un problème compliquant la détermination de solutions à ce problème. Malgré tout, des solutions ont pu être approximées selon les conditions initiales du système. Ainsi, le transport ionique peut être décrit de deux différentes manières selon l'importance de la concentration ionique. En effet, nous avons pu voir que la concentration ionique influe plus ou moins sur le potentiel électrique. Dans chacun des deux cas, nous pouvons distinguer le cas où la différence de potentiel est inférieure ou supérieure à 25 mV correspondant à deux nouveaux jeux d'approximation. Ainsi quatre types de solutions analytiques ont pu être trouvées.

Deux autres méthodes de résolutions du problème ont été explorées, il s'agit de la méthode des différences finies et de la méthode des éléments finis. Cependant, dû aux effets non linéaires du problème, nous n'avons pas développé la méthode des différences finies. À l'aide de la méthode des éléments finis, une étude temporelle sur la conduction ionique dans un électrolyte en présence d'un diélectrique comme dans un condensateur électrolytique, a pu être réalisée. Les résultats de la simulation par la méthode des éléments finis à 1D ont été présentés et sont conformes aux attentes. Ces résultats concernent la distribution de la densité de charges ioniques ainsi que son influence sur le potentiel électrique dans le modèle. Il a pu être vérifié que les ions chargés négativement réalisent le rôle de conducteur en s'accumulant au plus près du diélectrique. Bien que les résultats obtenus par simulation FEM à une dimension, conformes aux dimensions du projet MarvelCap, soient prometteurs, le temps de calcul est trop important pour réaliser des simulations en 3D.

Une des limites importantes du modèle Planck-Nernst-Poisson (PNP), est la notion de charge ponctuelle. Ainsi, une étude a été entreprise sur le rapport de la taille des ions solvatés par rapport à celle des cavités inter-VACNT et a montré qu'au niveau moléculaire le stockage électrique s'effectue comme avec une électrode plane. De plus, il a pu être vérifié que l'électrolyte se comporte bien comme un conducteur qui temporellement s'apparente à un système RC série. Ces points suggèrent qu'il est possible de réaliser un modèle purement électrique pour caractériser le système type condensateur électrolytique présenté dans le chapitre 1. C'est pourquoi une approche purement électrique, permettant de diminuer le temps de calcul du problème non linéaire, va être développée par la suite.



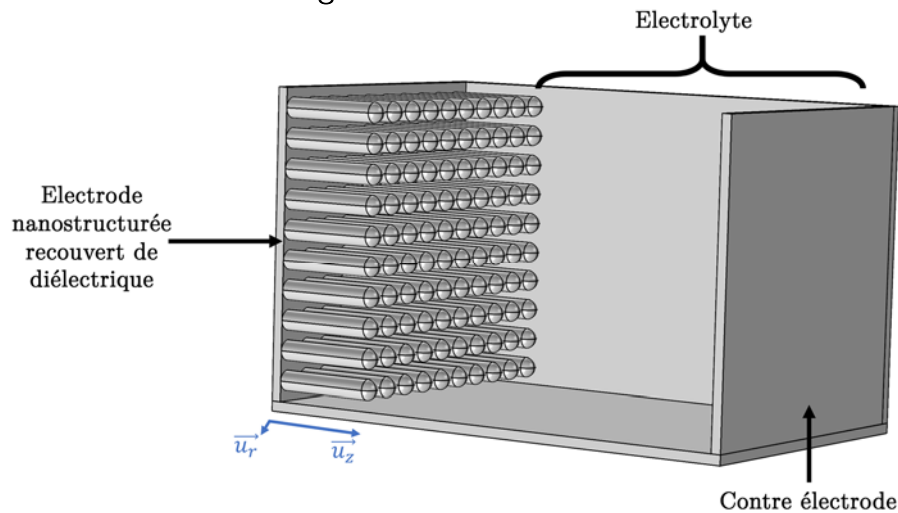


## Chapitre 3 Etude du comportement électrique du système

Comme il a pu être vu dans le chapitre précédent, les simulations de Finite Element Method (FEM) de la dynamique des ions dans l'électrolyte sont trop coûteuses pour les réaliser à deux ou trois dimensions. Pour nous diminuer le temps de calcul du problème non linéaire, nous allons considérer l'électrolyte comme un simple conducteur électrique. Cela est possible puisque nous avons démontré dans le chapitre 2 que la dynamique des ions et les tailles de ces derniers n'induisaient pas de comportements différents de phénomènes de conduction. De cette manière, nous allons pouvoir considérer des études ayant des géométries particulières afin de déterminer les limites de fonctionnements du prototype. Ces limites de fonctionnement sont associées aux phénomènes de conduction dans les nanotubes de carbone et des mécanismes de stockage électrique dans l'isolant. Ainsi, nous présentons en première partie une méthode pour déterminer les paramètres macroscopiques d'un condensateur à partir des simulations électromagnétiques développées. Par la suite, nous étudierons l'influence des VACNT sur le champ électrique réparti dans l'isolant. Et de cette étude s'ensuivront des travaux sur les risques de claquage diélectrique associé à de fortes tensions.

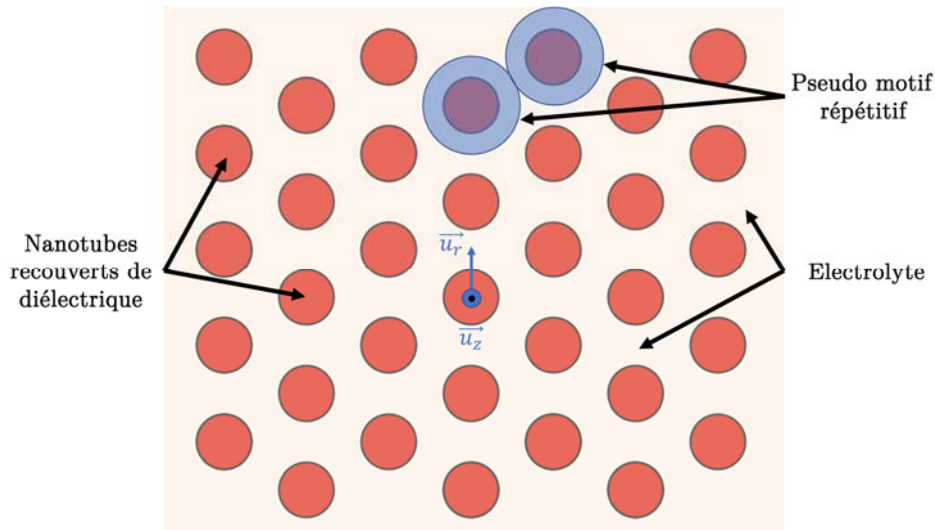
### 3.1 Détermination de paramètres par la méthode des éléments finis

Nous allons considérer une géométrie similaire pour l'étude de l'électrostatique et de l'électrocinétique. Afin d'introduire correctement cette géométrie, nous allons considérer un schéma tridimensionnel de la **Figure 3.1**.



**Figure 3.1** : Schéma tridimensionnel du prototype aux dimensions fictives dans lequel une électrode nanostructurée recouverte de diélectrique est face à une contre électrode séparée par un électrolyte.

Sur ce schéma nous prenons en compte un pseudo-axe cylindrique ( $\vec{u}_r, \vec{u}_z$ ) utile pour les différentes représentations utilisées dans la suite de cette étude. Ainsi les nanotubes recouverts de diélectrique sont colinéaires entre eux et à l'axe  $\vec{u}_z$ . De plus, les deux différentes électrodes sont face à face et séparées par un électrolyte transparent pour la lisibilité du schéma. Afin de faciliter la compréhension du schéma, les dimensions n'ont pas été respectées puisque les nanotubes possèdent un rapport de longueur sur largeur trop élevé. En se plaçant d'un point de vue de la contre électrode et direction  $-\vec{u}_z$ , nous pouvons visualiser le sommet des nanotubes comme représenté sur la **Figure 3.2**. Il est important de garder en tête que l'électrolyte est présent dans l'ensemble des interstices entre les nanotubes.



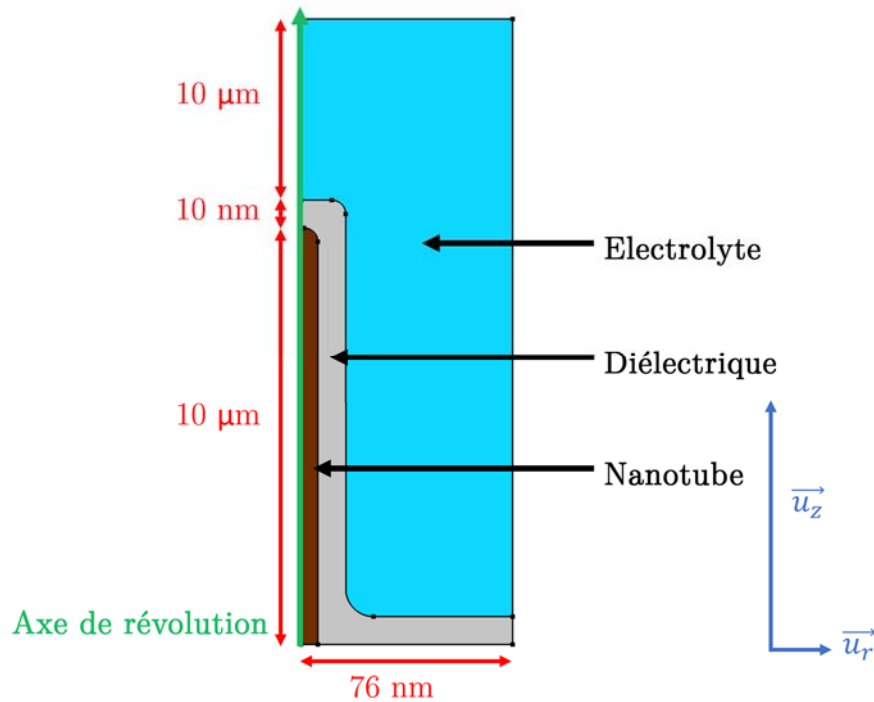
**Figure 3.2** : Visualisation d'électrode nanostructurée d'un point de vue de la contre électrode selon la direction  $-\vec{u}_z$ .

En considérant les nanotubes parfaitement colinéaires à l'axe  $\vec{u}_z$ , il est possible d'obtenir un arrangement des nanotubes comme sur la **Figure 3.2**. Ainsi, sur chaque nanotube nous pouvons définir un pseudo-motif répétitif sous la forme d'un cercle bleu sur le schéma. Ce motif va se répéter sur l'ensemble de l'électrode par une simple translation dans le plan de l'électrode. Bien que la maille élémentaire de cette géométrie serait un hexagone centré sur un nanotube, nous considérons que le pseudo-motif répétitif de l'électrode est de simple cercle centré sur un nanotube.

De cette manière nous pouvons considérer simplement ce pseudo-motif répétitif comme étant un motif élémentaire pour simplifier la géométrie complexe afin de réduire le temps de calcul des simulations. Il nous suffira de prendre en compte un facteur  $N$  associé au nombre de nanotube sur l'électrode afin de retrouver les caractéristiques macroscopiques.

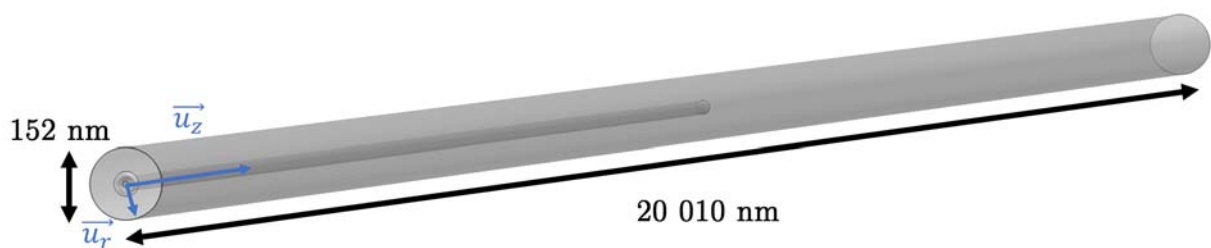
L'élément géométrique répété est simplement un cylindre centré sur un nanotube sur lequel une couche d'alumine est présente. Il est de nouveau possible de simplifier cette géométrie en utilisant une géométrie en 2D axisymétrique centrée sur un nanotube, comme sur la **Figure 3.3**. Cette représentation se place dans le plan des axes ( $\vec{u}_r, \vec{u}_z$ ) et permet de définir un axe de révolution représenté en vert sur cette même figure. De

nouveau, les longueurs du système ne sont pas aux dimensions pour permettre une meilleure visualisation. Les données géométriques ont été notées sur le schéma et nous pouvons remarquer la faible épaisseur du diélectrique de 10 nm par rapport à la longueur du nanotube de 10  $\mu\text{m}$ .



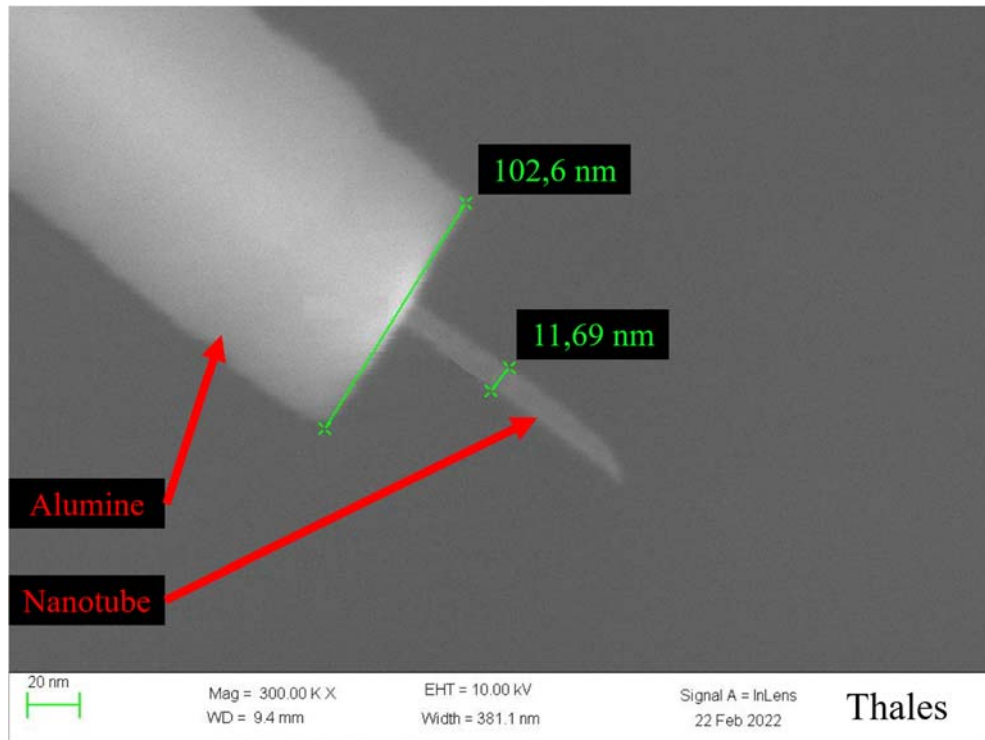
**Figure 3.3** : Schéma simplifié du motif élémentaire dans un modèle 2D axisymétrique centré sur un nanotube recouvert de diélectrique entouré d'électrolyte.

Nous pouvons visualiser la révolution de cette géométrie permettant d'obtenir le nanotube, le diélectrique et l'électrolyte contenus dans le motif élémentaire de l'électrode. Une représentation tridimensionnelle de cette géométrie est visualisable sur la **Figure 3.4**.



**Figure 3.4** : Représentation tridimensionnelle de la surface de révolution de la géométrie issue du modèle 2D axisymétrique.

L'ensemble de ces représentations a été confirmé par une capture prise au microscope électronique en transmission (MET) par nos partenaires du projet MarvelCap, voir **Figure 3.5**. De plus une géométrie cylindrique a pu être confirmée par la forme du dépôt d'alumine sur les VACNT confirmant nos choix de modélisation.



**Figure 3.5** : Image prise au TEM d'un nanotube de 11,69 nm de diamètre recouvert d'environ 40 nm d'alumine.

À l'heure actuelle, il n'a pas été possible de réaliser le prototype expérimental. Ainsi, plusieurs structures globales du composant sont envisageables et par conséquent aucune géométrie n'a encore été imposée. Certains critères de construction globale du projet ont été définis. Il a été défini que la longueur d'un nanotube développé par NAWA Technologies est de l'ordre de 10 à 50  $\mu\text{m}$  pour un rayon d'environ 6 nm. Le dépôt d'alumine varie d'une épaisseur allant de 10 nm à 60 nm. Ces dimensions ne permettant pas une représentation des résultats compréhensible, nous avons défini trois zones d'études :

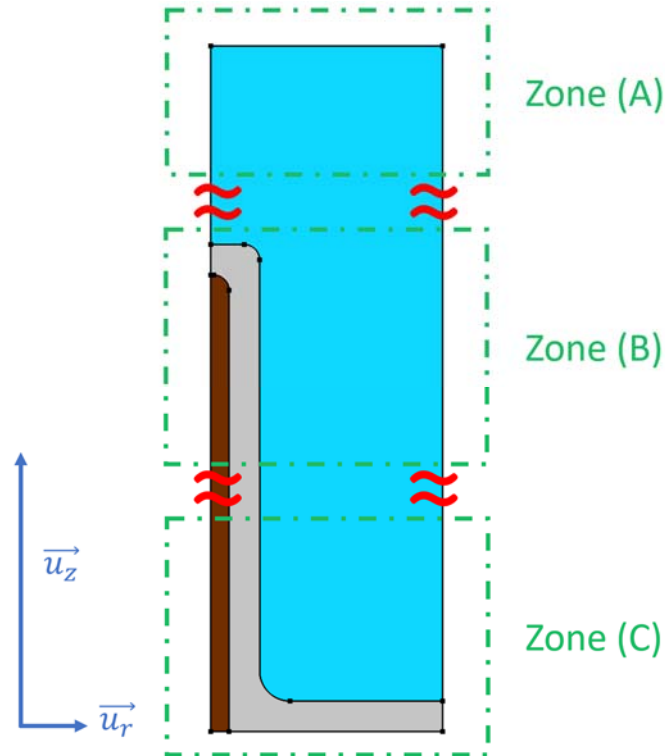
- la base des nanotubes recouverts de diélectrique ;
- la pointe des nanotubes recouverts de diélectrique ;
- la contre électrode.

Nous pouvons visualiser ces trois zones d'études sur la **Figure 3.6**. Il s'agit d'une représentation dans laquelle les rapports de longueur sur largeur ont été diminués et schématisés par les symboles  $\approx$ . Sur cette figure, nous pouvons visualiser les trois zones d'intérêts du modèle (A), (B) et (C).

En (A), nous pouvons visualiser la réelle contre-électrode permettant la circulation d'une densité de courant électrique.

En (B), nous avons la pointe du nanotube de carbone recouvert de diélectrique. Il s'agit d'une zone d'étude sensible comme nous le verrons par la suite.

En (C), la base du nanotube associé à la plus grande distance de la contre-électrode.



**Figure 3.6** : Schéma simplifié du modèle 2D axisymétrique centré sur un nanotube recouvert de diélectrique entouré d'électrolyte contenant les trois zones d'intérêt (A, B, C) séparées par de grandes distances schématisées par les symboles  $\approx$ .

De manière générale, il est important de scinder l'étude de l'électrostatique et des courants continus puisqu'il n'est pas possible d'obtenir des effets capacitifs issus de l'électrostatique avec les effets de conduction où les champs varient dans le temps. En effet, les équations de Maxwell se divisent entre les cas de l'électrostatique et des courants continus puisqu'il s'agit de phénomènes mutuellement exclusifs. L'électrocinétique permet l'étude de la répartition de courant dans les conducteurs et l'électrostatique définit le comportement du champ électrique dans les isolants. C'est ainsi qu'à partir de l'électrostatique nous pouvons caractériser le comportement capacitif d'un système. Tandis qu'avec l'électrocinétique, nous pouvons calculer l'effet résistif des éléments conducteurs d'un système.

### 3.1.1 Cas d'étude pour la détermination de la résistance et de la densité de courant

#### 3.1.1.1 Mise en équation du modèle électrique

Afin de s'intéresser à la répartition du courant dans les conducteurs, il est nécessaire de résoudre les équations suivantes :

$$\text{rot } \mathbf{E} = 0 \quad ; \quad \text{div } \mathbf{J} = 0 \quad ; \quad \mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} \quad (3.1)$$

Avec :

- Vecteur du champ électrique :  $\mathbf{E}$
- Vecteur de la densité de courant :  $\mathbf{J}$

Il s'agit des équations clefs pour la résolution de l'ensemble des problèmes électrocinétique en utilisant la FEM [152]. Les formulations électrocinétiques permettent de calculer la résistance électrique d'un conducteur à partir du bilan de puissance :

$$\int_{\Omega_c} \mathbf{J} \cdot \mathbf{E} = RI^2 = \frac{U^2}{R} \quad (3.2)$$

Avec :

- Différence de potentiel électrique :  $U$
- Résistance :  $R$
- Courant électrique :  $I$

Dans nos simulations et dans le cas général, nous imposons un potentiel scalaire électrique  $v$ . Ainsi nous devons résoudre, à partir de la différence de potentiel, la loi de Faraday et la loi d'Ampère qui sont respectivement :

$$\text{rot } \mathbf{E} = - \text{rot } \text{grad } v = 0 \quad ; \quad \text{div } \mathbf{J} = \text{div } (-\sigma \text{grad } v) = 0 \quad (3.3)$$

Il s'agit de la formulation en «  $v$  » à partir de laquelle nous pouvons déterminer la résistance de sorte que :

$$R_v = \frac{U^2}{\int_{\Omega_c} \mathbf{J} \cdot \mathbf{E}} = \frac{U^2}{\int_{\Omega_c} \sigma \|\text{grad } v\|^2} \quad (3.4)$$

Il serait également possible d'imposer un courant et de résoudre le problème avec la formulation en «  $\mathbf{T}$  » selon l'équation (3.5). Cela consiste à utiliser un potentiel vecteur «  $\mathbf{T}$  » pour définir le courant électrique.

$$\text{rot } \mathbf{T} = \mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} \quad (3.5)$$

L'intérêt d'employer ce potentiel vecteur est qu'il permet d'exprimer la résistance en fonction du courant électrique imposée via la condition de Neumann non homogène. En effet, il n'est pas nécessairement obligé de spécifier seulement le potentiel électrique via la condition de Dirichlet comme nous l'avons réalisé dans le chapitre précédent mais il est possible de spécifier la densité de courant.

De cette manière la loi d'Ampère et la loi de Faraday se présentent sous la forme suivante :

$$\text{rot } \mathbf{E} = \text{rot } \left( \frac{\text{rot } \mathbf{T}}{\sigma} \right) = 0 \quad ; \quad \text{div } \mathbf{J} = \text{div } (\text{rot } \mathbf{T}) = 0 \quad (3.6)$$

Et ainsi, nous pourrions aussi calculer la résistance comme suit :

$$R_T = \frac{\int_{\Omega_c} \mathbf{J} \cdot \mathbf{E}}{I^2} = \frac{\int_{\Omega_c} \frac{1}{\sigma} \|\text{rot } \mathbf{T}\|^2}{I^2} \quad (3.7)$$

La résolution des problèmes et donc la détermination de  $R_T$  nécessite, en plus de l'ensemble des formules ci-dessus, la définition des matériaux, du maillage et des conditions de bords dans l'ensemble des différents domaines de la géométrie.

Dans l'étude de la répartition des courants électriques, nous nous intéressons aux conditions aux limites du domaine d'étude. Le domaine modélisé possède trois conditions aux limites différentes, représentées sur la **Figure 3.7** :

1. la condition aux limites est une isolation électrique ( $\mathbf{n} \cdot \mathbf{J} = 0$ ) représentée en rouge sur la **Figure 3.7**. sur l'ensemble de ses frontières extérieures, qui est associée à la condition de Neumann homogène ;
2. la condition Neumann non homogène représentée en violet. Pour justifier l'existence de cette condition, nous allons considérer deux contributions à la densité de courant lors de la charge et la décharge d'un condensateur parfait. Tout d'abord, il existe dans l'espace la densité de courant de déplacement de Maxwell ( $\mathbf{J}_{DM}$ ) lié à la variation temporelle du champ électrique, noté :

$$\mathbf{J}_{DM} = \epsilon_0 \frac{d\mathbf{E}}{dt} \quad (3.8)$$

Ensuite nous avons dans un diélectrique, le courant de polarisation ( $\mathbf{J}_P$ ) est également présent. Ce courant est lié à la polarisation des molécules individuelles du matériau diélectrique. Même si les charges ne peuvent pas circuler librement dans un diélectrique, les charges des molécules peuvent se déplacer légèrement sous l'influence d'un champ électrique. Cette densité de courant de polarisation se note :

$$\mathbf{J}_P = \frac{d\mathbf{P}}{dt} \quad (3.9)$$

Avec : le vecteur polarisation  $\mathbf{P}$ .

Les deux contributions au courant sont combinées définissant la densité de courant de déplacement comme suit :

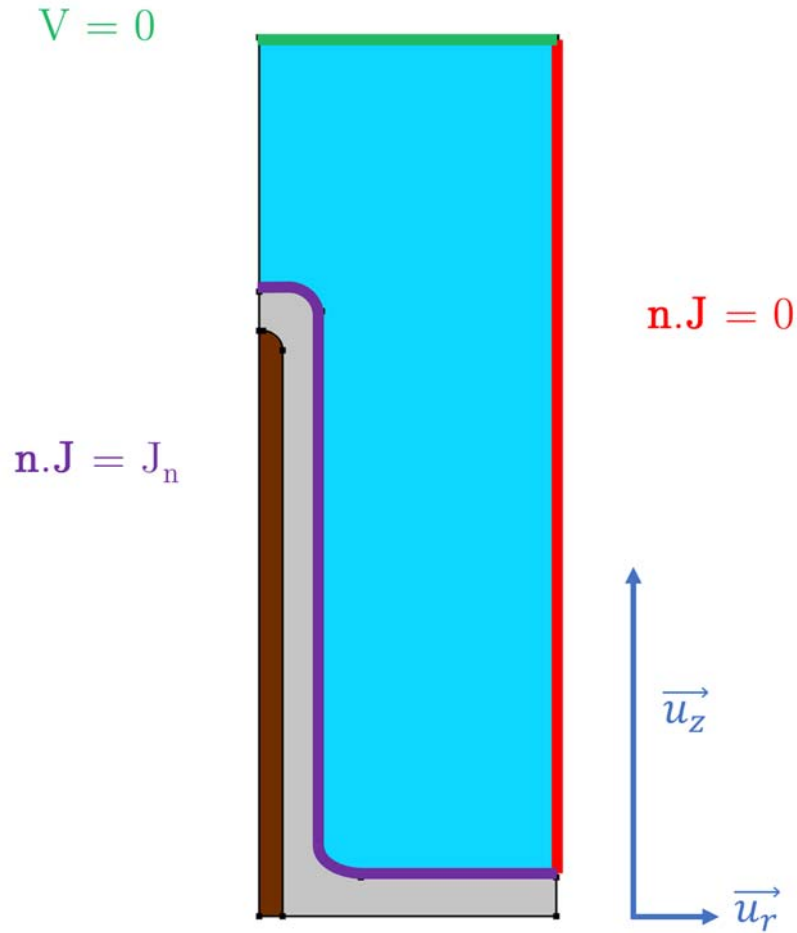
$$\mathbf{J}_D = \epsilon_0 \frac{d\mathbf{E}}{dt} + \frac{d\mathbf{P}}{dt} \quad (3.10)$$

Le champ électrique et le champ de polarisation sont orientés perpendiculairement à la surface du diélectrique dans un condensateur parfait. A partir de l'équation (3.10), nous en déduisons que le courant de déplacement est dirigé selon la même orientation que le champ électrique et le champ de polarisation. Par conséquent nous pouvons simuler une charge ou une décharge du condensateur en imposant une densité de courant à la frontière du diélectrique à partir d'une condition de Neumann non homogène ( $\mathbf{n} \cdot \mathbf{J} = J_n$ ), comme schématisé en violet sur la (3.7) ;

3. Nous introduisons une condition de Dirichlet homogène ( $V = 0$ ) à la contre électrode, voir en vert sur la **Figure 3.7**. Ainsi, la densité de courant va



permettre la circulation du courant dans notre modèle lors de la charge et la décharge du système.

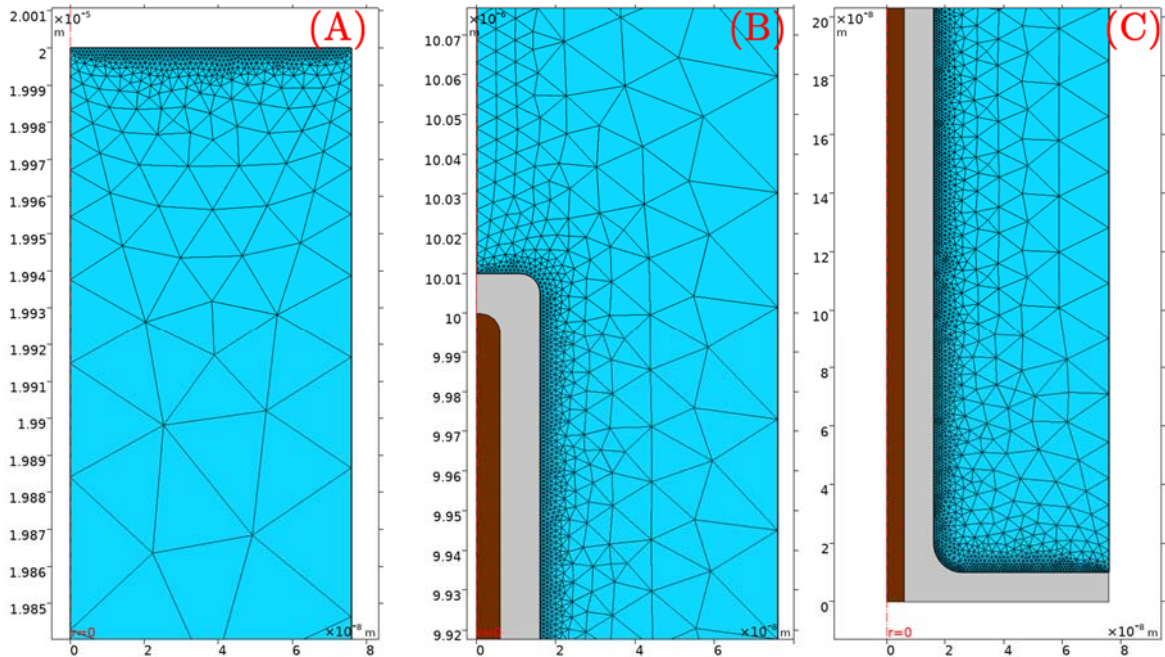


**Figure 3.7** : Schéma simplifié de la géométrie du modèle axisymétrique faisant apparaître les conditions aux limites de l'étude électrocinétique.

Concernant le type de matériaux employés pour cette simulation, nous avons eu besoin de spécifier la conductivité électrique et la permittivité du domaine associé à notre pseudo-électrolyte conducteur. Une conductivité électrique de  $\sigma = 7,51 \text{ S/m}$  a été utilisée et avait pu être calculé à partir de l'équation 2.23 pour une concentration en ions de  $c = 1000 \text{ mol.m}^{-3}$ . Les électrolytes « borax » à base d'acide borique dissous dans 5 à 20% d'eau et majoritairement d'éthylène glycol possède une permittivité diélectrique de  $\epsilon_r = 40$  ([31], [161]) à 1 kHz.

La mise en équation du système a été présentée, il ne reste plus qu'à présenter la discrétisation du maillage utilisé dans l'étude électrocinétique. Pour cette étude, il n'a pas été nécessaire de considérer un maillage à l'intérieur du nanotube et du diélectrique puisque nous nous intéressons seulement à la conduction de l'électrolyte assimilé à un conducteur basique. Par conséquent, le nombre d'éléments de la simulation n'est pas important comparé à une simulation électrostatique dans laquelle nous aurions dû réaliser le maillage du diélectrique. Nous avons pu considérer un maillage assez fin, pour un

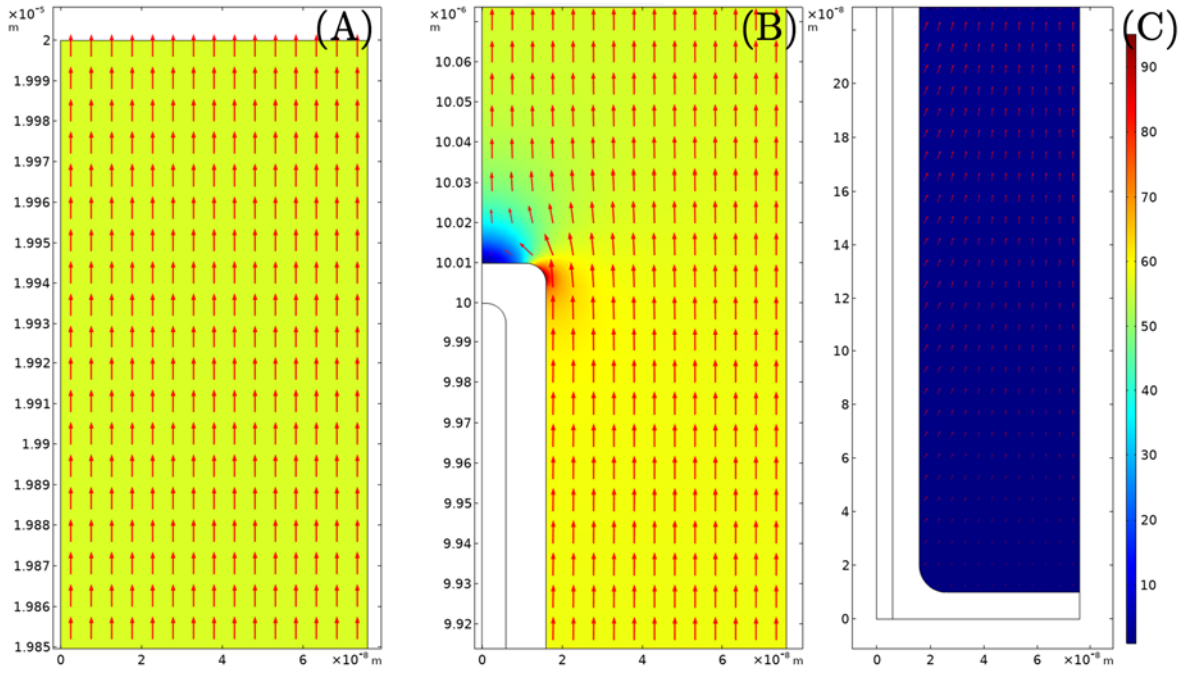
moindre temps de calcul, de l'ordre de 1 nm sur la frontière du diélectrique et de la contre électrode afin d'avoir de la précision sur les résultats obtenus. Le maillage utilisé pour réaliser la simulation de l'étude électrocinétique des trois zones d'intérêt (A, B, C) de la géométrie du modèle axisymétrique a été représenté sur la **Figure 3.8**.



**Figure 3.8** : Maillage utilisé pour réaliser la simulation de l'étude électrocinétique des trois zones d'intérêt (A, B, C) de la géométrie du modèle axisymétrique.

### 3.1.1.2 Résultats du modèle numérique

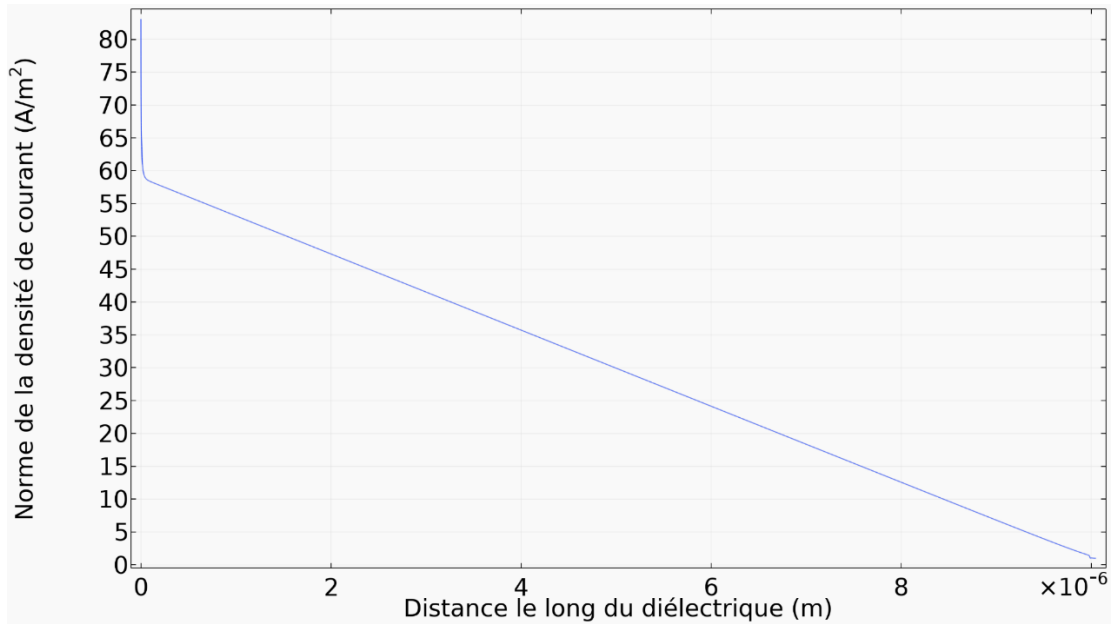
La densité de courant dans l'électrolyte est représentée sur la **Figure 3.9** dans les trois zones d'intérêt (A, B, C). Nous pouvons remarquer que la densité de courant à la contre électrode au point (A) est similaire à la densité de courant situé aux alentours de la pointe des nanotubes au point (B). Cependant, cette densité de courant est presque nulle à la base des nanotubes au point (C). Nous en déduisons que la densité de courant croit le long de l'axe  $\vec{u}_z$  dans la longueur des VACNT. Ce résultat peut se justifier en considérant les différentes contributions de courant de chaque portion de nanotubes. Plus la portion de nanotube considéré est importante selon l'axe  $\vec{u}_z$  plus la densité de courant sera importante.



**Figure 3.9** : Représentation de la norme de la densité de courant  $J(\text{A}/\text{m}^2)$  aux trois zones d'intérêt (A, B, C) avec les vecteurs de densité de courant représentés par des flèches de tailles proportionnelles à leur norme dans notre cas d'étude.

Sur la zone (B), nous remarquons que la pointe du nanotube possède une plus faible densité de courant à ces alentours. Cela se comprend mieux en suivant les vecteurs de densité de courant initialement colinéaire à l'axe  $\vec{u}_z$  jusqu'à la pointe du nanotube. Le courant étant attiré par la contre électrode, seul une faible portion du courant va occuper l'espace présent au niveau de la pointe du VACNT.

Nous pouvons observer que plus nous allons nous éloigner de la base du VACNT recouvert de diélectrique, plus la densité de courant va être importante. Afin de vérifier ce résultat, nous allons observer l'évolution de la densité de courant le long du nanotube représenté en violet sur la **Figure 3.7** et obtenir la **Figure 3.10**, où l'axe des abscisses correspond à la longueur du nanotube en partant de la pointe du nanotube (en  $x = 0$ ) le long de l'axe  $\vec{u}_z$ . La courbure de la pointe du nanotube situé dans la zone (B) génère une densité de courant plus importante.



**Figure 3.10** : Norme de la densité de courant  $J(\text{A}/\text{m}^2)$  le long de l'axe  $\vec{u}_z$  du diélectrique dans notre cas d'étude pour une valeur de courant de 1 pA à la contre électrode.

Nous avons fait le choix d'imposer une valeur de densité de courant normale à la surface du diélectrique. La valeur de courant de déplacement lors d'une charge a été estimée à 1 pA à la contre électrode et permet le calcul de la résistance. À l'aide du logiciel de modélisation, nous avons pu déterminer la valeur de la résistance à l'aide d'une évaluation globale du système. Nous avons pu ainsi obtenir la valeur de la résistance  $R = 9,9295 \cdot 10^7 \Omega$ . Bien que cette valeur puisse sembler très élevée, elle n'en est pas moins fautive. Pour rappel, ces valeurs de résistances sont associées à un domaine centré sur un seul nanotube de carbone. Par conséquent, si nous considérons  $N$  nanotubes verticalement alignés, nous aurons donc une résistance  $N$  fois plus petite.

Afin de vérifier que cette valeur de résistance  $R$  est plausible, il suffit de faire un calcul grossier de la résistance de l'électrolyte :  $R_{analytique} = \frac{l}{\sigma S}$  où nous considérons un cylindre de longueur  $l$ , de surface  $S$  et de conductivité  $\sigma$ . La géométrie de l'électrode complique l'évaluation de longueur effective de l'électrolyte. Afin de donner un ordre de grandeur, nous supposons qu'en moyenne l'ensemble des électrons parcourent un trajet intermédiaire entre 10  $\mu\text{m}$  jusqu'à la pointe du nanotube et 20  $\mu\text{m}$  jusqu'à la base du nanotube, équivalent de 15  $\mu\text{m}$ , voir **Figure 3.3**. A partir de ces données, il peut être alors trouvé que :  $R_{analytique} = 1,1 \cdot 10^8 \Omega$ . Cette valeur nous permet alors de vérifier que notre valeur de  $R$  semble cohérente bien qu'elle ne tienne pas compte des répartitions exactes du champ électrique dans le modèle.

### 3.1.2 Cas d'étude pour la détermination de la capacité

La tenue diélectrique des condensateurs est un paramètre critique. Nous pouvons utiliser la résolution d'un problème électrostatique pour déterminer la tenue diélectrique

d'un système [162], [163], [164]. Cette étude permet aussi de déterminer la capacité du système via la modélisation du champ électrique dans l'isolant. L'hypothèse principale de modélisation dans la formulation électrostatique est que toutes les grandeurs ne dépendent pas du temps. Nous ne nous intéressons qu'au champ électrique établi dans les isolants à l'état stationnaire du système.

### 3.1.2.1 Modélisation numérique pour l'électrostatique

L'électrostatique est un domaine de l'électromagnétisme qui concerne le champ électrique causé par des charges statiques non mobiles. Un matériau diélectrique idéalisé est caractérisé par le fait qu'il ne possède pas de charges libres, mais des charges liées. Au niveau microscopique, ces charges liées peuvent être déplacées par un champ électrique externe et donner lieu à des dipôles électriques induits. Ces dipôles électriques induits sont des paires de charges positives et négatives qui s'alignent d'une certaine manière sur le champ électrique et permettent de stocker une énergie électrique.

Nous souhaitons ainsi déterminer la capacité du système. Cette dernière est liée à l'épaisseur de diélectrique à déposer par la formule (1.1). Cependant cette épaisseur de diélectrique dépend à son tour de la rigidité diélectrique du matériau (en V/m) et de la tenue en tension selon la géométrie. Pour effectuer ce calcul de capacité, comme la géométrie est complexe, il sera nécessaire là encore de faire appel à la méthode des FEM, afin de résoudre sur le domaine d'étude les équations suivantes :

$$\text{rot } \mathbf{E} = 0 \quad ; \quad \text{div } \mathbf{D} = 0 \quad ; \quad \mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} \quad (3.11)$$

Et donc nous devons résoudre, à partir du potentiel scalaire électrique  $v$ , les équations suivantes :

$$\text{rot } \mathbf{E} = - \text{rot grad } v = 0 \quad ; \quad \text{div } \mathbf{D} = \text{div } (-\epsilon \text{ grad } v) = \rho \quad (3.12)$$

Il est possible de déterminer la valeur de la capacité en partant de l'équation de Maxwell-Gauss :

$$\text{div } \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (3.13)$$

En intégrant cette équation sur l'ensemble du volume, il est possible d'utiliser le théorème de la divergence de Green-Ostrogradski :

$$\iiint_V \text{div } \mathbf{E} dV = \oiint_{dV} \mathbf{E} \cdot d\mathbf{S} \quad (3.14)$$

Et ainsi nous pouvons alors trouver le théorème de Gauss :

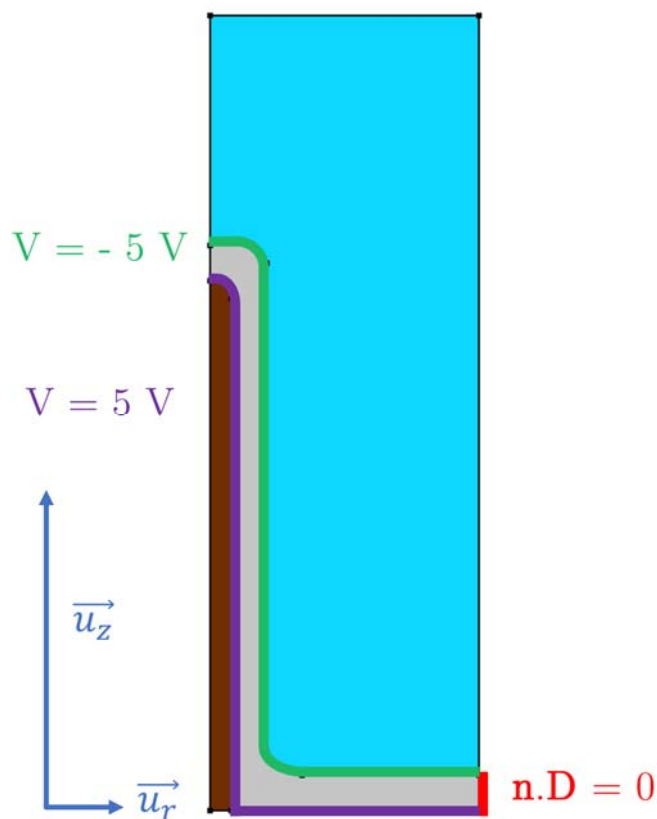
$$Q_{free} = \epsilon_0 \epsilon_r \oiint \mathbf{E} \cdot d\mathbf{S} \quad (3.15)$$

Une fois la charge électrique totale contenue dans le volume déterminé, il est possible de déterminer la valeur de la capacité en tenant compte de la répartition du champ électrique dans l'isolant à partir de l'équation suivante :

$$C = \frac{Q}{U} \quad (3.16)$$

Connaissant maintenant les équations employées par le logiciel, nous pouvons nous intéresser aux conditions aux limites de notre système. Le domaine modélisé possède deux conditions aux limites différentes, représentées sur la **Figure 3.11** :

1. la condition de Dirichlet non homogène de part et d'autre du diélectrique. Nous obtenons ainsi en violet un potentiel électrique de  $V = 5$  Volts et en vert de  $V = -5$  Volts sur la **Figure 3.7**.
2. la condition aux limites ( $\mathbf{n} \cdot \mathbf{D} = 0$ ) représentée en rouge sur la **Figure 3.7** délimite le reste des conditions aux limites sur les frontières extérieures du système. Cette limite indique qu'il ne peut avoir d'accumulation de charge électrique à cette frontière.

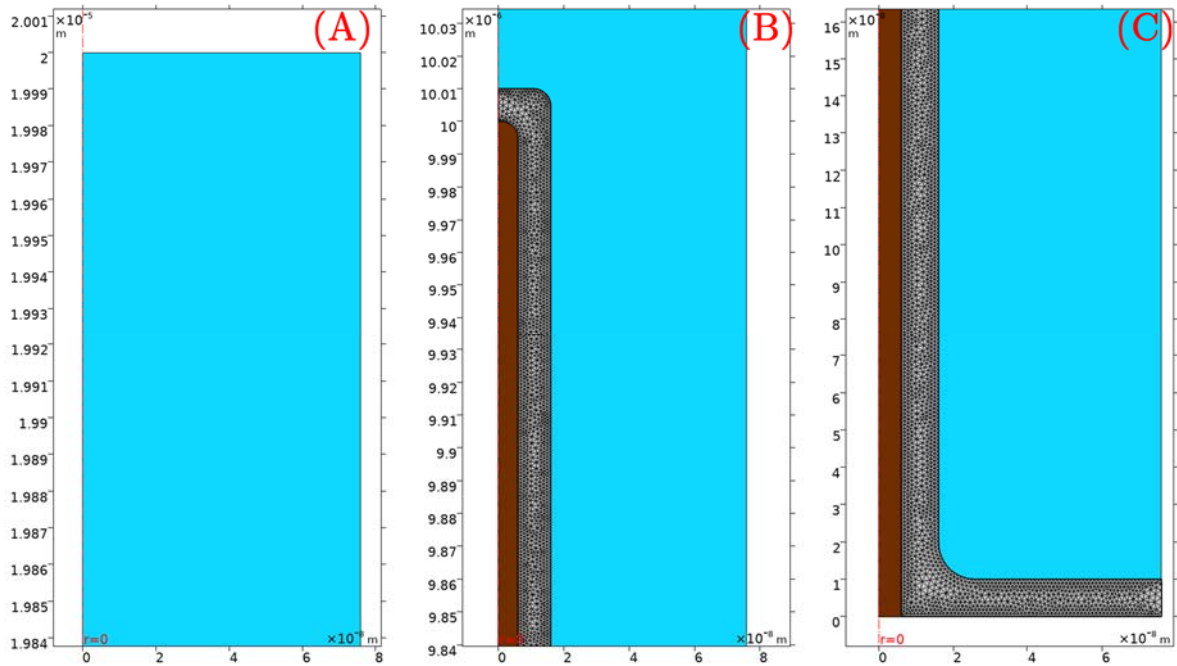


**Figure 3.11** : Schéma simplifié de la géométrie du modèle axisymétrique faisant apparaître les conditions aux limites de l'étude électrostatique.

Concernant le type de matériaux employés pour cette simulation, nous avons eu besoin de spécifier la permittivité du domaine associé à l'isolant. Il s'agit de l'oxyde d'aluminium, un matériau linéaire de permittivité de  $\epsilon_r = 9$  [165], [166] à 1 kHz.

Dans cette étude électrostatique, nous considérons l'ensemble de la géométrie cependant aucune précision de maillage dans les conducteurs n'est nécessaire puisque les résolutions en électrostatiques mettent les conducteurs en dehors du domaine d'étude.

Le champ électrique se répartit dans le diélectrique de faible épaisseur et par conséquent siège d'un fort gradient de potentiel électrique. Dû à la faible épaisseur du diélectrique, le maillage doit y être affiné comme cela est représenté sur la **Figure 3.12**. Nous pouvons étudier le maillage utilisé pour réaliser la simulation électrostatique en considérant les trois zones d'intérêts (A, B, C) de la **Figure 3.6**.

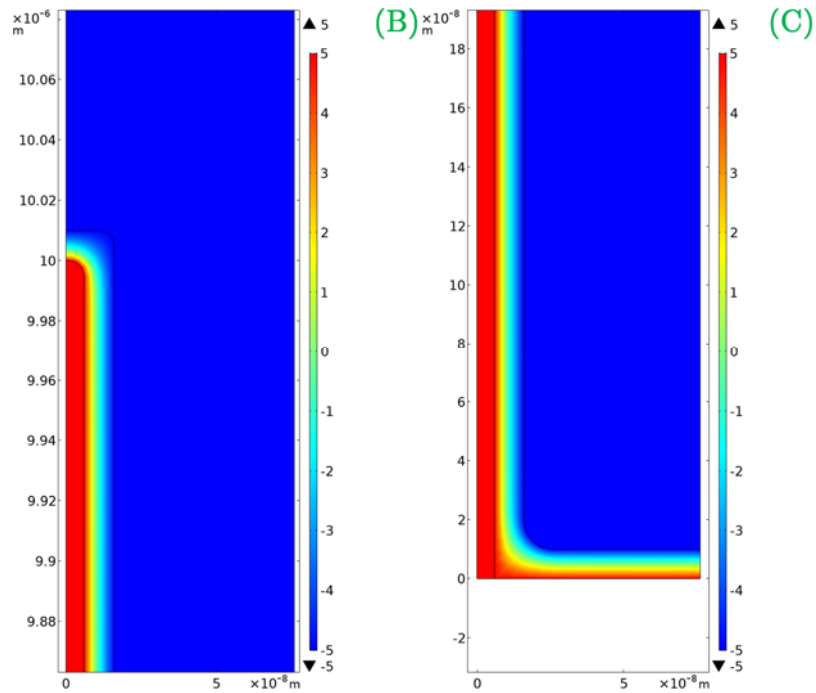


**Figure 3.12** : Maillage utilisé pour réaliser la simulation de l'étude électrostatique sur les trois zones d'intérêts (A, B, C) de la **Figure 3.6**.

### 3.1.2.2 Résultats électrostatiques

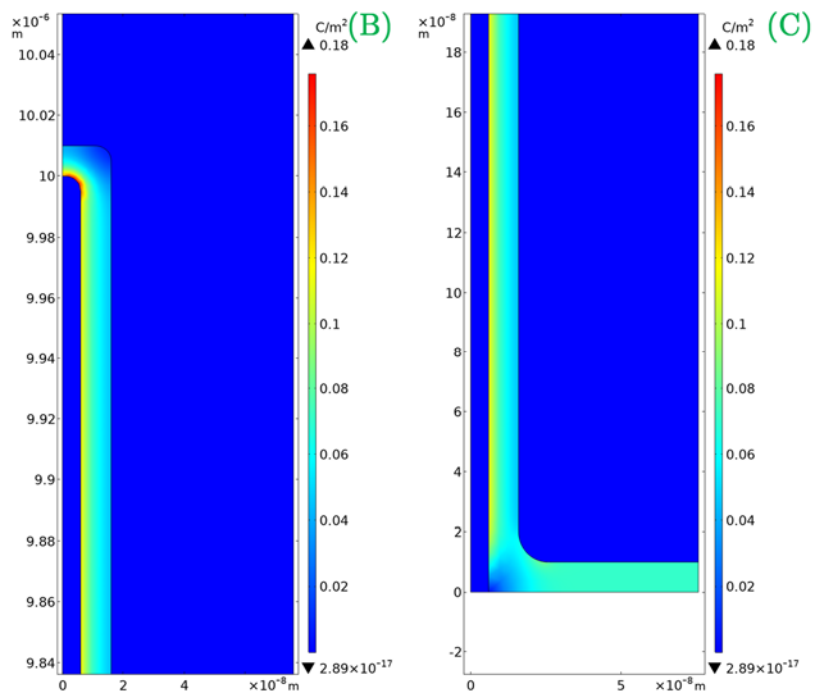
Nous avons pu voir dans le chapitre 2 que l'électrolyte épouse parfaitement la forme du nanotube recouvert du diélectrique et que ses ions sont au plus près de cette interface. Par conséquent, imposer une différence de potentiel de 10 Volts de part et d'autre du diélectrique revient à considérer le système de stockage en charge. Nous avons pu déterminer et caractériser l'effet capacitif de ce système en nous intéressant à la répartition du potentiel électrique dans le système.

La répartition du potentiel électrique est représentée sur la **Figure 3.13**. Nous pouvons remarquer que cette répartition est similaire dans l'ensemble du diélectrique sauf au niveau des angles droits légèrement arrondis. Les conducteurs tels que l'électrolyte et le nanotube n'ont pas réellement été simulés, ils permettent juste une meilleure visualisation du résultat.



**Figure 3.13** : Représentation, dans les zones d'intérêt (B) et (C) de la **Figure 3.6**, du potentiel électrique en volts réparti dans l'ensemble du diélectrique autour du VACNT.

De cette simulation, nous pouvons nous intéresser particulièrement à la répartition de l'induction électrique  $D$  dans l'ensemble du diélectrique comme représenté sur la **Figure 3.14**.



**Figure 3.14** : Représentation dans les zones d'intérêt (B) et (C) de l'induction électrique  $D$  ( $C/m^2$ ) réparti dans l'ensemble du diélectrique autour du VACNT.

En nous intéressant à l'induction électrique proportionnelle au champ électrique, nous avons pu remarquer un point important de cette simulation. En sachant que l'induction



électrique est liée au gradient du potentiel électrique par la permittivité diélectrique, nous remarquons que sur la pointe et la base du nanotube, l'induction électrique peut devenir très importante comme parfois presque nulle. Finalement, nous pouvons aussi noter que l'induction électrique liée au gradient du potentiel électrique n'est pas homogène dans l'ensemble du diélectrique. Il semblerait que l'induction électrique se répartit de manière non homogène comme dans le cas d'effet de pointe. Par conséquent, nous en déduisons que les nanotubes présentent une influence sur le champ électrique contenu dans le diélectrique.

À partir du logiciel de la simulation et des équations présentées ci-dessus, il nous a été possible de déterminer la valeur de la quantité de charges pour une différence de potentiel imposée de 10 Volts. Nous avons ainsi pu obtenir une valeur de capacité pour un nanotube recouvert de 10 nm d'alumine égale à  $4,6588 \cdot 10^{-15}$  F. Nous pourrions ainsi par la suite remonter à une valeur plus macroscopique si nous multiplions cette valeur de capacité par le nombre de nanotubes à considérer. Pour rappel, cette quantité de VACNT dépendra de la densité de nanotubes pouvant être réalisée expérimentalement et ainsi de la surface de l'électrode.

Afin de nous assurer que cette valeur de capacité soit d'un bon ordre de grandeur, nous pouvons faire un calcul analytique de la valeur de la capacité. Nous savons qu'il est possible de calculer la valeur de capacité d'un condensateur cylindrique de la manière suivante (voir **Annexe C**) :

$$C_{analytique} = \frac{Q_{int}}{\Delta V} = \frac{2\pi\epsilon h}{\ln(1 + \frac{d}{r})} \quad (3.17)$$

En sachant que la hauteur du nanotube vaut  $h = 10 \mu\text{m}$ , l'épaisseur du nanotube vaut  $r = 6 \text{ nm}$  et que l'épaisseur du diélectrique en alumine vaut  $d = 10 \text{ nm}$ , nous pouvons trouver une valeur de capacité de  $C_{analytique} = 4,5376 \cdot 10^{-15}$  F.

Ainsi, il existe un écart de 2.6% de valeurs entre la modélisation par FEM et de manière analytique. Cet écart provient de la géométrie du nanotube. Sur la majorité du nanotube recouvert de diélectrique, le système se comporte comme pour un condensateur cylindrique parfait et la formule analytique donne un résultat similaire. Cependant à la pointe et à la base du nanotube, les courbures déforment la répartition du champ électrique et par conséquent la quantité de charges stockées. C'est pourquoi la méthode de modélisation par FEM est plus précise puisqu'elle tient compte de la répartition du champ électrique et de la densité de courant au sein du système nanostructuré.

## 3.2 Répartition du champ électrique dans l'isolant

Précédemment, nous avons considéré un système 2D qui par rotation autour de l'axe de révolution engendre un cylindre. Au sein de ce système cylindrique, nous avons pu considérer un nanotube recouvert de diélectrique entouré d'électrolyte. En nous intéressant à l'accumulation des charges de surface associée à un effet capacitif, nous

avons observé une répartition non homogène du vecteur induction électrique proportionnel au champ électrique.

Afin de maximiser la densité énergétique et de puissance contenue dans notre prototype, nous allons devoir imposer une tension électrique proche de la limite définie par la valeur de la tension de claquage avec une géométrie optimisée. Dans un premier temps, nous réalisons une étude théorique pour estimer les valeurs maximums d'un tel prototype dans lequel la répartition du champ électrique dans l'isolant est homogène. Ensuite, nous déterminerons la valeur critique de la différence de potentiel pouvant être imposée par les électrodes sans générer un claquage diélectrique en tenant compte de la répartition inhomogène du champ électrique. En effet, il est important de connaître les limites de fonctionnement et de comprendre les mécanismes limitants. En dernière partie, nous allons supposer une épaisseur de diélectrique infinie afin de faire apparaître un problème à la pointe des VACNT.

### 3.2.1 Étude des performances électriques optimale

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à la géométrie permettant d'obtenir les meilleures performances électriques. Pour cela, nous pouvons faire varier la densité des nanotubes, le rayon des nanotubes et leur longueur. L'objectif de cette partie est de réaliser une optimisation de la géométrie afin de s'intéresser aux caractéristiques théoriques maximales.

Dans cette partie, nous supposons que le champ électrique est réparti de manière homogène et ne pose pas de problème de risque de claquage particulier. Cependant, il faut veiller à ne pas dépasser une tension maximale qui est la tension de claquage de l'alumine de  $7.10^6$  V/cm . La tension de claquage d'un isolant est la tension minimale qui fait qu'une partie de l'isolant subit un claquage électrique et devient électriquement conductrice. Ainsi pour une tension donnée, nous considérerons une épaisseur de diélectrique de 1,4 nm/V déterminée à partir de l'inverse de la tension de claquage. Par conséquent, il s'agit d'une épaisseur minimale pour ne pas risquer le claquage du diélectrique. Cela nous permettra de considérer une couche d'alumine la plus fine possible, permettant d'avoir une densité de VACNT la plus importante. Par conséquent, nous aurons une surface optimale nous permettant d'obtenir la valeur de capacité la plus élevée par unité de surface d'électrode. Par exemple, si nous souhaitons que le prototype fonctionne sous une différence de potentiel de 10 V, nous devons considérer une épaisseur de diélectrique  $e_{diélectrique} = 14$  nm.

#### 3.2.1.1 Longueur des VACNT

Puisque le champ électrique est réparti de manière homogène et ne pose pas de problème de risque de claquage particulier, nous pouvons utiliser la formule de la capacité d'un condensateur cylindrique qui est :

$$C = \frac{2\epsilon_r\epsilon_0\pi L}{\ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)} = \frac{2\epsilon_r\epsilon_0\pi L}{\ln\left(1 + \frac{R_2 - R_1}{R_1}\right)} \quad (3.18)$$

Avec : L la longueur du condensateur cylindrique ;  $R_1$  Le rayon du condensateur et  $d=R_2-R_1$  l'épaisseur du diélectrique recouvrant le condensateur.

Il est fréquent de considérer que la différence des rayons  $R_2-R_1$ , correspondant à l'épaisseur  $d$  du diélectrique, est petite devant  $R_1$  et permet donc de réécrire l'équation précédente de la manière suivante :

$$C = \frac{2\epsilon_r\epsilon_0\pi LR_1}{d} = \frac{\epsilon_r\epsilon_0 S}{d} \quad (3.19)$$

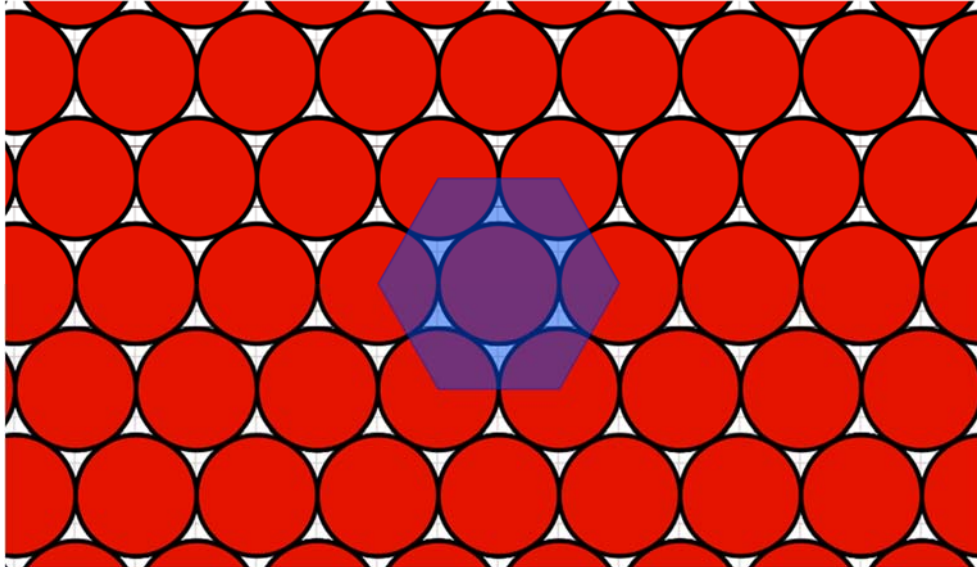
Dans le cas d'un nanotube de rayon 5 nm recouverts d'un diélectrique d'une épaisseur de l'ordre de 10 nm, il n'est pas possible de réaliser cette approximation.

En utilisant l'équation (3.18), nous pouvons déduire de l'impact de la longueur d'un VACNT recouvert de diélectrique sur l'effet capacitif du système. Ainsi, augmenter la longueur des nanotubes permettrait d'augmenter la valeur de capacité. Cependant, l'expérience a montré qu'une longueur trop importante des nanotubes augmente la difficulté expérimentale à réaliser un dépôt diélectrique conforme le long des nanotubes. C'est pourquoi, nous avons supposé des longueurs de nanotubes de 10  $\mu\text{m}$ , bien que cette valeur puisse aller jusqu'à 50  $\mu\text{m}$ .

Afin d'éviter toute complication liée à la fragilité mécanique de la couche diélectrique déposée par ALD, il est préférable d'utiliser une méthode d'assemblage d'électrode par empilement afin de limiter les zones de pliures que peuvent subir les électrodes enroulées. Par conséquent, un packaging compact par empilement est prévu et ne nécessite pas de longueur de nanotubes trop importante afin d'obtenir une capacité suffisante.

### 3.2.1.2 Densité des VACNT

Afin de visualiser et d'optimiser la densité des VACNT, nous considérons une disposition vue du dessus des VACNT comme pour la **Figure 3.2**. Ces derniers sont supposés être des cylindres parfaitement droits et alignés les uns avec les autres. La vue depuis la contre électrode dans la direction de l'axe  $-\vec{u}_z$  peut alors permettre d'obtenir la **Figure 3.15**, sur laquelle les cercles rouges représentent le sommet de chaque nanotube de carbone. Il s'agit d'un agencement de base de forme hexagonale régulier.

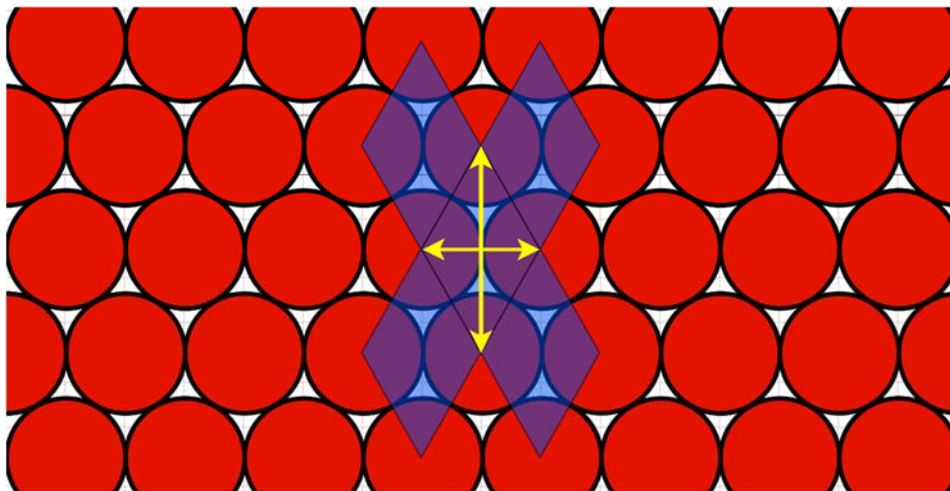


**Figure 3.15** : Empilement compact de cercles par hexagone régulier.

Ce type d'arrangement permet d'obtenir la compacité, associée à la densité surfacique, la plus élevée (voir **Annexe D**) :

$$d_{compacité} = \frac{\pi R^2}{2R^2\sqrt{3}} = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} = 0.9069 \quad (3.20)$$

Les centres de ces cercles forment un losange de côté  $2R$ . Nous découpons le plan en un pavage de losanges définissant un réseau comme représenté sur la **Figure 3.16**.

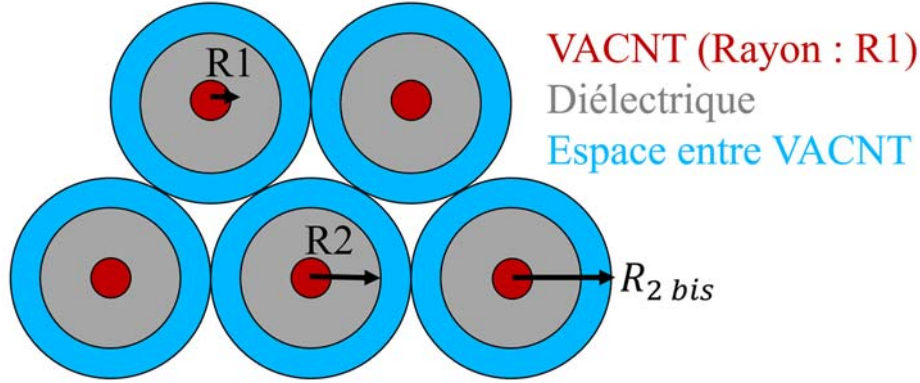


**Figure 3.16** : Empilement compact de cercles par hexagone régulier avec un pavage de losange.

Dans ce losange nous pouvons compter deux portions de cercles d'angle  $60^\circ$  ainsi que deux portions de cercle d'angle  $120^\circ$  et, par conséquent, nous avons un total d'un cercle. Nous pouvons définir la densité maximale  $N_{maxi}$  (en  $m^{-2}$ ) des nanotubes en fonction de la surface du losange :

$$N_{maxi} = \frac{1 \text{ nanotube}}{\text{Surface losange}} = \frac{1}{2R^2\sqrt{3}} \quad (3.21)$$

Cette densité est obtenue avec des VACNT jointifs, donc un espace inter-VACNT nul. Afin d'estimer la densité optimale, il est nécessaire de faire varier l'espace inter-VACNT définis précédemment. Cet espace avait été évalué au minimum à environ 60 nm, permettant alors de former des macropores comme présentés dans le chapitre 2. La nouvelle représentation de l'empilement compact par hexagone régulier peut être visualisée sur la **Figure 3.17**.



**Figure 3.17** : Empilement compact des VACNT recouvert de diélectrique avec un espace inter-VACNT non nul.

Nous avons pu voir que si l'espace entre les nanotubes de carbone était supérieur à dix fois le rayon de l'ion solvaté, alors il s'agissait du cas « macropore » dans lequel l'ion solvaté n'a pas de problèmes à pénétrer dans cet espace. Dans le cadre du projet Marvelcap, nous avons estimé la distance entre les nanotubes de carbone à 120 nm, soit un espace très largement supérieur au rayon des ions solvatés. Pour rappel, la taille moyenne d'un l'ion solvaté est estimée à 1 nm bien que cette taille dépende des conditions extérieures, telles que la température ou les forces pouvant s'exercer sur la molécule. C'est pourquoi, du fait des dimensions importantes de l'espace inter-VACNT, le rayon de courbure de la frontière de cet espace n'aura pas d'influence dans le stockage électrostatique.

### 3.2.1.3 Rayon des VACNT

Nous pouvons estimer la valeur de la capacité surfacique maximale  $C_{maxi}$  (F.m<sup>-2</sup>) engendrée par une densité maximale de VACNT cylindriques ayant une couche de diélectrique parfaite sur l'électrode :

$$C_{maxi} = N_{maxi} \cdot \frac{2\epsilon_r \epsilon_0 \pi}{\ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)} = \frac{1}{2 \cdot R_{2\ bis}^2 \cdot \sqrt{3}} \frac{2\epsilon_r \epsilon_0 \pi}{\ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)} \quad (3.22)$$

On peut exprimer la capacité surfacique en fonction de  $R_1$  :

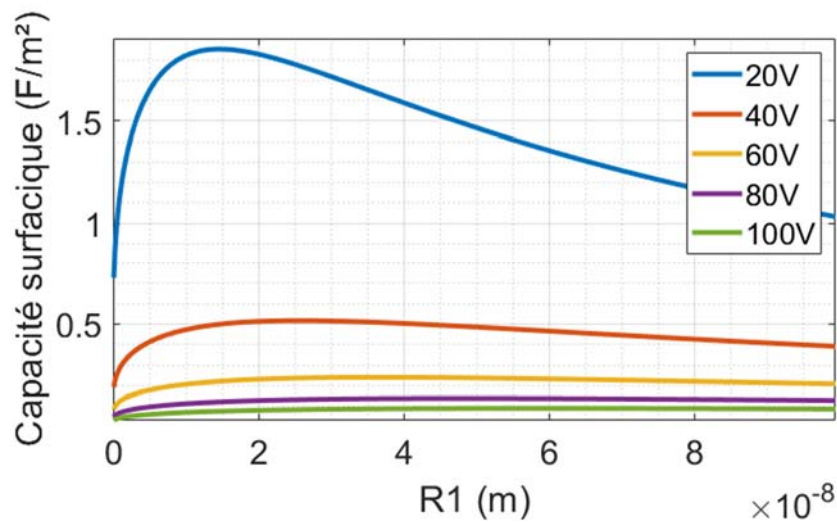
$$C_{maxi} = \frac{1}{2 \cdot (R_1 + e_{dielectrique} + d_{interCNT})^2 \cdot \sqrt{3}} \frac{2\epsilon_r \epsilon_0 \pi}{\ln\left(\frac{R_1 + e_{dielectrique}}{R_1}\right)} \quad (3.23)$$

Nous allons considérer une épaisseur de diélectrique pour cinq valeurs de tensions données nous permettant d'obtenir la valeur de capacité la plus élevée comme nous avons pu le voir précédemment, voir **Tableau 3-1**.

Tension (V)	20	40	60	80	100
Epaisseur du diélectrique (nm)	28	56	84	112	140

**Tableau 3-1** : Epaisseur du diélectrique en fonction de la tension considéré.

Nous pouvons représenter l'évolution de la capacité surfacique pour différentes tensions en fonction du rayon des VACNT sur la **Figure 3.18**. Nous remarquons qu'il existe un rayon de VACNT R1 pour lequel la capacité surfacique est maximale et pour chaque valeur de tension. Ce rayon R1 n'est pas le même pour chaque valeur de tension, de plus cette capacité surfacique est particulièrement remarquable sur la courbe à 20 V. En considérant qu'à faible tension nous avons une épaisseur de diélectrique plus faible à considérer, nous favorisons l'optimisation de l'espace et la zone de contact diélectrique et nanotube.



**Figure 3.18** : Évolution de la capacité surfacique en fonction du rayon des VACNT composant l'électrode.

Par conséquent, nous pourrions déterminer la valeur optimale du rayon du nanotube permettant d'obtenir une valeur de capacité par unité de surface maximale. À partir de ces données, nous pouvons analyser numériquement ces valeurs et obtenir les résultats suivant sur le **Tableau 3-2** :

Tension (V)	20	40	60	80	100
Rayon R1 (nm)	14,62	25,68	36,79	47,92	59,05

**Tableau 3-2** : Résultat de l'analyse numérique pour la détermination du rayon optimal de VACNT de 10  $\mu\text{m}$  et de rigidité diélectrique de  $7.10^6$  V/cm pour différentes valeurs de tension.

Comme nous avons pu le voir, la maîtrise de la géométrie des VACNT permet d'obtenir des valeurs de capacités surfaciques optimales. À chaque valeur de tension, il existe une valeur de rayon de nanotube permettant une géométrie la plus compacte. Cependant, cette valeur de tension est limitée par la valeur du claquage diélectrique du matériau. Par conséquent, la valeur est imposée par l'épaisseur du diélectrique déposé sur les VACNT. Cependant, un phénomène d'amplification géométrique du champ électrique va perturber ces résultats et limiter la valeur de tension imposable.

### 3.2.2 Champ électrique inhomogène

Nous supposons que la forme d'un nanotube s'apparente à un cylindre possédant une pointe sphérique. Le film diélectrique déposé sur les VACNT épousant cette forme est lui aussi cylindrique sur les bords et arrondi sur la pointe. Ainsi, nous allons étudier la répartition du champ électrique contenu dans l'isolant pour des valeurs de différence de potentiel importante. Cette répartition inhomogène du champ électrique dans l'isolant va diminuer la tenue en tension de notre système de stockage.

#### 3.2.2.1 Épaisseur de diélectrique minimale cylindre

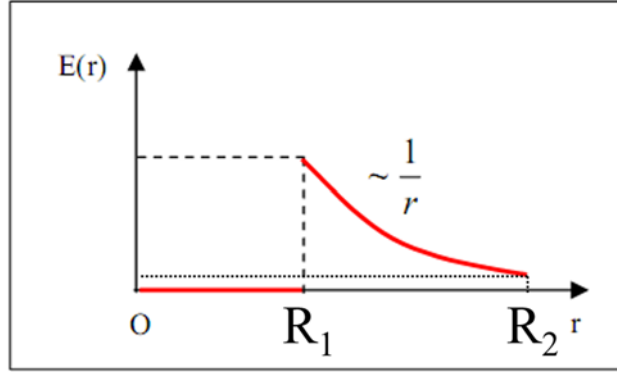
Il est nécessaire de posséder une épaisseur minimale d'isolant dans un système sous tension. En effet, si le diélectrique n'est pas suffisamment épais, alors le champ électrique va être important. Un champ électrique trop important peut générer des ruptures diélectriques, il s'agit du champ électrique disruptif. Il existe des valeurs empiriques de ce champ disruptif qui sont connues dans la littérature [167]. Ces valeurs dépendent principalement du matériau, mais aussi selon d'autres types de contraintes et de paramètres que nous considérons dans la suite de ce manuscrit.

Précédemment, il a été fait l'hypothèse d'un champ électrique uniforme notamment pour le calcul des capacités. Or, nous ne sommes pas en géométrie plane, par conséquent il y a un renforcement local du champ. Ce renforcement entraîne une tension réduite du condensateur sous peine de claquage. Nous allons nous pencher sur la répartition du champ électrique en prenant en compte les différents rayons de courbure.

Comme nous avons pu le voir précédemment, le champ électrique dans un isolant recouvrant une électrode cylindrique peut s'exprimer de la manière suivante (voir **Annexe C**) :

$$E(r) = \frac{\Delta V}{r \ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)} \quad (3.24)$$

Il est possible de visualiser l'évolution du champ électrique selon l'axe radial du cylindre sur la **Figure 3.19**. Nous remarquons que le champ électrique est nul sur la distance située entre l'origine et le rayon  $R_1$  puisqu'il s'agit du conducteur électrique. De plus, la dépendance en  $\frac{1}{r}$  du champ électrique dans l'isolant cylindrique a été soulignée. Par conséquent, le champ électrique est plus important au point  $R_1$  que dans le reste de l'isolant.



**Figure 3.19** : Évolution du champ électrique le long de l'axe radial (Or).

Il est possible de définir un paramètre associé à l'amplification du champ électrique dû à sa courbure. Cette courbure va engendrer une répartition des charges particulière et différente d'une répartition plane. Dans le livre [168], le facteur d'amplification  $\eta$  associé à la forme géométrique cylindrique peut être exprimé selon :

$$\eta = \frac{\left(\frac{\Delta V}{R_2 - R_1}\right)}{\left(\frac{\Delta V}{R_1 \log\left(\frac{R_2}{R_1}\right)}\right)} = \frac{R_1}{R_2 - R_1} \log\left(\frac{R_2}{R_1}\right) \quad (3.25)$$

Dans l'étude des limites de fonctionnement du système VACNT recouvert de diélectrique nous souhaitons connaître l'épaisseur minimale de diélectrique afin de ne pas risquer la rupture du diélectrique. Pour cela nous devons respecter la condition suivante :

$$E(R_1) = \frac{\Delta V}{\ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right) R_1} \leq E_{claquage} \quad (3.26)$$

En définissant l'épaisseur du diélectrique comme étant :  $e_{diélectrique} = R_2 - R_1$ . Nous pouvons en déduire de la condition (3.26), une expression pour l'épaisseur minimale du diélectrique à tension donnée :

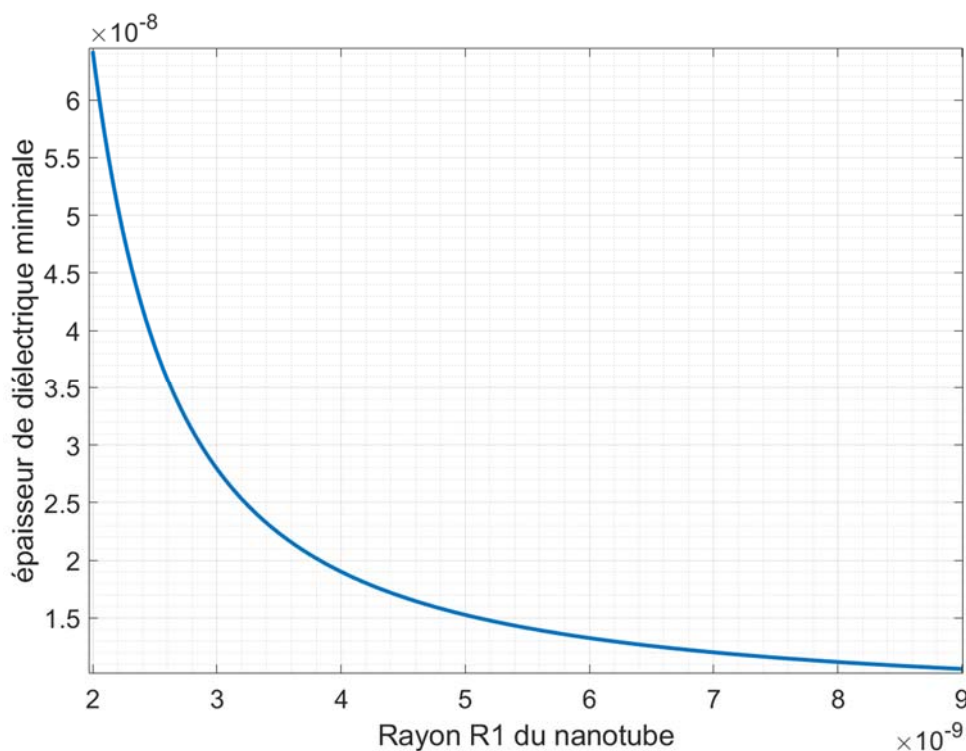
$$e_{cylindrique} = R_2 - R_1 = R_1 \left( e^{\frac{\Delta V}{E_{claquage} R_1}} - 1 \right) \quad (3.27)$$

De cette expression nous pouvons alors déterminer l'épaisseur minimale de l'isolant à partir de laquelle le champ électrique est inférieur au champ électrique disruptif en tout point dans le cas d'une géométrie cylindrique. Il peut être souligné la dépendance



exponentielle de cette épaisseur en fonction de la différence de potentiel appliquée, ce qui, nous le verrons, pourra entraîner de très fortes contraintes.

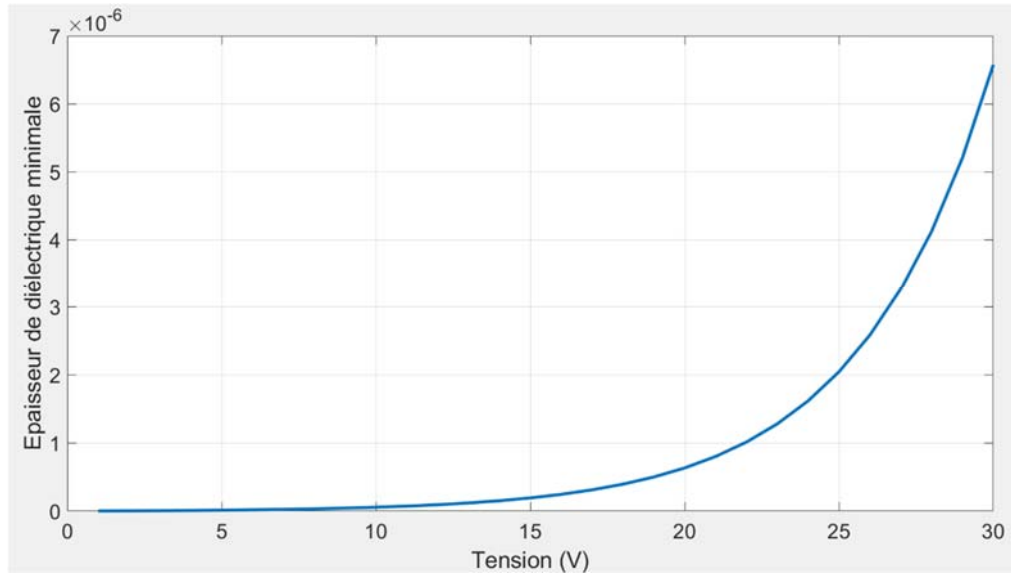
Par exemple, nous pouvons observer l'évolution de l'épaisseur de diélectrique minimale avant claquage en fonction du rayon du nanotube pour une différence de potentiel de 5 volts sur la **Figure 3.20**. Comme il est remarquable sur cette figure, plus le rayon du nanotube est petit, plus il est nécessaire d'augmenter l'épaisseur du diélectrique afin de ne pas engendrer un claquage diélectrique. Il est nécessaire de tripler l'épaisseur de diélectrique si nous considérons un rayon de nanotube de 2 nm au lieu de 4 nm.



**Figure 3.20** : Représentation de l'évolution de l'épaisseur (en m) minimale de l'isolant cylindrique avant claquage en fonction du rayon R1 du nanotube pour une différence de potentiel électrique de 5 Volts.

Pour rappel, dans le cadre du projet de recherche MarvelCap, nous développons des VACNT de rayon 6 nm. Ainsi, à partir de l'évolution de l'épaisseur minimale de l'isolant représentée **Figure 3.20**, nous avons pu déduire qu'une épaisseur de 13.3 nm de diélectrique était nécessaire. Une épaisseur de l'ordre de la dizaine de nanomètres semble cohérente avec les attentes du projet. Cependant, lorsque nous imposons une différence de potentiel plus importante, nous allons devoir imposer des épaisseurs de diélectrique plus importantes. Le comportement exponentiel de l'équation (3.27), que nous pouvons visualiser sur la **Figure 3.21**, suggère qu'une montée en tension de l'ordre de la centaine de Volts ne sera pas envisageable pour des nanotubes de 6 nm de rayon. En effet à partir de 25 volts, l'épaisseur minimale de diélectrique nécessaire avant claquage est de l'ordre du micromètre. En deçà de cette valeur d'épaisseur, le champ électrique contenu dans le

diélectrique sera plus important que sa valeur de claquage. Ainsi, nous constatons que la forme géométrique à cette échelle nanométrique est un facteur limitant les performances du système développé.



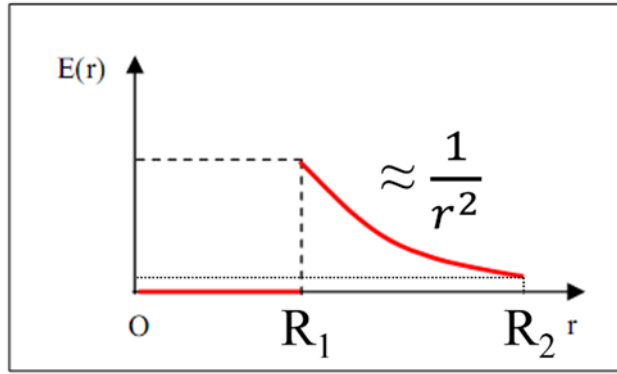
**Figure 3.21** : Représentation de l'évolution de l'épaisseur (en m) minimale de l'isolant avant claquage électrique à  $7.10^6$  V/cm en fonction de la différence de potentiel électrique appliqué pour un rayon de nanotube de 6 nm.

### 3.2.2.2 Rayon de courbure de la pointe d'un VACNT

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'extrémité du nanotube sur laquelle nous considérons une pointe sphérique. Afin de déterminer l'épaisseur minimale de l'isolant au niveau de la pointe, il est nécessaire de connaître la répartition du champ électrique dans l'isolant. Par conséquent, le champ électrique dans un isolant recouvrant la pointe d'une électrode peut s'exprimer de la manière suivante (**Annexe E**) :

$$E(r) = \frac{\Delta V R_2 R_1}{r^2 (R_2 - R_1)} \quad (3.28)$$

Il est possible de visualiser l'évolution du champ électrique selon l'axe radial de la demi-sphère sur la **Figure 3.22**. Nous remarquons de nouveau que le champ électrique est nul sur la distance située entre l'origine et le rayon  $R_1$  puisqu'il s'agit du conducteur électrique. Dans ce cas-ci, la dépendance du champ électrique dans l'isolant sphérique est en  $\frac{1}{r^2}$ . Par conséquent, le champ électrique est plus important au point  $R_1$  que dans le reste de l'isolant.



**Figure 3.22** : Évolution du champ électrique le long de l'axe radial sphérique ( $O\rho$ ) sur le bout du nanotube.

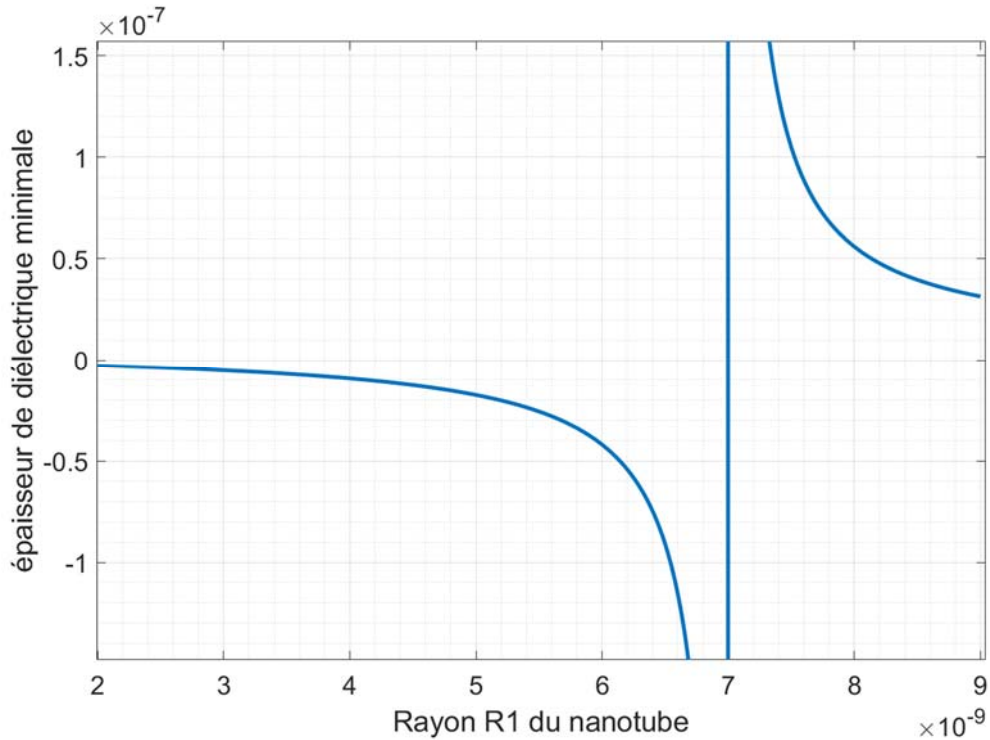
Pour rappel, nous souhaitons connaître l'épaisseur minimale de diélectrique afin de ne pas risquer la rupture du diélectrique. Il est nécessaire d'étudier des limites de fonctionnement du système VACNT recouvert de diélectrique pouvant générer par effet de pointe des champs électriques suffisamment importants. Afin de ne pas risquer la rupture du diélectrique causé par des champs électriques trop importants, nous devons respecter la condition suivante :

$$E(R_1) = \frac{\Delta V R_2}{R_1(R_2 - R_1)} \leq E_{claquage} \quad (3.29)$$

En définissant l'épaisseur du diélectrique comme étant :  $e_{diélectrique} = R_2 - R_1$ . Nous pouvons en déduire de la condition (3.29), une expression pour l'épaisseur minimale du diélectrique à tension donnée :

$$e_{sphérique} = R_2 - R_1 = \frac{\Delta V R_1}{E_{claquage} R_1 - \Delta V} \quad (3.30)$$

De cette expression, nous pouvons alors déterminer l'épaisseur minimale de l'isolant à partir de laquelle le champ électrique est inférieur au champ électrique en tout point de l'isolant dans le cas d'une géométrie sphérique. Pour une différence de potentiel électrique de 5 volts, nous avons tracé sur la **Figure 3.23**, l'évolution de l'épaisseur minimale en fonction du rayon du nanotube  $R_1$ . Nous remarquons que pour un rayon de nanotube de 7 nm, l'épaisseur de diélectrique minimale  $e_{sphérique}$  tend vers l'infini. En deçà d'un rayon de 7 nm, il n'existe plus d'épaisseur de diélectrique suffisamment grande pour que le champ électrique soit inférieur au champ disruptif en tout point de l'isolant.



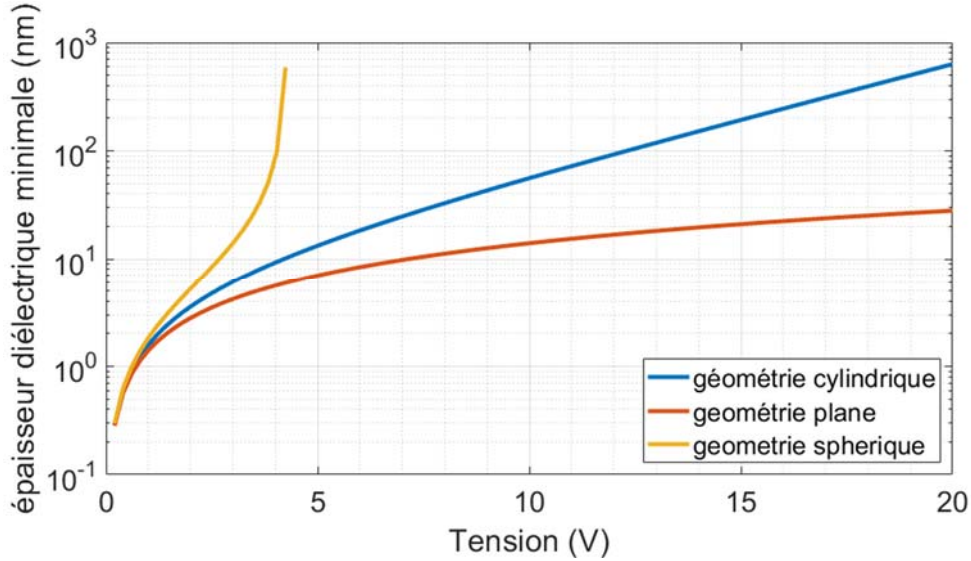
**Figure 3.23** : Représentation de l'évolution de l'épaisseur (en m) minimale de l'isolant sphérique avant claquage en fonction du rayon  $R_1$  du nanotube pour une différence de potentiel électrique de 5 Volts.

En effet en s'intéressant de plus près à l'équation (3.30), lorsque la différence de potentiel imposée  $\Delta V$  dépasse la valeur du produit entre le champ électrique de claquage  $E_{claquage}$  et le rayon du nanotube  $R_1$  alors le dénominateur de cette équation devient négatif. Cela signifie qu'il n'existe pas d'épaisseur suffisamment grande pour ne pas être en présence de risque de rupture du diélectrique. Cela s'explique par le fait que si nous augmentons l'épaisseur de l'isolant, nous augmentons la valeur de  $R_2$ . Et si  $R_2$  augmente, nous augmentons l'amplitude du champ électrique à l'interface du diélectrique et du nanotube (3.29). Pour chaque valeur de rayon de VACNT, il existe une valeur de tension à partir de laquelle le champ électrique dépasse la valeur du champ disruptif. Théoriquement, ce champ électrique ne pourra être diminué par l'ajout d'épaisseur de diélectrique. Il s'agit d'un paramètre important pouvant être notre limite de fonctionnement en tension puisque le risque de rupture diélectrique devient de plus en plus important aux alentours de la valeur empirique du champ disruptif.

Il peut être intéressant de comparer l'évolution de l'épaisseur minimale traduite par les équations (3.28) et (3.30), associées respectivement à une géométrie cylindrique et sphérique, à celle d'une géométrie plane. En outre, dans le cas d'une géométrie plane, l'épaisseur de diélectrique nécessaire est :

$$e_{plan} = R_2 - R_1 = \frac{\Delta V}{E_{claquage}} \quad (3.31)$$

Sur la figure (3.23), nous avons représenté l'épaisseur du diélectrique minimale en fonction de la différence de potentiel électrique pour différentes géométries.



**Figure 3.24** : Évolution de l'épaisseur du diélectrique minimale en fonction de la tension pour trois différentes géométries pour un rayon de nanotube de 6 nm.

Sur cette **Figure 3.24**, nous pouvons remarquer l'impact de l'effet de pointe généré dans le cas d'une géométrie sphérique. Dans le cas d'une géométrie sphérique, il n'existe pas d'épaisseur suffisamment grande pour limiter les risques de claquage diélectrique à partir de 5 V. Pour rappel dans le cadre du projet MarvelCap, nous développons VACNT de rayon de 6 nanomètres. Si notre hypothèse de considérer des pointes de VACNT en forme de demi-sphère s'avère juste, il y aura une forte contrainte à considérer.

### 3.2.2.3 Détermination du rayon de nanotube optimal

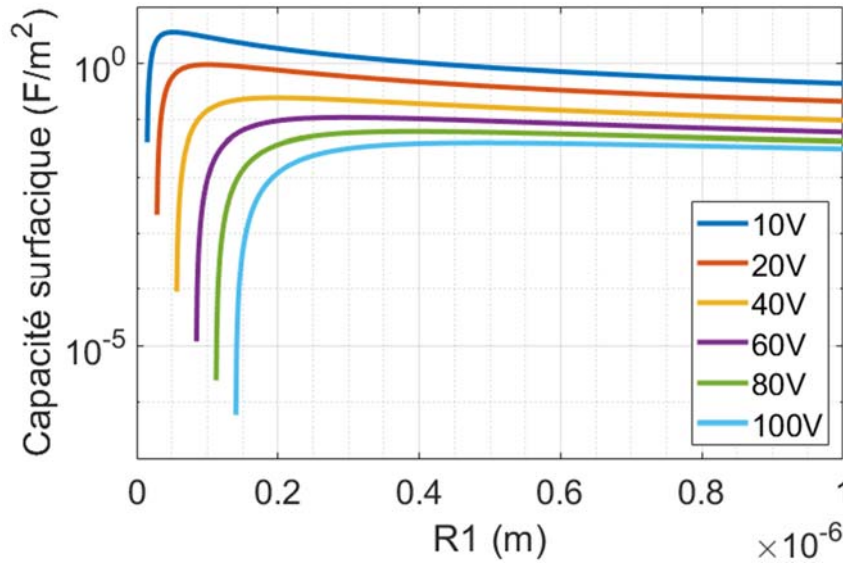
Comme nous avons pu le voir précédemment, nous risquons d'être limités en tension par un effet d'amplification du champ électrique causé par la forme cylindrique des VACNT. En plus de cet effet d'amplification, il existe un second risque de générer des claquages diélectriques par effets de pointe au sommet des VACNT. Ainsi, dans le cas d'une optimisation des paramètres géométriques nous permettant d'obtenir une capacité surfacique maximale, nous devons tenir compte de ces paramètres.

En reprenant l'équation (3.23) et en y intégrant la condition cylindrique (3.27), nous pouvons de nouveau exprimer la capacité surfacique en fonction du rayon du nanotube  $R_1$  :

$$C_{maxi}(R_1) = \frac{1}{\left(R_1 e^{\frac{\Delta V}{E_{claquage} R_1}} + d_{interCNT}\right)^2} \frac{\epsilon\pi h E_{claquage} R_1}{\Delta V} \quad (3.32)$$

Nous pouvons alors représenter l'évolution de la capacité par unité de surface sur laquelle croissent les VACNT pour différentes tensions en fonction du rayon des VACNT sur la **Figure 3.25**. Nous remarquons qu'il existe un rayon de VACNT  $R_1$  pour lequel la capacité surfacique est maximale et pour chaque valeur de tension. Ce rayon  $R_1$  n'est

pas le même pour chaque valeur de tension pour les mêmes raisons qu'à la **Figure 3.18**. Nous remarquons que pour de faibles rayons  $R_1$ , la capacité surfacique tend drastiquement vers zéro en raison de l'épaisseur minimale du diélectrique.



**Figure 3.25** : Évolution en semi-échelle logarithmique de la capacité surfacique en fonction du rayon  $R_1$  des VACNT à différentes tensions (sans considération de l'effet de pointe des VACNT).

De cette expression (3.32), nous pouvons trouver la valeur optimale d'un rayon de VACNT pour une différence de potentiel donnée en utilisant la méthode Newton Raphson. Les résultats sont donnés dans le **Tableau 3-3**.

Tension (V)	10	20	40	60	80	100
Rayon $R_1$ (nm)	30.9	58.8	116	171	227	283

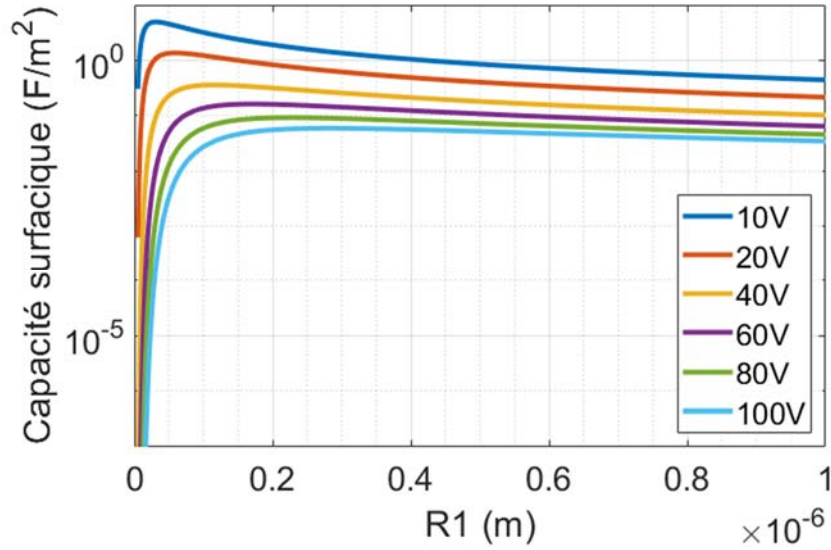
**Tableau 3-3** : Résultat de l'analyse numérique pour la détermination du rayon optimal pour une capacité surfacique maximale pour différentes valeurs de tension en considérant un champ électrique à  $7.10^6$  V/cm dans le diélectrique.

Cependant, si nous décidons de considérer que l'effet de pointe peut avoir lieu à la pointe sphérique des VACNT, nous devons changer notre expression de la capacité surfacique. Pour cela, nous reprenons l'équation (3.23) et en y intégrant la condition (3.30), nous pouvons de nouveau exprimer la capacité surfacique en fonction du rayon du nanotube  $R_1$  :

$$C_{maxi} = \frac{1}{\sqrt{3} \left( R_1 + \frac{\Delta V R_1}{E_{claquage} R_1 - \Delta V} + d_{interCNT} \right)^2} \frac{\epsilon_r \epsilon_0 \pi h}{\ln \left( 1 + \frac{\Delta V}{E_{claquage} R_1 - \Delta V} \right)} \quad (3.33)$$

En sachant que le logarithme népérien est défini sur l'intervalle  $]0, +\infty[$  et par conséquent nous devons respecter la condition suivante :

$$E_{claquage} R_1 > \Delta V \quad (3.34)$$



**Figure 3.26** : Évolution de la capacité surfacique en fonction du rayon  $R_1$  des VACNT à différentes tensions en considérant l'effet de pointe des VACNT.

Nous pouvons obtenir les différents rayons de nanotube permettant d'obtenir une capacité maximale par unité de surface d'électrode sur laquelle croissent les VACNT suivants pour chaque valeur de tension imposée comme représentée dans le **Tableau 3-4** :

Tension (V)	10	20	40	60	80	100
Rayon $R_1$ (nm)	51.8	101	197	295	391	489

**Tableau 3-4** : Résultat de l'analyse numérique pour la détermination du rayon optimal pour une capacité surfacique maximale pour différentes valeurs en tenant compte de l'amplification sphérique du champ électrique.

Nous pouvons remarquer qu'en considérant les problèmes d'amplifications du champ électrique par la forme géométrique du nanotube et de ses dimensions, la montée en tension n'est pas toujours possible. Étant donné les besoins actuels de densité d'énergie, il est important d'une part d'avoir une forte capacité, mais il est d'autant plus important de pouvoir supporter une forte tension. Cette étude démontre que pour l'utilisation d'un prototype de ce type à base de tube verticalement aligné, il serait préférable de générer des tubes de taille micrométriques afin de permettre une montée en tension. Cette taille micrométrique correspond à une taille supérieure à celle des VACNT envisagée jusque-là. Au cas contraire, un dispositif à base de VACNT de diélectrique de l'ordre du nanomètre ne peut permettre une montée en tension excédant la dizaine de volts.

Nous avons considéré le cas où nous provoquons un claquage diélectrique s'il existe une zone du diélectrique dans laquelle le champ électrique est supérieur au champ disruptif. Cette hypothèse peut être discutable étant donné que la dépendance du champ électrique est en  $\frac{1}{r}$  voir  $\frac{1}{r^2}$ , dans le cas respectivement cylindrique et sphérique. Ainsi, le champ électrique va donc diminuer progressivement dans l'isolant et cela peut signifier qu'une fine zone de l'isolant sera soumise à une forte différence de potentiel électrique et non pas l'ensemble du diélectrique.

### 3.2.3 Décharges partielles

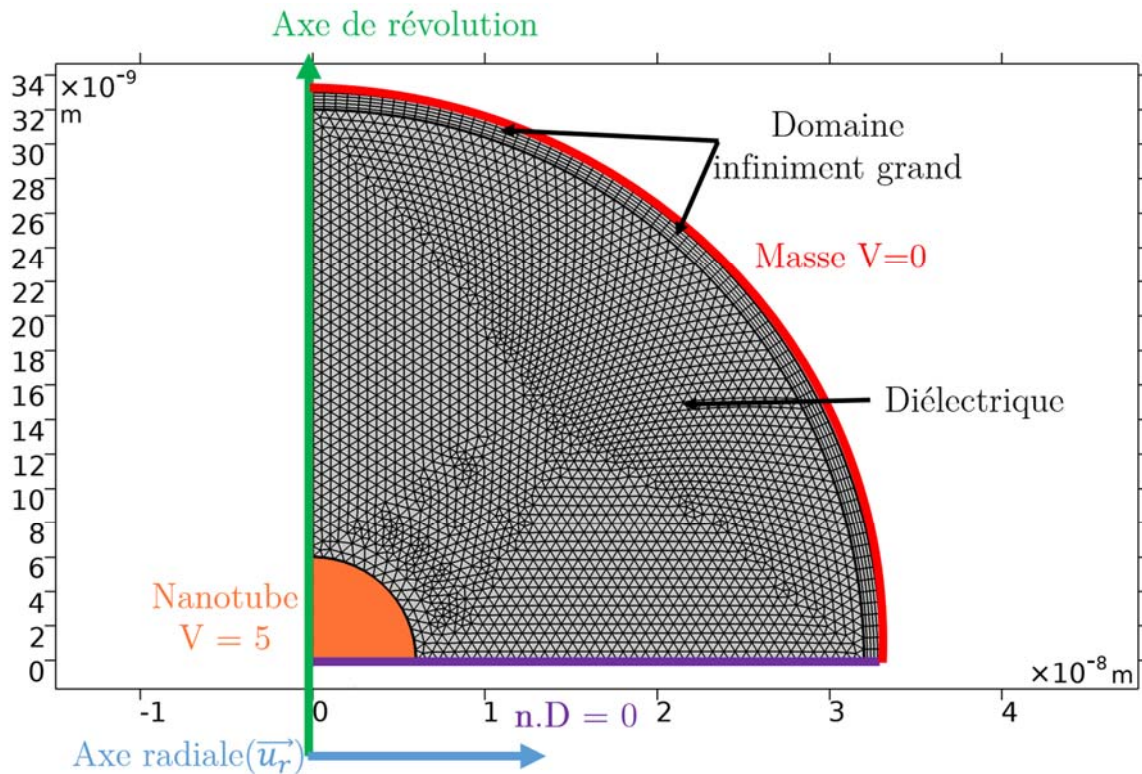
Précédemment, nous nous intéressions aux cas limites dans lesquels le champ électrique ne devait pas dépasser la valeur disruptive en tout point de l'isolant. Nous avons pu déterminer les dimensions optimisées permettant de respecter cette condition pour différentes valeurs de tension électrique. Cette géométrie optimisée imposait soit une large épaisseur de diélectrique, soit un rayon de nanotubes suffisamment important pour limiter les effets d'amplification électrique. Dans cette partie, nous allons considérer les dimensions actuelles du projet MarvelCap et considérer l'effet de pointe des VACNT sur le champ électrique. Et ainsi, nous allons étudier les phénomènes contenus dans la zone ayant une valeur supérieure au champ disruptif. Cette zone est susceptible de décharges partielles.

Lorsque la répartition du champ électrique n'est pas homogène, certaines zones du diélectrique peuvent atteindre des gradients de potentiel plus importants que dans d'autres zones. Lorsque ces gradients de potentiel sont supérieurs à la valeur du champ disruptif, un claquage diélectrique local peut se produire [169]. Ce claquage peut se reproduire plusieurs fois tant que la valeur disruptive du matériau est dépassée. Bien que ce phénomène ne court-circuite pas l'ensemble de l'isolant, il influe sur la durée de vie du diélectrique. En effet, les phénomènes de décharges partielles répétées peuvent entraîner la destruction du matériau. Il devient alors important d'acquérir des données sur la répartition du champ électrique dans l'isolant afin d'estimer les situations à risques.

Afin d'étudier la répartition du champ électrique dans l'isolant, nous allons considérer une pointe de VACNT demi-sphérique recouvert de 10 nm de diélectrique dans un espace infiniment grand.

Dans cette étude, aucun défaut (impuretés, dislocations ou liaisons pendantes) n'est considéré et nous verrons par la suite quel aurait pu être leur impact dans l'ensemble de ces travaux de modélisation. Pour ce faire, nous allons considérer un modèle 2D axisymétrique comme représenté ci-dessous sur la **Figure 3.27**. Sur cette figure, les conditions de bords jouant le même rôle que précédemment sur la figure **Figure 3.11**.

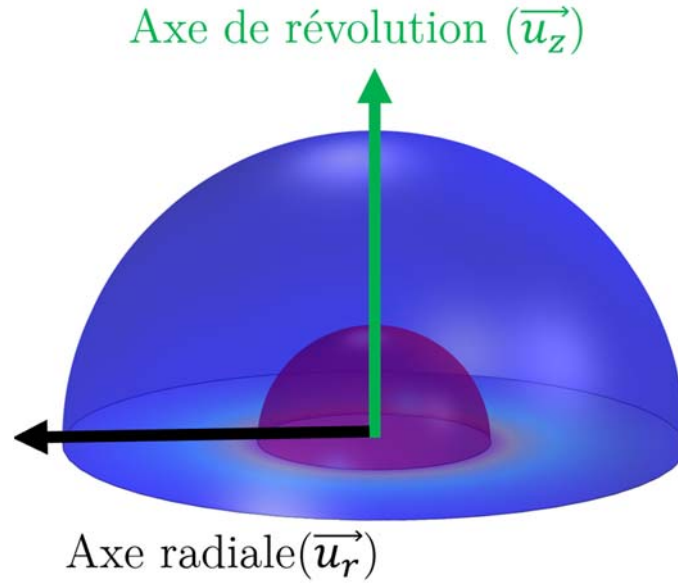




**Figure 3.27** : Géométrie et maillage de la pointe d'un VACNT développé dans le projet MarvelCap.

Sur cette figure est représenté l'axe de révolution autour duquel l'ensemble de la géométrie va réaliser une rotation pour former un objet géométrique en 3D **Figure 3.28**. Il est possible de reconnaître la pointe du VACNT en orange de rayon 6 nm sur laquelle un potentiel de 5 volts sera imposé par rapport à la masse. Sur cette pointe est déposée une épaisseur de 10 nm de diélectrique.

Dans certains cas, un domaine infiniment grand dans lequel les lignes de champ sont tangentes afin de simuler un domaine suffisamment loin du dispositif que nous souhaitons étudier. Cette astuce réalisée via le logiciel Comsol Multiphysics permet de s'affranchir des problèmes de maillages et donc de durée de simulation. Cela permettra de visualiser, sur l'axe radial, la répartition du champ électrique dans l'épaisseur du diélectrique ainsi que dans le cas d'une épaisseur de diélectrique infiniment grande. Il sera possible de considérer ou non cette zone limite et d'étudier l'impact de la largeur (fine ou infiniment grande) du diélectrique.

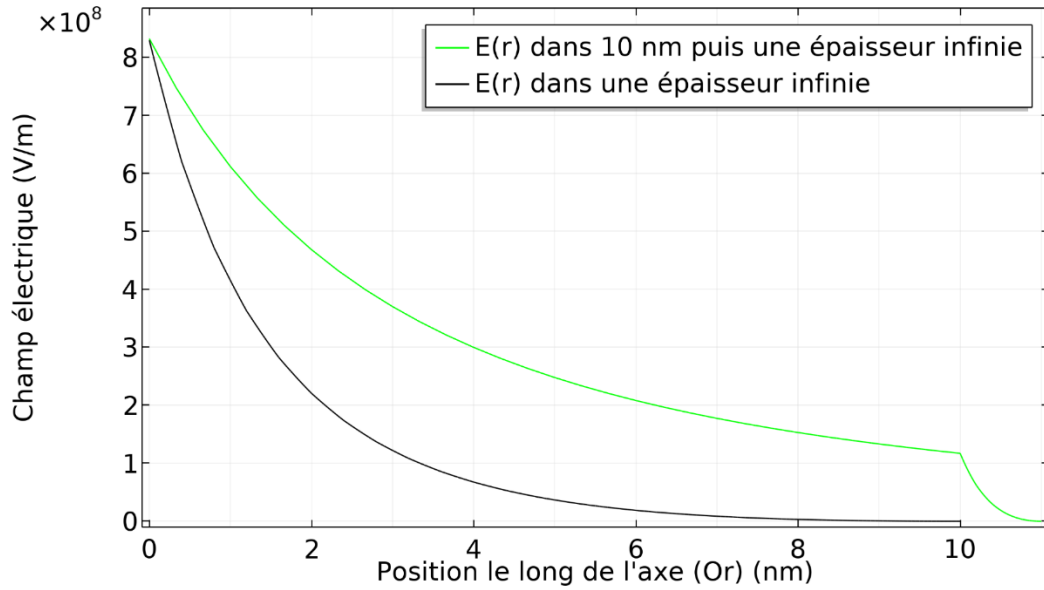


**Figure 3.28** : Géométrie de révolution de la pointe d'un VACNT développé dans le projet MarvelCap recouvert de 10 nm.

Nous avons réalisé deux simulations dans lesquelles nous nous sommes intéressés à l'évolution du champ électrique radial selon l'épaisseur. Dans un premier cas, nous avons considéré la pointe du VACNT recouvert de 10 nm de diélectrique suivi d'une zone de 1 nm qui va permettre de simuler un domaine infini grand sans avoir besoin de le mailler, comme cela est représenté sur la **Figure 3.27**. À partir de cette simulation, nous pouvons représenter l'évolution du champ électrique dans l'isolant le long de l'axe radial  $\vec{u}_r$  (voir **Figure 3.29**). Dans un second cas, nous avons considéré la pointe de VACNT recouvert de l'isolant d'une épaisseur infinie. Cependant, nous avons virtuellement symbolisé une épaisseur de 10 nm afin de permettre la visualisation de ce dernier. Nous avons ainsi, représenté sur la même figure que précédemment (voir **Figure 3.29**) l'évolution du champ électrique. Cependant cela permet de démontrer la dépendance du champ électrique en  $\frac{1}{r^2}$  comme estimé précédemment (**3.28**). De plus, nous pouvons vérifier que le champ électrique aux frontières (en  $r = 0$ ) et ( $r \rightarrow \infty$ ) converge bien vers les mêmes valeurs dans les deux simulations réalisées. Selon (**3.28**), le champ électrique tend vers 0 lorsque  $r \rightarrow \infty$ . Nous pouvons aussi vérifier qu'à l'interface de l'isolant nous retrouvons (**F.3**):

$$\lim_{R_2 \rightarrow \infty} E_{sphérique}(R_1) = \frac{\Delta V}{R_1} = 8.33 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1} \quad (\mathbf{3.35})$$

Ces valeurs convergent bien, graphiquement sur la **Figure 3.29**, vers les valeurs attendues comme estimées à l'aide des équations (**F.3**) et (**F.4**). Ce type de simulation axisymétrique permet d'étudier l'évolution du champ électrique en tout point du diélectrique en respectant la géométrie sphérique.

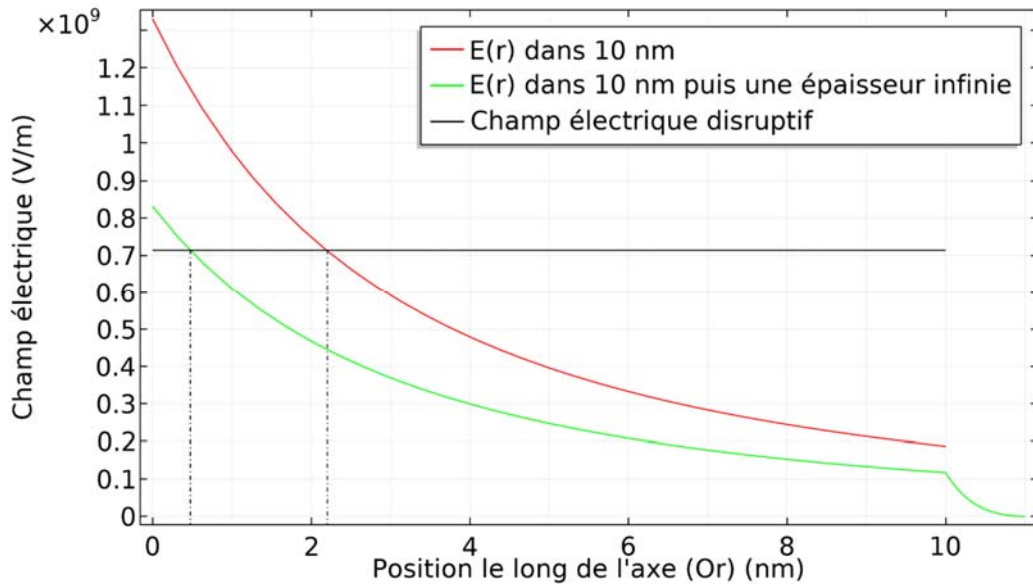


**Figure 3.29** : Évolution du champ électrique dans un isolant sphérique dans un premier cas avec une épaisseur infinie et un second cas avec une épaisseur de 10 nm puis une épaisseur infinie.

Maintenant que nous connaissons la répartition du champ électrique dans la zone d'intérêt, nous pouvons la comparer à la valeur du champ électrique disruptif (voir **Figure 3.30**). Sur cette même figure, nous avons représenté l'évolution du champ électrique le long de l'axe radial pour une épaisseur de 10 nm de diélectrique. Nous remarquons qu'en tout point de l'isolant, le champ électrique est moindre pour une épaisseur qui tend vers l'infini. De plus nous pouvons estimer la valeur de la zone où le champ électrique est plus important que le champ électrique disruptif du matériau. Ces résultats graphiques ont été confirmés par le calcul théorique déterminé en **Annexe F** ((F.7) et (F.10)). Et nous avons trouvé que :

$$dr_{limite} = \sqrt{\frac{\Delta V R_1 R_2}{(R_2 - R_1) E_{claquage}}} - R_1 = 2,19.10^{-9} \text{ m} \quad (3.36)$$

$$dr_{infini} = \sqrt{\frac{\Delta V R_1}{E_{claquage}}} - R_1 = 0,48.10^{-9} \text{ m}$$



**Figure 3.30** : Évolution du champ électrique dans un isolant sphérique dans un premier cas avec une épaisseur de 10 nm puis une épaisseur infinie et dans le deuxième cas dans une épaisseur de 10 nm.

Comme nous pouvons le voir avec l'équation (3.36), l'épaisseur de la zone à risques de décharge partielle dans le cas d'un isolant de 10 nm d'épaisseur est de seulement 2,2 nm. Dans le cas d'un isolant d'une épaisseur infinie, cette zone se réduit à 0.5 nm. Il semblerait qu'il y ait des risques de claquage, cependant nous ne savons pas si cette épaisseur de zone à risques est suffisamment épaisse pour faire claquer entièrement l'isolant. Cependant, s'il y a des décharges partielles à un endroit, il peut y avoir dégradation progressive de l'isolant. Par la suite, nous allons réaliser une étude sur les isolants avant de comprendre les mécanismes associés à la rupture du diélectrique.

### 3.3 Les isolants

Dans le cadre du projet MarvelCap nous nous intéressons au dépôt de fine couche nanométrique par ALD sur des VACNT. Il s'agit d'un sujet qui a été exploré récemment dans le but d'optimiser le fonctionnement des supercondensateurs actuels [170], [171], [172]. Ainsi, le gain obtenu en tension par l'ajout d'une couche diélectrique est un objectif important envisagé dans ce projet [173], [174].

Nous avons vu précédemment que les dimensions et la géométrie des VACNT étaient des facteurs d'amplification du champ électrique autour de ces derniers. Le film isolant étant de fine épaisseur, le champ électrique contenu à l'intérieur de ce film peut parfois atteindre des valeurs supérieures à la valeur du champ disruptif du matériau. Cependant, l'ensemble du film isolant n'étant pas soumis à une valeur de champ électrique trop importante, il convient de se demander à quel moment un claquage électrique peut apparaître. C'est pourquoi dans cette partie, nous allons réaliser une étude sur les phénomènes électriques associés aux isolants. Cela va permettre de comprendre les

mécanismes physiques qui peuvent conduire à des situations à risques de décharges partielles et même à la rupture diélectrique. Par la suite, nous allons présenter une étude théorique permettant d'évaluer la densité de courant circulant à travers l'isolant.

### 3.3.1 Claquage diélectrique

Afin de mieux comprendre ce phénomène, nous pouvons nous intéresser aux mécanismes de conduction et de claquage diélectrique dans les gaz avant de nous intéresser aux solides. En effet, il existe un grand nombre de similitudes entre ces processus dans les gaz et dans les solides.

#### 3.3.1.1 Cas des gaz

Les gaz sont souvent employés en tant que diélectriques, en particulier dans le domaine de la haute tension ayant pour application principale les disjoncteurs et les lignes aériennes haute tension. Le principal avantage de ce genre d'isolant réside dans sa capacité à se rétablir rapidement en tant qu'isolant après la survenue d'un arc électrique.

Lorsqu'ils sont soumis à un champ électrique, les électrons libres dans le gaz sont accélérés et peuvent entrer en collision avec d'autres particules présentes dans le milieu.

Diverses réactions peuvent se produire en fonction de l'énergie des électrons, notamment la capture d'électrons pour former un ion, la dissociation de particules du milieu en deux molécules ionisées, et la génération d'un deuxième électron libre. Dans le cas de la production d'un deuxième électron, ces deux électrons sont à leur tour accélérés par le champ électrique et entrent en collision avec d'autres molécules. Ainsi, dans ce dernier type de collisions, nous observons une multiplication des électrons grâce à l'ionisation résultant de l'impact des électrons sur les molécules du milieu. Le nombre d'électrons ionisés augmente de manière exponentielle sur toute la distance de l'isolant situé entre les électrodes.

Une fois que le milieu isolant est ionisé, un canal conducteur peut se former, permettant ainsi au courant électrique de traverser le milieu d'une électrode à l'autre. Ce phénomène est souvent indésirable puisqu'il conduit à un court-circuit pouvant endommager les parties conductrices. Il devient donc crucial de connaître la tension de claquage à ne pas dépasser pour l'isolant gazeux afin de prévenir tout risque de dommages aux équipements.

F. Paschen [175], [176] a établi une loi semi-empirique qui décrit l'apparition d'un arc électrique dans un gaz en fonction du champ électrique et de la pression du gaz. Il a observé que la création d'un arc électrique dans le gaz dépendait de leur nature et de la pression qui conditionne le libre parcours moyen des électrons. Une caractéristique importante des milieux est le libre parcours moyen, qui représente la distance moyenne parcourue par un électron entre deux collisions. Plus le libre parcours moyen est élevé, plus l'électron peut être accéléré par le champ électrique et acquérir suffisamment d'énergie pour ioniser la molécule lors de la prochaine collision. Toutefois, dans le cas des

solides, le libre parcours moyen est nettement plus court que celui généralement observé dans les gaz.

### 3.3.1.2 Cas des solides

Le claquage diélectrique se produit également dans les solides. Il existe une similitude entre une rupture diélectrique dans un solide et dans un gaz, ce qui suggère qu'il pourrait exister un modèle permettant de modéliser et d'expliquer l'apparition d'un claquage électrique. Précédemment, nous avons pu voir qu'un champ électrique suffisamment élevé pour réaliser l'ionisation de particules et provoquer la multiplication des électrons. Cette multiplication d'électrons entraîne la présence d'un grand nombre d'électrons pouvant acquérir de l'énergie par accélération sous le champ électrique. Cette énergie permet la circulation d'un courant électrique et entraîne un phénomène de claquage.

Un second type de claquage existe, il s'agit du claquage thermique. Les pertes diélectriques, la conduction et la polarisation électrique génèrent de la chaleur par effet joule et si cette chaleur n'est pas suffisamment bien dissipée, un phénomène d'emballement thermique peut apparaître [177]. Et par conséquent, il est possible de voir apparaître des claquages thermiques. De plus, les pertes diélectriques sont plus importantes avec des courants alternatifs qu'avec des courants continus. Par conséquent, la résistance au claquage thermique est généralement plus faible en courant alternatif et diminue avec l'augmentation de la fréquence. De manière générale, le claquage thermique est indépendant de l'épaisseur sauf dans le cas des films minces où la tension de claquage thermique évolue proportionnellement avec la racine carrée de l'épaisseur. De nombreux travaux ont été réalisés sur le claquage thermique dans le cas des films minces, mais le claquage en courant alternatif a été peu étudié pour ces films minces [178], [179]. Une étude [178] a comparé la tenue diélectrique en courant continu à la tenue diélectrique en courant alternatif pour des films minces d'oxyde de silicium. Cette étude a démontré que le claquage électrique augmentait avec la fréquence du courant d'excitation.

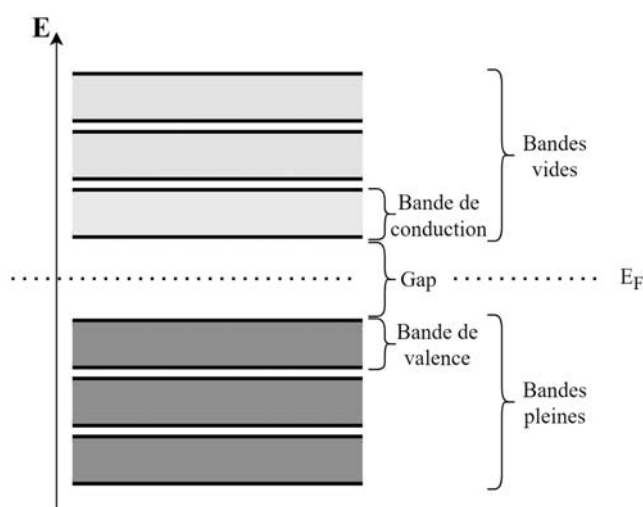
Un dernier type de claquage est le claquage intrinsèque. Ce dernier ne dépend que de la température. Comme le claquage intrinsèque est un phénomène rapide (10 à 100 nanosecondes), il ne dépend pas de la forme d'onde. Ce phénomène est provoqué par la présence d'électrons piégés. Il y a toujours des pièges à électrons dans le matériau en raison de la présence d'impuretés, de défauts structurels ou de dislocations. Ces pièges ont un état fondamental et plusieurs états excités situés sous le bas de la bande de conduction. Les électrons libres dans la bande de conduction sous l'effet d'un champ appliqué gagnent de l'énergie et génèrent le phénomène de claquage diélectrique intrinsèque.

Pour comprendre cette notion de bande de conduction, il est nécessaire d'introduire la théorie des bandes que nous allons utiliser par la suite. Dans la théorie des bandes, lorsque la température d'un solide tend vers le zéro absolu (0 K), deux bandes d'énergie jouent un rôle crucial dans la compréhension des propriétés électriques et conductrices des

matériaux. Ces bandes sont la bande de valence et la bande de conduction (voir **Figure 3.31**).

La bande de valence est la dernière bande d'énergie complètement remplie d'électrons. Les électrons dans cette bande sont fortement liés aux atomes du matériau et ne peuvent pas se déplacer facilement à travers celui-ci. La bande de valence est responsable des propriétés électriques et optiques du matériau.

La bande de conduction, quant à elle, est la bande d'énergie permise qui se situe juste au-dessus de la bande de valence. Cette bande peut être soit partiellement remplie d'électrons, soit complètement vide. Les électrons dans la bande de conduction peuvent avoir suffisamment d'énergie pour se déplacer librement à travers le matériau. Ils peuvent contribuer à la conductivité électrique du matériau en se déplaçant sous l'influence d'un champ électrique.



**Figure 3.31** : Représentation schématique des bandes d'énergie d'un solide.  $E_F$  représente le niveau de Fermi.

L'énergie qui sépare la bande de valence de la bande de conduction est appelée le « gap » ou « bande interdite ». Ce gap est une région d'énergie interdite aux électrons. Pour qu'un électron puisse passer de la bande de valence à la bande de conduction, il doit acquérir une quantité d'énergie suffisante pour surmonter cette barrière énergétique. La taille de la bande interdite détermine les propriétés électriques du matériau.

Dans les isolants, le gap est relativement large, ce qui signifie qu'il faut une grande quantité d'énergie pour exciter les électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Par conséquent, les isolants ont une conductivité électrique très faible.

Dans les semi-conducteurs, l'espace entre la bande de conduction et la bande de valence est plus étroit, ce qui permet aux électrons de la bande de valence de passer à la bande de conduction plus facilement sous l'effet d'une augmentation de température ou d'autres sources d'énergie. Les semi-conducteurs ont une conductivité électrique modérée.

Dans les conducteurs, la bande interdite est inexistante ou presque, ce qui signifie que les électrons de la bande de valence peuvent se déplacer librement et contribuer à la conductivité électrique du matériau en se déplaçant sous l'influence d'un champ électrique. Les conducteurs ont une conductivité électrique élevée.

En résumé, la bande de valence et la bande de conduction, ainsi que le gap qui les sépare, jouent un rôle crucial dans la détermination des propriétés électriques des matériaux solides à basse température.

Il est nécessaire d'assurer des surfaces de contact lisses et propres entre les électrodes et le diélectrique, car les inhomogénéités peuvent créer des zones de contrainte électrique accrue. Cependant, aucun matériau n'est en réalité parfait et il existe toujours la présence de défauts. Ces défauts peuvent être parfois nombreux et générer des effets néfastes tels que le claquage diélectrique.

### 3.3.1.3 Claquage diélectrique via les défauts

De manière générale pour les films minces, le champ de rupture diélectrique peut être réduit par des effets liés à la structure inhérente des films [16]. Le terme « pin-hole » est très utilisé et permet de décrire un chemin conducteur dans l'isolant, et ces faiblesses déterminent généralement la présence ou non de champ de claquage. De telles zones de faiblesse peuvent exister, conduisant à des courants élevés et entraînant une défaillance. Un exemple fréquent de ce phénomène se déroule dans le silicium [17], [18], alors que l'aluminium, le matériau d'électrode le plus couramment utilisé, ne semble pas conduire à des courts-circuits en raison de la reformation de la couche d'oxyde d'aluminium que nous avons pu étudier dans le chapitre 1.

Un matériau diélectrique solide possède 100 fois plus d'atomes qu'un gaz. Si le processus de multiplication des électrons est dû à l'ionisation des particules chargées, alors nous pourrions estimer la valeur de la tenue diélectrique des solides. Mais en pratique, la résistance au claquage de la plupart des matériaux diélectriques solides n'est pas celle attendue à partir de cette logique [180]. Cela indique que le processus de multiplication des électrons dans les matériaux solides est très différent de celui des gaz.

#### 3.3.1.3.1 Défauts dans les isolants

Un défaut est une perturbation de la structure parfaite qui introduit une modification des propriétés du matériau. Ces déformations entraînent une redistribution de la densité des états électroniques et perturbent le comportement du matériau. Il existe deux types de défauts : les défauts permanents et les défauts temporaires.

Les défauts temporaires ont des durées de vie relativement courtes et généralement ne perturbent pas les propriétés macroscopiques. Contrairement aux défauts permanents, les défauts transitoires se déplacent, et cette mobilité augmente avec la température. En raison de leur courte durée de vie, la caractérisation de ces défauts est difficile et ne sera pas détaillée dans ce manuscrit [180].



Les défauts permanents sont des défauts structurels associés à des impuretés dans la structure atomique. Les défauts de surface sont couramment observés parce qu'il y a une discontinuité dans le réseau atomique à ces endroits. Par exemple, en physique du solide, le concept de trou électronique, qui représente l'absence d'un électron dans la bande de valence, est une particule dont la charge est opposée à celle d'un électron. Cela génère des défauts chimiques connus sous le nom de liaisons pendantes. Les liaisons pendantes peuvent agir comme des donneurs ou des accepteurs d'électrons et créer des pièges à la surface. Les états électroniques de surface peuvent être modifiés en raison de la perturbation de la périodicité du réseau. En effet, à la surface, un atome n'établit pas de liaisons dans tout le demi-plan supérieur, ce qui conduit à l'existence d'états électroniques différents de ceux en volume [181]. Dans le cas des oxydes tels que l'alumine, la concentration des lacunes d'oxygène est plus élevée que celle des lacunes d'aluminium parce qu'il faut moins d'énergie pour les former.

Compte tenu des dimensions nanométriques des nanotubes de carbone et de la fine couche diélectrique, le rapport de surface sur volume est très élevé. Par conséquent, les effets de surface dominent à cette échelle, contrairement à ce qui se passe dans les matériaux macroscopiques, également connus sous le nom de "bulk".

### 3.3.1.3.2 Influence des défauts dans l'isolant

Les matériaux diélectriques contiennent de nombreux pièges différents. De plus, le libre parcours moyen des électrons, dans les matériaux diélectriques, est généralement très court. Ainsi, il est peu probable que les électrons injectés dans la bande de conduction puissent être excités. Le claquage électrique dans les solides nécessite l'injection de porteurs depuis le contact électrique dans le matériau [182].

Dans les matériaux diélectriques où le libre parcours moyen est élevé, il y a une multiplication continue des porteurs par ionisation des électrons par impact avec la matière. Cela, forme ainsi des canaux fortement conducteurs qui conduisent finalement à la rupture destructrice du matériau. La rupture diélectrique peut ainsi être réalisée par ionisation par impact. Il s'agit d'un processus graduel de dégradation qui entraîne la formation de micro-vides (ou microvides). Lorsque cette dégradation atteint un certain niveau critique, le nombre et la taille des microvides augmentent, ce qui crée des zones à faible concentration de matière. Cette formation de zones convertit localement la phase solide du matériau en phase gazeuse, en particulier près des contacts d'injection de porteurs. L'ionisation par impact se produit alors en raison du libre parcours moyen élevé à l'intérieur de ces zones ou régions de faible densité. La concentration critique des pièges créés par les contraintes représente le critère de claquage électrique.

La durée de vie d'un matériau diélectrique soumis à une contrainte électrique peut être considérée comme le temps nécessaire pour que la concentration des nouveaux pièges créés par la dégradation structurelle atteigne une certaine valeur critique à un champ donné qui conduit au claquage final. La concentration critique des pièges créés par les

contraintes est le critère de claquage électrique. Le champ appliqué nécessaire pour provoquer un claquage électrique diminue au cours du temps. Ce modèle peut expliquer qualitativement la plupart des phénomènes de prérupture et de rupture dans les solides. Ainsi si nous suivons ce modèle, plus la vitesse de la montée en tension est lente, plus le champ interne est élevé [181].

Un facteur limitant important sur l'ionisation d'impact est la mesure dans laquelle les électrons sont capables d'entrer dans la bande de conduction de l'isolant. En effet, comme nous avons pu voir précédemment, il est nécessaire qu'il y ait la présence d'électrons dans la bande de conduction de l'isolant. Dans l'article [183], les auteurs ont considéré le cas où les électrons étaient injectés par émission de champ dans la bande de conduction de l'isolant pouvant générer l'ionisation. Nous allons par conséquent nous intéresser au phénomène d'injection de charge.

### 3.3.2 Injection de charge

Dans le cas des cristaux parfaits, où les atomes sont organisés de manière ordonnée, il est difficile de charger électriquement le matériau, car les charges sont équilibrées et la distribution des charges dépend de la structure cristalline. Cependant, même dans ces cristaux parfaits, il peut y avoir des charges en surface résultant des interactions avec l'environnement. Pour les autres matériaux comportant des défauts ou des zones désordonnées, la présence de charges positives ou négatives peut être due à des défauts de structure ponctuels, des défauts chimiques ou liés à la surface. Ces défauts agissent comme des sièges de charges électriques et peuvent influencer les propriétés électriques du matériau [180].

Les charges en surface sont principalement contrôlées par des processus de piégeage et de dépiégeage, où les charges sont capturées ou libérées au niveau des interfaces. Parfois, le processus de capture de charges possède une dynamique temporelle plus rapide que celui de dépiégeage et par conséquent peut charger électriquement le matériau aux interfaces. L'accumulation de charges peut entraîner la formation d'un champ électrique et la migration des charges à travers le matériau. Si la densité de charges dépasse certaines valeurs critiques, cela peut entraîner des effets indésirables tels que la modification de l'énergie des niveaux électroniques et la perturbation des propriétés électriques du matériau [181]. Ainsi nous allons étudier les mécanismes générant des charges. Pour cela nous allons nous intéresser au phénomène physique d'injection de charge.

#### 3.3.2.1 Emission de champ

L'émission de champ est le phénomène physique d'injection de charge le plus connu. Il consiste en premier lieu à retirer des électrons dans les matériaux pour l'injecter dans le vide. L'émission consiste en l'émission d'électrons dans le vide sous l'effet d'un champ

électrique. En 1928 Fowler et Nordheim sont à l'origine de la théorie de ce phénomène qui ne cesse d'évoluer [184].

Dans un métal, les électrons libres sont confinés dans le matériau à cause d'une barrière de potentiel. Celle-ci empêche les électrons de sortir du métal. Elle peut être caractérisée en utilisant le modèle de Sommerfeld dans lequel le potentiel dans le métal est nul au bas de la bande de conduction. Dans le vide, le potentiel pour  $x > 0$  est :

$$V(x) = E_F + \phi \quad (3.37)$$

Avec  $\phi$  le travail de sortie du métal et  $E_F$  l'énergie de Fermi.

Lorsqu'un électron est éjecté du métal, il crée une charge positive dans le métal et par conséquent une force entre l'électron et la surface va s'ajouter. Il s'agit du processus d'attraction par un conducteur plan sur un électron placé en regard dont il a été extrait. Cette force, appelée charge image, diminue le travail de sortie via une force électrostatique. Elle est équivalente à la force créée entre deux charges égales et de signes opposés séparées d'une distance de  $2x$ . Nous pouvons en déduire de cette force un potentiel tel que [185] :

$$V_c(x) = -grad(F(x)) = -\frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 x} \quad (3.38)$$

avec  $e$  la charge de l'électron et la  $\epsilon_0$  permittivité du vide.

Lorsqu'un champ électrique  $E$  est appliqué sur le métal, nous diminuons la barrière d'une quantité  $eFx$  et la barrière de potentiel devient alors [186] :

$$V(x) = E_F + \phi - \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 x} - eFx \quad (3.39)$$

On peut alors observer l'évolution de la barrière de potentiel selon  $x$  sur la **Figure 3.32**. Nous observons sur cette figure l'influence de la charge image et du champ électrique sur la barrière de potentiel.

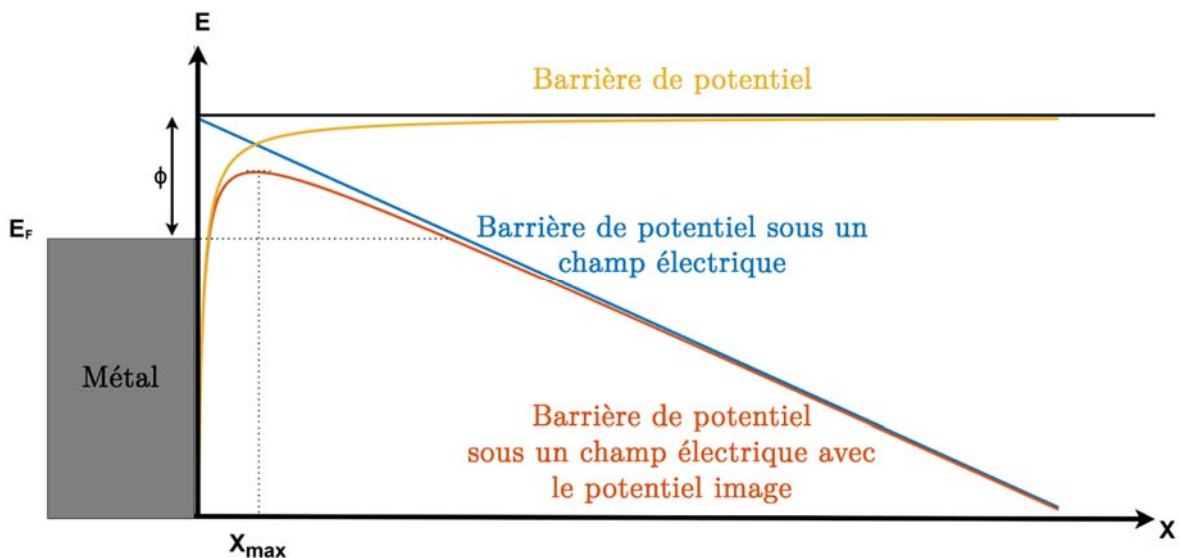


Figure 3.32 : Diagramme de la barrière de potentiel

Ainsi nous pouvons souligner que la hauteur de la barrière de potentiel est diminuée, mais aussi la largeur de cette barrière. En sachant que le niveau de Fermi traduit la répartition énergétique des électrons dans un système, nous pouvons en déduire que plus la température est élevée plus le niveau de Fermi sera haut sur le diagramme (**Figure 3.32**). À partir de là et pour une température nulle, il est possible de déterminer la densité de courant pouvant traverser la barrière de potentiel en fonction de la tension imposée [187] :

$$J_{FN}(F) = \frac{a_{FN}}{\phi} F^2 \exp\left(-\frac{b\phi^{\frac{3}{2}}}{F}\right) \quad (3.40)$$

Avec :  $a_{FN} = \frac{16\pi m e}{9(\hbar 2\pi)^3 b^2}$  et  $b = \frac{4\sqrt{2m}}{3\hbar e}$

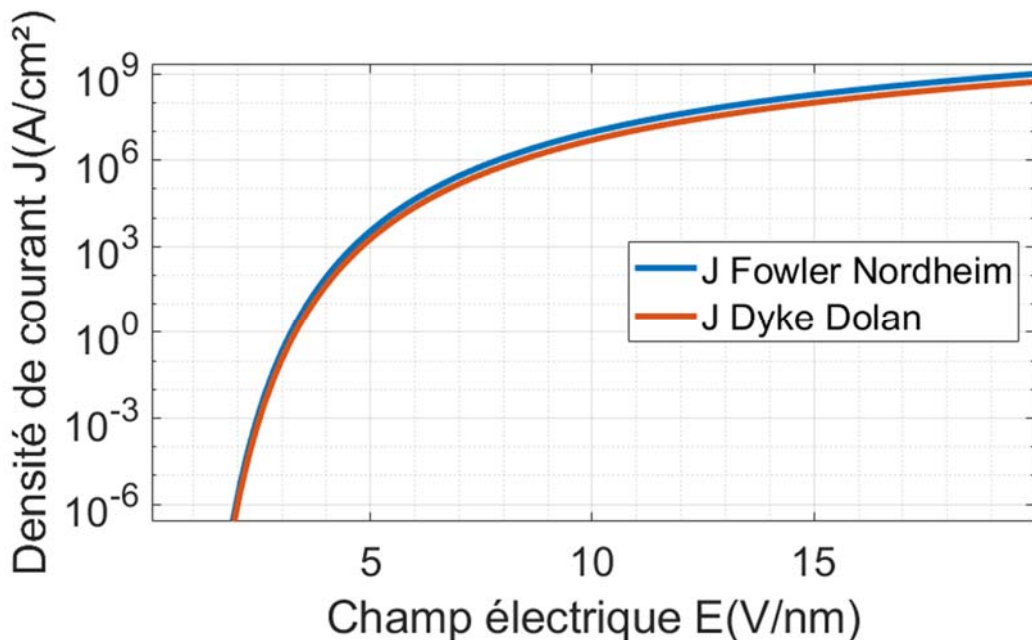
Où :  $m$  est la masse d'un électron et  $\hbar$  la constante réduite de Planck.

Il existe aussi une autre expression de la densité de courant en fonction du champ électrique appliquée. Selon les travaux de Dyke et Dollan [188]:

$$J_{Dol}(F) = \frac{A}{\phi} F^2 \exp\left(-\frac{B\phi^{\frac{3}{2}}}{F}\right) \quad (3.41)$$

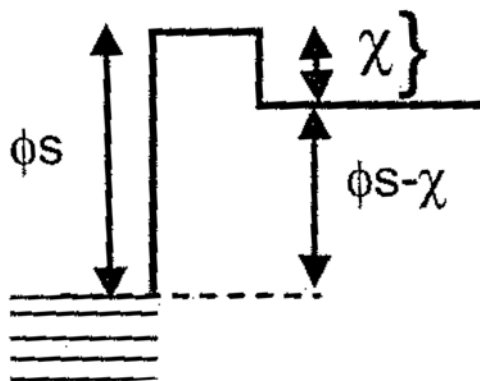
Avec :  $A = \frac{e^3}{16\pi^2\hbar}$  et  $B = \frac{4\sqrt{2m}}{3\hbar e}$

Ces deux fonctions ont pu être tracées pour une barrière de potentiel de 5 eV (voir **Figure 3.33**). Afin de visualiser le caractère exponentiel de ces courbes, les échelles ont été présentées en échelle logarithmique. Nous pouvons observer l'évolution similaire entre ces deux expressions, bien que différente à plus haut champ électrique.



**Figure 3.33** : Comparaison entre l'évolution de la densité de courant en fonction du champ électrique de Fowler-Nordheim et Dyke-Dollan pour une barrière de potentiel de 5 eV.

Une étude similaire pourrait être conduite non pas à l'interface métal-vide, mais à une interface de type métal-isolant. Si la barrière de potentiel, présente à l'interface métal-isolant, est faible alors il est possible que des électrons de valence du conducteur s'écoulent dans la bande de conduction de l'isolant. Cette barrière va dépendre de la fonction de travail du conducteur  $\phi_s$  et ainsi que l'électroaffinité de l'isolant  $\chi$ , c'est-à-dire l'énergie à fournir pour placer un électron situé à l'infini du matériau sur le niveau de plus basse énergie de la bande de conduction. Ainsi nous pouvons évaluer la hauteur de la barrière énergétique égale à  $\phi_s - \chi$  comme nous pouvons le visualiser sur la **Figure 3.34**.



**Figure 3.34** : Niveau d'énergie d'un isolant en contact avec un métal [180].

### 3.3.2.2 Injection de charge dans l'isolant

Ainsi nous allons étudier les phénomènes d'injection de charge dans la matière et particulièrement dans les isolants. Dans les condensateurs électrolytiques à l'aluminium ou dans notre prototype, les électrodes sont recouvertes d'une couche isolante d'alumine. Ces minces couches d'oxyde isolant, dont l'épaisseur n'est parfois que de quelques nanomètres, modifient considérablement les phénomènes d'injection, car elles influencent l'interface métal-isolant. Dans une interface métal-isolant, il est possible d'obtenir un contact ohmique qui permet aux électrons de circuler. Cependant, dans la majorité des cas, cette interface agit comme un contact bloquant où des charges électriques du métal sont injectées dans l'isolant, comme c'est le cas avec l'oxyde d'aluminium ( $Al_2O_3$ ). Un contact parfaitement bloquant n'existe que dans des situations idéales, c'est pourquoi nous nous intéressons au cas d'un contact où les mécanismes d'injection existent.

#### 3.3.2.2.1 Injection de charge par effet Schottky

Lorsqu'il y a une interface entre un métal et un isolant, les électrons du métal peuvent être transportés vers la bande de conduction de l'isolant. Si la barrière d'énergie entre les deux est faible, de l'ordre de  $kT$  (la constante de Boltzmann multipliée par la température), les électrons peuvent être directement fournis par le métal. Cependant, dans la plupart des cas, la barrière d'interface entre le métal et le film diélectrique est trop élevée pour permettre une injection de charge à faible champ électrique et à basse température [189].

L'émission Schottky est relative à une émission thermoélectrique activée par la température. Elle dépend fortement de la température, car elle se produit lorsque les électrons du métal ont une énergie supérieure à celle de la barrière d'interface avec l'isolant. Ainsi, une excitation thermique importante est nécessaire pour surmonter cette barrière. Ce processus est appelé "émission Schottky" et il est similaire au processus observé dans une diode Schottky.

Il est possible d'observer l'effet Schottky à basse température, mais il est nécessaire de réduire la barrière en appliquant un champ électrique. La réduction de la barrière de potentiel favorise l'émission d'électrons. Ainsi, l'émission d'électrons se produisant dans un régime de champ électrique inférieur à  $10^8$  V/m. Cependant, lorsque la force du champ électrique dépasse cette valeur, l'effet tunnel de Fowler-Nordheim (FN) commence à contribuer à un courant d'émission significatif, voire à prédominer sur l'émission Schottky. L'effet tunnel de Fowler-Nordheim sera décrit par la suite dans la partie 3.3.2.2.3.

#### 3.3.2.2 Conduction par défauts

Ce type de conduction se classe sous deux modes de conduction différents, la conduction par impureté ou ionique. La conduction par impuretés implique le transport d'électrons d'un donneur à un donneur voisin, tandis que la conduction ionique implique le mouvement réel de l'impureté ou du défaut contribuant au courant.

En effet, la conduction électronique à travers les impuretés est un type de conduction souvent difficile à observer, car la faible mobilité des électrons dans le niveau d'impureté est généralement masquée par les électrons de la bande de conduction. Cependant, par définition, un isolant aura une très faible densité de porteurs libres générés thermiquement dans la bande de conduction.

En revanche, la conduction par déplacement d'impuretés ou de défauts est un type de conduction différent. Cette conduction, qui implique la migration réelle d'impuretés ou de défauts, est appelée conduction ionique. La forme des caractéristiques courant-tension dépend de l'ampleur du champ appliqué. Cependant, pour des champs très élevés, comme c'est le cas dans notre situation, l'analyse devient compliquée en raison de l'apparition de sauts multiples [190], [191].

#### 3.3.2.2.3 Effet Tunnel

Enfin le dernier type de conduction est celui de l'effet tunnel. Les électrons peuvent passer par effet tunnel dans la bande de conduction de l'isolant directement depuis la cathode métallique, depuis les niveaux de piégeage dans l'isolant ou depuis la bande de valence de l'isolant. En général, l'effet tunnel ne peut se produire que lorsque les fonctions d'onde, qui caractérisent l'état de la particule, chevauchent la région des états d'énergie autorisés. Ainsi, l'électron possède une probabilité de franchir la barrière de potentiel même si son énergie est inférieure à l'énergie de la barrière. Ainsi, ce mécanisme va pouvoir nous permettre d'estimer les probabilités d'injection d'électrons du nanotube de carbone vers l'isolant.

### 3.3.3 Cas d'étude d'un film d'alumine

Nous allons réaliser l'étude des propriétés d'un électron face à une énergie potentielle rectangulaire dans un premier temps. Cette barrière d'énergie va symboliser l'interface entre les VACNT et le film d'alumine. Nous pourrons par la suite, considérer les effets de charge image et de champ électrique ayant pour effet de diminuer cette barrière comme cela a pu être vu précédemment.

#### 3.3.3.1 Cas d'une barrière de potentiel rectangulaire

Nous allons considérer un électron de masse  $m$  soumis à l'énergie potentielle  $V(x)$ . Nous nous plaçons dans une situation à une dimension afin de simplifier le problème. Nous connaissons l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H\Psi = E\Psi \quad (3.42)$$

Dans laquelle l'Hamiltonien  $H$  s'écrit :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \quad (3.43)$$

Considérons que l'énergie de la particule est associée à une quantité de mouvement. Dans ce cas, cette équation traduit l'impact de la quantité de mouvement de la particule face à un potentiel qui la freine.

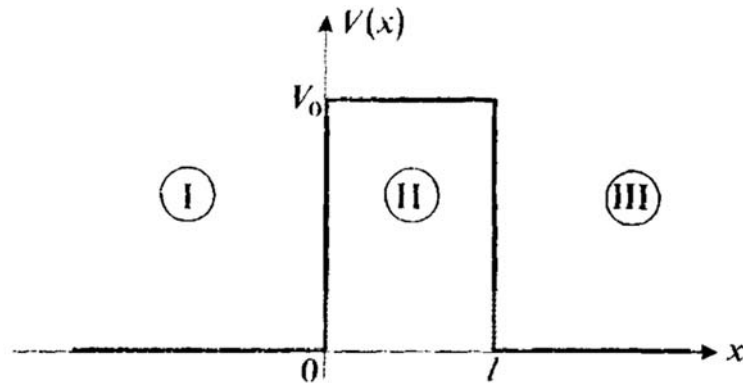


Figure 3.35 : Barrière de potentielle rectangulaire. [192]

Les solutions de l'équation de Schrödinger sont des expressions dites fonctions d'onde. Ces fonctions permettent de traduire l'état de la particule. Nous pouvons remonter à une valeur de probabilité de présence à partir de l'expression de la fonction d'onde en considérant son module au carré et ainsi déterminer si l'électron peut traverser la barrière. Nous pourrions différencier trois équations différentes associées aux 3 zones délimitées comme représentées sur la **Figure 3.35**. En effet, la première zone est associée à la particule incidente étant comme une superposition de deux ondes. Une première onde est considérée comme la particule incidente se propageant avec une quantité de mouvement donnée et une seconde onde comme étant la probabilité d'être réfléchi dans le sens opposé. Dans la deuxième zone, l'évolution de la fonction d'onde décrit le comportement de la particule dans l'épaisseur de la barrière de potentiel. Et dans la troisième zone, nous pouvons caractériser la particule ayant eu la probabilité de traverser cette barrière

d'énergie. Il n'y a pas de second terme dans la troisième zone puisqu'il n'existe pas de particules allant dans la direction négative. Nous pouvons alors trouver que :

$$\Psi_I(x) = A_- e^{-i\rho x} + A_+ e^{i\rho x} \quad (3.44)$$

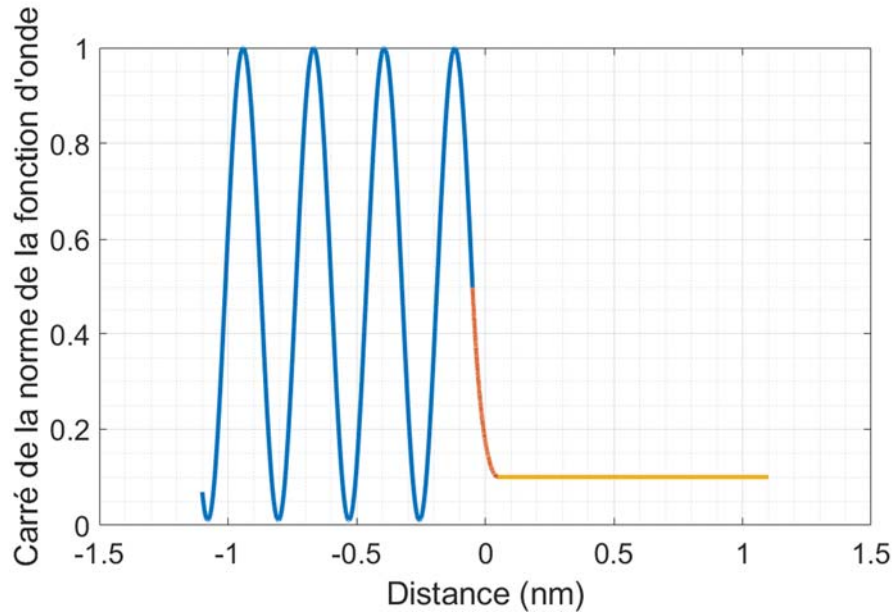
$$\Psi_{II}(x) = B_- e^{-ikx} + B_+ e^{ikx} \quad (3.45)$$

$$\Psi_{III}(x) = C_+ e^{i\rho x} \quad (3.46)$$

Avec :  $\rho = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$  et  $k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - V_0)}$

Il nous a été possible de déterminer les constantes en **Annexe G**. Ainsi en considérant une particule ayant une énergie arbitraire de 5 eV, nous pouvons représenter son état avant, pendant et après une barrière d'énergie de 5 eV supérieurs à son énergie. La valeur du travail de sortie de l'alumine est estimée à 4 eV [193] ainsi que l'électroaffinité de l'alumine à 1 eV [194] pour une largeur de bande interdite estimée à 10 eV [195].

En considérant une épaisseur de barrière de potentiel de 0,1 nm, nous avons représenté sur la **Figure 3.36** l'évolution du carré de la norme de la fonction d'onde de l'électron.

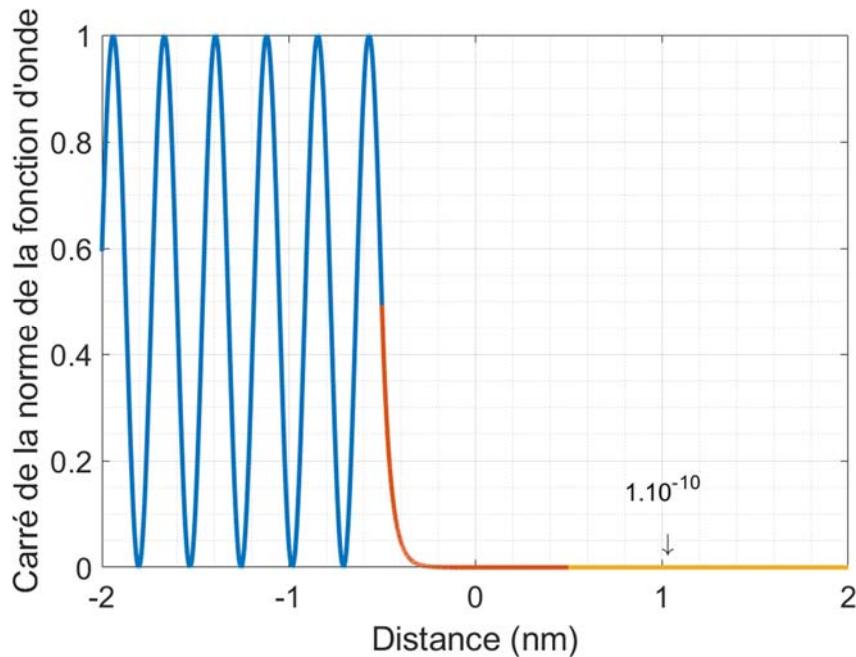


**Figure 3.36** : Carré de la norme de la fonction d'onde normée d'un électron face à une barrière de potentiel de 0.1 nm d'épaisseur dans la zone I (bleu), zone II (rouge) et zone III (jaune).

On remarque que l'électron a de fortes probabilités de présence dans la zone I représentée en bleu sur la figure. Ensuite, dans la zone II, ces probabilités diminuent grandement. Mais qu'il existe une probabilité estimée à 10 % que l'électron ayant une énergie de 5 eV face à une barrière de 10 eV se retrouve de l'autre côté de cette barrière. Ce phénomène est l'effet tunnel décrit précédemment.

Cependant, dans notre cas d'étude d'un film d'oxyde, nous nous intéressons à une épaisseur de l'ordre de 10 nm minimum. Par conséquent, nous avons étudié l'évolution de cette fonction d'onde pour une épaisseur de barrière de potentiel plus importante. Prenons par exemple une épaisseur de 1 nm comme représenté sur la **Figure 3.37**.





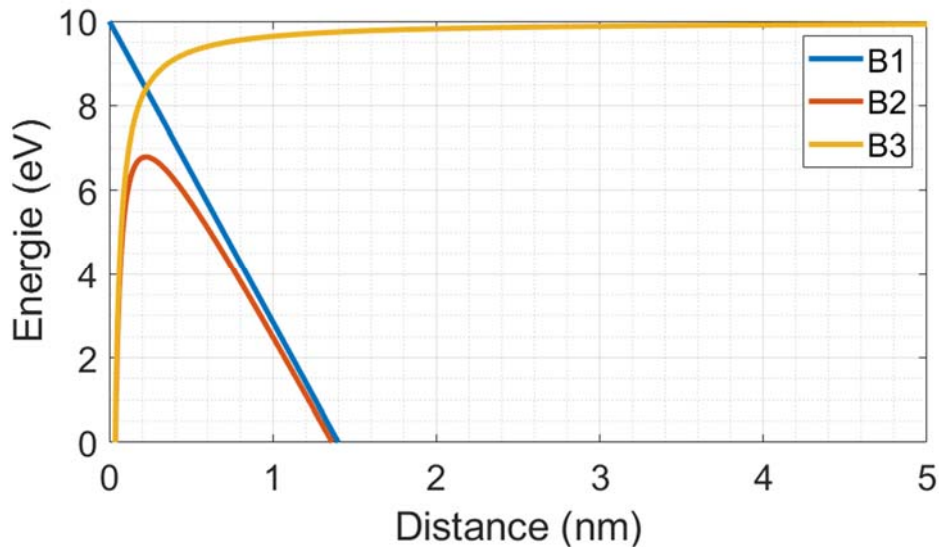
**Figure 3.37** : Carré de la norme de la fonction d'onde normée d'un électron face à une barrière de potentiel de 1 nm d'épaisseur dans la zone I (bleu), zone II (rouge) et zone III (jaune).

Nous remarquons que la probabilité de présence associée au carré de la norme de la fonction d'onde dans la zone III chute drastiquement à des valeurs de l'ordre de  $10^{-10}$ . Nous en déduisons que pour des épaisseurs d'isolant très fines, les électrons peuvent passer directement par effet tunnel. Cependant, il faut considérer des épaisseurs inférieures au nanomètre.

L'épaisseur du film que nous considérons est d'environ dix nanomètres, ce qui limite la possibilité d'un processus par effet tunnel face à une barrière de potentiel rectangulaire. Cependant, comme nous avons pu le voir avec l'équation (3.39), l'application d'un champ électrique peut affaiblir la barrière de potentiel.

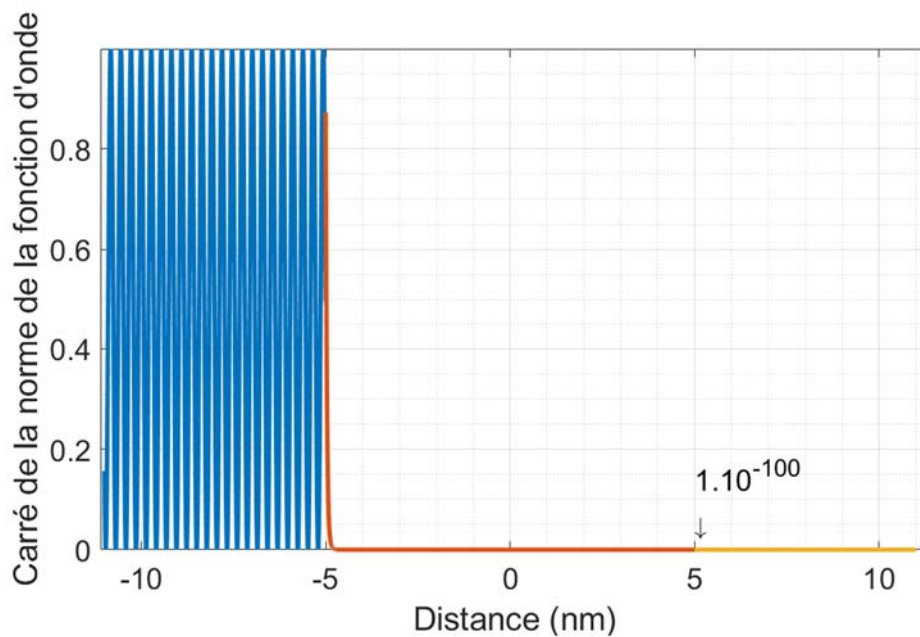
### 3.3.3.2 Cas d'une barrière de potentiel sous champ électrique

Nous allons considérer un champ électrique de  $7 \cdot 10^8$  V/nm puisqu'il s'agit de l'ordre de grandeur du champ disruptif pour l'oxyde d'aluminium. À partir de l'équation (3.39), nous pouvons calculer la barrière de potentiel initialement d'une hauteur de 10 eV [196] et d'une épaisseur de 10 nm. Cela correspond à la fonction de travail de l'alumine. De plus, il est nécessaire de considérer la masse effective de l'électron dans l'alumine qui vaut un cinquième de la masse d'un électron [197], [198]. Nous pouvons ainsi visualiser l'allure de la barrière de potentiel de 10 nm d'épaisseur et de 10 eV de hauteur vue par un électron sur la **Figure 3.38**. Sur cette image, nous pouvons visualiser l'effet du champ électrique en bleu, l'effet de la charge image en jaune et l'effet du champ électrique couplé à la charge image (B2 en rouge) sur la barrière énergétique.



**Figure 3.38** : Représentation de la barrière de potentiel de 10 nm d'épaisseur et de 10 eV de hauteur vue par un électron en considérant seulement : l'effet du champ électrique (B1 en bleu), l'effet de la charge image (B3 en jaune) et l'effet du champ électrique couplé à la charge image (B2 en rouge).

À partir de cette barrière énergétique, nous pouvons ensuite calculer la fonction d'onde dans les trois zones (avant, dans et après la barrière) comme représentée sur la **Figure 3.39**. Ce calcul de la fonction d'onde dans les trois zones est détaillé dans l'**Annexe G**.

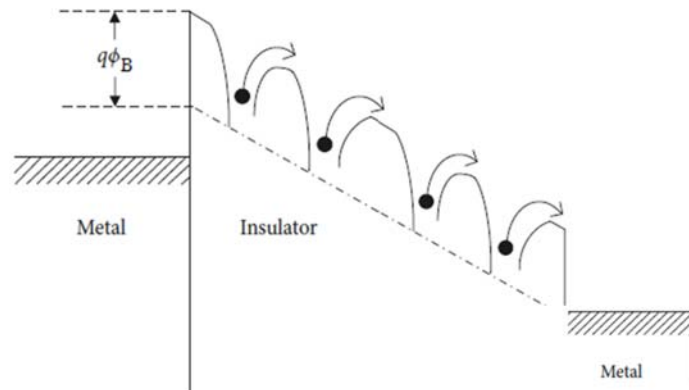


**Figure 3.39** : Carré de la norme de la fonction d'onde normée d'un électron face à une barrière de potentiel de 10 nm d'épaisseur sous un champ électrique dans la zone I (bleu), zone II (rouge) et zone III (jaune).

La probabilité qu'un électron réalise un effet tunnel sur une épaisseur de 10 nm dans ce cas actuel est quasi impossible. La réduction de la barrière énergétique n'est pas suffisamment importante pour permettre à l'électron de traverser l'isolant. Par

conséquent, il est quasi impossible de définir une estimation de courant en supposant simplement un effet tunnel à travers l'ensemble du diélectrique.

Cependant, il est possible que des électrons se retrouvent injectés dans le diélectrique comme nous avons pu voir précédemment grâce à la présence de piège dans l'isolant. À partir de l'existence de ces défauts jouant le rôle de piège accepteur d'électrons, il pourrait être possible qu'un phénomène de conduction par saut se manifeste [181]. Les électrons réaliseraient des sauts de piège en piège par effet tunnel, et ces électrons contribueraient à un courant de fuite contribuant à l'émission de Poole-Frenkel [199] comme représenter sur la **Figure 3.40**.



**Figure 3.40** : Schéma énergétique de l'émission Poole-Frenkel d'une structure métal / isolant / métal.

Ce courant de fuite reste malgré tout difficile à estimer théoriquement et à mesurer. Nous avons observé que les processus de conduction à champ électrique élevé peuvent être limités par la rigidité diélectrique du matériau. En effet, la majorité des processus de conduction électronique à l'interface métal-insolant nécessite des champs électriques importants et en particulier dans le cas de l'oxyde d'aluminium. Nous avons étudié sur les processus qui peuvent permettre un courant de fuite à travers le diélectrique. L'objectif de cette étude était de quantifier la densité de courant en fonction de la tension dans le diélectrique afin de déterminer des valeurs macroscopiques mesurables. Cependant, ces processus ne sont pas encore bien compris dans l'état de l'art actuel. De nombreux paramètres influencent les caractéristiques électriques locales de l'isolant, tels que la présence d'impuretés, la structure du matériau et la présence de pièges à électrons.

En effet, cette analyse reste très formelle puisque la présence d'impuretés et de défauts dans l'isolant modifie ses caractéristiques et ses propriétés. Par conséquent, il devient difficile de déterminer sa nature exacte de cette barrière. Un facteur important influençant le processus de conduction des électrons est probablement la présence d'états pièges dans la bande interdite, soit en raison de dopage indésirable, de la nature du diélectrique ou de défauts liés aux processus de fabrication du film diélectrique.

La préparation des films minces influence fortement leur structure, et il faut donc être prudent lorsque nous comparons les résultats de matériaux préparés à partir du même matériau de base, car des processus de conduction différents peuvent apparaître.

Plusieurs articles [200], [201], [202] ont été publiés, interprétant la conduction dans ce matériau de différentes manières. La connaissance de la dépendance du courant par rapport à la tension, à la température et à l'épaisseur est souvent insuffisante pour déterminer avec précision le mécanisme de conduction, comme c'est le cas pour l'oxyde de silicium. Ces états pièges présents dans la bande interdite, résultant de la préparation du film, jouent un rôle important à la fois en rendant les électrons disponibles pour la conduction et en influençant l'accumulation des charges d'espace.

L'étude des charges d'espace est un aspect qui n'a pas été détaillé dans ce manuscrit. En l'absence d'un champ électrique externe, les électrons de la bande de valence du conducteur se déplacent dans la bande de conduction de l'isolant, générant des charges de signe opposé à la surface du conducteur. Ces charges modifient les niveaux d'énergie des électrons en créant un champ local dans l'isolant. Une partie du champ électrique appliqué peut se concentrer dans les régions de charge spatiale, ce qui entraîne une distribution non uniforme du champ dans le diélectrique. La perturbation du champ dans le diélectrique peut entraîner une diminution des processus d'injection ou un renforcement local du champ électrique qui peut, dans certaines conditions, faciliter le claquage diélectrique.

## Conclusion

La modélisation électrostatique et électrocinétique du prototype nous permet de comprendre les principes fondamentaux qui régissent son comportement électrique. Grâce à la modélisation électrostatique, nous pouvons analyser la distribution de la charge électrique à l'intérieur du condensateur, ce qui nous permet de calculer des paramètres clés tels que la capacité. La modélisation électrocinétique, quant à elle, se penche sur les aspects résistifs du système. Les modélisations électrostatique et électrocinétique jouent un rôle essentiel dans les progrès de l'électronique et de l'électrotechnique. Elles nous permettent d'optimiser la conception des condensateurs et les connaissances acquises grâce à ces modèles resteront essentielles pour exploiter tout le potentiel.

Nous avons fait l'hypothèse d'un champ électrique uniforme notamment pour le calcul des capacités. Or, comme nous ne sommes pas en géométrie plane, il y a un renforcement local du champ en certains endroits de l'isolant. Ce renforcement du champ électrique a été étudié en prenant en compte les différents rayons de courbure. Ce renforcement conduit à réduction de la tension de service du condensateur sous peine de claquage diélectrique ou de décharges partielles.

Ces phénomènes interviennent lorsque les matériaux sont soumis à des contraintes de champ électrique élevées, ce qui entraîne la création de voies conductrices et la destruction de l'isolant. Une compréhension approfondie des mécanismes d'injection de charges dans l'isolant permet d'optimiser les performances des dispositifs et de prévenir de la rupture prématurée des isolants. Cependant, ce type d'étude difficile à réaliser de par le manque de bibliographie et de la difficulté à réaliser l'expérience et n'a pas été plus développé.

## Chapitre 4 Résultats et modèles expérimentaux du système de stockage

Dans ce chapitre 4, nous abordons des points expérimentaux de la réalisation du système de stockage à base de nanotubes recouverts de diélectriques. Nous n'avons pas pu mener de caractérisations expérimentales en raison de contraintes expérimentales de la part des partenaires industriels. La mise en place du prototype implique des exigences techniques très pointues, notamment concernant le dépôt de la couche isolante sur les VACNT. Cela représente un défi technologique considérable, étant donné que l'épaisseur de cette couche doit être finement déposée sur les VACNT pour éviter d'obstruer l'espace entre les nanotubes. En conséquence, nous n'avons pas pu procéder à une étude expérimentale adéquate pour la comparer à notre étude théorique.

Dans une première partie, nous décrivons l'ensemble des caractérisations électriques de la cellule complète réalisables dans le laboratoire Ampère. Nous présentons par la suite des modèles électriques pouvant être directement à de potentiels résultats expérimentaux. N'ayant pas eu la possibilité de réaliser de caractérisations, nous nous intéressons à une étude de cas basée sur des résultats expérimentaux de l'impact de la contre électrode. Cela permet d'appliquer les modèles théoriques présentés à des cas pratiques.

### 4.1 Caractérisation

Le travail consiste à tester des cellules de nouvelle génération de condensateurs électrochimiques haute tension pour des gammes de température étendues. Il s'agit ici de définir les paramètres de fonctionnement nominaux comme la tension à appliquer, la bande de fréquence et de température adéquate. Pour cela, nous présentons le protocole de caractérisation que nous avons envisagé pour le prototype du système de stockage. Bien que la réalisation du prototype n'ait pu être obtenu, nous présentons la méthode.

Pour chaque essai réalisé sur un condensateur, il est indispensable de réaliser au préalable une caractérisation métrique. Cela consiste à enregistrer les dimensions et le poids pour une comparaison ultérieure dans le cas où l'essai expérimental dégrade l'échantillon. Par exemple, l'évaporation de l'électrolyte peut modifier la structure, le poids et le comportement du condensateur testé. De plus, entre chaque caractérisation, il est primordial de mettre le condensateur en essai sous court-circuit pendant une durée d'environ 48 heures [160]. En effet, la mise en court-circuit va permettre le retour à l'équilibre thermodynamique du composant et, ainsi, ne pas entraver la caractérisation qui suit.

#### 4.1.1 Caractérisation des performances du prototype

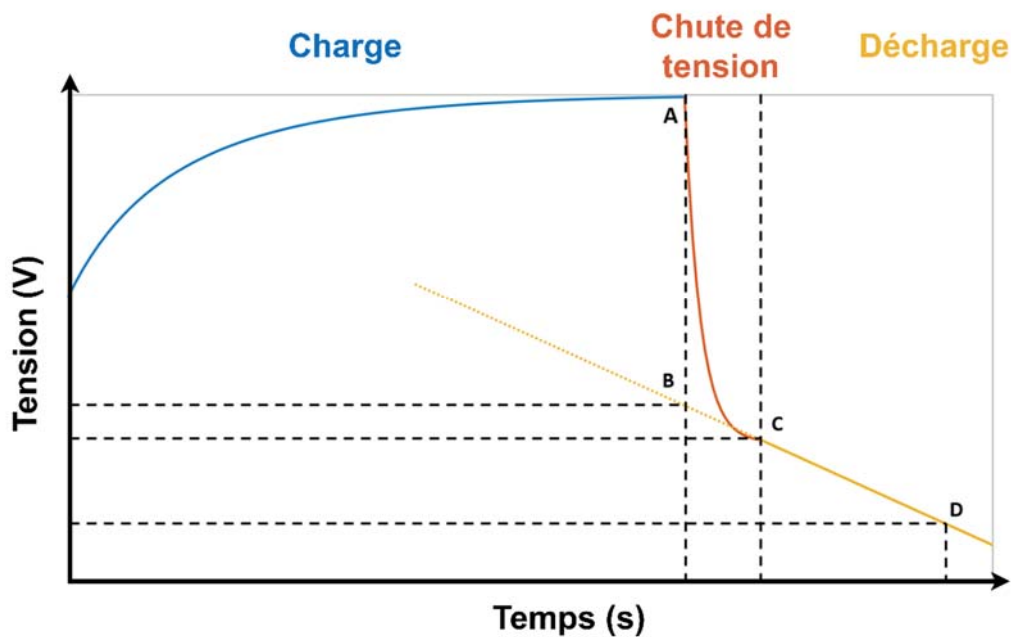
Tout d'abord, il est nécessaire de réaliser de premières caractérisations basiques afin de s'assurer que le système caractérisé possède bien un comportement capacitif. Ces

caractérisations permettent d'obtenir des données macroscopiques comme l'ESR, la capacité et l'impédance ainsi que leur évolution en fonction de certains paramètres (tension, température, fréquence...). Ainsi, ces caractérisations vont définir les caractéristiques de référence du système. L'ensemble de ces caractérisations ne sont pas des essais potentiellement destructifs contrairement à ceux détaillés dans la partie suivante 4.1.2.

#### 4.1.1.1 Etude temporelle

La caractérisation temporelle du condensateur consiste à réaliser une charge suivie d'une décharge à l'aide d'un courant constant. L'analyse se porte ensuite sur la variation de la tension perçue par le condensateur comme représentée sur la **Figure 4.1**.

Graphiquement sur la **Figure 4.1**, quatre points importants peuvent être obtenus : la tension au moment de la décharge (A), deux points (C et D) pendant la décharge et le point (B) obtenu par l'intersection entre le moment de la décharge et le prolongement de la ligne de régression linéaire de la courbe liée à la diminution de la tension pendant la décharge.



**Figure 4.1** : Diagramme de la variation de la tension d'un condensateur pendant une charge et une décharge. Courbe bleue : tension de charge. Courbe orange : décharge transitoire. Courbe jaune : décharge constante.

Il est possible de déterminer la capacité et l'ESR d'un condensateur de la manière suivante :

$$C = I \cdot \frac{t(D) - t(C)}{V(C) - V(D)} \quad (4.1)$$

$$ESR = \frac{V(A) - V(B)}{I} \quad (4.2)$$

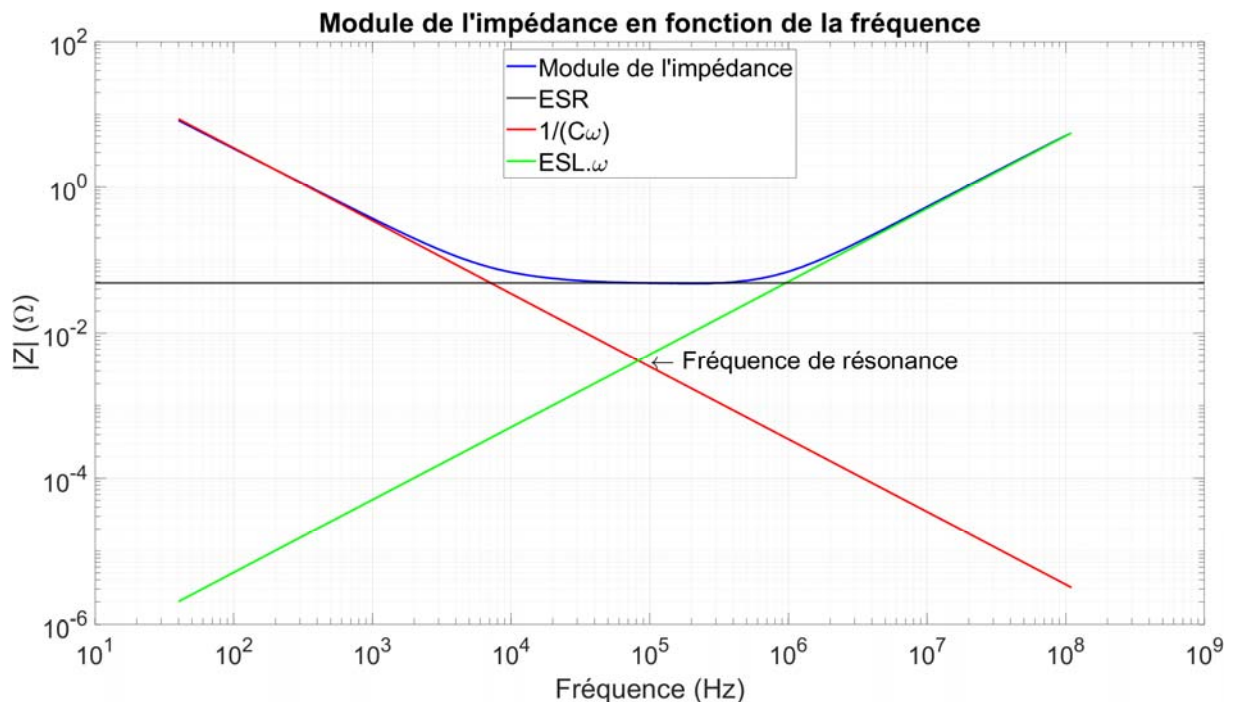
### 4.1.1.2 Etude fréquentielle

En utilisant un analyseur d'impédance, il est possible d'injecter un signal sinusoïdal de faible amplitude sous polarisation continue afin d'étudier le module et la phase de la réponse. Cette caractérisation donne l'évolution de l'impédance en fonction de la fréquence. La représentation de Nyquist va permettre par la suite d'étudier des systèmes électriques équivalents. Comme nous le verrons par la suite dans la partie 4.2.1.1, il sera possible d'étudier des points caractéristiques d'une association RC parallèle traduisant le comportement capacitif et résistif d'un système de stockage d'énergie.

Sur la **Figure 4.2**, le module d'impédance en fonction de la fréquence est représenté, nous remarquons alors que les caractéristiques des condensateurs sont clairement divisées en deux domaines. À basses fréquences  $f_l$ , les condensateurs se comportent principalement de manière capacitive et leurs parties imaginaires peuvent être assimilées à la réactance  $\frac{-1}{C\omega}$ . Cependant, avec l'augmentation de la fréquence, l'effet inductif croît jusqu'à dominer le comportement de ces composants. Ainsi aux hautes fréquences  $f_h$ , les condensateurs possèdent un comportement inductif et leur réactance est assimilée à  $L\omega$ . La partie réelle représente toutes les pertes du composant, et est identifiée à la fréquence de résonance où l'impédance totale  $Z$  des condensateurs est équivalente à sa partie résistive. Cette dernière donne une vision globale de la variation des pertes dans le composant. C'est ainsi que sont définis la capacité, l'ESR et l'ESL :

$$C = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot f \cdot Z(f_l)}; \text{ESR} = Z(f_r); \text{ESL} = \frac{Z(f)}{2 \cdot \pi \cdot f_h} \quad (4.3)$$

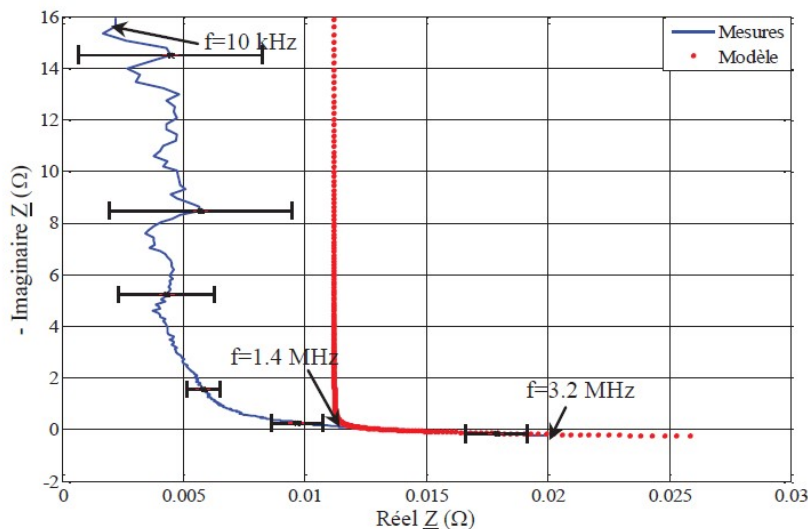
Avec :  $f_l$  une basse fréquence ;  $f_r$  la fréquence de résonance ;  $f_h$  une haute fréquence.



**Figure 4.2** : Diagramme de Bode pour un condensateur électrolytique en aluminium (470  $\mu\text{F}$  / 50 V) avec :  $\text{ESL} = 8.05 \cdot 10^{-9}$  H et  $\text{ESR} = 48.2$  m $\Omega$ .



Il est aussi possible d'utiliser le diagramme de Nyquist dans lequel est représentée l'évolution de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle de cette dernière pour différentes valeurs de fréquences. Il est possible de comparer un diagramme de Nyquist expérimental à celui d'un modèle équivalent théorique. Par exemple sur la **Figure 4.3**, le digramme de Nyquist d'un condensateur film en polypropylène est donné.



**Figure 4.3** : Diagramme de Nyquist pour un condensateur à film en polypropylène métallisé 1  $\mu\text{F}$  630 V [203].

Sur cette figure, le résultat expérimental est comparé à celui d'un modèle qui est celui d'un circuit où une résistance et un condensateur sont en série. L'impédance de ce circuit s'exprime de la manière suivante :

$$Z(\omega) = Z_R(\omega) + Z_C(\omega) = R + \frac{j}{C\omega} \quad (4.4)$$

On a ainsi une représentation de Nyquist qui nous donne une droite verticale aux faibles fréquences et qui à hautes fréquences tend vers le point  $Z_R = R$ . Afin d'affiner le modèle, il est possible de considérer plus de composants (résistance et condensateur) en série ou en parallèle dans le circuit.

Nous verrons par la suite que ce type d'étude, basée sur la représentation de Nyquist, est un moyen de vérifier qu'il n'y ait pas de problèmes de conduction des ions et particulièrement dans l'interstice des VACNT.

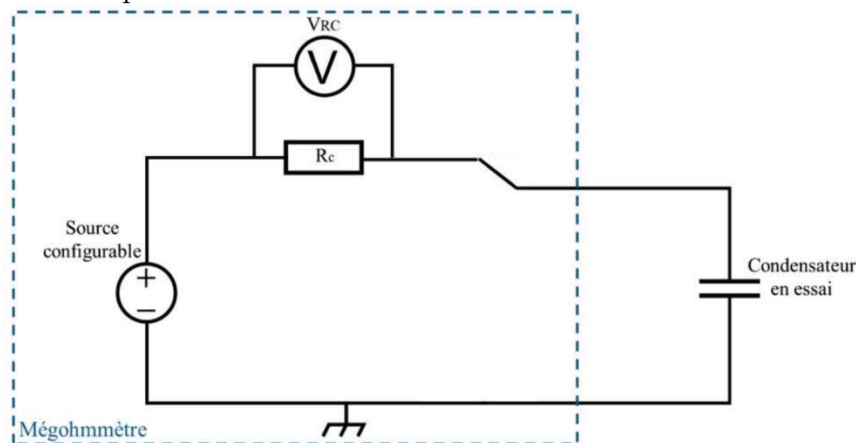
#### 4.1.2 Limite de fonctionnement

Dans cette partie, nous souhaitons déterminer les limites de fonctionnement du prototype. Par conséquent nous réalisons des caractérisations sous différentes contraintes dans l'objectif dans les comparer aux caractéristiques de référence que nous avons précédemment évaluées.

#### 4.1.2.1 Courant de fuite

L'objectif consiste à évaluer la tension maximale que le composant peut supporter. Pour cela, nous augmentons progressivement la tension de manière prudente tout en surveillant attentivement l'évolution du courant de fuite, qui sert d'indicateur précoce de claquage. En effet, la présence d'impuretés ou la fragilité de l'isolant peut engendrer l'augmentation du courant qui circule, entraînant une perte de la charge électrique. Plus la tension est importante, plus les canaux conducteurs s'élargissent et finissent par provoquer la rupture destructrice du matériau. Cette mesure est essentielle pour repérer tout signe de dégradations et de définir la tension pouvant être appliquée au système de stockage d'énergie.

Pour cela, nous utilisons un outil de caractérisation : un mégohmmètre M1500P. Il s'agit d'un ohmmètre spécifique destiné aux mesures de résistances d'isolement électrique (grandes valeurs de résistances). Il génère une forte tension continue (centaines de volts à plusieurs kV) et est limité en courant à quelques mA (**Figure 4.4**). Le but ici est de déterminer le courant de fuite du condensateur à travers la résistance de quelques kilohms. Le condensateur en essai sera étudié après l'avoir stabilisé après quelques minutes de charge, le temps que les charges ioniques aient eu le temps de se répartir sur la surface du diélectrique.



**Figure 4.4** : Schéma d'une caractérisation en DC à l'aide d'un condensateur avec un Mégohmmètre [43].

En connaissant la tension aux bornes de la résistance interne au mégohmmètre, nous pouvons déterminer le courant de fuite à partir de la formule suivante :

$$I_L = \frac{V_{RC}}{R_C} \quad (4.5)$$

Un programme de commande, relié à un ordinateur, contrôle l'acquisition grâce aux paramètres fixés tels que la charge, la décharge et la fréquence d'acquisition. Cette caractérisation comporte un risque de claquage du diélectrique si une tension supérieure à la tension nominale est appliquée. C'est pourquoi cette caractérisation se fait en dernier puisqu'il est nécessaire de connaître certains paramètres au préalable. Ainsi, en

augmentant progressivement la tension, nous pouvons obtenir l'allure du courant de fuite stabilisé en fonction de la tension. Il est recommandé de réaliser plusieurs fois chaque test afin de vérifier le comportement du condensateur en essai. Etant donné que chaque condensateur n'est pas parfaitement similaire aux autres et que les mesures comportent des incertitudes, nous pourrions évaluer seulement les valeurs moyennes des paramètres électriques.

#### 4.1.2.2 Influence de la tension sur la capacité et les pertes

A l'aide du même analyseur d'impédance, il nous est aussi possible de réaliser les mêmes mesures mais sous différentes tensions. Celles-ci nous permettront d'étudier la dépendance du spectre fréquentielle précédemment identifiée, en fonction de la tension continue. Dans notre cas, nous souhaitons observer et vérifier que l'évolution de la capacité est constante en fonction de la tension appliquée. En effet, la capacité est un paramètre électrique qui dépend exclusivement de la géométrie et de la permittivité de l'isolant. De plus, ce type de caractérisation peut donner une idée claire de la nature de la dépendance des caractéristiques électriques du système de stockage vis-à-vis de la tension DC. Par exemple, des travaux [203] ont montré qu'un paramètre résistif prenant en compte les fuites entre les électrodes et phénomènes d'absorption diélectrique est dépendant de la tension DC. L'impédancemètre utilisé pour la caractérisation fréquentielle de nos composants permet d'appliquer une tension DC maximale de 42 Vdc. Au vu des résultats présentés dans le chapitre 3, il ne sera pas nécessaire de réaliser des tests à des tensions supérieurs à 42 Vdc.

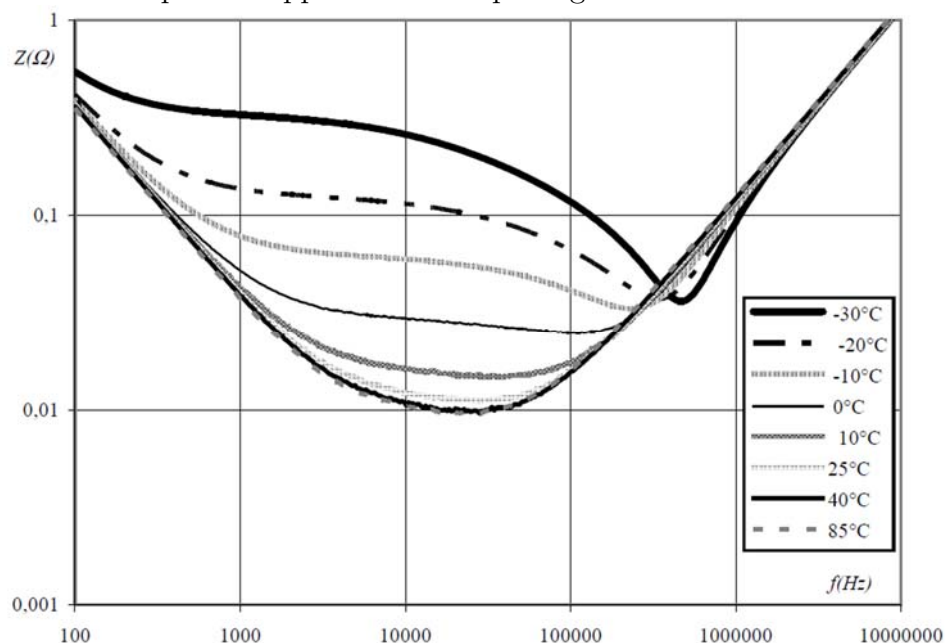


**Figure 4.5** : Dispositif expérimental de caractérisation de l'impédance en fonction de la tension [203].

#### 4.1.2.3 Comportement en température

Une caractérisation complémentaire de la caractérisation fréquentielle proposée précédemment est possible. Cela consiste à placer le condensateur en essai dans une enceinte climatique et de réaliser la même démarche afin d'obtenir plusieurs évolutions

de l'impédance en fonction de la fréquence pour différentes valeurs de températures **Figure 4.6**. Par exemple sur cette figure, nous pouvons remarquer que l'impédance du condensateur en essai est plus importante à basse température pour de faibles fréquences. Comme nous avons pu le voir dans le chapitre 1 partie 1.2.1, à basse température, un phénomène d'épaississement de l'électrolyte diminue la mobilité des ions et conduit à une augmentation de l'ESR. Par ailleurs, lorsque la température est élevée, l'électrolyte se vaporise. Cette situation entraîne une hausse de la résistance série équivalente (ESR), provoquant ainsi des pertes supplémentaires qui augmentent à leur tour la température.



**Figure 4.6** : Evolution de l'impédance en fonction de la fréquence pour différentes valeurs de température [2].

La température n'agit pas seulement sur ses performances mais aussi sur la durée de vie du système. Comme nous avons aussi pu le voir dans le chapitre 1, il s'agit d'un facteur de vieillissement. La température est un facteur limitant du système. L'ensemble de ce travail fait partie d'une étape de précaractérisation qui peut se suivre d'une éventuelle étape de caractérisation en faisant vieillir par contrainte thermique le système de stockage d'énergie.

## 4.2 Identification de modèle

Nous avons vu précédemment dans le chapitre 3 qu'il nous était possible de définir les valeurs de résistance et de capacité à partir d'une simulation multiphysique basée sur la méthode FEM. Ces données macroscopiques peuvent être injectées dans des schémas électriques équivalents afin de simuler le comportement du système face à une excitation électrique.

### 4.2.1 Modèle à schéma électrique équivalent

A l'interface électrode électrolyte, de nombreuses réactions électrochimiques peuvent se dérouler à des vitesses distinctes. Il est possible d'utiliser des schémas électriques équivalents permettant d'appréhender les constantes de temps associées.

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est un outil permettant l'analyse des mécanismes transitoires basée sur la réponse électrochimique à des fréquences particulières. La technique EIS est souvent employée [204] car elle permet de comprendre les mécanismes électrochimiques qui se produisent à une interface électrolyte en une seule mesure. Selon l'échantillon analysé tel que les batteries, les supercondensateurs ou encore notre prototype, les mécanismes électrochimiques diffèrent (corrosion, processus de transfert de charge, adsorption) [205].

Le fonctionnement de la spectroscopie d'impédance consiste à appliquer une faible perturbation sinusoïdale en plus d'une tension nominale et d'analyser ensuite l'amplitude et le déphasage du courant en réponse. Inversement, il est également possible d'utiliser le courant comme signal perturbateur et le potentiel comme signal de réponse. Le rapport entre les amplitudes de la tension et du courant détermine le module de l'impédance, tandis que le déphasage entre la tension et le courant fournit l'information nécessaire pour accéder aux parties réelles et imaginaires de l'impédance complexe. Contrairement à la partie 4.1.2.2, nous nous intéressons aussi à la partie réelle de l'impédance et plus simplement au module de cette dernière.

Lors des mesures, une large gamme de fréquences est utilisée, d'où le terme « spectroscopie ». Du point de vue électrique, la spectroscopie d'impédance électrochimique permet de représenter une électrode au moyen d'un circuit électrique équivalent. Les valeurs de conductance et de capacité qui peuvent être calculées permettent de différencier les matériaux isolants des semi-conducteurs et des conducteurs. Nous allons donc présenter plusieurs types de circuits équivalents couramment utilisés.

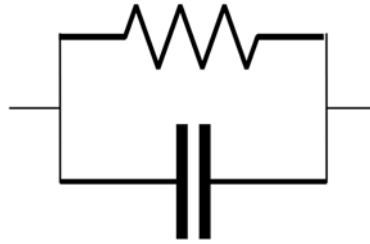
#### 4.2.1.1 Modèle Résistance Condensateur parallèle

De manière générale, chaque électrode est représentée par une capacité montée en parallèle avec une résistance comme représenté sur la **Figure 4.7**. Cette impédance permet de modéliser les mécanismes physiques pouvant avoir lieu à la surface d'une électrode. Les surfaces de contact métalliques présentent généralement une couche d'oxyde ou de molécules d'électrolyte adsorbées. Généralement, l'interface de contact fluctue au cours du temps puisque la taille des zones de contact, le nombre de molécules adsorbées et la température fluctuent.

Pour rappel, notre système d'étude est décomposé en trois morceaux distincts : l'électrode nanostructurée recouverte de diélectrique, l'électrolyte et la contre électrode.

Dans le cas d'une électrode recouverte de diélectrique, nous assimilons la résistance au courant de fuite. Les électrons du courant de fuite ne participant pas à l'effet capacitif, nous plaçons la résistance en parallèle du condensateur. Ainsi, soit le courant permet

l'effet de stockage électrique, soit il participe à un courant de fuite. Ces pertes pourraient provenir de défauts apparus lors de la réalisation de la couche isolante.



**Figure 4.7** : Schéma électrique équivalent RC parallèle à l'électrode de travail.

Nous pouvons calculer l'impédance équivalente d'un tel système comme étant :

$$Z(\omega) = \left( \frac{1}{R} + \frac{i\omega RC}{R} \right)^{-1} = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - i \left( \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \right) \quad (4.6)$$

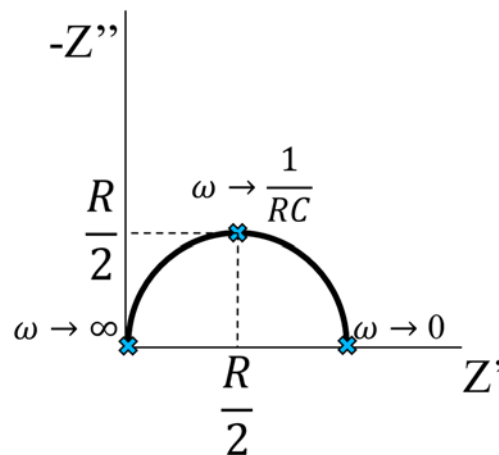
L'équation (4.5) nous permet de rapidement déterminer trois identités remarquables :

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} Z(\omega) = R \quad (4.7)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} Z(\omega) = 0 \quad (4.8)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow \frac{1}{RC}} Z(\omega) = \frac{R}{2} - i \frac{R}{2} \quad (4.9)$$

Il est possible de représenter comme sur la **Figure 4.8** cette impédance sur un diagramme de Nyquist et de reconnaître ces trois points caractéristiques d'une association RC parallèle. Nous remarquons la forme caractéristique d'un RC parallèle sous forme d'un demi-cercle. Nous pouvons remarquer que le point situé à la fréquence caractéristique  $\frac{1}{RC}$  se situe au centre du demi-cercle. Cette valeur va être associée à une constante de temps propre du système RC parallèle notée  $\tau$ .



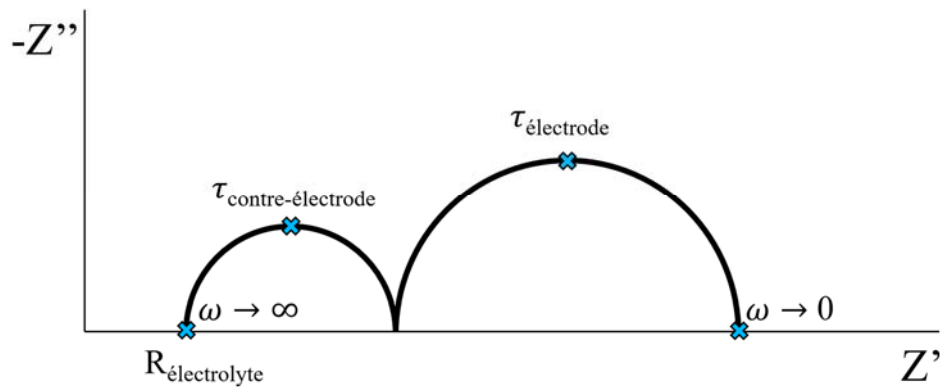
**Figure 4.8** : Diagramme de Nyquist d'une impédance électrique composée d'un condensateur associé en parallèle avec une résistance.

Nous pouvons nous attendre expérimentalement à un schéma équivalent composé d'éléments RC parallèles. Cela se traduirait par l'apparition de demi-cercles sur le diagramme de Nyquist. Concernant la contre électrode, nous allons nous baser sur le cas

des supercondensateurs [206], l'interface électrode électrolyte présentant une double couche ionique comme discuté dans le chapitre 2. Son comportement électrique est équivalent à celui d'une capacité en parallèle avec une résistance. Ainsi le courant, dit de « transfert de charge » circulant à travers l'interface, caractérise une réaction électrochimique. Cependant, il n'est pas impossible de considérer une fine couche naturelle de diélectrique présente à cette interface. Il a pu être estimé dans certains articles que l'épaisseur de cette couche est de quelques nanomètres [207], [208], [209]. Bien que son origine ne soit pas encore tout à fait claire, la modélisation électrique par un mécanisme de RC parallèle reste pertinente.

Et finalement, afin de modéliser l'électrolyte nous allons simplement considérer une résistance associée à un conducteur de section, de longueur et de conductivité donnée. Pour des modèles plus fins, il est possible de considérer une résistance qui fluctue avec la température. La viscosité, jouant un rôle important dans la conductivité de l'électrolyte, dépend fortement de la température comme nous avons pu le voir dans le chapitre 1.

Nous pouvons ainsi obtenir un exemple d'allure d'un système composé d'une électrode en vis-à-vis d'une autre électrode séparée par un électrolyte représenté sur la **Figure 4.9**.



**Figure 4.9** : Exemple d'allure d'un diagramme de Nyquist associé à un circuit équivalent composé d'un RC parallèle d'une électrode lié à une résistance  $R_{\text{électrolyte}}$  liée à un second RC parallèle d'une contre électrode.

#### 4.2.1.2 Modèle à élément à phase constante

Un élément à phase constante (CPE) est un composant électrique utilisé en spectroscopie d'impédance et en analyse électrochimique. Il s'agit d'un élément idéalisé qui représente un comportement plus général qu'un simple condensateur. Le CPE est caractérisé par une impédance dépendant de la fréquence qui s'écarte de celle d'un condensateur pur. Son impédance est donnée selon [204] :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q_0(i\omega)^\alpha} \quad (4.10)$$

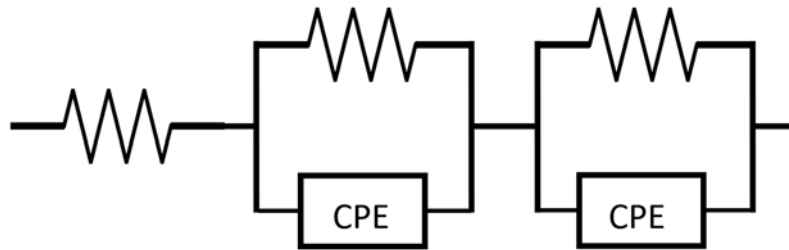
- $Q_0$  est un facteur d'échelle qui affecte l'ampleur de l'impédance ;
- $\omega$  est la pulsation ;

- $\alpha$  est l'exposant de phase qui définit l'écart par rapport à un comportement capacitif parfait. En effet :
  - $\alpha = 0$  indique un comportement plus résistif ;
  - $0 < \alpha < 1$  indique un comportement plus capacitif ;
  - $\alpha = 1$  correspond à un condensateur idéal.

L'élément à phase constante est souvent utilisé pour décrire des systèmes ou des matériaux qui présentent un comportement capacitif non idéal, tel que les matériaux poreux, les électrodes rugueuses ou les systèmes présentant des caractéristiques fractales [210].

En spectroscopie d'impédance, l'élément à phase constante est un outil précieux pour caractériser et modéliser les propriétés électriques de systèmes complexes qui ne se conforment pas à des modèles idéalisés simples. Il permet aux chercheurs de décrire une large gamme de matériaux et de systèmes avec plus de précision dans leur analyse électrique [211]. Cependant, un désavantage majeur de ce type d'élément est qu'il ne traduit aucun phénomène physique précis mais un ensemble d'interactions.

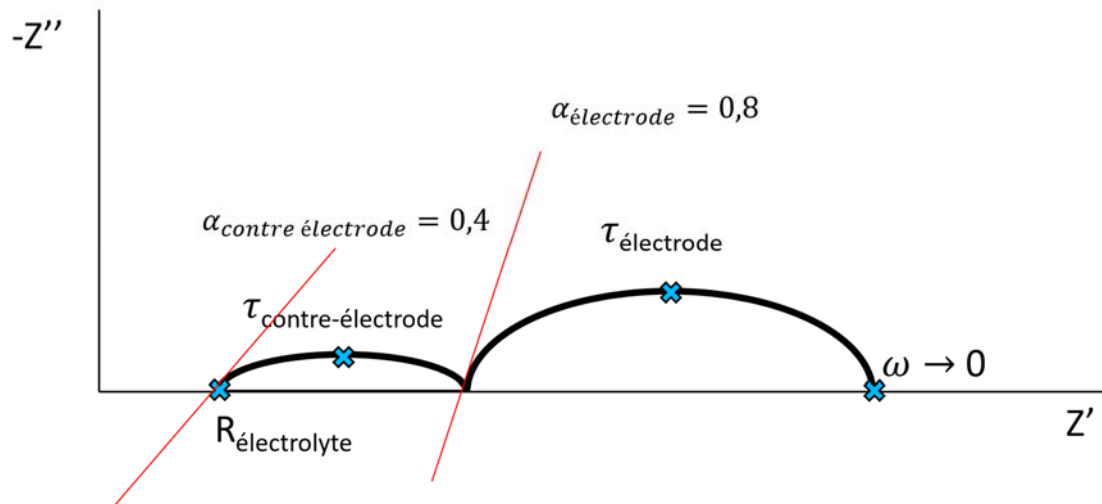
Nous pouvons par conséquent imaginer un modèle à CPE tel que celui représenté sur la **Figure 4.10** pour modéliser le comportement de nos électrodes.



**Figure 4.10** : Schéma électrique équivalent faisant intervenir des éléments à phase constante et des résistances pour modéliser le système électrode, électrolyte et contre électrode

A ce schéma électrique, il peut être trouvé une allure du diagramme de Nyquist d'un schéma électrique composé de CPE sur la **Figure 4.11**.





**Figure 4.11** : Exemple d'allure d'un diagramme de Nyquist associé à un circuit équivalent composé deux paramètres type CPE en parallèle d'une résistance et d'une résistance d'électrolyte.

Nous pouvons observer la forme elliptique des anciens demi-cercles associée à l'association en parallèle d'un CPE et d'une résistance. A ces demi-ellipses, nous pouvons toujours reconnaître un temps caractéristique  $\tau$ . Cependant nous avons comme nouvelle valeur de constante de temps la suivante :

$$\tau = \frac{1}{(RQ_0)^\alpha} \quad (4.11)$$

Il existe une multitude d'éléments électriques équivalents ou d'impédance équivalente permettant de modéliser différents phénomènes observés de manière récurrente lors de caractérisation d'interface électrode-électrolyte. Par exemple, l'impédance de Warburg [212], également connue sous le nom d'impédance de diffusion de Warburg, est un terme couramment utilisé en spectroscopie d'impédance électrochimique. Il représente la réponse d'impédance d'un système aux processus de diffusion. L'impédance de Warburg se caractérise par une composante linéaire dépendant de la fréquence dans le spectre d'impédance. Elle apparaît typiquement comme une ligne diagonale avec une pente de 45 degrés lorsqu'elle est tracée sur un graphique de Nyquist.

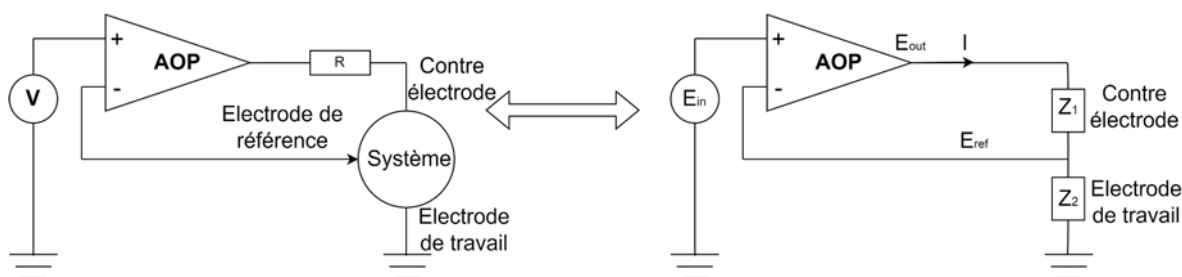
L'impédance de Warburg est associée aux processus limités par la diffusion, tels que le mouvement des ions ou des molécules dans un électrolyte vers ou depuis la surface de l'électrode pendant les réactions électrochimiques. Elle est due au temps fini que mettent les espèces à diffuser à travers la solution pour atteindre l'interface de l'électrode généralement poreuse.

#### 4.2.1.3 Modèle amplificateur opérationnel

Dans un montage à trois électrodes nous pouvons utiliser un potentiostat. Un potentiostat permet de mesurer la différence de potentiel entre deux électrodes, l'électrode de travail et l'électrode de référence. En faisant passer un courant par la contre

électrode, nous pouvons étudier la chute de tension à travers l'impédance de l'électrode de travail et de la contre électrode. L'utilisation d'un tel système peut nécessiter l'utilisation d'un amplificateur opérationnel (AOP) permettant de faire circuler un courant à travers la contre électrode tout en maintenant la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.

Pour comprendre le fonctionnement d'un potentiostat, nous pouvons étudier le schéma de la **Figure 4.12**. Dans lequel nous avons représenté la tension d'entrée  $E_{in}$ , la tension de sortie  $E_{out}$  et la tension  $E_{ref}$  de l'AOP. L'impédance de la contre électrode, et respectivement de l'électrode de travail, est symbolisée par le symbole  $Z_1$ , respectivement  $Z_2$ .



**Figure 4.12** : Schéma de principe de fonctionnement d'un montage à 3 électrodes faisant intervenir un potentiostat.

Le rôle de l'AOP est d'amplifier la différence qui existe entre ses deux entrées. Cela se traduit par l'équation suivante :

$$E_{out} = A(V_+ - V_-) = A(E_{in} - E_{ref}) \quad (4.12)$$

Avec :  $A$  le gain de l'AOP.

Le potentiel de l'électrode de référence est imposé en agissant sur le courant traversant la contre électrode. De plus, il est important de préciser que la valeur du courant qui traverse l'électrode de référence est très faible. Pour cela, l'AOP possède une haute impédance d'entrée.

De cette manière, nous pouvons exprimer le courant qui circule entre l'électrode de travail et la contre électrode de la manière suivante :

$$I = \frac{E_{out}}{Z_1 + Z_2} = \frac{E_{ref}}{Z_2} \quad (4.13)$$

Nous définissons le facteur  $\beta$  qui est la fraction de tension de sortie par rapport à son entrée de l'AOP :

$$\beta = \frac{E_{ref}}{E_{out}} = \frac{Z_2}{Z_1 + Z_2} \quad (4.14)$$

Les équations (4.12) et (4.14) nous permettent d'obtenir l'équation suivante :

$$\frac{E_{ref}}{E_{in}} = \frac{\beta A}{1 + \beta A} \quad (4.15)$$

Ainsi, si nous considérons que le produit  $\beta A$  est suffisamment grand nous pouvons conclure que la différence de potentiel entre l'électrode de référence et celle de travail est équivalente à la tension d'entrée de l'AOP.

Ce type de modèle électrique équivalent pour des systèmes à trois électrodes peut s'avérer utile dans les caractérisations de systèmes électrochimiques de laboratoire [14]. Ce type de dispositif expérimental à trois électrodes permet des caractérisations supplémentaires en lien avec la réalisation expérimentale du prototype du projet MarvelCap. L'utilisation d'un montage à trois électrodes est fréquemment employée dans la caractérisation électrochimique pouvant intervenir à l'interface entre l'électrode de travail, ou la contre électrode, et l'électrolyte. Il s'agit d'un indicateur supplémentaire des électrodes afin d'étudier les réactions chimiques (formation ou réduction d'oxyde, interactions avec les impuretés ou la présence de défauts dans l'isolant).

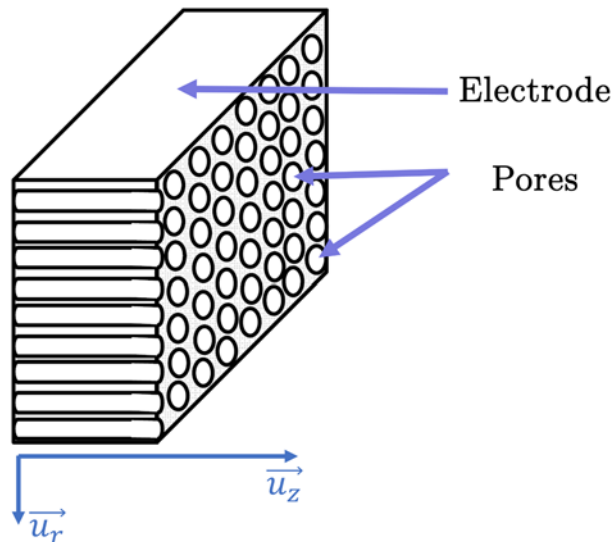
## 4.2.2 Modèle à pores

Dans le chapitre 1, nous avons pu voir que l'avantage principal des condensateurs électrolytiques est leur forte densité de puissance [127]. En effet, ils possèdent une surface d'électrode élevée à partir de poudre pressée et frittée, de gravure ou de matériaux poreux pour former l'électrode. C'est ainsi qu'il existe une multitude de systèmes de stockage ayant différentes structures pour optimiser l'utilisation de la surface spécifique des électrodes. Dans la littérature, nous pouvons facilement trouver différents modèles pouvant rendre compte de ces structures atypiques et en particulier pour des structures à pores [213].

### 4.2.2.1 Equivalent structure et pores

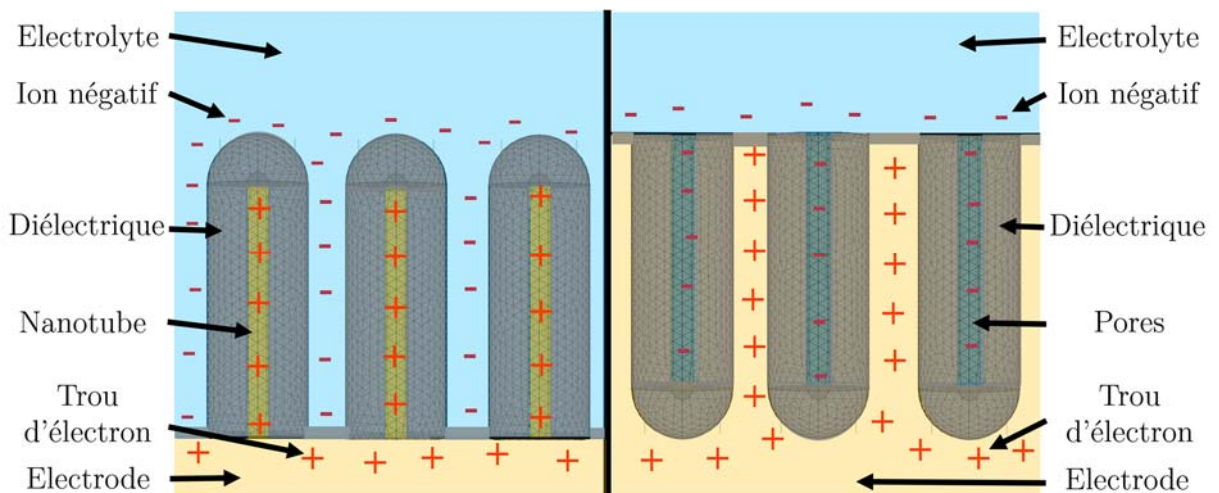
L'objectif de cette partie est de démontrer l'équivalence qu'il peut y avoir entre la nanostructure du prototype et une structure poreuse. Cette équivalence va permettre par la suite d'établir de nouveaux modèles électriques. Ces modèles décrivent la structure des matériaux poreux en utilisant des concepts géométriques et mathématiques. Ils peuvent inclure des modèles de réseaux poreux parfaits ou des représentations géométriques simplifiées de la structure poreuse réelle. Ces modèles aident à visualiser la géométrie des pores et à estimer des propriétés telles que la surface spécifique des électrodes et des informations concernant la géométrie des pores.

La simplification principale concerne la structure de l'électrode poreuse. Nous pouvons la considérer comme composée de plusieurs pores parallèles identiques, ayant la forme de cylindres avec un diamètre uniforme nettement inférieur à leur longueur, et non interconnectés entre eux comme représenté sur la **Figure 4.13**. Ce type d'électrode très fréquemment composé de charbon actif possède une surface d'électrode pouvant atteindre 2000 à 3000 m<sup>2</sup>/g [2]. Dans la littérature [214], [215], [216], il est fréquent de visualiser des clichés expérimentaux de structure poreuse comme représentés sur la **Figure 4.13** pour des membranes en alumine amorphe.



**Figure 4.13** : Structure poreuse simplifiée pour la modélisation.

Ainsi, nous avons représenté sur la **Figure 4.14**, un schéma d'une coupe transversale de l'électrode du prototype que nous conceptualisons et d'une électrode poreuse standard.



**Figure 4.14** : Schématisation de la coupe transversale d'une électrode nanostructurée recouverte de diélectrique (à gauche) et une d'une électrode en alumine amorphe (à droite).

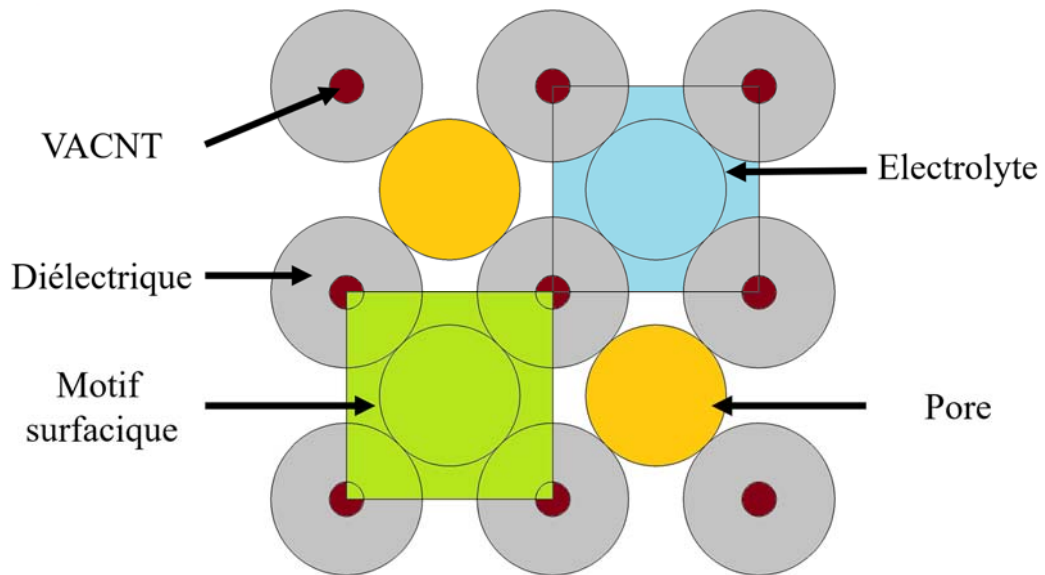
Sur la **Figure 4.14**, les charges électriques positives et négatives y sont représentées. Dans les deux situations, les charges électriques de signe opposé sont séparées par une couche d'oxyde. Cette couche d'oxyde a été soit déposée sur les nanotubes, soit s'est formée par oxydation dans les pores de l'électrode. Nous pouvons remarquer une certaine équivalence entre les deux situations d'un point de vue du stockage des charges électriques. En effet, dans le cas d'un système nanostructuré, des charges positives (trous d'électron) s'accumulent à l'interface des nanotubes et du diélectrique. De manière réciproque dans le cas d'un système poreux, des charges ioniques négatives s'accumulent à l'interface de l'électrolyte et du diélectrique.

Pour rappel, dans la partie 2.3.3 du chapitre 1, nous avons réalisé une classification des pores en fonction de leur taille par rapport à la taille des ions solvatés de l'électrolyte. Pour des dimensions de l'ordre de dix fois la taille des ions solvatés, le rayon de courbure intérieur du pore n'a que peu d'impact sur le stockage des ions. Ainsi, dans ces conditions, tout se passe comme si l'électrode était plane vis-à-vis des ions. Par conséquent, les deux situations de la **Figure 4.14** sont électriquement équivalentes si nous inversons le signe des charges électriques.

Dans le cas d'un système nanostructuré, des charges négatives s'accumulent à l'interface de l'électrolyte et du diélectrique. Et de manière réciproque dans le cas d'un système poreux, des charges électriques positives à l'interface de l'électrode et du diélectrique. Nous pouvons donc assimiler les charges ioniques négatives dans l'interstice des VACNT aux charges ioniques négatives dans les pores du système poreux. Par conséquent, les modèles caractérisant les systèmes à pores peuvent s'appliquer à un système composé de VACNT recouverts de diélectrique.

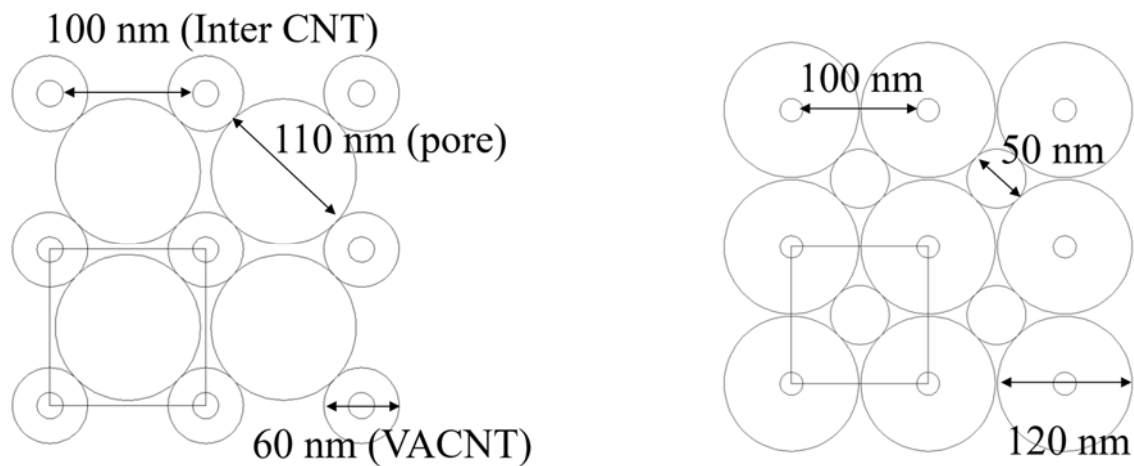
#### 4.2.2.2 Précision d'un modèle à pore cylindrique à un système VACNT.

Nous cherchons à estimer la précision du modèle à pores sur le système de stockage nanostructuré. Ce modèle comme nous le verrons par la suite considère des pores parfaitement cylindriques. Nous devons donc étudier si l'espace entre les VACNT peut être assimilable à un espace majoritairement cylindrique. Pour cela nous allons déterminer le ratio d'occupation. Il s'agit d'un paramètre variable selon l'épaisseur du diélectrique qui représente le rapport entre la surface transversale du pore par rapport à la surface transversale entre les nanotubes recouverts de diélectrique. Pour visualiser et mieux comprendre ce paramètre, nous avons représenté un schéma du système nanostructuré selon l'axe  $\vec{u}_z$  sur la **Figure 4.15**. Sur cette figure, l'ensemble du système VACNT est recouvert de diélectrique entouré d'électrolyte. De plus nous avons fait apparaître en jaune la surface du motif cylindrique d'un pore ainsi que le motif surfacique correspondant à une zone élémentaire du réseau de la structure des VACNT.



**Figure 4.15** : Représentation de l'occupation d'un pore dans l'espace inter-VACNT.

Nous avons supposé une disposition régulière des nanotubes de rayon de 10 nm. De plus nous avons considéré une distance entre premiers voisins de nanotubes de 100 nm. La distance avec les seconds voisins (situés à la diagonale) est assez proche de cette valeur. Par la suite nous faisons varier l'épaisseur du diélectrique sur un intervalle de 1 à 100 nm d'épaisseur. Sur la **Figure 4.16**, nous avons représenté deux illustrations associées à deux géométries possibles dans lesquelles l'épaisseur du diélectrique varie de 25 nm à 55 nm.



**Figure 4.16** : Exemple de la représentation de pore dans deux géométries différentes pour l'électrode nanostructurée dans lesquelles le diélectrique vaut 25 nm (à gauche) et 55 nm (à droite).

Afin de conserver la forme sphérique des pores nous avons dû définir une épaisseur de diélectrique minimale et maximale. En effet au-delà de ces valeurs, les cercles des pores

ou des VACNT recouverts de diélectrique se chevauchent. Il est possible de déterminer ces valeurs d'épaisseurs extrémales comme suit :

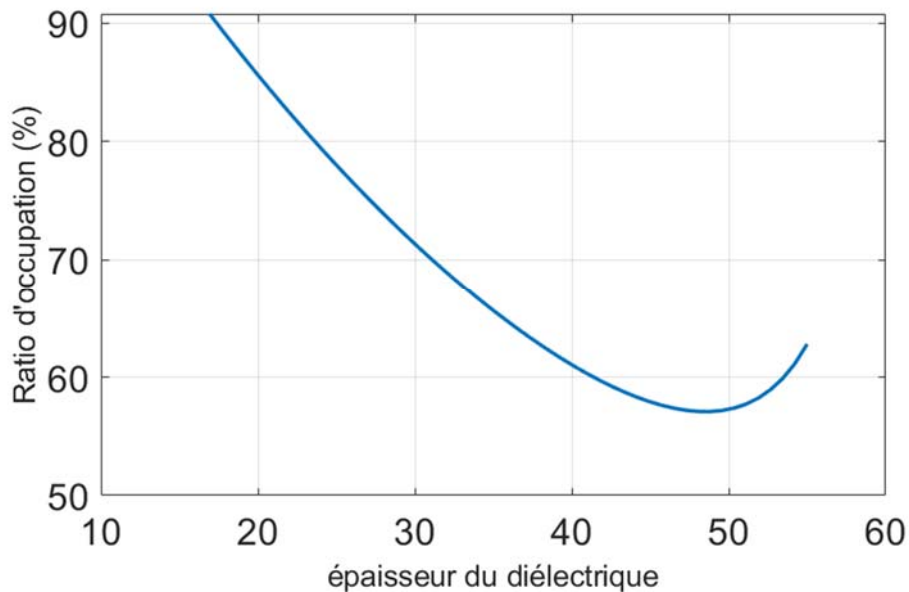
$$e_{mini} = \left( d - \frac{L}{\sqrt{2}} \right) \left( \frac{1 - \sqrt{2}}{\sqrt{2}} \right) \quad (4.16)$$

$$e_{max} = \frac{L}{2} \quad (4.17)$$

Avec  $L$  la distance entre les premiers voisins de VACNT et  $d$  le diamètre des VACNT. En deçà de l'épaisseur minimale, le ratio d'occupation est proche de 100 %.

Nous avons représenté, sur la **Figure 4.17**, l'évolution du ratio d'occupation d'un pore par rapport à la surface de l'électrolyte en fonction de différentes épaisseurs du diélectrique comprises entre  $e_{mini}$  et  $e_{max}$ . Cette figure a été obtenue en considérant une distance d'un VACNT à ses premiers voisins de 110 nm.

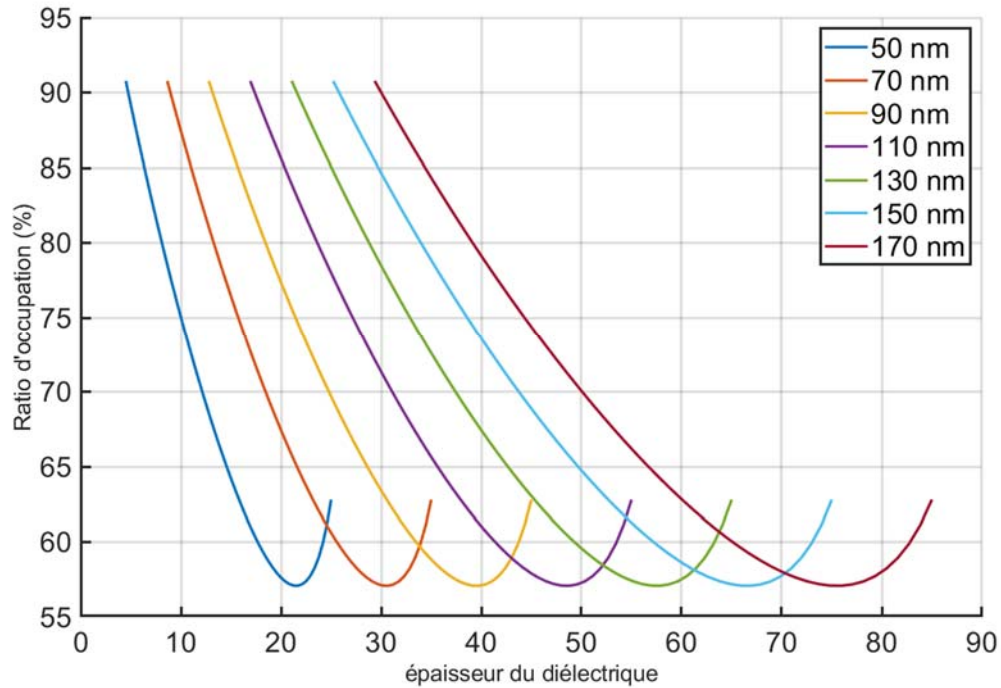
Ainsi dans ces dimensions, si l'épaisseur du diélectrique est inférieure à 20 nm nous pouvons affirmer que la surface transversale d'un pore, comme représentée sur la **Figure 4.15**, représente plus de 85 % de l'électrolyte. Plus ce ratio d'occupation est important, plus le modèle à pore sera représentatif du phénomène. Cependant, si l'épaisseur du diélectrique est trop importante, au-delà de 30 nm, les pores représenteront de moins en moins la surface de l'électrolyte. Par conséquent, la caractérisation du système par un modèle à pore aura moins de précision.



**Figure 4.17** : Evolution du ratio d'occupation d'un pore par rapport à la surface occupée par l'électrolyte en fonction de différentes épaisseurs du diélectrique (en nm) comprises entre  $e_{mini}$  et  $e_{max}$  pour une distance interVACNT de 110 nm.

Nous pouvons noter de la distance entre premiers voisins des VACNT, notée  $L$ , sur la distance minimale et maximale d'épaisseur du diélectrique dans les équations (4.16) et (4.17). Nous avons étendu cette distance de 50 nm à 170 nm afin de visualiser son impact

sur le ratio d'occupation. Sur la **Figure 4.18**, nous avons représenté l'évolution du ratio d'occupation d'un pore par rapport à la surface occupée par l'électrolyte en fonction de différentes épaisseurs du diélectrique (en nm) comprises entre  $e_{mini}$  et  $e_{max}$  pour plusieurs distances interVACNT. En considérant une épaisseur de diélectrique de l'ordre de 20 nm, nous en déduisons qu'un modèle à pore ne serait pas représentatif si la distance interVACNT est inférieure à 70 nm.



**Figure 4.18** : Evolution du ratio d'occupation d'un pore par rapport à la surface occupée par l'électrolyte en fonction de différentes épaisseurs du diélectrique (en nm) comprises entre  $e_{mini}$  et  $e_{max}$  pour plusieurs distances interVACNT.

L'allure du ratio d'occupation d'un pore dans la surface occupée par l'électrolyte entre les VACNT ne change que très peu en fonction de la distance interVACNT. Nous pouvons remarquer qu'à plus grande distance le modèle à pore cylindrique fonctionne sur une gamme plus étendue d'épaisseur du diélectrique.

Etant donné que nous souhaitons disposer d'une faible épaisseur de l'ordre de 15 nm pour une distance d'un nanotube à un autre de l'ordre de 110 nm, nous pouvons supposer que le modèle à pore est un modèle pouvant s'appliquer à notre prototype. Cependant, il faut veiller à posséder des distances interVACNT suffisamment importantes si nous souhaitons disposer d'un modèle à pore qui reflète correctement le comportement du système.

#### 4.2.2.3 Méthode de la ligne de transmission

Une référence importante dans les études d'impédance poreuse est le travail de De Levie pour les pores cylindriques [217], [218], [219]. De Levie a développé une théorie



unidimensionnelle pour calculer l'impédance des électrodes constituées de pores cylindriques par la technique de la ligne de transmission. Les hypothèses du modèle de De Levie supposent que :

- la forme des pores est cylindrique et similaires aux autres pores ;
- l'impédance de l'électrolyte ne varie pas dans l'ensemble des pores ;
- la longueur des pores est supérieure à leur diamètre.

Le modèle de Levie fournit une méthode pour comprendre le comportement électrochimique des électrodes poreuses, en tenant compte des échanges potentiels ioniques entre les pores remplis d'électrolyte et la solution extérieure. Il permet de caractériser la réponse de l'électrode en fonction des propriétés électriques de l'interface électrolyte/substrat. Ce modèle est souvent utilisé pour étudier les processus électrochimiques se produisant dans les systèmes où la géométrie de l'électrode est complexe, comme dans les batteries ou les supercondensateurs. Il permet de mieux comprendre les phénomènes de stockage de charges et de transport ionique à l'intérieur de ces systèmes, ce qui est essentiel pour leur optimisation et leur amélioration.

Les lignes de transmission considérées ont la forme de câbles coaxiaux constitués de deux conducteurs de rayon  $R_1$  et  $R_2$  séparés par un diélectrique de permittivité et de perméabilité. Un tel système peut se caractériser par différents paramètres dont :

- Son inductance linéique exprimée en H/m :

$$L = \frac{\mu_0}{2\pi} \ln \left( \frac{R_1}{R_2} \right) \quad (4.18)$$

- Sa capacité linéique exprimée en F/m :

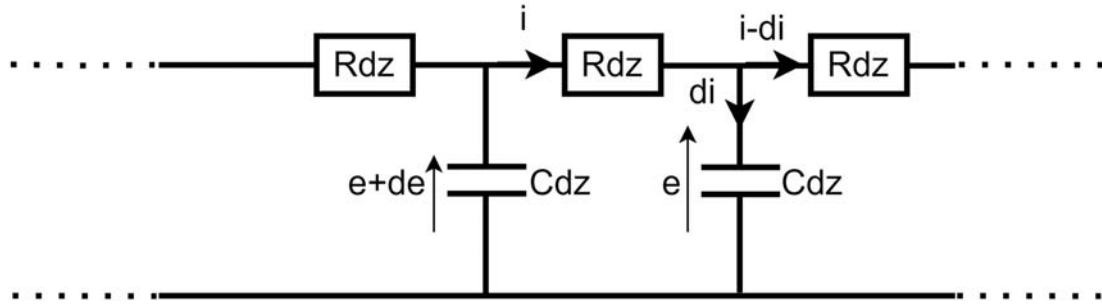
$$C = \frac{2\pi\epsilon_r\epsilon_0}{\ln \left( \frac{R_1}{R_2} \right)} \quad (4.19)$$

- Sa résistance caractéristique exprimée en  $\Omega/m$  :

$$R_{caractéristique} = \sqrt{\frac{L}{C}} \quad (4.20)$$

Nous pouvons alors représenter schématiquement ce câble par une suite de cellules élémentaires. Une ligne de transmission de longueur  $L = n \cdot dx$  est modélisée par une cascade de  $n$  sections infinitésimales de longueur  $dx$ . Dans chaque section, la combinaison d'élément (LC, RC, RLC,..) selon les besoins va permettre de modéliser le comportement électrique.

Les électrodes poreuses capacitives sont représentées par une série semi-infinie d'éléments résistance-condensateur de la même manière que les lignes de transmission [220]. Une représentation d'une ligne de transmission RC est représentée sur la **Figure 4.19**.



**Figure 4.19** : Ligne de transmission d'un ensemble d'éléments RC en parallèles

Il est possible de trouver comme équation :

$$du(x) = R i(x) dx \quad (4.21)$$

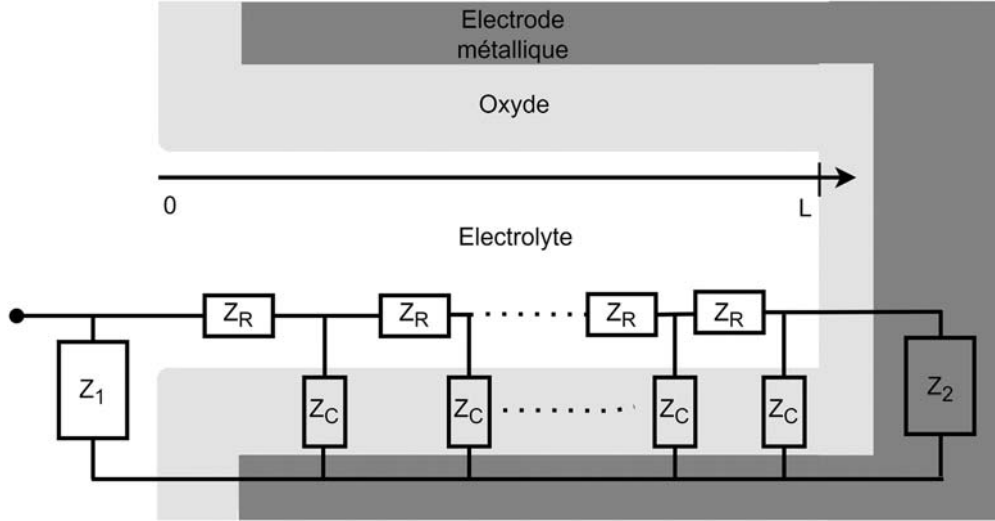
$$di(x) = \frac{u(x)}{Z} dx \quad (4.22)$$

En combinant ces équations, nous pouvons obtenir l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d^2 u(x)}{dx^2} = \frac{R}{Z} u(x) \quad (4.23)$$

Nous avons utilisé une représentation simplifiée de la zone interne d'une électrode à pores recouverte d'un film isolant en **Figure 4.20**. L'ensemble des pores de l'électrode est modélisé par une association RC parallèle mis en série. Il est nécessaire de supposer que chaque espace entre les pores est connecté de manière ininterrompue sur toute la longueur de l'électrode L. Pour rappel, les espaces entre les pores sont en réalité nos VACNT recouverts de diélectrique. Il est donc nécessaire de considérer des VACNT parfaits. De plus, nous supposons que les espèces ioniques présentes dans les pores remplis d'électrolyte puissent être librement échangées avec la solution complète à l'ouverture des pores, située à  $x=0$ .

Sur la représentation en **Figure 4.20**, nous pouvons remarquer que l'impédance  $Z_C$  est associée à une impédance de condensateur parfait pour modéliser le comportement de l'interface électrolyte/isolant. Puis des éléments d'impédance  $Z_R$  associés à des résistances permettent de modéliser le comportement résistif de l'électrolyte conducteur [221]. Les impédances  $Z_1$  et  $Z_2$  permettent de rendre compte de l'impédance globale de l'électrolyte et de l'électrode hors des pores.



**Figure 4.20** : Représentation équivalente de la région interne d'une électrode poreuse constituée d'un dépôt isolant sur un substrat conducteur [222].

Dans l'**Annexe H**, nous avons démontré qu'à partir de la solution à l'équation différentielle (4.23) nous avons pu définir l'impédance de De Levie [217], [218], [219] :

$$Z_{De\ Levie} = \sqrt{ZR} \coth \left( L_{pore} \sqrt{\frac{R}{Z}} \right) \quad (4.24)$$

dans laquelle l'impédance  $Z$  et la résistance  $R$  sont associés à une impédance d'association de condensateurs parfaits  $Z_0$  et une association de résistance parfaite.

Cette valeur d'impédance capacitive d'un pore cylindrique par unité de longueur de pore peut s'exprimer de la manière suivante :

$$Z_0 = \frac{1}{C_{pore}} \frac{1}{j\omega} = \frac{\ln \left( 1 + \frac{e_{diélectrique}}{R_{pore}} \right)}{2\epsilon_{r\ diélectrique} \epsilon_0 \pi} \frac{1}{j\omega} \quad (4.25)$$

Où :  $e_{diélectrique}$  est l'épaisseur de la couche isolante dans le pore,  $R_{pore}$  est le rayon et  $L_{pore}$  la longueur du pore à considérer.

De la même manière, nous pouvons définir la résistance de l'électrolyte contenu dans un pore de forme cylindrique par unité de longueur de pore :

$$R_0 = \frac{1}{\sigma_{électrolyte} \cdot \pi \cdot (R_{pore})^2} \quad (4.26)$$

Avec :  $\sigma_{électrolyte}$  (S/m) est la conductivité de l'électrolyte.

Si nous considérons une structure poreuse constituée uniquement de  $n$  pores parallèles de même taille, et si cette structure est immergée dans un électrolyte, les équations (4.24) et (4.25) peuvent se réécrire de la manière suivante :

$$Z = Z_0 N = \frac{N}{C_{pore} j\omega} \quad (4.27)$$

$$R = \frac{R_0}{N} \quad (4.28)$$

$R(\Omega \cdot m^{-1})$  et  $Z(\Omega \cdot m^{-1})$  sont respectivement la résistance d'accessibilité au pore par les ions de l'électrolyte et la capacité de la structure poreuse contenant  $n$  pores identiques.  $N$  et  $\omega$  correspondent respectivement au nombre de pores et à la pulsation du courant.

Nous pouvons définir la fréquence de coupure de la structure poreuse à partir de la constante de temps du système RC :

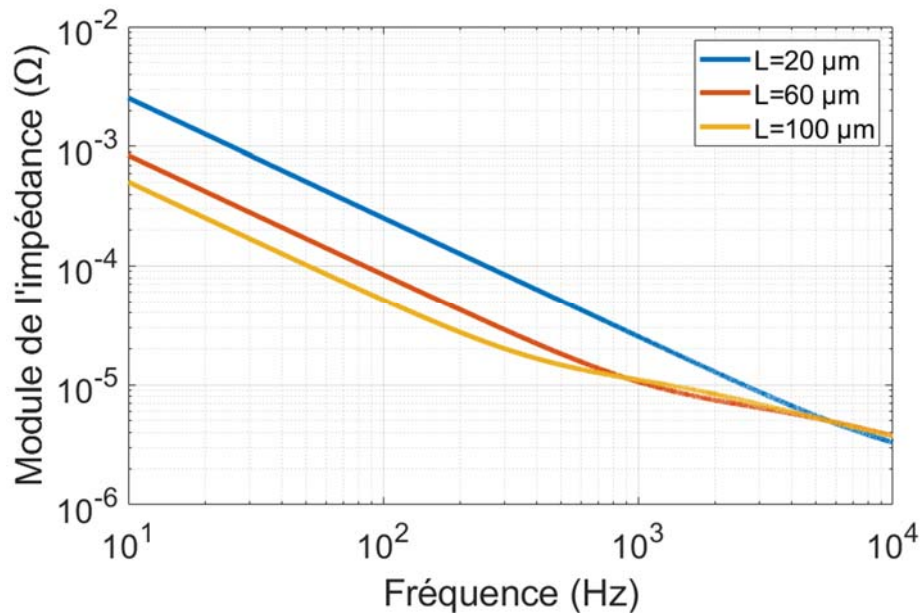
$$f_c = \frac{1}{2\pi RC} = \frac{1}{2\pi\tau} \quad (4.29)$$

Pour rappel, nous considérons une électrode qui possède une surface nanostructurée recouverte d'un diélectrique. L'utilisation d'un électrolyte permet d'apporter le potentiel de la cathode au plus près du diélectrique dans la micro/nanostructure à travers l'espace interVACNT. Cet espace interVACNT peut être assimilable à un pore recouvert de diélectrique. Les ions, porteurs de la charge électrique, doivent réaliser un parcours plus ou moins long en fonction de la profondeur de la structure poreuse. A partir de l'équation (4.24) à (4.26), nous pouvons d'étudier l'impact de la longueur des pores de l'électrode sur l'impédance du système.

Nous aurions pu par la suite considérer, à la place d'une impédance capacitive parfaite, une impédance plus complexe comme des éléments CPE ou une association RC parallèle pour tenir compte d'un courant de fuite ou des pertes diélectriques dans l'isolant [217].

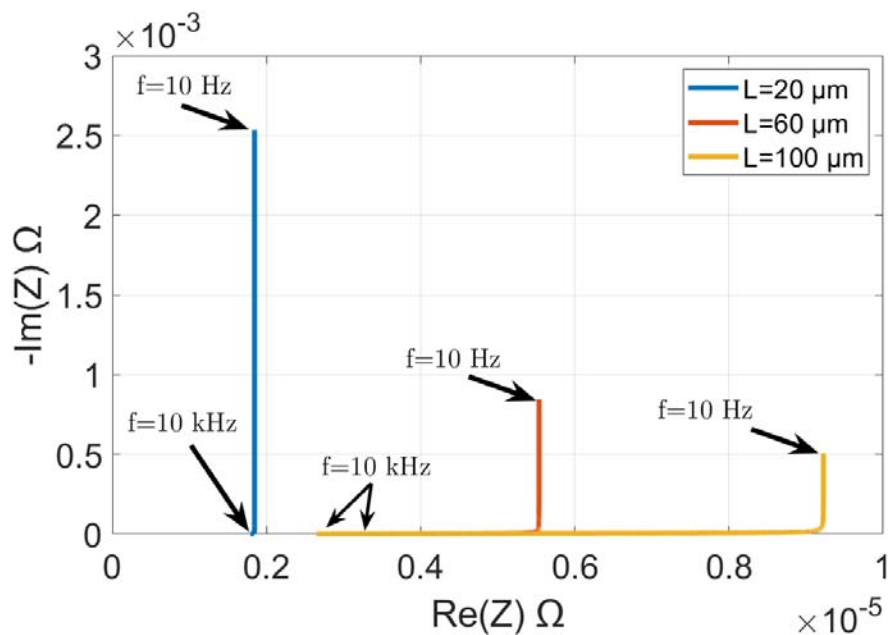
Nous avons considéré une géométrie d'électrode poreuse dans laquelle les VACNT possèdent un diamètre de 12nm espacés de 100 nm les uns des autres. Sur cette VACNT nous avons supposé qu'un diélectrique uniforme recouvre les VACNT de 20 nm d'épaisseur. A partir de la **Figure 4.15** et des dimensions géométriques, nous avons pu déterminer que le rayon d'un pore vaut 81,5 nm. De plus, nous avons établi qu'il y avait une 17,3 milliards de pores par  $cm^2$  d'électrode nanostructurée.

En connaissant l'ensemble de ces paramètres, nous avons représenté sur la **Figure 4.21**, le module de l'impédance à pore, exprimée dans l'équation (4.24), en fonction de la fréquence pour différentes profondeurs de pore. La profondeur de pore est directement associée à la hauteur des VACNT. Sur cette représentation, nous pouvons visualiser que plus la profondeur du pore est importante plus le module de l'impédance de la structure à pore est faible. Ce phénomène est d'autant plus marqué à basse fréquence car les ions peuvent pénétrer les pores. A contrario, les hautes fréquences ne permettent pas aux ions de pénétrer profondément les pores. Ainsi la taille du pore n'influence que peu sur le comportement du système. C'est ainsi que plus la fréquence augmente plus les impédances associées aux trois tailles de pores différentes tendent à être les mêmes.



**Figure 4.21** : Représentation du module de l'impédance de De Levie en fonction de la fréquence pour différente profondeur de pore.

Afin d'obtenir plus d'informations sur cette impédance caractéristique du modèle de De Levie, nous pouvons trouver un spectre d'impédance de Nyquist comme sur la **Figure 4.22**.



**Figure 4.22** : Spectre d'impédance de Nyquist d'une structure à pore pour différente profondeur de pore.

Sur cette **Figure 4.22**, nous constatons deux comportements distincts de l'impédance à des fréquences élevées et basses. Aux fréquences élevées, une ligne verticale droite dans le plan complexe est associée à un phénomène capacitif. Et à l'inverse lorsqu'on tend vers

les basses fréquences, la courbe tend vers un point proportionnel à la résistance du système. Les ions peuvent pénétrer profondément dans la porosité de la structure, ce qui fait que celle-ci se comporte comme un condensateur en série avec une résistance. Cette tendance suggère que les ions pénètrent moins profondément dans la structure poreuse à mesure que la fréquence augmente. Par conséquent, la partie résistive de l'impédance de la structure poreuse diminue avec l'augmentation de la fréquence.

Des travaux [160], [223] ont démontré qu'il était possible de modéliser le comportement d'une structure composée de pores cylindriques de différentes tailles. Ce modèle, appelé modèle multipore, permet de mieux rendre compte de résultats expérimentaux. A basse fréquence, des phénomènes de redistribution de charges dans les pores perturbent le stockage d'énergie. Il existe aussi des travaux [224], [225] dans lesquels le modèle proposé à l'origine par De Levie a été étendu pour traiter le cas des électrodes poreuses. Keiser a prédit la forme du spectre d'impédance en fonction des pores de différentes géométries.

Ces modèles sont pertinents puisque l'hypothèse de considérer un ensemble de pores similaires et cylindriques peut être modifiée. Il est fortement possible que le dépôt de diélectrique ou que la croissance des VACNT ne soient pas parfaitement réalisés. Cela peut provoquer des défauts de structures et par conséquent l'apparition de zones inter-VACNT, plus ou moins grandes, réparties de manière aléatoire sur l'électrode.

### **4.3 Etude de cas : Influence de la contre électrode**

Dans le système développé, nous nous attendons à une capacité importante. Cette capacité est issue d'une grande surface d'électrode positive nanostructurée, d'une épaisseur de diélectrique fine et d'une permittivité relative de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  (environ 10) non négligeable. Comme la différence de potentiel électrique imposé à l'électrode positive va varier de quelques volts à une dizaine de volts, une attention particulière a été portée sur la surface de l'électrode négative. Plusieurs essais expérimentaux ont été réalisés par Thales pour mettre en évidence l'importance de la surface développée que doit posséder cette électrode négative au sein du système final. Nous nous sommes par conséquent basés sur ces résultats expérimentaux pour y développer une étude de l'influence de la contre électrode.

#### **4.3.1 Caractérisation par voltampérométrie cyclique**

##### **4.3.1.1 Théorie**

La voltampérométrie cyclique (CV) est une technique électrochimique utilisée pour étudier l'interface électrode-électrolyte. Elle fournit des informations précieuses sur les propriétés électrochimiques d'une substance, telles que son potentiel d'oxydoréduction, sa cinétique et sa concentration. La CV est largement utilisée dans des domaines tels que la chimie, la science des matériaux et le génie électrochimique pour diverses applications, notamment l'analyse de la corrosion et l'étude des réactions électrochimiques.

Une expérience de CV typique implique l'utilisation d'un système de cellule à trois électrodes. Les trois électrodes sont les suivantes :

- l'électrode de travail;
- l'électrode de référence ;
- la contre-électrode permettant au courant de circuler dans le circuit électrique.

La méthode de voltampérométrie cyclique est une mesure électrochimique potentiodynamique. Cela signifie que le potentiel appliqué à l'échantillon doit varier au cours du temps et le courant électrique est ainsi mesuré par rapport à celle du potentiel. La réponse du courant est mesurée sur un intervalle de différence de potentiel allant d'une valeur initiale à sa valeur finale. La différence de potentiel possède une variation linéaire au cours du temps. Une fois que le potentiel est à sa valeur limite, la variation du potentiel s'inverse afin d'atteindre sa valeur initiale afin de former un balayage de la fenêtre de potentiel en un cycle. Le cycle peut être répété plusieurs fois afin d'étudier la stabilité de l'échantillon.

Un pic de courant (positif) anodique peut être visualisé ; il correspond à un processus d'oxydation. Et de même un pic de courant (négatif) cathodique est associé à un processus de réduction.

Le courant enregistré est tracé en fonction du potentiel appliqué. Ce tracé est appelé voltampérogramme cyclique. En analysant la forme, la position et l'ampleur du voltampérogramme cyclique, nous pouvons obtenir des informations sur le comportement électrochimique du système. Par exemple, pour comprendre le voltampérogramme cyclique d'un système capacitif idéal, nous pouvons étudier la relation caractéristique d'un condensateur :

$$I = C \frac{dv}{dt} \quad (4.30)$$

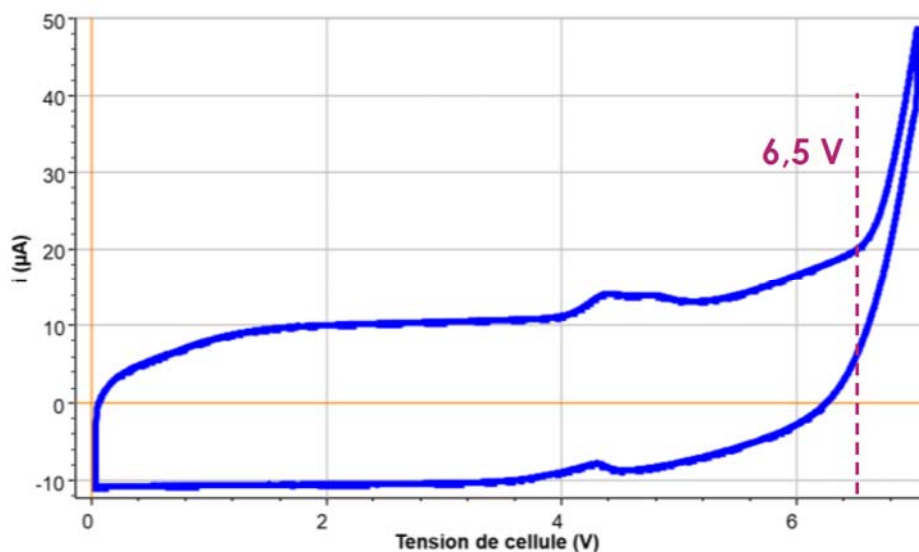
Avec :

- Le courant électrique qui passe par le composant, exprimé en ampères (A) :  $I$
- La tension aux bornes du composant, exprimée en volts (V) :  $v$
- La capacité électrique du condensateur, exprimée en farads (F) :  $C$
- La dérivée de la tension par rapport au temps (V/s) :  $\frac{dv}{dt}$

En prenant en compte une voltampérométrie cyclique avec une vitesse de variation de potentiel constante, il est possible de conclure, d'après l'équation (4.30), que le courant sera positif. Puis il deviendra négatif lorsque le potentiel commencera à décroître.

En effet, un exemple d'essai de montée en tension sur un prototype peut témoigner de ces résultats. Il s'agit d'un essai expérimental sur un échantillon de laboratoire d'une électrode plane d'aluminium ayant une épaisseur de 13 nm d'oxyde d'aluminium. Ce travail de déposition d'oxyde sur l'électrode, de nos partenaires du projet MarvelCap, a été réalisé à 200°C par le même procédé de dépôt ALD sous une atmosphère contrôlée.

Nous avons réalisé une voltampérométrie cyclique dont le résultat est représenté sur la **Figure 4.23**.



**Figure 4.23** : Caractérisation voltampérométrique d'une électrode de laboratoire en aluminium recouverte par 13 nm d'alumine.

Sur cette figure, nous pouvons observer l'allure rectangulaire de la voltampérométrie cyclique sur une plage de tension allant de 0 à 6 volts. Sur cette plage de tension, le courant vaut 10  $\mu\text{A}$  durant la montée du potentiel puis vaut -10  $\mu\text{A}$ . Au-delà de cette valeur, nous pouvons observer un pic de courant associé à un processus électrochimique signe d'une détérioration de la couche isolante. Nous constatons une augmentation du courant anodique, à l'approche de sept volts. L'expérience n'a pas dépassé cette valeur afin de ne pas entraîner la destruction de l'échantillon.

#### 4.3.1.2 Expérience

Maintenant que le principe de caractérisation voltampérométrique a été présenté, nous pouvons décrire l'expérience réalisée pour l'étude de l'impact de la contre électrode dans le système.

Nos partenaires industriels ont réalisé un montage à trois électrodes afin de suivre le potentiel électrochimique de chacune des électrodes du système. L'électrode de travail positive en aluminium est recouverte de 60 nm d'oxyde d'alumine ; la contre électrode est en aluminium. Dans un montage à trois électrodes, l'électrode de référence est en argent. Ainsi dans un système à trois électrodes, l'électrode de référence établit le potentiel électrique de référence.

Afin d'étudier l'impact de la surface de l'électrode de travail nanostructurée, nous avons réalisé deux dispositifs. Dans un premier cas, la contre électrode est de grande surface et dans un second cas la contre électrode est de plus faible surface - environ vingt fois inférieure à la grande. Ainsi, nous sommes en présence d'un cas où l'électrode de

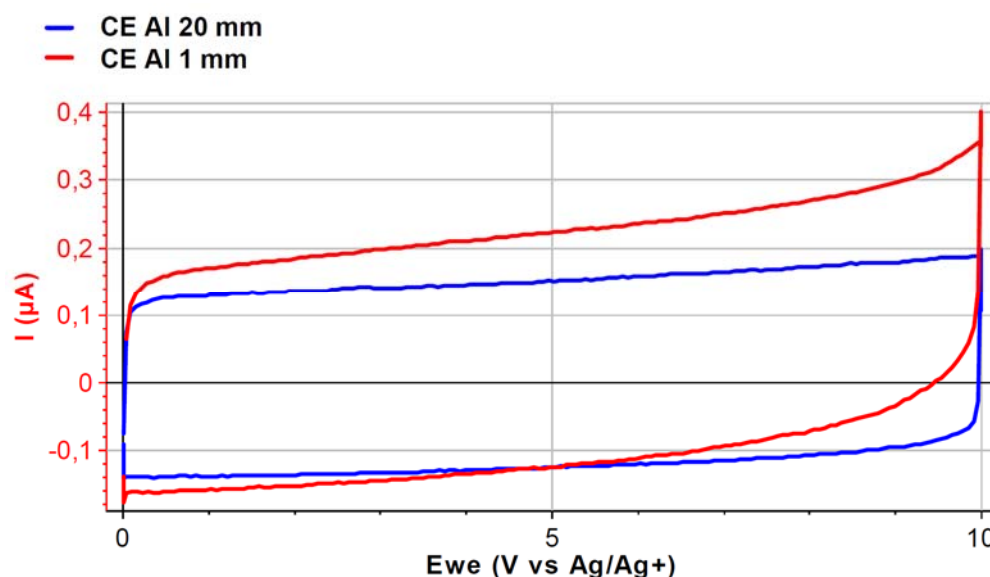


travail possède une surface trois fois plus petite que de la contre électrode et dans le cas où l'électrode de travail est nettement plus large que la contre électrode.

Nous avons déterminé la surface des différentes électrodes :

- Electrode de Travail  $WE = 169.10^{-6} m^2$  ;
- « Grande » Contre Electrode  $CE_1 = 603.10^{-6} m^2$  ;
- « Petite » Contre Electrode  $CE_2 = 4,24.10^{-6} m^2$ .

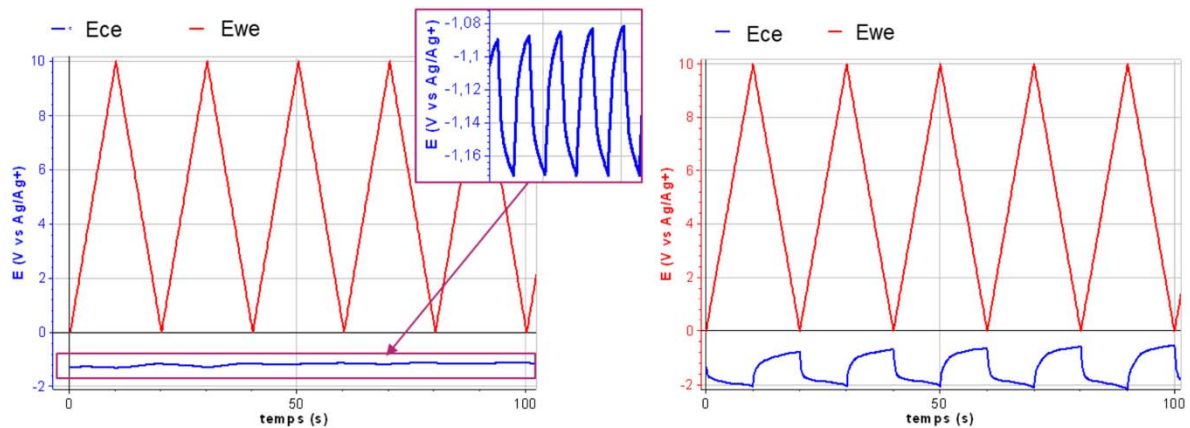
L'électrode de travail a été cyclée sur dix volts et les résultats obtenus en CV sont présentés sur la **Figure 4.24** et la **Figure 4.25**.



**Figure 4.24** : Comparaison de caractérisations voltampérométriques pour deux contre électrodes d'Al de grande surface (bleu) et de petite surface (rouge).

Nous pouvons observer que les surfaces délimitées par les courbes bleues et rouges sont très semblables. Cette surface est proportionnelle à la valeur de la capacité électrique créée par le diélectrique à la surface de l'électrode de travail. Cette électrode de travail étant la même dans les deux expériences, il n'est pas surprenant d'obtenir la même allure de courbe. Cependant nous pouvons remarquer que dans le cas d'une grande surface de contre électrode (courbe bleue), nous obtenons une allure théorique du courant en fonction de la tension proche de celle d'un condensateur idéal.

Une autre information de la caractérisation voltampérométrique peut être obtenue, celle de l'évolution du potentiel de l'électrode de travail et de la contre électrode par rapport à celui de l'électrode de référence. Ces évolutions temporelles des différentes tensions sont représentées sur la **Figure 4.25**.

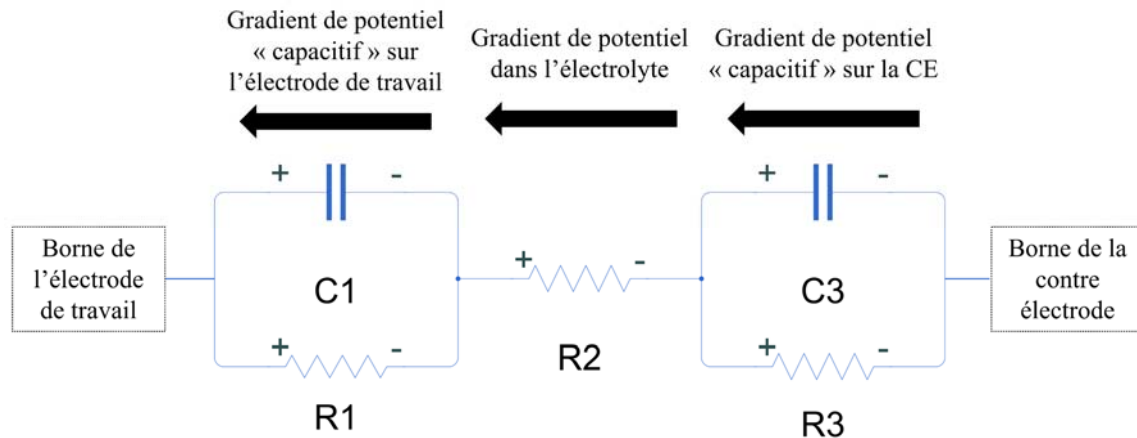


**Figure 4.25 :** Comparaison de l'évolution du potentiel de la CE (en bleu) lors de cycles de charge/décharge d'une électrode de travail (en rouge) sur une plage de 10 V pour une CE d'Al de grande surface (gauche) et de petite surface (droite).

Sur cette figure, l'évolution de la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence correspond bien à la montée en tension imposée au système. Cette évolution est similaire dans le cas d'une contre électrode de grande surface ou de faible surface. Comme nous pouvons le visualiser sur la courbe de suivi de potentiel de gauche, la différence de potentiel de la contre électrode de grande surface par rapport à la référence varie peu pendant les cycles de charge et décharge. Nous pouvons relever une différence de potentiel maximale entre la contre électrode et l'électrode de référence de  $\Delta E_{\text{grande}} = 80 \text{ mV}$ . Pour la courbe de droite associée à l'évolution de la différence de potentiel de la contre électrode de petite taille, nous pouvons remarquer que cette différence évolue nettement plus. En effet pour la petite contre électrode, nous avons estimé une variation de la différence de potentiel bien plus importante, de l'ordre de  $\Delta E_{\text{petite}} = 1800 \text{ mV}$ .

### 4.3.2 Modélisation de l'impact de la contre électrode

En parallèle de ces mesures expérimentales, des travaux de modélisation ont été menés. Ils se basent sur une approche purement électrique dont l'objectif a pour but de vérifier l'impact de la surface de la contre électrode dans le système. Un schéma électrique équivalent du fonctionnement du condensateur a pu être établi sur la **Figure 4.26**.



**Figure 4.26** : Schéma électrique équivalent du système envisagé dans le projet.

Avec :

- C1 : capacité idéale de l'alumine entre l'électrode de travail et l'électrolyte ;
- R1 : résistance de fuite du diélectrique présent sur l'électrode de travail ;
- R2 : résistance de l'électrolyte ;
- C2 : capacité naturelle présente entre la contre électrode et l'électrolyte ;
- R3 : résistance de fuite du diélectrique naturelle de la contre électrode.

#### 4.3.2.1 Densité de courant et résistance

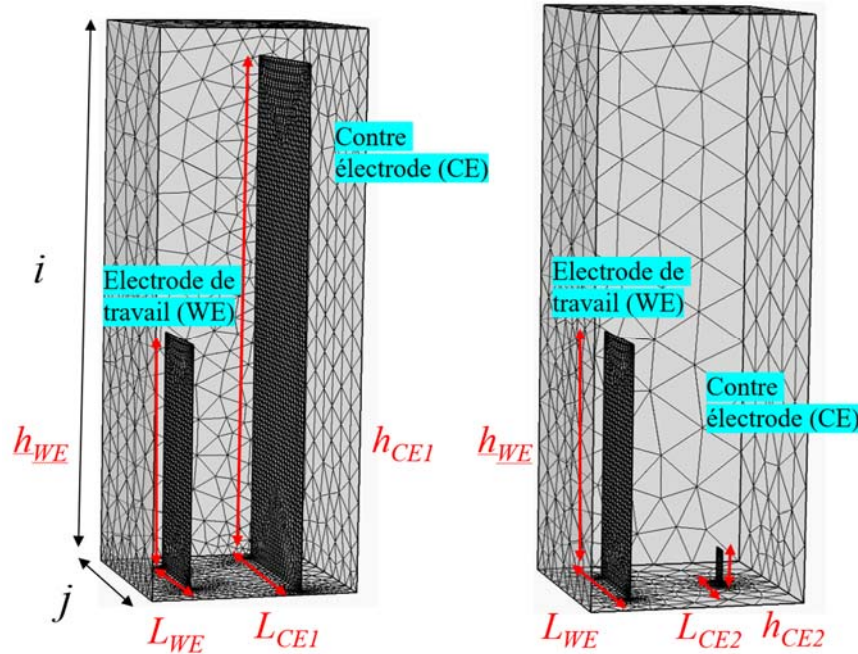
Afin de déterminer précisément la valeur de la résistance de l'électrolyte, deux simulations sur le logiciel COMSOL Multiphysics ont été réalisées. Afin de déterminer le paramètre électrique R2 du schéma électrique équivalent, de la **Figure 4.26**, il est nécessaire de prendre en compte les paramètres géométriques réels.

Une simulation d'une grande contre électrode, respectivement petite contre électrode, face à une électrode de travail a été menée, le résultat est représenté sur la gauche, et respectivement la droite, de la **Figure 4.27**. Il s'agit expérimentalement de feuillets d'électrodes conductrices plongées dans un volume électrolytique.

Dans cette simulation, nous avons utilisé deux conditions aux limites. La première est une isolation électrique ( $\mathbf{n} \cdot \mathbf{J} = 0$ ) sur l'ensemble des frontières extérieures, les parois du récipient, qui est associée à une condition de Neumann homogène. La seconde est une condition de Neumann non homogène ( $\mathbf{n} \cdot \mathbf{J} = J_n$ ) à l'électrode de travail où il y a la présence du diélectrique. En effet, à partir de l'équation 10 du chapitre 3, nous avons précédemment déduit que le courant de déplacement est dirigé selon la même orientation que le champ électrique et le champ de polarisation. Par conséquent nous pouvons simuler une charge ou une décharge du condensateur en imposant une densité de courant à la frontière du diélectrique.

Pour cette étude, le corps de l'électrode ne fait pas partie du domaine d'étude, par conséquent, il n'a pas été nécessaire de considérer un maillage à l'intérieur des électrodes. Nous avons pu considérer un maillage assez grossier dans l'ensemble du

système pour diminuer le temps de calcul, de l'ordre de 3 mm. Cependant, nous avons imposé une taille d'éléments de maillage à la surface des électrodes de l'ordre de 0.1 mm afin d'obtenir de la précision dans les zones de forte densité de courant.

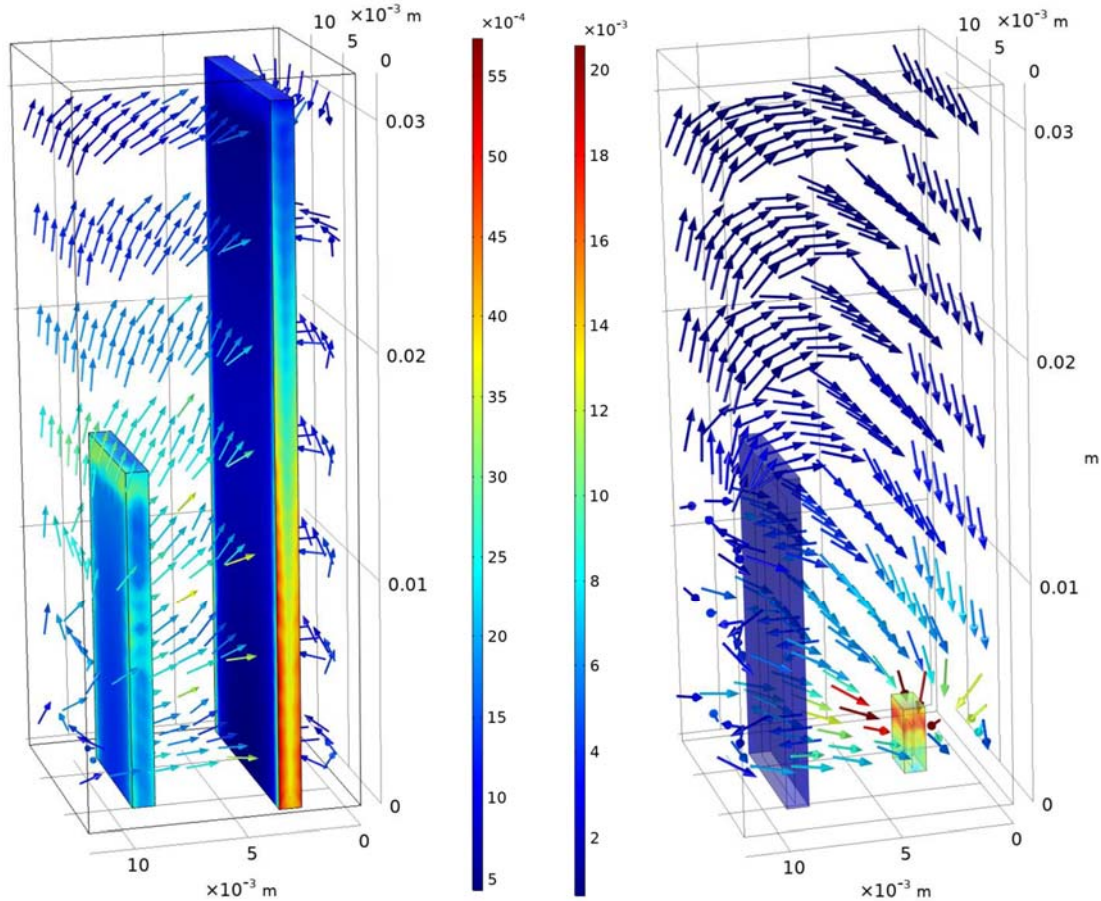


**Figure 4.27** : Géométrie et maillage de la simulation COMSOL Multiphysics de l'étude de l'impact de la contre électrode.

Où :

- $i = 3,2 \text{ cm}$  est la hauteur du volume simulé ;
- $j = 1,2 \text{ cm}$  est le côté de la base carrée du volume simulé ;
- $L_{WE} = 6 \text{ mm}$  est la largeur de l'électrode de travail ;
- $h_{WE} = 14 \text{ mm}$  est la hauteur de l'électrode de travail ;
- $L_{CE1} = 10 \text{ mm}$  est la largeur de la grande contre électrode ;
- $h_{CE1} = 30 \text{ mm}$  est la hauteur de la grande contre électrode ;
- $L_{CE2} = 1 \text{ mm}$  est la largeur de la petite contre électrode ;
- $h_{CE2} = 2 \text{ mm}$  est la hauteur de la petite contre électrode.

L'épaisseur de l'ensemble des électrodes est de l'ordre de 50  $\mu\text{m}$  expérimentalement, nous avons par conséquent imposé une épaisseur de 50  $\mu\text{m}$  dans la simulation. De cette manière les dimensions de la simulation sont à l'échelle du système réel. Nous définissons la valeur de la conductivité électrique et la permittivité de l'électrolyte présent entre les deux électrodes :  $\sigma_{\text{électrolyte}} = 1 \text{ S.m}^{-1}$  et  $\varepsilon_r \text{ électrolyte} = 40$  à 1 kHz.



**Figure 4.28** : Représentation de la densité de courant ( $A \cdot m^{-3}$ ) circulant entre l'électrode de travail et la contre électrode dans le cas d'une grande contre électrode (à gauche) et d'une petite contre électrode (à droite).

En appliquant une différence de potentiel électrique de  $2V_0 = 10 V$  entre l'électrode de travail et la contre électrode, un courant électrique va circuler à travers l'électrolyte d'une électrode à l'autre. Il est alors possible de déterminer la valeur du courant circulant dans l'électrolyte. La distribution de la densité de courant répartie dans l'espace disponible divisée par une valeur fixe de potentiel permet d'obtenir la valeur de la résistance du volume électrolytique. Il a pu être trouvé que dans le cas de la simulation du système avec la petite contre électrode :

- $R2_{\text{électrolyte petite CE}} = \frac{U}{I} = \frac{10 [V]}{49 [mA]} = 203 \Omega$

Et dans le cas du système avec la grande contre électrode :

- $R2_{\text{électrolyte grande CE}} = \frac{U}{I} = \frac{10 [V]}{322 [mA]} = 31 \Omega$

#### 4.3.2.2 Détermination des paramètres électriques équivalents des électrodes

Dans cette étude, nous n'avons pas réalisé de simulation par FEM pour plusieurs raisons. Tout d'abord, au vu de la forme des électrodes en pavé droit nous pouvons facilement estimer la capacité du système. En effet, le champ électrique contenu dans

le diélectrique tout autour de l'électrode s'y répartit de manière homogène. L'utilisation d'électrolyte permet d'exploiter l'entièreté de la surface de l'électrode de travail pour l'effet capacitif. Par conséquent l'utilisation de la formule analytique de la capacité d'un condensateur plan est une bonne approximation. De plus, une épaisseur de 60 nm de diélectrique à modéliser provoquerait un rapport de forme trop important et nécessiterait d'établir des simulations avec un temps de calcul important.

En considérant la résistivité de l'alumine ( $10^{12} \Omega.m$ ), l'épaisseur de la couche de diélectrique déposée sur l'électrode de travail (60 nm) et de la surface de l'électrode de travail, nous pouvons calculer la résistance de l'oxyde présent à l'électrode de travail :

- $R1 = \frac{d_{diélectrique} \rho_{alumine}}{S_{électrode\ de\ travail}} = 0.35\ G\Omega$

Concernant le calcul de la capacité, il suffit de connaître  $\epsilon_r\ alumine = 8$ ,  $\epsilon_0 = 8.85.10^{-12} F.m^{-1}$ , la surface et l'épaisseur du diélectrique (60 nm) sur l'électrode de travail. Nous trouvons alors :

- $C1 = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 S}{d} = 199\ nF$

C2 est une capacité due à l'oxydation naturelle de la contre électrode. En considérant épaisseur d'alumine de 0.1 nm sur la surface de la contre électrode (petite et grande) comme estimé dans la partie 4.2.1.1, nous pouvons ainsi obtenir :

- $C2_{petit\ CE} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 S}{d} = 3\ \mu F$
- $C2_{grande\ CE} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 S}{d} = 430\ \mu F$

L'existence de cette fine couche d'oxydation naturelle à la contre électrode permet d'estimer les paramètres suivants :

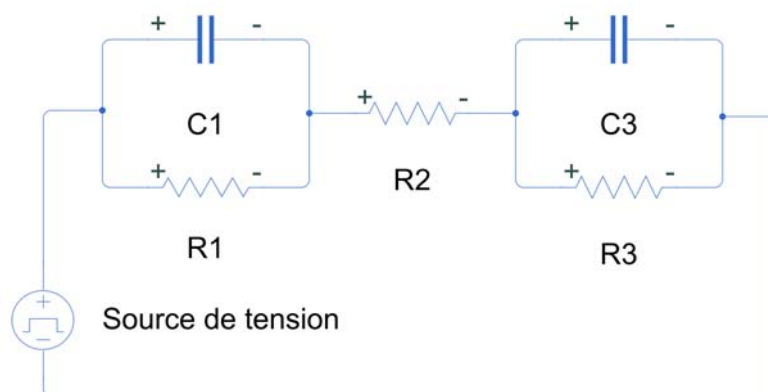
- $R3_{petite\ CE} = \frac{d_{couche\ naturelle} \rho_{alumine}}{S_{petite\ CE}} = 14\ G\Omega$
- $R3_{grande\ CE} = \frac{d_{couche\ naturelle} \rho_{alumine}}{S_{grande\ CE}} = 0.1\ G\Omega$

Ayant une très fine couche de diélectrique naturelle, la valeur de la capacité C2 est nettement supérieure à la capacité C1. Ainsi l'association série de l'effet capacitif de C2 avec celui de la capacité C1 n'influe que très peu sur l'impédance totale du système.

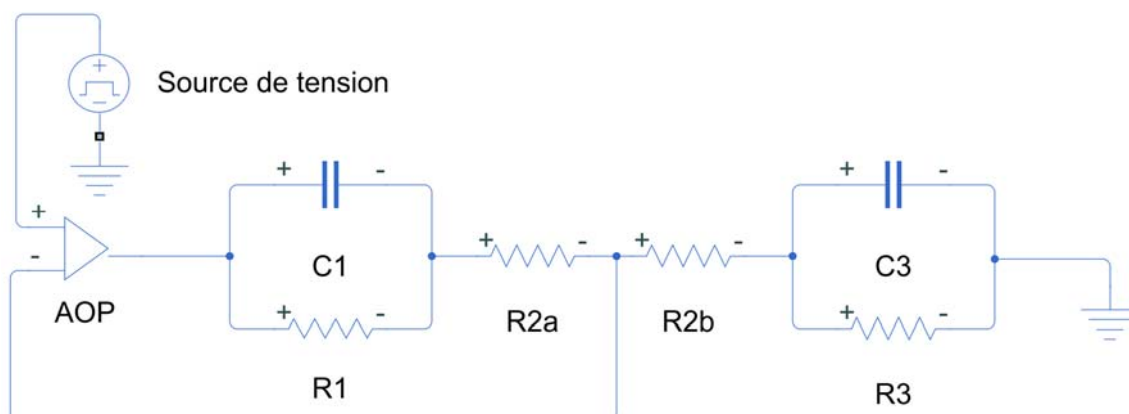
### 4.3.2.3 Résultat du comportement du schéma électrique équivalent

Par conséquent nous avons réalisé deux simulations électriques en considérant deux modèles électriques différents, représentés sur la **Figure 4.29** et la **Figure 4.30**. L'utilisation de deux modèles électriques différents peut présenter plusieurs avantages. L'utilisation de différents modèles électriques peut permettre une plus grande flexibilité dans la conception des systèmes électriques. Certains composants peuvent être mieux adaptés à un modèle particulier. Dans un système à 3 électrodes, nous avons vu précédemment en partie **4.2.1.3** que la bibliographie suggérait l'utilisation d'un AOP.

De plus, nous pouvons vérifier la validité de nos modèles établis précédemment dans ce chapitre.



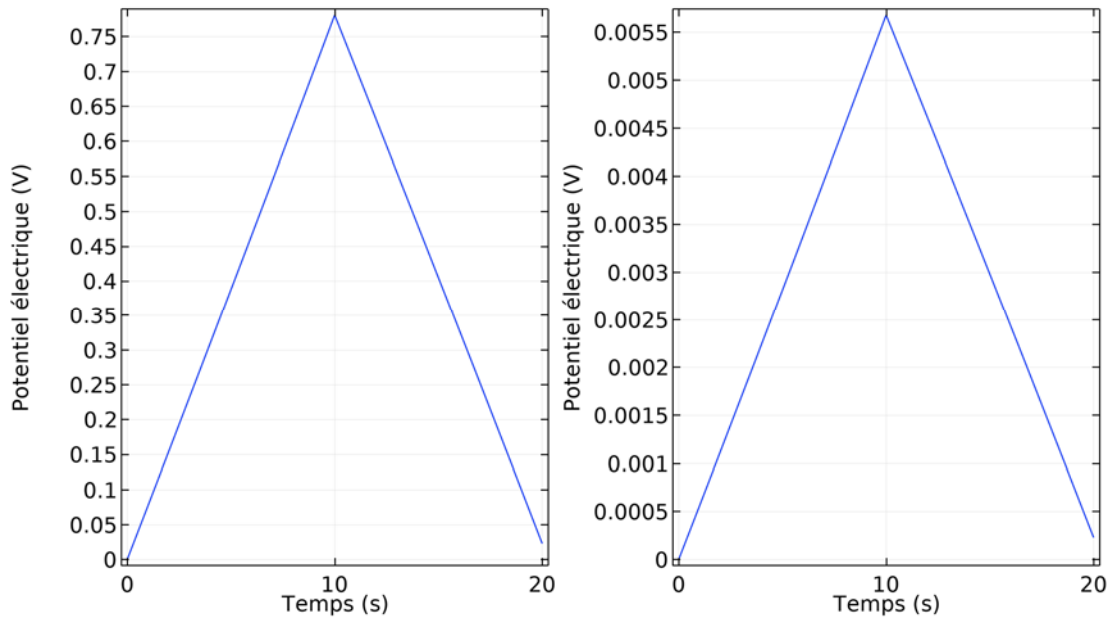
**Figure 4.29** : Schéma électrique de la simulation 1 du système alimenté par une source de tension.



**Figure 4.30** : Schéma électrique de la simulation 2 du système stimulé par un amplificateur opérationnel alimenté par la source de tension.

Afin de considérer la présence d'une électrode de référence au milieu du bain électrolytique entre les deux électrodes, nous avons scindé la résistance en deux résistances de valeur égale.

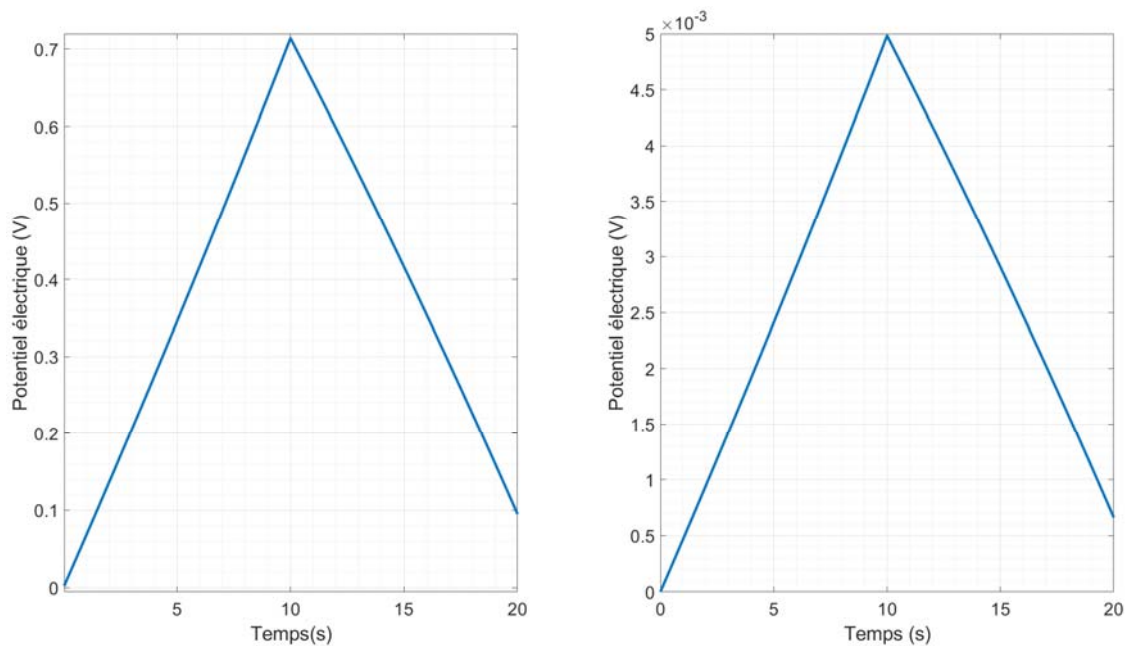
Il est possible d'observer un potentiel non négligeable présent entre la contre électrode et l'électrolyte. Cependant la troisième électrode étant dans l'électrolyte, la différence de potentiel  $V_{tot}$  ainsi mesurée entre la contre électrode et l'électrode de référence évalue celle l'électrolyte  $V_{R2}$  additionné à celle présente à de la couche naturelle de diélectrique de la contre électrode  $V_{C2}$ . A partir des paramètres électriques trouvés précédemment, la **Figure 4.31** et la **Figure 4.32** représentent l'évolution du potentiel entre la CE et l'électrode de référence obtenue avec la simulation électrique 1, et respectivement 2.



**Figure 4.31** : Comparaison de l'évolution de la tension entre l'électrode de référence et la contre électrode dans le cas d'une petite (gauche) et grande (droite) contre électrode pour la simulation 1.

Dans la simulation 1, la différence de potentiel électrique généré par la source de tension va répartir son potentiel sur l'ensemble du système. Cela signifie que la tension globale appliquée au système ne sera pas exactement égale à la tension appliquée à l'électrode de travail. Dans le cas d'une petite contre électrode une différence de potentiel de 0.75 V (voir **Figure 4.31**) sur les 10 V appliqués à la cellule globale sera contenue à l'interface de la petite contre électrode. A l'inverse, dans la simulation 2, nous imposons une différence de potentiel de 10 V à l'électrode de travail qui produit un courant électrique en conséquence. Ce courant électrique va générer une différence de potentiel à la contre électrode que nous visualisons sur la **Figure 4.32**.





**Figure 4.32** : Comparaison de l'évolution de la tension entre l'électrode de référence et la contre électrode dans le cas d'une petite (gauche) et grande (droite) contre électrode pour la simulation pour la simulation 2.

Nous remarquons alors que la variation du potentiel entre l'électrode de référence et la CE vaut au maximum 750 mV dans le cas d'une petite CE et 5.5 mV dans le cas d'une grande CE. Or, expérimentalement (voir **Figure 4.25**), il avait été trouvé des variations de potentiel de 1800 mV dans le cas d'une petite CE et de 80 mV dans le cas d'une grande CE. Il existe une différence entre l'expérience et la simulation étant donné que de possibles phénomènes électrochimiques, des impuretés, ou des défauts de structure ne sont pas pris en compte.

Il a été montré que l'impact de la surface de la contre électrode sur le potentiel mesuré, entre la contre électrode et l'électrode de référence, est le même que dans l'expérience réalisée. Ce résultat reste néanmoins discutable car l'existence d'une très faible couche d'oxyde à la contre électrode implique une très faible tenue en tension. Par conséquent à partir d'une certaine valeur de potentiel, la couche d'oxyde naturelle peut se briser. Cependant il n'existe pas assez d'informations dans la bibliographie pour pouvoir déterminer précisément le comportement de l'interface de la contre électrode avec l'électrolyte. Nous pouvons cependant conclure que l'influence de la surface de la contre électrode ne perturbe que très peu le système. Un échange de nature électrique sera favorisé entre l'électrolyte et la contre électrode dans le cas d'une grande contre électrode. Cela permet de réduire la valeur de résistance électrolytique grâce à une optimisation de la répartition de la densité de courant dans le système.

## Conclusion

Dans ce quatrième chapitre, nous examinons les aspects expérimentaux de la mise en œuvre du système de stockage basé sur des nanotubes recouvert de diélectrique. Dans la première section, nous détaillons le protocole de caractérisations électriques de cellules complètes réalisables au sein du laboratoire Ampère. Ces caractérisations n'ont cependant pas pu être réalisées à cause de contraintes expérimentales de la part de nos partenaires industriels.

Ces résultats expérimentaux auraient permis de réaliser une étude comparative avec les modèles électriques que nous présentons en seconde partie. Ces modèles tiennent compte d'éventuelles pertes associées à la conductivité des matériaux ainsi que des pertes diélectriques. D'autres modèles plus sophistiqués sont présentés puisqu'ils permettent de détecter l'influence de la mobilité des ions dans la nanostructure du système et de ses conséquences sur l'impédance globale.

Finalement, nous nous penchons sur une étude de cas basée sur des résultats expérimentaux de l'impact de la contre-électrode sur le comportement global du système complet, en relation avec deux modèles électriques exposés.



## Conclusion générale

Le premier chapitre présente le fonctionnement et les caractéristiques des condensateurs électrolytiques. Une attention particulière est accordée aux spécificités de trois types distincts de condensateurs électrolytiques, à savoir l'aluminium, le tantale et le niobium. Il examine en détail la maintenance prédictive, qui vise à anticiper les pannes grâce à un diagnostic non intrusif, intervenant ni trop tôt comme dans la maintenance préventive, ni trop tard comme dans la maintenance corrective. Pour étudier le processus de vieillissement de cette technologie, il récapitule les mécanismes de vieillissement évoqués dans la littérature. Le chapitre conclut en offrant une synthèse des différentes méthodes de détection du vieillissement des condensateurs électrolytiques, telles qu'elles ont été abordées dans la littérature. Cette approche de synthèse est cruciale, car elle permet de rassembler les connaissances dispersées dans la littérature, offrant ainsi aux lecteurs une vision globale des avancées récentes dans le domaine.

Le deuxième chapitre expose les équations qui modélisent le déplacement des ions d'un électrolyte soumis à l'influence d'un champ électrique. Ainsi, quatre types de solutions analytiques ont été identifiés. Une distinction est faite en fonction de la tension et de la concentration ionique donnant lieu à un ensemble d'approximations. En employant la méthode des éléments finis, une analyse temporelle de la conduction ionique dans un électrolyte en présence d'un diélectrique, tel qu'un condensateur électrolytique, a été menée. Cette étude a confirmé que l'électrolyte, à travers le comportement des ions, permet la conduction et c'est ainsi qu'une approche exclusivement électrique a été développée par la suite, dans le but de réduire le temps de calcul du problème non linéaire.

Le troisième chapitre aborde la modélisation électrostatique et électrocinétique. Comme nous avons pu le voir, la modélisation électrostatique nous a permis d'estimer la capacité d'un nanotube recouvert d'une fine couche d'oxyde. De plus, la modélisation électrocinétique a permis la détermination de l'aspect résistif du système électrolytique entourant le nanotube. L'hypothèse d'un champ électrique uniforme ne s'applique pas à un nanotube recouvert de diélectrique, car il existe une amplification locale du champ électrique à certains endroits de l'isolant de par sa géométrie et ses dimensions. Cette amplification engendre un risque de claquage diélectrique nécessitant une réduction de la tension de service du condensateur. Une compréhension des mécanismes d'injection de charges dans l'isolant permet d'optimiser les performances des dispositifs et de prévenir toute défaillance prématurée des isolants.

Dans le quatrième chapitre, nous examinons les aspects expérimentaux de la mise en œuvre du système de stockage basé sur des nanotubes recouvert de diélectrique. Dans la première section, nous avons détaillé l'ensemble des caractérisations électriques de cellules complètes réalisables au sein du laboratoire Ampère. Nous avons présenté ensuite des modèles électriques qui peuvent être directement liés aux résultats expérimentaux susceptibles d'avoir été obtenus. En raison des processus de fabrication, la réalisation de

prototypes n'a pas complètement abouti dans le temps imparti à la thèse. Le niveau d'exploitabilité des prototypes ne nous permet pas de valider les modèles théoriques. C'est pourquoi nous nous sommes penchés sur une étude de cas basée sur des résultats expérimentaux de l'impact de la contre-électrode sur le comportement global du système complet, en relation avec deux modèles électriques exposés.

En se basant sur les recherches effectuées dans ce mémoire, diverses pistes d'amélioration ont été identifiées. Bien évidemment, la mise en œuvre de l'expérience est un point clef pour la continuité de ces travaux. La réalisation des prototypes nécessite une connaissance poussée des processus de dépôt sur des substrats nanostructurés. En effet, ces techniques de dépôt adaptées à ces substrats particuliers doivent tenir compte des interactions spécifiques entre les nanotubes et le diélectrique à l'échelle nanométrique afin de garantir la production reproductible des prototypes. La réalisation de prototypes générerait des résultats indispensables pour mener des analyses comparatives des modèles exposés dans ce document. Ces analyses comparatives permettraient d'engager une phase d'optimisation de la structure microscopique. En effet, les modèles présentés dans ce document lient les paramètres microscopiques (longueur, rayon et densité des nanotubes, épaisseur et matériau du diélectrique,...) aux performances macroscopiques du système de stockage électrique. Par conséquent, la suite de l'ensemble de ce travail de recherche nécessite une validation expérimentale avant de développer.

Cependant, les résultats de ces recherches pourraient être approfondis à plusieurs égards :

- Effectuer une estimation du phénomène d'induction électromagnétique généré lié à l'enroulement de l'électrode à l'échelle macroscopique. Cela pourrait permettre de tenir compte d'éléments inductifs qui augmentent l'impédance totale du système de stockage lorsque la fréquence devient importante. Nous pourrions ainsi réaliser une estimation de la fréquence maximale d'utilisation et des performances du système.
- Etablir un modèle thermique tenant compte des effets résistifs des connexions, de l'électrolyte et des pertes diélectriques. Etant donné que la température influe sur la conductivité, nous pourrions réaliser une estimation de la gamme de température de fonctionnement.
- A partir de ce modèle thermique et en sachant que la température est facteur de vieillissement des condensateurs électrolytiques, nous aurions pu adapter les modèles d'estimation de santé des condensateurs électrolytiques étudiés dans le premier chapitre au système de stockage nanostructuré. Cette étude pourrait alors permettre de choisir le ou les composants les plus adéquats pour les futurs dispositifs de stockage.

## Table des figures

<b>Figure 1.1</b> : Schéma d'un condensateur idéal [2].....	15
<b>Figure 1.2</b> : Circuit équivalent d'un condensateur [3].....	16
<b>Figure 1.3</b> : Circuit équivalent normalisé d'un condensateur [3]. .....	16
<b>Figure 1.4</b> : Distribution des défaillances dans les systèmes électroniques de puissance [13]. .....	19
<b>Figure 1.5</b> : Schéma simplifié de la constitution d'un condensateur électrolytique en aluminium constitué d'électrodes en aluminium, d'un diélectrique en alumine et d'un électrolyte. ....	20
<b>Figure 1.6</b> : Schéma détaillé de la constitution d'un AEC constitué d'électrodes en aluminium gravées, d'un diélectrique en alumine et d'un support d'électrolyte avec des feuilles de papier imprégnées de cet électrolyte. ....	22
<b>Figure 1.7</b> : 1) Gravure d'une feuille d'aluminium. 2) Formation d'une couche d'oxyde. 3) Découpage des feuilles d'aluminium. 4) Enroulement. 5) Imprégnation. 6) Assemblage. 7) Produit final. [2], [45], [46] .....	25
<b>Figure 1.8</b> : Croquis de la structure d'un condensateur électrolytique frittée au tantale ou au niobium.....	29
<b>Figure 1.9</b> : Schéma de la méthode de pronostic de défaillance des condensateurs électrolytiques.....	34
<b>Figure 1.10</b> : Mécanismes et modes de défaillance en fonction de la contrainte dans un condensateur électrolytique. ....	35
<b>Figure 1.11</b> : Tests d'endurance sous 85°C (rouge), 105°C (orange), 125°C (jaune) d'un AEC [39].....	37
<b>Figure 1.12</b> : Représentation de l'évolution de l'ESR en fonction du vieillissement de condensateur électrolytique à $T = 105^{\circ}\text{C}$ [101]. ....	46
<b>Figure 1.13</b> : Représentation simplifiée du prototype conçu dans le projet de recherche. ....	50
<b>Figure 2.1</b> : Représentation des quatre domaines de résolution selon la différence de potentiel par rapport au potentiel thermique et selon la charge totale du système par rapport à la charge capacitive. Les zones claires sont les limites des modèles analytiques [142]. ....	56
<b>Figure 2.2</b> : Schéma du système électrolytique à une dimension de 10 nm de longueur pour une différence de potentiel $\Delta V = V_+ - V_-$ .....	57
<b>Figure 2.3</b> : Répartition du potentiel électrique et de la concentration d'ions négatifs pour une faible concentration ionique initiale de $0.1 \text{ mol.m}^{-3}$ et une faible différence de potentiel de 0.2 mV. ....	58
<b>Figure 2.4</b> : Répartition du potentiel électrique et de la concentration d'ions négatifs pour une forte concentration ionique initiale de $100 \text{ mol.m}^{-3}$ et une faible différence de potentiel de 0.2 mV. ....	61

<b>Figure 2.5</b> : Répartition du potentiel électrique et de la concentration d'ions négatifs pour une faible concentration ionique initiale de $0.1 \text{ mol.m}^{-3}$ et une forte différence de potentiel de $0.2 \text{ V}$ .	62
<b>Figure 2.6</b> : Répartition du potentiel électrique et de la concentration d'ions négatifs pour une forte concentration ionique initiale de $100 \text{ mol.m}^{-3}$ et une forte différence de potentiel de $0.2 \text{ V}$ .	64
<b>Figure 2.7</b> : Evolution de l'expression analytique de la concentration d'ions positifs dans un cas aberrant où la différence de potentiel est de $25 \text{ V}$ pour une concentration initiale de l'ordre de $1 \text{ mol.m}^{-3}$ .	65
<b>Figure 2.8</b> : Analyse paramétrique du potentiel électrique (en $x = 0$ ) obtenu avec la solution analytique selon sa valeur attendue.	67
<b>Figure 2.9</b> : Schéma du système électrolytique à une dimension de $10 \text{ nm}$ de longueur pour une différence de potentiel $\Delta V = V + -V -$ .	68
<b>Figure 2.10</b> : Répartition de la concentration ionique en $\text{mol.m}^{-3}$ dans un domaine à 1D sous une différence de potentiel de $1 \text{ V}$ pour une concentration initiale d'ions de $10 \text{ mol.m}^{-3}$ . En bleu à $t = 0 \text{ s}$ . En orange à $t = 250 \mu\text{s}$ .	69
<b>Figure 2.11</b> : Représentation du potentiel électrique dans un domaine chargé d'ions pour différents temps.	70
<b>Figure 2.12</b> : Allure du champ et du potentiel électrique dans un électrolyte de $100 \mu\text{m}$ pour une concentration initiale d'ions de $10 \text{ mol.m}^{-3}$ sous une différence de potentiel d'un volt, à $t=250 \mu\text{s}$ .	71
<b>Figure 2.13</b> : Allure du champ et du potentiel électrique dans un électrolyte de $100 \mu\text{m}$ pour une concentration initiale d'ions de $10 \text{ mol.m}^{-3}$ sous une différence de potentiel d'un volt, à $t=250 \mu\text{s}$ .	71
<b>Figure 2.14</b> : Construction d'une fonction $u$ (ligne bleue continue) approximée par $uh$ (ligne rouge discontinue) qui est une combinaison linéaire des fonctions affines $\psi_i$ (ligne noire continue) réparties uniformément dans l'espace à 1D [153].	73
<b>Figure 2.15</b> : Représentation d'une fonction $u$ (ligne bleue continue) est approximée par $uh$ (ligne rouge discontinue) qui est une combinaison linéaire des fonctions affines $\psi_h$ (ligne noire continue) réparties non uniformément dans l'espace à 1D [153].	73
<b>Figure 2.16</b> : Représentation logarithmique de la taille des éléments du maillage dans l'ensemble du système. La taille des éléments varie de $10^{-12}$ mètres sur les extrémités à $10^{-6}$ mètres au centre du domaine.	76
<b>Figure 2.17</b> : Schéma du système électrolytique à une dimension de $40\,070 \text{ nm}$ de longueur pour une différence de potentiel $\Delta V = V + -V -$ .	80
<b>Figure 2.18</b> : Simulation par éléments finis de la répartition de la concentration des ions négatifs le long du modèle pour un temps infini et une différence de potentiel de $50 \text{ V}$ .	80

<b>Figure 2.19</b> : Simulation par éléments finis de la répartition du potentiel électrique le long du modèle pour un temps infini et une concentration ionique initiale de 1000 mol.m <sup>-3</sup> .....	81
<b>Figure 2.20</b> : Représentation du modèle 1D et de son maillage, contenant la valeur des potentiels aux limites ainsi que le point d'intérêt pour la caractérisation du système...83	83
<b>Figure 2.21</b> : Evolution de la différence de potentiel appliquée entre les deux électrodes durant la simulation. ....	84
<b>Figure 2.22</b> : Evolution temporelle de la concentration ionique au point d'intérêt. ...84	84
<b>Figure 2.23</b> : Evolution temporelle du potentiel électrique au point d'intérêt.....85	85
<b>Figure 2.24</b> : Variation temporelle du potentiel électrique à l'interface entre l'électrolyte et le diélectrique.....86	86
<b>Figure 2.25</b> : Variation temporelle de la concentration des ions à l'interface entre l'électrolyte et le diélectrique.....87	87
<b>Figure 2.26</b> : Schéma électrique équivalent d'un système RC série pour se charger et se décharger. ....	88
<b>Figure 2.27</b> : Evolution temporelle du courant induit dans le diélectrique lors de la charge et de la décharge du système. ....	88
<b>Figure 2.28</b> : représentation de l'ion Tetrafluoroborate (BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ), composé d'un atome de bore (rose) entouré d'atomes de fluor (vert). ....	91
<b>Figure 2.29</b> : Représentation de l'ion Tetrabutylammonium (TBA <sup>+</sup> ), composé d'un atome d'azote (bleu) entouré d'une structure composée de 16 atomes de carbone (gris) et de 36 atomes d'hydrogène (blanc).....	92
<b>Figure 2.30</b> : Représentation de la molécule composant la gamma-butyrolactone (GBL), composé d'une structure de deux atomes d'oxygène (rouge), de quatre atomes de carbone (gris) et de six atomes d'hydrogène (blanc).....	92
<b>Figure 2.31</b> : Représentation de la molécule composant l'éthylène glycol, composée d'une structure de deux atomes d'oxygène (rouge), de deux atomes de carbone (gris) et de six atomes d'hydrogène (blanc). ....	93
<b>Figure 2.32</b> : Classification d'un pore en fonction des dimensions des charges ioniques [160]. ....	94
<b>Figure 3.1</b> : Schéma tridimensionnel du prototype aux dimensions fictives dans lequel une électrode nanostructurée recouverte de diélectrique est face à une contre électrode séparée par un électrolyte.....	97
<b>Figure 3.2</b> : Visualisation d'électrode nanostructurée d'un point de vue de la contre électrode selon la direction $-uz$ . ....	98
<b>Figure 3.3</b> : Schéma simplifié du motif élémentaire dans un modèle 2D axisymétrique centré sur un nanotube recouvert de diélectrique entouré d'électrolyte.....	99
<b>Figure 3.4</b> : Représentation tridimensionnelle de la surface de révolution de la géométrie issue du modèle 2D axisymétrique. ....	99



<b>Figure 3.5</b> : Image prise au TEM d'un nanotube de 11,69 nm de diamètre recouvert d'environ 40 nm d'alumine. ....	100
<b>Figure 3.6</b> : Schéma simplifié du modèle 2D axisymétrique centré sur un nanotube recouvert de diélectrique entouré d'électrolyte contenant les trois zones d'intérêt (A, B, C) séparées par de grandes distances schématisées par les symboles $\approx$ . ....	101
<b>Figure 3.7</b> : Schéma simplifié de la géométrie du modèle axisymétrique faisant apparaître les conditions aux limites de l'étude électrocinétique. ....	104
<b>Figure 3.8</b> : Maillage utilisé pour réaliser la simulation de l'étude électrocinétique des trois zones d'intérêt (A, B, C) de la géométrie du modèle axisymétrique.....	105
<b>Figure 3.9</b> : Représentation de la norme de la densité de courant $J(\text{A}/\text{m}^2)$ aux trois zones d'intérêt (A, B, C) avec les vecteurs de densité de courant représentés par des flèches de tailles proportionnelles à leur norme dans notre cas d'étude. ....	106
<b>Figure 3.10</b> : Norme de la densité de courant $J(\text{A}/\text{m}^2)$ le long de l'axe $uz$ du diélectrique dans notre cas d'étude pour une valeur de courant de 1 pA à la contre électrode.....	107
<b>Figure 3.11</b> : Schéma simplifié de la géométrie du modèle axisymétrique faisant apparaître les conditions aux limites de l'étude électrostatique. ....	109
<b>Figure 3.12</b> : Maillage utilisé pour réaliser la simulation de l'étude électrostatique sur les trois zones d'intérêts (A, B, C) de la <b>Figure 3.6</b> . ....	110
<b>Figure 3.13</b> : Représentation, dans les zones d'intérêt (B) et (C) de la <b>Figure 3.6</b> , du potentiel électrique en volts réparti dans l'ensemble du diélectrique autour du VACNT. ....	111
<b>Figure 3.14</b> : Représentation dans les zones d'intérêt (B) et (C) de l'induction électrique $D(\text{C}/\text{m}^2)$ répartie dans l'ensemble du diélectrique autour du VACNT. ....	111
<b>Figure 3.15</b> : Empilement compact de cercles par hexagone régulier.....	115
<b>Figure 3.16</b> : Empilement compact de cercles par hexagone régulier avec un pavage de losange. ....	115
<b>Figure 3.17</b> : Empilement compact des VACNT recouvert de diélectrique avec un espace inter-VACNT non nul. ....	116
<b>Figure 3.18</b> : Évolution de la capacité surfacique en fonction du rayon des VACNT composant l'électrode. ....	117
<b>Figure 3.19</b> : Évolution du champ électrique le long de l'axe radial ( $O_r$ ). ....	119
<b>Figure 3.20</b> : Représentation de l'évolution de l'épaisseur (en m) minimale de l'isolant cylindrique avant claquage en fonction du rayon $R_1$ du nanotube pour une différence de potentiel électrique de 5 Volts. ....	120
<b>Figure 3.21</b> : Représentation de l'évolution de l'épaisseur (en m) minimale de l'isolant avant claquage électrique à $7.10^6 \text{ V}/\text{cm}$ en fonction de la différence de potentiel électrique appliqué pour un rayon de nanotube de 6 nm. ....	121
<b>Figure 3.22</b> : Évolution du champ électrique le long de l'axe radial sphérique ( $O\rho$ ) sur le bout du nanotube. ....	122

<b>Figure 3.23</b> : Représentation de l'évolution de l'épaisseur (en m) minimale de l'isolant sphérique avant claquage en fonction du rayon R1 du nanotube pour une différence de potentiel électrique de 5 Volts.....	123
<b>Figure 3.24</b> : Évolution de l'épaisseur du diélectrique minimale en fonction de la tension pour trois différentes géométries pour un rayon de nanotube de 6 nm. ....	124
<b>Figure 3.25</b> : Évolution en semi-échelle logarithmique de la capacité surfacique en fonction du rayon R1 des VACNT à différentes tensions (sans considération de l'effet de pointe des VACNT). ....	125
<b>Figure 3.26</b> : Évolution de la capacité surfacique en fonction du rayon R1 des VACNT à différentes tensions en considérant l'effet de pointe des VACNT. ....	126
<b>Figure 3.27</b> : Géométrie et maillage de la pointe d'un VACNT développé dans le projet MarvelCap recouvert de 10 nm.....	128
<b>Figure 3.28</b> : Géométrie de révolution de la pointe d'un VACNT développé dans le projet MarvelCap recouvert de 10 nm.....	129
<b>Figure 3.29</b> : Évolution du champ électrique dans un isolant sphérique dans un premier cas avec une épaisseur infinie et un second cas avec une épaisseur de 10 nm puis une épaisseur infinie. ....	130
<b>Figure 3.30</b> : Évolution du champ électrique dans un isolant sphérique dans un premier cas avec une épaisseur de 10 nm puis une épaisseur infinie et dans le deuxième cas dans une épaisseur de 10 nm.....	131
<b>Figure 3.31</b> : Représentation schématique des bandes d'énergie d'un solide. EF représente le niveau de Fermi.....	134
<b>Figure 3.32</b> : Diagramme de la barrière de potentiel.....	138
<b>Figure 3.33</b> : Comparaison entre l'évolution de la densité de courant en fonction du champ électrique de Fowler-Nordheim et Dyke-Dollan pour une barrière de potentiel de 5 eV. ....	139
<b>Figure 3.34</b> : Niveau d'énergie d'un isolant en contact avec un métal [180].....	140
<b>Figure 3.35</b> : Barrière de potentielle rectangulaire. [192].....	142
<b>Figure 3.36</b> : Carré de la norme de la fonction d'onde normée d'un électron face à une barrière de potentiel de 0.1 nm d'épaisseur dans la zone I (bleu), zone II (rouge) et zone III (jaune). ....	143
<b>Figure 3.37</b> : Carré de la norme de la fonction d'onde normée d'un électron face à une barrière de potentiel de 1 nm d'épaisseur dans la zone I (bleu), zone II (rouge) et zone III (jaune). ....	144
<b>Figure 3.38</b> : Représentation de la barrière de potentiel de 10 nm d'épaisseur et de 10 eV de hauteur vue par un électron en considérant seulement : l'effet du champ électrique (B1 en bleu), l'effet de la charge image (B3 en jaune) et l'effet du champ électrique couplé à la charge image (B2 en rouge).....	145

<b>Figure 3.39</b> : Carré de la norme de la fonction d'onde normée d'un électron face à une barrière de potentiel de 10 nm d'épaisseur sous un champ électrique dans la zone I (bleu), zone II (rouge) et zone III (jaune).....	145
<b>Figure 3.40</b> : Schéma énergétique de l'émission Poole-Frenkel d'une structure.....	146
<b>Figure 4.1</b> : Diagramme de la variation de la tension d'un condensateur pendant une charge et une décharge. Courbe bleue : tension de charge. Courbe orange : décharge transitoire. Courbe jaune : décharge constante. ....	150
<b>Figure 4.2</b> : Diagramme de Bode pour un condensateur électrolytique en aluminium (470 $\mu$ F / 50 V) avec : ESL = $8.05 \cdot 10^{-9}$ H et ESR = 48.2 m $\Omega$ . ....	151
<b>Figure 4.3</b> : Diagramme de Nyquist pour un condensateur à film en polypropylène .....	152
<b>Figure 4.4</b> : Schéma d'une caractérisation en DC à l'aide d'un condensateur avec un Mégohmmètre [45]. ....	153
<b>Figure 4.5</b> : Dispositif expérimental de caractérisation de l'impédance en fonction de la tension [203].....	154
<b>Figure 4.6</b> : Evolution de l'impédance en fonction de la fréquence pour différentes valeurs de température [2]. ....	155
<b>Figure 4.7</b> : Schéma électrique équivalent RC parallèle à l'électrode de travail.....	157
<b>Figure 4.8</b> : Diagramme de Nyquist d'une impédance électrique composée d'un condensateur associé en parallèle avec une résistance. ....	157
<b>Figure 4.9</b> : Exemple d'allure d'un diagramme de Nyquist associé à un circuit équivalent composé d'un RC parallèle d'une électrode lié à une résistance $R_{\text{électrolyte}}$ liée à un second RC parallèle d'une contre électrode.....	158
<b>Figure 4.10</b> : Schéma électrique équivalent faisant intervenir des éléments à phase constante et des résistances pour modéliser le système électrode, électrolyte et contre électrode.....	159
<b>Figure 4.11</b> : Exemple d'allure d'un diagramme de Nyquist associé à un circuit équivalent composé deux paramètres type CPE en parallèle d'une résistance et d'une résistance d'électrolyte.....	160
<b>Figure 4.12</b> : Schéma de principe de fonctionnement d'un montage à 3 électrodes faisant intervenir un potentiostat.....	161
<b>Figure 4.13</b> : Structure poreuse simplifiée pour la modélisation.....	163
<b>Figure 4.14</b> : Schématisation de la coupe transversale d'une électrode nanostructurée recouverte de diélectrique (à gauche) et une d'une électrode en alumine amorphe (à droite).....	163
<b>Figure 4.15</b> : Représentation de l'occupation d'un pore dans l'espace inter-VACNT. ....	165
<b>Figure 4.16</b> : Exemple de la représentation de pore dans deux géométries différentes pour l'électrode nanostructurée dans lesquelles le diélectrique vaut 25 nm (à gauche) et 55 nm (à droite). ....	165

<b>Figure 4.17</b> : Evolution du ratio d'occupation d'un pore par rapport à la surface occupée par l'électrolyte en fonction de différentes épaisseurs du diélectrique (en nm) comprises entre <i>emini</i> et <i>emax</i> pour une distance interVACNT de 110 nm. ....	166
<b>Figure 4.18</b> : Evolution du ratio d'occupation d'un pore par rapport à la surface occupée par l'électrolyte en fonction de différentes épaisseurs du diélectrique (en nm) comprises entre <i>emini</i> et <i>emax</i> pour plusieurs distances interVACNT. ....	167
<b>Figure 4.19</b> : Ligne de transmission d'un ensemble d'éléments RC en parallèles ....	169
<b>Figure 4.20</b> : Représentation équivalente de la région interne d'une électrode poreuse constituée d'un dépôt isolant sur un substrat conducteur [222]. ....	170
<b>Figure 4.21</b> : Représentation du module de l'impédance de De Levie en fonction de la fréquence pour différente profondeur de pore. ....	172
<b>Figure 4.22</b> : Spectre d'impédance de Nyquist d'une structure à pore pour différente profondeur de pore. ....	172
<b>Figure 4.23</b> : Caractérisation voltampérométrique d'une électrode de laboratoire en aluminium recouverte par 13 nm d'alumine. ....	175
<b>Figure 4.24</b> : Comparaison de caractérisations voltampérometriques pour deux contre électrodes d'Al de grande surface (bleu) et de petite surface (rouge). ....	176
<b>Figure 4.25</b> : Comparaison de l'évolution du potentiel de la CE (en bleu) lors de cycles de charge/décharge d'une électrode de travail (en rouge) sur une plage de 10 V pour une CE d'Al de grande surface (gauche) et de petite surface (droite). ....	177
<b>Figure 4.26</b> : Schéma électrique équivalent du système envisagé dans le projet. ....	178
<b>Figure 4.27</b> : Géométrie et maillage de la simulation COMSOL Multiphysics de l'étude de l'impact de la contre électrode. ....	179
<b>Figure 4.28</b> : Représentation de la densité de courant ( $A.m^{-3}$ ) circulant entre l'électrode de travail et la contre électrode dans le cas d'une grande contre électrode (à gauche) et d'une petite contre électrode (à droite). ....	180
<b>Figure 4.29</b> : Schéma électrique de la simulation 1 du système alimenté par une source de tension. ....	182
<b>Figure 4.30</b> : Schéma électrique de la simulation 2 du système stimulé par un amplificateur opérationnel alimenté par la source de tension. ....	182
<b>Figure 4.31</b> : Comparaison de l'évolution de la tension entre l'électrode de référence et la contre électrode dans le cas d'une petite (gauche) et grande (droite) contre électrode pour la simulation 1. ....	183
<b>Figure 4.32</b> : Comparaison de l'évolution de la tension entre l'électrode de référence et la contre électrode dans le cas d'une petite (gauche) et grande (droite) contre électrode pour la simulation pour la simulation 2. ....	184



## Table des tableaux

<b>Tableau 1-1</b> : Propriétés des condensateurs électrolytiques en fonction du type d'électrolyte. ....	30
<b>Tableau 1-2</b> : Caractéristiques des condensateurs électrolytiques en fonction du diélectrique. ....	31
<b>Tableau 1-3</b> Exemple de données des coefficients dépendant des composants permettant la détermination de loi en température. ....	42
<b>Tableau 2-1</b> : Comparaison de la répartition de la densité ionique dans le cas d'une résolution par FEM et par fonction analytique pour 4 cas différents : A) Faible tension et faible concentration ionique. B) Faible tension et forte concentration ionique. C) Haute tension et faible concentration ionique. D) Haute tension et forte concentration ionique. ....	77
<b>Tableau 2-2</b> : Comparaison de la répartition de la différence de potentiel au sein l'électrolyte dans le cas d'une résolution par FEM et par fonction analytique pour 4 cas différents : A) Faible tension et faible concentration ionique. B) Faible tension et forte concentration ionique. C) Haute tension et faible concentration ionique. D) Haute tension et forte concentration ionique.....	78
<b>Tableau 2-3</b> : Rayons des molécules qui composent l'électrolyte envisagé. ....	93
<b>Tableau 3-1</b> : Epaisseur du diélectrique en fonction de la tension considéré.....	117
<b>Tableau 3-2</b> : Résultat de l'analyse numérique pour la détermination du rayon optimal de VACNT de 10 $\mu\text{m}$ et de rigidité diélectrique de $7.10^6$ V/cm pour différentes valeurs de tension. ....	118
<b>Tableau 3-3</b> : Résultat de l'analyse numérique pour la détermination du rayon optimal pour une capacité surfacique maximale pour différentes valeurs de tension en considérant un champ électrique à $7.10^6$ V/cm dans le diélectrique.....	125
<b>Tableau 3-4</b> : Résultat de l'analyse numérique pour la détermination du rayon optimal pour une capacité surfacique maximale pour différentes valeurs en tenant compte de l'amplification sphérique du champ électrique. ....	126



## Table des abréviations

<b>A</b>			
	AEC	Condensateur électrolytique en l'aluminium	
	ALD	Atomic Layer Deposition	
	AOP	Amplificateur Opérationnel	
<b>D</b>			
	DMA	Diméthylacétamide	
	DMF	Diméthylformamide	
<b>E</b>			
	EDP	Equations aux dérivées partielles	
	ESR	Equivalent Serie Resistance	
	EIS	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique	
<b>F</b>			
	FEM	Méthode des éléments finis	
<b>G</b>			
	GBL	Gamma-Butyrolactone	
<b>R</b>			
	RLC	Résistance Inductance Condensateur	
	RUL	Remaining Useful Life	
<b>P</b>			
	PNP	Planck-Nernst-Poisson	
<b>V</b>			
	VACNT	Vertically Aligned Carbon NanoTube	





## Annexes

### Annexe A : Résolution mathématique de l'équation PNP à faible potentiel

Soit :

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = K^2\phi(x) \quad (\text{A.1})$$

Il est possible de trouver une solution à ce type d'équation différentielle sous la forme suivante :

$$\phi(x) = \lambda e^{Kx} + \mu e^{-Kx} \quad (\text{A.2})$$

Avec  $\lambda$  et  $\mu$  des paramètres dépendants des conditions initiales.

Si considère un domaine d'une longueur  $x_0$  sous une différence potentiel de  $2\phi_0$ . Nous avons pour conditions initiales les équations suivantes :

$$\begin{aligned} a) \phi(x=0) &= -\phi_0 = \lambda + \mu \\ b) \phi(x=x_0) &= \phi_0 = \lambda e^{Kx_0} + \mu e^{-Kx_0} \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

En considérant le théorème de l'électronneutralité, nous pouvons déduire une troisième condition initiale. En effet, en appliquant de manière symétrique de part et d'autre du domaine, au milieu de domaine nous avons donc :

$$\phi\left(x = \frac{x_0}{2}\right) = 0 = \lambda e^{\frac{Kx_0}{2}} + \mu e^{-\frac{Kx_0}{2}} \rightarrow \lambda = -\mu e^{-Kx_0} \quad (\text{A.4})$$

Nous pouvons alors noter à partir des équations (A.3) a) et de (A.4) :

$$\lambda = \frac{-\phi_0}{1 - e^{Kx_0}} \text{ et } \mu = \frac{\phi_0}{1 - e^{Kx_0}} e^{Kx_0} \quad (\text{A.5})$$

Ainsi nous trouvons comme solution à l'équation différentielle PNP à faible potentiel que :

$$\phi(x) = \frac{\phi_0 e^{Kx}}{e^{Kx_0} - 1} - \frac{\phi_0 e^{K(x_0-x)}}{e^{Kx_0} - 1} \quad (\text{A.6})$$

## Annexe B : Résolution mathématique de l'équation PNP

Soit :

$$\frac{d^2y}{dx^2} = K^2 \sinh(y) \text{ avec } K^2 = \frac{2F^2 c_0}{k_B T \varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad (\text{B.1})$$

En multipliant de part et d'autre, nous pouvons réécrire que :

$$2 \frac{dy}{dx} \frac{d^2y}{dx^2} = 2 \frac{dy}{dx} K^2 \sinh(y) \quad (\text{B.2})$$

Et par conséquent nous pouvons trouver en intégrant :

$$\int \frac{d}{dx'} \left( \frac{dy}{dx'} \right)^2 dx' = 2K^2 \int \frac{dy}{dx'} \sinh(y) dx' \quad 2 \frac{dy}{dx} \frac{d^2y}{dx^2} = 2 \frac{dy}{dx} K^2 \sinh(y) \quad (\text{B.3})$$

Ce qui nous donne :

$$\left( \frac{dy}{dx} \right)^2 = 2K^2 \cosh(y) + C_1 \quad (\text{B.4})$$

Nous pouvons alors déterminer la constante d'intégration à partir des conditions aux frontières. Nous allons réaliser cette résolution en deux temps puisque nous allons d'abord trouver l0e comportement du potentiel sur une distance de 0 à L/2 pour ensuite retrouver son évolution sur une distance L/2 à L.

Nous supposons qu'à des distances de l'ordre de L/2, le potentiel tend vers 0. Nous savons que la concentration d'ions diminue de manière exponentielle en s'éloignant de l'électrode. De plus, lorsque la concentration d'ions est importante, l'influence de ces charges ioniques sont majoritaires. Par conséquent, pour des distances suffisamment grandes, le potentiel va tendre vers 0. De plus, par le théorème de l'électroneutralité, nous savons qu'au milieu de notre espace, la différence de potentiel est nulle. Par conséquent nous pouvons supposer que le potentiel tend vers 0 pour des distances de l'ordre de L/2.

Nous pouvons alors trouver la constante d'intégration en se plaçant en L/2 où y=0 tel que :

$$C_1 = -2K^2 \cosh(0) = -2K^2 \quad (\text{B.5})$$

En réécrivant l'équation (B.4), nous trouvons alors que :

$$\left( \frac{dy}{dx} \right) = \sqrt{2K^2 \cosh(y) - 2K^2} = -2K \sqrt{\frac{\cosh(y) - 1}{2}} \quad (\text{B.6})$$

On suppose que le type de solution à ce problème est une forme de potentielle réelle qui décroît avec la distance. C'est pourquoi il y a une seule solution lors de la simplification du carré et que cette solution est négative.

À partir de l'identité remarquable, nous avons :

$$\left( \frac{dy}{dx} \right) = -2K \sinh \left( \frac{y}{2} \right) \quad (\text{B.7})$$

Maintenant en intégrant nous trouvons que :

$$\ln \left( \tanh \left( \frac{y}{4} \right) \right) = -Kx + C_2 \quad (\text{B.8})$$

On peut alors trouver, en se plaçant à la frontière en  $x=0$ , que :

$$C_2 = \ln \left( \tanh \left( \frac{y_0}{4} \right) \right) = \ln \left( \frac{e^{\frac{y_0}{2}} - 1}{e^{\frac{y_0}{2}} + 1} \right) \quad (\text{B.9})$$

Avec  $y_0 = \frac{F\phi(x=0)}{RT}$

On a donc comme solution pour le potentiel de  $x=0$  à  $L/2$  :

$$\phi_1(x) = \frac{2RT}{F} \ln \left( \frac{1 + e^{-Kx+C_2}}{1 - e^{-Kx+C_2}} \right) \quad (\text{B.10})$$

Ainsi pour obtenir le potentiel sur son ensemble complet de solutions, il suffit d'ajouter son potentiel « inverse » :

$$\phi_2(x) = \frac{2RT}{F} \ln \left( \frac{1 + e^{-K(L-x)+C_2}}{1 - e^{-K(L-x)+C_2}} \right) \quad (\text{B.11})$$

D'où le potentiel final :

$$\phi(x) = \frac{2RT}{F} \left( \ln \left( \frac{1 + e^{-Kx+C_2}}{1 - e^{-Kx+C_2}} \right) + \ln \left( \frac{1 + e^{-K(L-x)+C_2}}{1 - e^{-K(L-x)+C_2}} \right) \right) \quad (\text{B.12})$$

## Annexe C : Théorème de Gauss appliqué à un condensateur cylindrique.

Dans une région vide charge, le flux qui traverse le cylindre de Gauss étant une surface fermée est décrit par :

$$\phi = \oiint \vec{E} \cdot \vec{n} dS = E(r) \oiint dS = \frac{Q_{int}}{\epsilon} \quad (C.1)$$

On se place à une distance supérieure au rayon du nanotube (i.e  $r > R$ ) et une hauteur de longueur  $h$  et en omettant la surface des deux bases circulaires, car le champ électrique est perpendiculaire à celles-ci ( $\vec{E} \cdot \vec{S}_{base} = 0$ ), nous pouvons trouver que :

$$\frac{Q_{int}}{\epsilon} = E(r) \int_0^{2\pi} \int_0^h r d\theta dz = E(r) 2\pi r h \quad (C.2)$$

On peut alors exprimer le champ électrique radiale de la manière suivante :

$$E(r) = \frac{Q_{int}}{2\pi r h \epsilon} \quad (C.3)$$

La connaissance du champ électrique en un point permet d'exprimer le potentiel électrique à partir de :

$$- \int \vec{E} \cdot \vec{dl} = V(A) - V(B) \quad (C.4)$$

On en déduit par conséquent à partir de l'équation (C.4) :

$$V(A) - V(B) = - \frac{Q_{int}}{2\pi\epsilon h} \int_{R_B}^{R_A} \frac{dr}{r} = - \frac{Q_{int}}{2\pi\epsilon h} \ln \left( \frac{R_A}{R_B} \right) \quad (C.5)$$

On peut déterminer une expression de la charge contenue à l'intérieur du cylindre de Gauss en fonction de la géométrie et de la différence de potentiel électrique :

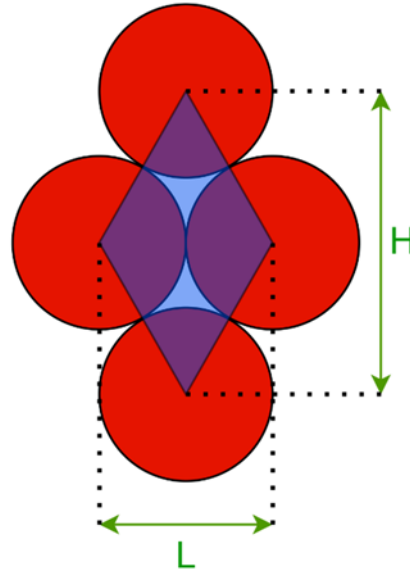
$$Q_{int} = \Delta V \frac{2\pi\epsilon h}{\ln \left( \frac{R_A}{R_B} \right)} \quad (C.6)$$

En réutilisant de nouveau l'expression de (C.3) et en l'injectant de l'expression de (C.6), nous pouvons alors trouver l'expression suivante (pour  $R_B \geq r \geq R_A$ ) :

$$E(r) = \frac{\Delta V}{r \ln \left( \frac{R_A}{R_B} \right)} \quad (C.7)$$

## Annexe D : Calcul de la compacité d'un arrangement en hexagone régulier.

Nous considérons une géométrie, représentée ci-dessous, un ensemble de cercles contigus disposés en hexagone régulier ainsi qu'un losange dont ses sommets se situent au centre des cercles de rayon  $R$ . Afin de calculer l'aire du losange, comme étant le produit de ses diagonales, nous avons besoin d'exprimer la valeur de ses diagonales.



Il est possible de reconnaître que :

$$L = 2R \quad (\text{D.1})$$

En utilisant le théorème de Pythagore, nous pouvons exprimer  $H$  tel que :

$$\left(\frac{H}{2}\right)^2 + R^2 = (2R)^2 \quad (\text{D.2})$$

Et par conséquent nous pouvons trouver que la surface du losange dans cette géométrie vaut :

$$S_{\text{losange}} = \frac{H * L}{2} = \frac{2R\sqrt{3} * 2R}{2} = 2R^2\sqrt{3} \quad (\text{D.3})$$

La surface du losange est équivalente au produit de ses diagonales divisé par deux et a pour aire  $2\sqrt{3}R^2$ .

Chaque losange comprend deux portions de disque d'angle au centre  $\frac{2\pi}{3}$  et deux portions de disque d'angle au centre  $\frac{\pi}{3}$ . La somme de ces quatre angles au centre est ainsi égale à  $2\pi$ , donc la somme des aires des quatre portions de disque est égale à la surface d'un disque complet, soit  $\pi R^2$ .

Ainsi, nous pouvons calculer la valeur de la compacité de type d'arrangement tel que :

$$d_{\text{compacité}} = \frac{\pi R^2}{2R^2\sqrt{3}} = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} = 0.9069 \quad (\text{D.4})$$

## Annexe E : Théorème de Gauss appliqué à un condensateur sphérique.

Nous supposons, une demi-sphère de rayon  $R_1$  chargée d'une quantité de charge  $Q_{int}$ . Sur cette sphère est déposé de manière uniforme une couche diélectrique d'épaisseur  $R_2 - R_1$ . Cette demi-sphère représente la pointe sphérique d'un nanotube de carbone sur lequel une couche d'alumine a pu être électrodéposée. Dans le cas sphérique, nous pouvons réaliser la même méthodologie que dans l'**Annexe A**. Dans une région vide charge, le flux qui traverse le cylindre de Gauss étant une surface fermée est décrit par :

$$\phi = \oiint \vec{E} \cdot \vec{n} dS = E(r) \oiint dS = \frac{Q_{int}}{\epsilon} \quad (\text{E.1})$$

On se place à une distance supérieure au rayon du nanotube (i.e  $r > R_a$ ) nous pouvons trouver que :

$$\frac{Q_{int}}{\epsilon} = E(r)r^2 \int_0^\pi \sin(\theta) d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = E(r)4\pi r^2 \quad (\text{E.2})$$

On peut alors exprimer le champ électrique radiale de la manière suivante :

$$E(r) = \frac{Q_{int}}{4\pi r^2 h \epsilon} \quad (\text{E.3})$$

La connaissance du champ électrique en un point permet d'exprimer le potentiel électrique et par conséquent :

$$V(R_1) - V(R_2) = -\frac{Q_{int}}{4\pi\epsilon} \int_{R_2}^{R_1} \frac{dr}{r^2} = -\frac{Q_{int}}{4\pi\epsilon} \frac{R_2 - R_1}{R_2 R_1} \quad (\text{E.4})$$

On peut déterminer une expression de la charge contenue à l'intérieur de la sphère de Gauss en fonction de la géométrie et de la différence de potentiel électrique :

$$Q_{int} = \frac{\Delta V 4\pi\epsilon R_2 R_1}{R_2 - R_1} \quad (\text{E.5})$$

En réutilisant de nouveau l'expression de (E.3) et en l'injectant de l'expression de (E.5), nous pouvons alors trouver l'expression suivante (pour  $R_2 \geq r \geq R_1$ ) :

$$E_{sphérique}(r) = \frac{\Delta V R_1 R_2}{(R_2 - R_1)r^2} \quad (\text{E.6})$$

## Annexe F : Épaisseur de la zone à champ disruptif dans un isolant sphérique.

Nous avons pu déterminer l'expression du champ électrique dans une géométrie d'une électrode situé en 0 d'épaisseur  $R_1$  recouvert d'un diélectrique d'épaisseur  $d = R_2 - R_1$ . Selon l'axe radial, nous pouvons exprimer le champ électrique de la manière suivante :

$$E_{sphérique}(r) = \frac{\Delta V R_1 R_2}{(R_2 - R_1) r^2} \quad (\text{F.1})$$

Ainsi nous souhaitons déterminer l'évolution limite de cette expression lorsque nous considérons un isolant d'une épaisseur infiniment grande. Pour cela nous allons donc faire tendre l'épaisseur du diélectrique  $d$  vers l'infini, mais en gardant un rayon de VACNT constant ( $R_1$ ). Cela revient donc à considérer que :

$$\lim_{d \rightarrow \infty} x = \lim_{(R_2 - R_1) \rightarrow \infty} x = \lim_{R_2 \rightarrow \infty} x \quad (\text{F.2})$$

Dans un premier cas, nous cherchons cette limite à l'interface du diélectrique et du VACNT :

$$\lim_{R_2 \rightarrow \infty} E_{sphérique}(R_1) = \frac{\Delta V R_1 R_2}{(R_2 - R_1) R_1^2} = \frac{\Delta V}{\left(1 - \frac{R_1}{R_2}\right) R_1} = \frac{\Delta V}{R_1} \quad (\text{F.3})$$

Dans un second cas, nous cherchons cette limite à l'interface du diélectrique et de l'extérieur. Ce qui revient à déterminer :

$$\lim_{R_2 \rightarrow \infty} E_{sphérique}(R_2) = \frac{\Delta V R_1}{(R_2 - R_1) R_2} = 0 \quad (\text{F.4})$$

Maintenant nous allons considérer l'expression du champ électrique situé à une distance  $dr_1$  dans l'isolant. Cette distance se situe par conséquent à une distance  $dr + R_1$  de notre point de référence radiale. Soit :

$$E_{sphérique}(R_1 + dr) = \frac{\Delta V R_1 R_2}{(R_2 - R_1)(R_1 + dr)^2} \quad (\text{F.5})$$

Il peut être intéressant de déterminer quelle est l'épaisseur de la zone dans l'isolant contenant un champ électrique supérieur au champ disruptif du matériau. Pour cela, nous cherchons l'épaisseur  $dr$  permettant de respecter la condition suivante :

$$E_{sphérique}(R_1 + dr) = \frac{\Delta V R_1 R_2}{(R_2 - R_1)(R_1 + dr)^2} \geq E_{claquage} \quad (\text{F.6})$$

Et ainsi trouver l'expression suivante :

$$dr_{limite} = \sqrt{\frac{\Delta V R_1 R_2}{(R_2 - R_1) E_{claquage}}} - R_1 \quad (\text{F.7})$$

Considérons la même géométrie, mais dans un cas où l'épaisseur de l'isolant tend vers l'infini. Il est possible de trouver l'épaisseur de la zone dans l'isolant contenant un champ électrique supérieur au champ disruptif du matériau. Cela revient à déterminer la valeur de  $dr$  permettant de respecter la condition précédente dans le cas d'une épaisseur d'isolant infiniment large. Ce qui revient à déterminer :

$$\lim_{R_2 \rightarrow \infty} E_{sphérique}(R_1 + dr_{limite}) = E_{claquage} \quad (\text{F.8})$$



Par conséquent, nous pouvons obtenir que :

$$E_{\text{claquage}} = \lim_{R_2 \rightarrow \infty} \frac{\Delta V R_1 R_2}{(R_2 - R_1)(R_1 + dr_{\text{limite}})^2} = \lim_{R_2 \rightarrow \infty} \frac{\Delta V R_1}{\left(1 - \frac{R_1}{R_2}\right)(R_1 + dr_{\text{limite}})^2} \quad (\text{F.9})$$

Cela revient à trouver que :

$$dr_{\text{infini}} = \sqrt{\frac{\Delta V R_1}{E_{\text{claquage}}}} - R_1 \quad (\text{F.10})$$

## Annexe G : Détermination des constantes des 3 fonctions d'onde.

Afin de connaître l'état de la particule dans la zone I incidente, zone II dans la barrière énergétique de potentiel et dans la zone III en sortie de cette barrière, nous devons déterminer les paramètres  $A_-$ ,  $A_+$ ,  $B_-$ ,  $B_+$ ,  $C_+$  des équations suivantes :

$$\Psi_I(x) = A_- e^{-i\rho x} + A_+ e^{i\rho x} \quad (\text{G.1})$$

$$\Psi_{II}(x) = B_- e^{-ikx} + B_+ e^{ikx} \quad (\text{G.2})$$

$$\Psi_{III}(x) = C_+ e^{i\rho x} \quad (\text{G.3})$$

Définissons le rapport T comme étant le coefficient de transmission de la zone I à la zone III en traversant la barrière de potentiel :

$$T = \left| \frac{C_+}{A_+} \right|^2 \quad (\text{G.4})$$

Ainsi que le rapport R comme étant le coefficient de réflexion à l'interface de la zone I et la zone II.

$$R = \left| \frac{A_-}{A_+} \right|^2 \quad (\text{G.5})$$

Comme l'équation de Schrödinger (3.43) fait intervenir la dérivée seconde à travers l'Hamiltonien H, la fonction d'onde et ses premières dérivées doivent être continues. Nous pouvons imposer la continuité de la fonction d'onde et sa dérivée entre la zone I et la zone II (en  $x=0$ ) ainsi qu'entre la zone II et la zone III (en  $x=L$ ) :

$$A_+ + A_- = B_+ + B_- \quad (\text{G.6})$$

$$B_+ e^{ikL} + B_- e^{-ikL} = C_+ e^{i\rho L} \quad (\text{G.7})$$

$$A_+ - A_- = B_+ \frac{k}{\rho} - B_- \frac{k}{\rho} \quad (\text{G.8})$$

$$B_+ e^{ikL} - B_- e^{-ikL} = C_+ \frac{\rho}{k} e^{i\rho L} \quad (\text{G.9})$$

En additionnant les formules (G.7) et (G.9) nous pouvons obtenir l'équation suivante :

$$B_+ = \frac{C_+}{2} e^{iL(\rho-k)} \left( 1 + \frac{\rho}{k} \right) \quad (\text{G.10})$$

En soustrayant les formules (G.7) et (G.9) nous pouvons obtenir l'équation suivante :

$$B_- = \frac{C_+}{2} e^{iL(\rho+k)} \left( 1 - \frac{\rho}{k} \right) \quad (\text{G.11})$$

Ainsi avec les équations (G.10) et (G.11), nous allons les injecter dans l'expression de (G.6) :

$$C_+ = \frac{2(A_+ + A_-)}{e^{iL(\rho-k)} \left( 1 + \frac{\rho}{k} \right) + e^{iL(\rho+k)} \left( 1 - \frac{\rho}{k} \right)} \quad (\text{G.12})$$

Cependant cette même expression peut se réécrire de la manière suivante :

$$A_+ + A_- = \frac{C_+}{2} \left( e^{iL(\rho-k)} \left( 1 + \frac{\rho}{k} \right) + e^{iL(\rho+k)} \left( 1 - \frac{\rho}{k} \right) \right) = \frac{C_+}{2} \gamma_1 \quad (\text{G.13})$$

De la même manière, avec les équations (G.10) et (G.11), nous allons les injecter dans l'expression de (G.8) :

$$C_+ = \frac{2(A_+ - A_-)}{e^{iL(\rho-k)} \left( 1 + \frac{k}{\rho} \right) - e^{iL(\rho+k)} \left( \frac{k}{\rho} - 1 \right)} \quad (\text{G.14})$$

Cependant cette expression peut se réécrire de la manière suivante afin

$$A_+ - A_- = \frac{C_+}{2} \left( e^{iL(\rho-k)} \left( 1 + \frac{k}{\rho} \right) - e^{iL(\rho+k)} \left( \frac{k}{\rho} - 1 \right) \right) = \frac{C_+}{2} \gamma_2 \quad (\text{G.15})$$

En additionnant l'équation (G.13) avec l'équation (G.15), nous pouvons exprimer  $C_+$  en fonction de  $A_+$  de la manière suivante :

$$\frac{C_+}{A_+} = \frac{e^{-iL\rho}}{\cos(Lk) + \frac{k^2 + \rho^2}{2\rho k} i \sin(Lk)} \quad (\text{G.16})$$

Cette équation nous permet de remonter au coefficient de transmission comme défini précédemment à l'équation (G.4).

Afin de retrouver l'expression du coefficient de réflexion, nous pouvons utiliser l'égalité des équations (G.12) et (G.14) afin de pouvoir exprimer  $A_+$  en fonction de  $A_-$  :

$$\frac{A_-}{A_+} = \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{\gamma_1 + \gamma_2} \quad (\text{G.17})$$

## Annexe H : Solution de la ligne de transmission.

En considérant l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d^2 u(x)}{dx^2} = \frac{R}{Z} u(x) \quad (\text{H.1})$$

Nous pouvons une expression de la tension sous la forme suivante :

$$u(x) = Ae^{-x\sqrt{\frac{R}{Z}}} + Be^{x\sqrt{\frac{R}{Z}}} \quad (\text{H.2})$$

Avec : A et B des constantes d'intégrations.

Afin de simplifier les équations nous pouvons introduire le terme  $\alpha = \sqrt{\frac{R}{Z}}$ .

Nous considérons au point le plus profondément situé dans le pore, au point où  $x = 0$ , que le courant est nul. Cela nous permet d'imposer les conditions suivantes :

$$i(x = 0) = 0 \quad (\text{H.3})$$

$$A = B \quad (\text{H.4})$$

Par conséquent nous pouvons noter la nouvelle expression de la tension sous la forme suivante :

$$u(x) = 2A \cosh(\alpha L) \quad (\text{H.5})$$

En s'intéressant à l'expression du courant de l'équation (4.18), nous pouvons trouver à l'entrée du pore en contact avec l'électrolyte, au point où  $x = L$ , nous avons :

$$i(x = L) = \int_0^L \frac{u(x) dx}{Z} \quad (\text{H.6})$$

En remplaçant l'expression de la tension par l'équation (H.2) avec la condition en (H.3) nous pouvons obtenir que :

$$i(x = L) = \frac{A}{Z} \left[ \frac{1}{-\alpha} (e^{-\alpha L} - 1) + \frac{1}{\alpha} (e^{\alpha L} - 1) \right] \quad (\text{H.7})$$

$$i(x = L) = \frac{2A}{Z\alpha} \sinh(\alpha L) \quad (\text{H.8})$$

Et finalement écrire l'expression de l'impédance à l'entrée du pore au point où  $x = L$ , de la manière suivante :

$$Z(x = L) = \frac{u(x = L)}{i(x = L)} = Z_{De\ Levie} = \sqrt{RZ} \coth \left( \sqrt{\frac{R}{Z}} L \right) \quad (\text{H.9})$$



## Références

- [1] E. Manla, G. Mandic, and A. Nasiri, "Development of an Electrical Model for Lithium-Ion Ultracapacitors," *IEEE Journal of Emerging and Selected Topics in Power Electronics*, 2015, doi: 10.1109/JESTPE.2014.2383955.
- [2] P. Venet, "Amélioration de la sûreté de fonctionnement des dispositifs de stockage d'énergie." (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I), 2007.
- [3] K. Abdennadher, P. Venet, G. Rojat, J.-M. Retif, and C. Rosset, "A Real-Time Predictive-Maintenance System of Aluminum Electrolytic Capacitors Used in Uninterrupted Power Supplies," *IEEE Transactions on Industry Applications*, 2010, doi: 10.1109/TIA.2010.2049972.
- [4] D. A. John and K. Biswas, "Electrical equivalent circuit modelling of solid state fractional capacitor," *AEU - International Journal of Electronics and Communications*, 2017, doi: 10.1016/j.aeue.2017.05.008.
- [5] J. Čuntala, M. Frivaldský, and A. Kondelová, "Thermal simulation of electrolytic capacitor during impulse operation," 2014.
- [6] A. L. d'Entremont, "Thermal modeling of electrochemical capacitors." Doctoral dissertation, University of California, Los Angeles, 2015.
- [7] Z. Fan, N. Islam, and S. B. Bayne, "Towards kilohertz electrochemical capacitors for filtering and pulse energy harvesting," *Nano Energy*, 2017, doi: 10.1016/j.nanoen.2017.06.048.
- [8] E. Wolfgang, "Examples for failures in power electronics systems," *ECPE Tutorial on Reliability of Power Electronic Systems*, 2007.
- [9] S. Yang, A. Bryant, P. Mawby, Dawei Xiang, Li Ran, and P. Tavner, "An Industry-Based Survey of Reliability in Power Electronic Converters," *IEEE Transactions on Industry Applications*, 2011, doi: 10.1109/TIA.2011.2124436.
- [10] H. Wang *et al.*, "Transitioning to Physics-of-Failure as a Reliability Driver in Power Electronics," *IEEE Journal of Emerging and Selected Topics in Power Electronics*, 2014, doi: 10.1109/JESTPE.2013.2290282.
- [11] U.-M. Choi, F. Blaabjerg, and K.-B. Lee, "Study and Handling Methods of Power IGBT Module Failures in Power Electronic Converter Systems," *IEEE Transactions on Power Electronics*, 2015, doi: 10.1109/TPEL.2014.2373390.
- [12] D. Ton and W. Bower, "Summary Report on the DOE High-tech inverter workshop," *US Department of Energy*, 2005. Accessed: Nov. 01, 2022. [Online]. Available: [https://www1.eere.energy.gov/solar/pdfs/inverter\\_II\\_workshop.pdf](https://www1.eere.energy.gov/solar/pdfs/inverter_II_workshop.pdf)
- [13] H. Wang, Y. Yang, and H. Sangwongwanich, "Design for Reliability of Power Electronic Systems," *Power electronics handbook*. Butterworth-Heinemann, 2018, doi: 10.1109/IECON.2012.6388833.
- [14] M. E. Orazem and B. Tribollet, *Electrochemical impedance spectroscopy*. The Electrochemical Society series. Wiley, 2008.
- [15] B. E. Conway, "Chapter 12: Capacitance Behavior of films of conducting, electrochemically reactive polymers," in *Electrochemical Supercapacitors Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Springer, 1999.
- [16] J. R. Miller, D. A. Evans, and E. Company, "Properties and performance of hybrid aluminum electrolytic / electrochemical capacitors," presented at the CARTS conference. Components Technology Institute, 1996.

- [17] Nichicon corporation, "Conductive Polymer Hybrid Aluminum Electrolytic Capacitors." Datasheet. Accessed: Nov. 01, 2022. [Online]. Available: [https://www.nichicon.co.jp/english/products/pdf\\_x/e-gya.pdf](https://www.nichicon.co.jp/english/products/pdf_x/e-gya.pdf)
- [18] K. Nogami, K. Sakamoto, T. Hayakawa, and M. Kakimoto, "The effects of hyperbranched poly(siloxysilane)s on conductive polymer aluminum solid electrolytic capacitors," *Journal of Power Sources*, 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.01.030.
- [19] D. S. Campbell, "Electrolytic Capacitors," *Components and Circuits Group Symposium on Capacitors held in London*, 1970.
- [20] J. Both, "Electrolytic capacitors, 1890 to 1925: early history and basic principle," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 2015, doi: 10.1109/MEI.2015.6996675.
- [21] J. Ho and R. T. Jow, "Historical Introduction to Capacitor Technology," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 2010, doi: 10.1109/MEI.2010.5383924.
- [22] J. Both, "Electrolytic capacitors from the postwar period to the present," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 2016, doi: 10.1109/MEI.2016.7414227.
- [23] Nichicon corporation, "General Descriptions of Aluminum Electrolytic Capacitors, Technical Notes." 2015. Accessed: Nov. 01, 2022. [Online]. Available: <https://www.nichicon.co.jp/english/products/pdf/aluminum.pdf>
- [24] A. E. Hayek, P. Venet, R. Mitova, M.-X. Wang, G. Clerc, and A. Sari, "Aging laws of electrolytic capacitors," p. 14, 2018.
- [25] P. McKnight Deeley and The FaradNet Staff, "Part 3 Chapter 10 : Non-Aqueous Electrolytes and Their Characteristics." Accessed: Nov. 01, 2022. [Online]. Available: [https://web.archive.org/web/20160617163728/http://www.faradnet.com/deeley/chapt\\_10.htm#index](https://web.archive.org/web/20160617163728/http://www.faradnet.com/deeley/chapt_10.htm#index)
- [26] H. O. Siegmund, "The Aluminum Electrolytic Condenser," *Bell System Technical Journal*, 1929, doi: 10.1002/j.1538-7305.1929.tb02305.x.
- [27] J. L. Stevens, J. S. Shaffer, and J. T. Vandenharn, "The service life of large aluminum electrolytic capacitors: effects of construction and application," *IEEE Transactions on Industry Applications*, 2002, doi: 10.1109/TIA.2002.802922.
- [28] A. Berduque, Z. Dou, and R. Xu, "Electrochemical Studies for Aluminium Electrolytic Capacitor Applications: Corrosion Analysis of Aluminium in Ethylene Glycol-Based Electrolytes," *CARTS-Europe Virtual Conference.*, 2009.
- [29] Z. Dou and R. Xu, "Development of Electrolytes in Aluminium Electrolytic Capacitors for Automotive and High Temperature Applications," *Conference Proceedings*, 2008.
- [30] K. N. Borba, F. Trombetta, R. F. de Souza, and E. M. A. Martini, "Stability of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al in ionic liquid BMI.BF<sub>4</sub>/γ-butyrolactone electrolytes for use in electrolytic capacitors," *Ionics*, 2017, doi: 10.1007/s11581-016-1912-x.
- [31] J. Barthel, H.-J. Gores, G. Schmeer, and R. Wachter, "Non-aqueous electrolyte solutions in chemistry and modern technology," in *Physical and Inorganic Chemistry*, in Topics in Current Chemistry. , Springer Berlin Heidelberg, 1983. doi: 10.1007/3-540-12065-3\_2.
- [32] J. D. Dale-Lace, "Capacitors for power supplies," *Electronics and Power*, 1986, doi: 10.1049/ep.1986.0146.
- [33] D. Petrov and U. Hilleringmann, "Water-based primary cell for powering of wireless sensors," in *IEEE SENSORS*, IEEE, 2020. doi: 10.1109/SENSORS47125.2020.9278891.
- [34] J. Menzel, E. Frackowiak, and K. Fic, "Electrochemical capacitor with water-based electrolyte operating at wide temperature range," *Journal of Power Sources*, 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.12.080.

- [35] J. H. Masliyah and S. Bhattacharjee, *Electrokinetic and colloid transport phenomena*. Wiley-Interscience, 2006.
- [36] H.-J. Butt, K. Graf, and M. Kappl, *Physics and chemistry of interfaces*. Physics textbook: Wiley-VCH, 2003.
- [37] S. Wolf and R. N. Tauber, "Silicon Processing for the VLSI Era: Process Technology." Process Technology, 1999.
- [38] D. G. W. Goad and H. Uchi, "Modelling the capacitance of d.c. etched aluminium electrolytic capacitor foil," *Journal of applied electrochemistry*, 2000, doi: <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3280-0>.
- [39] J. Both, "The modern era of aluminum electrolytic capacitors," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 2015, doi: 10.1109/MEI.2015.7126071.
- [40] R. S. Alwitt and R. G. Hills, "The Chemistry of Failure of Aluminum Electrolytic," *IEEE Transactions on Parts, Materials and Packaging*, 1965, doi: 10.1109/TPMP.1965.1135396.
- [41] M. Makdessi, A. Sari, and P. Venet, "Improved model of metalized film capacitors," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2014, doi: 10.1109/TDEI.2013.004158.
- [42] O. G. Gnonhoue, A. Velazquez-Salazar, É. David, and I. Preda, "Review of Technologies and Materials Used in High-Voltage Film Capacitors," *Polymers*, 2021, doi: 10.3390/polym13050766.
- [43] A. E. Hayek, "Analyse de vieillissement, estimation de la durée de vie et méthode de surveillance de l'état de santé des condensateurs électrolytiques." Doctoral dissertation, Université de Lyon, 2020.
- [44] United Chemi-Con, "Aluminum electrolytic capacitors." Rosemont, 2021. Accessed: Nov. 01, 2022. [Online]. Available: <https://www.chemi-con.co.jp/en/catalog/pdf/al-e/al-all-e1001u-2020.pdf>
- [45] TDK Electronics, "Aluminum Electrolytic Capacitors - General technical information," 2019, Accessed: Nov. 01, 2022. [Online]. Available: <https://www.tdk-electronics.tdk.com/download/185386/e724fb43668a157bc547c65b0cff75f8/pdf-generaltechnicalinformation.pdf>
- [46] Exxelia, "Electrolytic Aluminum Capacitors Technical data." 2017. Accessed: Nov. 01, 2022. [Online]. Available: <https://exxelia.com/uploads/PDF/aluminum-electrolytic-capacitors-catalog-6298a1c93f65a.pdf>
- [47] Y. Freeman, P. Lessner, and I. Luzinov, "Reliability and Failure Mode in Solid Tantalum Capacitors," *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2021, doi: 10.1149/2162-8777/abf728.
- [48] F. Larmat, J. R. Reynolds, and Y.-J. Qiu, "Polypyrrole as a solid electrolyte for tantalum capacitors," *Synthetic Metals*, 1996, doi: 10.1016/0379-6779(96)80198-6.
- [49] YAGEO Corporation, "MLCC replacements for tantalum capacitors." 2002. [Online]. Available: <https://studylib.net/doc/18038548/mlcc-replacements-for-tantalum-capacitors>
- [50] Y. Freeman and P. Lessner, "Evolution of Polymer Tantalum Capacitors," *Applied Sciences*, 2021, doi: 10.3390/app11125514.
- [51] Jiaoying Huang, Yongkang Wan, Cheng Gao, and Yuanyuan Xiong, "Discussion on multilayer ceramic replacements for tantalum capacitors," in *Prognostics and System*



- Health Management Conference (PHM)*, IEEE, 2015, pp. 1–5. doi: 10.1109/PHM.2015.7380064.
- [52] E. K. Reed, “Characterization of Tantalum Polymer Capacitors.” NASA Electronic Parts and Packaging Program, NEPP Task, 2006.
- [53] V. Sprague, “Solid Tantalum Surface Mount Chip Capacitors TANTAMOUNT™, Molded Case, Standard Industrial Grade,” 2021, Accessed: Nov. 01, 2022. [Online]. Available: <https://www.tme.eu/Document/b7b423fee79a0baa3802818aefa8a73f/293d.pdf>
- [54] I. Bishop and J. Gill, “Reverse voltage behavior of solid tantalum capacitors, Technical information.” AVX Ltd, 2013.
- [55] K. Kim, J. Park, G. Cha, J. E. Yoo, and J. Choi, “Electrochemical etching of a niobium foil in methanolic HF for electrolytic capacitor,” *Materials Chemistry and Physics*, 2013, doi: 10.1016/j.matchemphys.2013.06.008.
- [56] E. N. Tarekegn, W. R. Harrell, I. Luzinov, P. Lessner, and Y. Freeman, “Environmental Stability of Polymer Tantalum Capacitors,” *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2022, doi: 10.1149/2162-8777/abba02.
- [57] T. S. Kumar, S. R. Kumar, M. L. Rao, and T. L. Prakash, “Preparation of Niobium Metal Powder by Two-Stage Magnesium Vapor Reduction of Niobium Pentoxide,” *Journal of Metallurgy*, 2013, doi: <https://doi.org/10.1155/2013/629341>.
- [58] T. Kárník, “NIOBIUM OXIDE FOR CAPACITOR MANUFACTURING,” *Metal*, 2008.
- [59] H. Zillgen and M. Stenzel, “New Niobium Capacitors with stable electrical parameters,” *Active and Passive Electronic Components*, 2001.
- [60] Y. Freeman, *Tantalum and Niobium-Based Capacitors*. Springer International Publishing, 2018. doi: 10.1007/978-3-319-67870-2.
- [61] A. Shrivastava, “RELIABILITY EVALUATION OF LIQUID AND POLYMER ALUMINUM ELECTROLYTIC CAPACITORS,” p. 113.
- [62] J. Yoo, “Liquid electrolyte-free cylindrical Al polymer capacitor review: Materials and characteristics,” *Journal of Power Sources*, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.023>.
- [63] M. Agrawal, R. Singh, M. Ranitović, Z. Kamberovic, C. Ekberg, and K. K. Singh, “Global market trends of tantalum and recycling methods from Waste Tantalum Capacitors: A review,” *Sustainable Materials and Technologies*, 2021, doi: 10.1016/j.susmat.2021.e00323.
- [64] A. Dehbi, W. Wondrak, Y. Ousten, and Y. Danto, “High temperature reliability testing of aluminum and tantalum electrolytic capacitors,” *Microelectronics Reliability*, 2002, doi: 10.1016/S0026-2714(02)00021-5.
- [65] V. Sprague, “AC Ripple Current Calculations.” Application Notes, 2002. Accessed: Nov. 01, 2022. [Online]. Available: <https://www.vishay.com/docs/40031/appriipl.pdf>
- [66] R. U. A. Shaikh, A. Saeed, and R. Kumar, “Review on present and future integration techniques for capacitors in motor drives,” in *2018 International Conference on Computing, Mathematics and Engineering Technologies (iCoMET)*, IEEE, Mar. 2018. doi: 10.1109/ICOMET.2018.8346442.
- [67] O. Ondel, E. Boutleux, and P. Venet, “A decision system for electrolytic capacitors diagnosis,” in *35th Annual Power Electronics Specialists Conference*, IEEE, 2004. doi: 10.1109/PESC.2004.1354771.

- [68] H. Soliman and H. Wang, "A Review of the Condition Monitoring of Capacitors in Power Electronic Converters," *IEEE Transactions on Industry Applications*, 2016, doi: 10.1109/OPTIM.2015.7427012.
- [69] M. Catelani, L. Ciani, R. Singuaroli, and A. Mannucci, "Electrolytic Capacitor Lifetime Prediction in Ground Mobile Applications." 13th IMEKO TC10 Workshop on Technical Diagnostics, 2014.
- [70] S. R. McCormick, K. Hur, S. Santoso, A. Maitra, and A. Sundaram, "Capacitor bank predictive maintenance and problem identification using conventional power quality monitoring systems," in *Power Engineering Society General Meeting*, IEEE, 2004. doi: 10.1109/PES.2004.1373199.
- [71] P. Venet, H. Darnand, and G. Grellet, "Detection of faults of filter capacitors in a converter. Application to predictive maintenance," in *Proceedings of Intelec 93: 15th International Telecommunications Energy Conference*, IEEE, 1993. doi: 10.1109/INTLEC.1993.388568.
- [72] Kwang-Woon Lee, Myungchul Kim, Jangho Yoon, Sang Bin Lee, and Ji-Yoon Yoo, "Condition Monitoring of DC-Link Electrolytic Capacitors in Adjustable-Speed Drives," *IEEE Transactions on Industry Applications*, 2008, doi: 10.1109/TIA.2008.2002220.
- [73] J. R. Celaya, C. Kulkarni, S. Saha, G. Biswas, and K. Goebel, "Accelerated aging in electrolytic capacitors for prognostics," in *Proceedings Annual Reliability and Maintainability Symposium*, IEEE, 2012. doi: 10.1109/RAMS.2012.6175486.
- [74] A. E. Hayek, P. Venet, G. Clerc, M. Wang, R. Mitova, and A. Sari, "Estimation of the remaining Useful Life of capacitors." U.S. Patent Application No 16/878,499, 2020.
- [75] H. Malek, S. Dadras, and Y. Chen, "Fractional order equivalent series resistance modelling of electrolytic capacitor and fractional order failure prediction with application to predictive maintenance," *IET Power Electronics*, 2016, doi: 10.1049/iet-pel.2015.0636.
- [76] M. L. Gasperi, "Life Prediction Modeling of Bus Capacitors in AC Variable-Frequency Drives," *IEEE Transactions on Industry Applications*, 2005, doi: 10.1109/TIA.2005.858258.
- [77] Y. Kudoh, M. Fukuyama, and S. Yoshimura, "Stability study of polypyrrole and application to highly thermostable aluminum solid electrolytic capacitor," *Synthetic Metals*, 1994, doi: 10.1016/0379-6779(94)90093-0.
- [78] B. Alvsten, *Electrolytic capacitors theory and application*, RIFA Electrolytic Capacitors. Sweden, 1995.
- [79] C. Joubert, G. Rojat, and P. Venet, "Capacitors: revisiting a classical technology to face new challenges," International conference Automotive Power Electronics, Paris, 2007.
- [80] A. Lahyani, P. Venet, G. Grellet, and P.-J. Viverge, "Failure prediction of electrolytic capacitors during operation of a switchmode power supply," *IEEE Transactions on Power Electronics*, 1998, doi: 10.1109/63.728347.
- [81] M. L. Gasperi, "Life prediction model for aluminum electrolytic capacitors," in *IAS '96. Conference Record of the Industry Applications Conference Thirty-First IAS Annual Meeting*, IEEE, 1996. doi: 10.1109/IAS.1996.559241.
- [82] C. S. Kulkarni, "A Physics-Based Degradation Modeling Framework for Diagnostic and Prognostic Studies in Electrolytic Capacitors." Doctoral dissertation, Vanderbilt University, 2013.

- [83] C. S. Kulkarni, G. Biswas, J. R. Celaya, and K. Goebel, "Physics Based Degradation Models for Electrolytic Capacitor Prognostics under Thermal Overstress Conditions," *International Journal of Prognostics and Health Management*, 2012, doi: 10.36001/ijphm.2013.v4i1.1448.
- [84] D. A. Albertsen, "Electrolytic Capacitor Lifetime Estimation." JIANGHAI Eur. GmbH, 2010.
- [85] A. Shrivastava *et al.*, "Detection of capacitor electrolyte residues with FTIR in failure analysis," *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 25, no. 2, pp. 635–644, Feb. 2014, doi: 10.1007/s10854-013-1146-x.
- [86] A. M. Imam, D. M. Divan, R. G. Harley, and T. G. Habetler, "Electrolytic Capacitor Failure Mechanism Due to Inrush Current," *IEEE Industry Applications Annual Meeting*, 2007, doi: 10.1109/07IAS.2007.115.
- [87] F. Perisse, "Etude et analyse des modes de défaillances des condensateurs électrolytiques à l'aluminium et des thyristors, appliquées au système de protection du LHC." Doctoral dissertation, Université Claude Bernard Lyon 1, 2003.
- [88] J. Pavelka, J. Sikula, P. Vasina, V. Sedlakova, M. Tacano, and S. Hashiguchi, "Noise and transport characterisation of tantalum capacitors," *Microelectronics Reliability*, 2002, doi: [https://doi.org/10.1016/S0026-2714\(02\)00013-6](https://doi.org/10.1016/S0026-2714(02)00013-6).
- [89] K. Hasegawa, K. Tsuzaki, and S. Nishizawa, "DC-bias-voltage dependence of degradation of aluminum electrolytic capacitors," *Microelectronics Reliability*, 2018, doi: 10.1016/j.microrel.2018.02.012.
- [90] U.S. of A. D. of Defense, "Military HandBook - Reliability prediction of electronic equipment," p. 150, 1991.
- [91] J. Renwick, C. S. Kulkarni, and J. R. Celaya, "Analysis of Electrolytic Capacitor Degradation under Electrical Overstress for Prognostic Studies," 2015, doi: <https://doi.org/10.36001/phmconf.2015.v7i1.2713>.
- [92] Fixed Electrolytic, "General specification for capacitors (MIL-C-62F)," 2008.
- [93] International Electrotechnical Commission, "IEC 60068-1 : Environmental testing," 1988.
- [94] E. Vitoratos *et al.*, "Thermal degradation mechanisms of PEDOT:PSS," *Organic Electronics*, 2009, doi: 10.1016/j.orgel.2008.10.008.
- [95] Y. Pozdeev, "Reliability comparison of tantalum and niobium solid electrolytic capacitors," *Quality and Reliability Engineering International*, 1998, doi: 10.1002/(SICI)1099-1638(199803/04)14:2<79::AID-QRE163>3.0.CO;2-Y.
- [96] T. Zednicek, "Voltage Derating Rules for solid tantalum and niobium capacitors." 2003. Accessed: Nov. 01, 2022. [Online]. Available: <https://www.kyocera-avx.com/news/voltage-derating-rules-for-solid-tantalum-and-niobium-capacitors/>
- [97] B. Goudswaard, F. J. J. Driesens, N. V. Philips, and P. D. Elcoma, "Failure mechanism of solid tantalum capacitors," 1976, doi: 10.1155/APEC.3.171.
- [98] B. Akkopru-Akgun, S. Troler-McKinstry, and M. T. Lanagan, "MnO<sub>2</sub> Thin Film Electrodes for Enhanced Reliability of Thin Glass Capacitors," *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, doi: 10.1111/jace.13774.
- [99] J. Prymark, "Derating review of Ta MnO<sub>2</sub> vs. Ta polymer vs. Al polymer vs. NbO MnO<sub>2</sub>," 2004.
- [100] AVX, "Surface Mount Tantalum Capacitors." 2013. Accessed: Nov. 01, 2022. [Online]. Available: <https://www.farnell.com/datasheets/2613.pdf>

- [101] P. Venet and F. Perisse, "Realization of a smart electrolytic capacitor," *IEEE Industry Applications Magazine*, 2002, doi: 10.1109/2943.974353.
- [102] C. Kulkarni, G. Biswas, X. Koutsoukos, J. Celaya, and K. Goebel, "Experimental Studies of Ageing in Electrolytic Capacitors." Vanderbilt University Nashville, Dept of Electrical Engineering and Computer Science, 2010.
- [103] A. Zanobini, G. Iuculano, and A. Falciani, "Automatic-Test Equipment for the Characterization of Aluminum Electrolytic Capacitors," *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 2006, doi: 10.1109/TIM.2006.870333.
- [104] C. Bhargava, V. K. Banga, and Y. Singh, "An intelligent prognostic model for electrolytic capacitors health monitoring: A design of experiments approach," *Advances in Mechanical Engineering*, 2018, doi: 10.1177/1687814018781170.
- [105] H. Qingchuan, C. Wenhua, P. Jun, and Q. Ping, "Improved step stress accelerated life testing method for electronic product," *Microelectronics Reliability*, 2012, doi: 10.1016/j.microrel.2012.04.003.
- [106] H. S. Endicott, B. D. Hatch, and R. G. Sohmer, "Application of the Eyring Model to capacitor Aging Data," *IEEE Transactions on Component Parts*, 1965, doi: 10.1109/EIC.1962.7466672.
- [107] N. Delmonte, D. Cabezuelo, I. Kortabarria, D. Santoro, A. Toscani, and P. Cova, "A method to extract lumped thermal networks of capacitors for reliability oriented design," *Microelectronics Reliability*, 2020, doi: 10.1016/j.microrel.2020.113737.
- [108] A. R. Khandebharad, R. B. Dhumale, S. S. Lokhande, and S. D. Lokhande, "Real time remaining useful life prediction of the electrolytic capacitor," in *International Conference on Information Processing (ICIP)*, Pune, India: IEEE, 2015. doi: 10.1109/INFOP.2015.7489460.
- [109] P. Spanik, M. Frivaldsky, and A. Kanovsky, "Life time of the electrolytic capacitors in power applications," in *ELEKTRO*, IEEE, 2014. doi: 10.1109/ELEKTRO.2014.6848893.
- [110] S. G. Parler, "Deriving Life Multipliers for Electrolytic Capacitors." IEEE Power Electronics Society Newsletter, 2004.
- [111] Technical Notes, "Judicious Use of Aluminum Electrolytic Capacitors." Nippon Chemi-Con. Accessed: Nov. 01, 2022. [Online]. Available: <https://chemi-con.com/wp-content/uploads/2021/04/Technical-Notes.pdf>
- [112] H. Gualous *et al.*, "Supercapacitor ageing at constant temperature and constant voltage and thermal shock," *Microelectronics Reliability*, 2010, doi: 10.1016/j.microrel.2010.07.144.
- [113] R. Jano and D. Pitica, "Accelerated ageing tests of aluminum electrolytic capacitors for evaluating lifetime prediction models," p. 6, 2012.
- [114] P. Kreczanik, P. Venet, A. Hijazi, and G. Clerc, "Study of Supercapacitor Aging and Lifetime Estimation According to Voltage, Temperature, and RMS Current," *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 2014, doi: 10.1109/TIE.2013.2293695.
- [115] F. Perisse, P. Venet, G. Rojat, and J. M. Rétif, "Simple model of an electrolytic capacitor taking into account the temperature and aging time," *Electrical Engineering*, 2006, doi: 10.1007/s00202-004-0265-z.
- [116] G. E. Rhoades and A. W. H. Smith, "Expected life of capacitors with nonsolid electrolyte." 34th Component conf. Proc., 1984.
- [117] L. Cathey and K. A. Joyner, "Investigation of the Dissipation Process in Electrolytic Capacitors," *ElectroComponent Science and Technology*, 1980, doi: 10.1155/APEC.6.49.

- [118] K. Harada, A. Katsuki, and M. Fujiwara, "Use of ESR for Deterioration Diagnosis of Electrolytic Capacitor," *IEEE Transactions on Power Electronics*, 1993, doi: 10.1109/63.261004.
- [119] Hao Ma and Linguo Wang, "Fault diagnosis and failure prediction of aluminum electrolytic capacitors in power electronic converters," in *31st Annual Conference of IEEE Industrial Electronics Society*, IEEE, 2005. doi: 10.1109/IECON.2005.1569014.
- [120] Y. Yu, T. Zhou, M. Zhu, and D. Xu, "Fault Diagnosis and Life Prediction of DC-link Aluminum Electrolytic Capacitors Used in Three-phase AC/DC/AC Converters," in *2012 Second International Conference on Instrumentation, Measurement, Computer, Communication and Control*, IEEE, 2012. doi: 10.1109/IMCCC.2012.199.
- [121] B. Sun, X. Fan, C. Qian, and G. Zhang, "PoF-Simulation-Assisted Reliability Prediction for Electrolytic Capacitor in LED Drivers," *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 2016, doi: 10.1109/TIE.2016.2581156.
- [122] H. M. Pang and P. M. H. Bryan, "A life prediction scheme for electrolytic capacitors in power converters without current sensor," in *Twenty-Fifth Annual IEEE Applied Power Electronics Conference and Exposition (APEC)*, IEEE, Feb. 2010. doi: 10.1109/APEC.2010.5433384.
- [123] V. N. A. Naikan and A. Rathore, "Accelerated temperature and voltage life tests on aluminium electrolytic capacitors: A DOE approach," *International Journal of Quality & Reliability Management*, 2016, doi: 10.1108/IJQRM-12-2014-0201.
- [124] J. R. Celaya, C. Kulkarni, G. Biswas, S. Saha, and K. Goebel, "A Model-based Prognostics Methodology for Electrolytic Capacitors Based on Electrical Overstress Accelerated Aging." Annual Conference of the PHM Society, 2011.
- [125] D. McLean and F. Power, "Tantalum Solid Electrolytic Capacitors," *Proceedings of the IRE*, 1956, doi: 10.1109/JRPROC.1956.275141.
- [126] K. Abdennadher, P. Venet, G. Rojat, J.-M. Rétif, and C. Rosset, "Online monitoring method and electrical parameter ageing laws of aluminium electrolytic capacitors used in UPS." *EPE*, 2009.
- [127] M. Randall, T. Kinard, J. Qazi, R. Hahn, and P. Lessner, "The Battle for Maximum Volumetric Efficiency – Part 2: Advancements in Solid Electrolyte Capacitors," *CARTS Europe 2007 Symposium*, 2007.
- [128] R. Andersson, M. Bylund, S. Krause, A. M. Saleem, and V. Desmaris, "Integrated and Discrete Capacitors Based on Carbon Nanostructures with Capacitance Densities in Excess of 200 nF/mm<sup>2</sup>," 2019.
- [129] H. Choi and H. Yoon, "Nanostructured Electrode Materials for Electrochemical Capacitor Applications," *Nanomaterials*, 2015, doi: 10.3390/nano5020906.
- [130] M. Z. Bazant, K. Thornton, and A. Ajdari, "Diffuse-charge dynamics in electrochemical systems," *Phys. Rev. E*, vol. 70, no. 2, p. 021506, Aug. 2004, doi: 10.1103/PhysRevE.70.021506.
- [131] M. Janssen and M. Bier, "Transient dynamics of electric double-layer capacitors: Exact expressions within the Debye-Falkenhagen approximation," *Phys. Rev. E*, vol. 97, no. 5, p. 052616, May 2018, doi: 10.1103/PhysRevE.97.052616.
- [132] H. Wang, A. Thiele, and L. Pilon, "Simulations of Cyclic Voltammetry for Electric Double Layers in Asymmetric Electrolytes: A Generalized Modified Poisson–Nernst–Planck Model," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 36, pp. 18286–18297, Sep. 2013, doi: 10.1021/jp402181e.

- [133] A. T. E. Blanc, "NERNST-PLANCK EQUATION FOR ELECTROLYTES IN THE CONTEXT OF COPPER ELECTRO-REFINEMENT," p. 83.
- [134] Y. Zhang, J. Wu, and B. Chen, "Frequency Effects on Periodical Potential and Ion Concentration Oscillation in Microchannel with an AC Electric Field Perpendicular to Wall," p. 17.
- [135] T. F. Fuller, M. Doyle, and J. Newman, "Simulation and Optimization of the Dual Lithium Ion Insertion Cell," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 141, no. 1, pp. 1–10, Jan. 1994, doi: 10.1149/1.2054684.
- [136] A. Solbr, T. Einevoll, and G. Halmes, "A Kirchhoff-Nernst-Planck framework for modeling large scale extracellular electrodiffusion surrounding morphologically detailed neurons," p. 23.
- [137] J. Pods, "Electrodiffusion Models of Axon and Extracellular Space Using the Poisson-Nernst-Planck Equations," *arXiv:1906.03078 [q-bio]*, 2014, doi: 10.11588/heidok.00017128.
- [138] B. Ng *et al.*, "Investigation of Transport and Kinetic Nonideality in Solid Li-Ion Electrodes through Deconvolution of Electrochemical Impedance Spectra," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 167, no. 2, p. 020523, Jan. 2020, doi: 10.1149/1945-7111/ab6976.
- [139] D. G. Leaist, "Fick equations for the diffusion of electrolytes in ternary liquid junctions," *Faraday Trans.*, vol. 88, no. 19, p. 2897, 1992, doi: 10.1039/ft9928802897.
- [140] J. O. Bockris and A. K. N. Reddy, *Modern electrochemistry: an introduction to an interdisciplinary area. Vol. 1: ...*, 1. paperback edition. New York: Plenum/Rosetta, 1973.
- [141] G. Barbero, F. C. M. Freire, M. Scalerandi, and A. L. Alexe-Ionescu, "Role of the Adsorption Phenomenon on the Ionic Equilibrium Distribution and on the Transient Effects in Electrolytic Cells," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 36, pp. 17889–17897, Sep. 2006, doi: 10.1021/jp062271n.
- [142] F. Beunis, F. Strubbe, M. Marescaux, J. Beeckman, K. Neyts, and A. R. M. Verschueren, "Dynamics of charge transport in planar devices," *Phys. Rev. E*, vol. 78, no. 1, p. 011502, Jul. 2008, doi: 10.1103/PhysRevE.78.011502.
- [143] D. Elad and N. Gavish, "Finite domain effects in steady-state solutions of Poisson-Nernst-Planck equations," *arXiv:1805.03332 [math]*, May 2018, Accessed: May 04, 2021. [Online]. Available: <http://arxiv.org/abs/1805.03332>
- [144] S. M. H. Hashemi Amrei, "A Perturbation Solution to the Full Poisson-Nernst-Planck Equations Yields an Asymmetric Rectified Electric Field," *Soft Matter*.
- [145] R. Hossain and K. Adamiak, "Dynamic properties of the electric double layer in electrolytes," *Journal of Electrostatics*, vol. 71, no. 5, pp. 829–838, Oct. 2013, doi: 10.1016/j.elstat.2013.06.006.
- [146] M. Elimelech and J. Gregory, "Electrical properties of interfaces," in *Physics*, 1995.
- [147] R. E. White, B. E. Conway, and J. O. Bockris, "Modern aspects of electrochemistry," vol. 27, 1966.
- [148] M. Gouy, "Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte," *J. Phys. Theor. Appl.*, vol. 9, no. 1, pp. 457–468, 1910, doi: 10.1051/jphysap:019100090045700.
- [149] D. L. Chapman, "LI. A contribution to the theory of electrocapillarity," *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 25, no. 148, pp. 475–481, Apr. 1913, doi: 10.1080/14786440408634187.

- [150] M. S. Kilic, M. Z. Bazant, and A. Ajdari, "Steric effects in the dynamics of electrolytes at large applied voltages. I. Double-layer charging," *Phys. Rev. E*, vol. 75, no. 2, p. 021502, Feb. 2007, doi: 10.1103/PhysRevE.75.021502.
- [151] B. E. Conway, "Electrochemical Supercapacitors Scientific Fundamentals and Technological Applications."
- [152] M. G. Larson and F. Bengzon, *The finite element method: theory, implementation, and applications*. in Texts in computational science and engineering, no. 10. Heidelberg ; New York: Springer, 2013.
- [153] M. C. Comsol, "Fluid Flow, Heat Transfer, and Mass Transport : Ionic Migration," 2017. [Online]. Available: <https://www.comsol.fr/multiphysics>
- [154] A. Flavell, M. Machen, B. Eisenberg, J. Kabre, C. Liu, and X. Li, "A conservative finite difference scheme for Poisson–Nernst–Planck equations," *J Comput Electron*, vol. 13, no. 1, pp. 235–249, Mar. 2014, doi: 10.1007/s10825-013-0506-3.
- [155] J. Lim, J. Whitcomb, J. Boyd, and J. Varghese, "Transient finite element analysis of electric double layer using Nernst–Planck–Poisson equations with a modified Stern layer," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 305, no. 1, pp. 159–174, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.jcis.2006.08.049.
- [156] C. H. L. Beentjes, "COMPUTATIONAL ELECTROCHEMISTRY," p. 21.
- [157] "Jmol." [Online]. Available: <https://jmol.sourceforge.net/> Version : 14.31.57.
- [158] R. Lin, P. L. Taberna, J. Chmiola, D. Guay, Y. Gogotsi, and P. Simon, "Microelectrode Study of Pore Size, Ion Size, and Solvent Effects on the Charge/Discharge Behavior of Microporous Carbons for Electrical Double-Layer Capacitors," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, no. 1, p. A7, 2009, doi: 10.1149/1.3002376.
- [159] J. C. May *et al.*, "Conformational Ordering of Biomolecules in the Gas Phase: Nitrogen Collision Cross Sections Measured on a Prototype High Resolution Drift Tube Ion Mobility-Mass Spectrometer," *Anal. Chem.*, vol. 86, no. 4, pp. 2107–2116, Feb. 2014, doi: 10.1021/ac4038448.
- [160] R. German, "Étude du vieillissement calendaire des supercondensateurs et impact des ondulations de courant haute fréquence," p. 140.
- [161] A. M. Awwad, A. H. Al-Dujaili, and H. E. Salman, "Relative Permittivities, Densities, and Refractive Indices of the Binary Mixtures of Sulfolane with Ethylene Glycol, Diethylene Glycol, and Poly(ethylene glycol) at 303.15 K," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 47, no. 3, pp. 421–424, May 2002, doi: 10.1021/je010259c.
- [162] M. KECHADI, "Développement et modélisation de l'impédance entre deux microélectrodes planes insérées dans un polymère diélectrique : vers l'application capteur et biocapteur en mode non contact pour puces microfluidiques.," 2014.
- [163] N. Gaillard, L. Pinzelli, M. Gros-Jean, and A. Bsiesy, "In situ electric field simulation in metal/insulator/metal capacitors," *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 13, p. 133506, Sep. 2006, doi: 10.1063/1.2357891.
- [164] A. R. M. Syaifudin, S. C. Mukhopadhyay, and P. L. Yu, "Electromagnetic field computation using COMSOL Multiphysics to evaluate the performance of novel interdigital sensors," in *2009 Applied Electromagnetics Conference (AEMC)*, Kolkata: IEEE, Dec. 2009, pp. 1–4. doi: 10.1109/AEMC.2009.5430661.
- [165] Thi Anh Tho Vu, "Etude de l'origine des décharges partielles sur les substrats céramiques enrobés," Université de Grenoble, 2011.

- [166] Touzin, "Transport de charges dans les alumines polycristallines - Application à l'optimisation de la rigidité diélectrique," Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2005.
- [167] J. Martinez-Vega, Ed., *Dielectric materials for electrical engineering*. London : Hoboken, NJ: ISTE ; Wiley, 2010.
- [168] M. Aguet and M. Ianoz, *Traité d'électricité. Volume XXII : Haute tension*, Presses Polytechniques Romandes. in P U POLYTEC ROM. 2001.
- [169] T. Seghier, "Etude des décharges partielles et leurs influences sur l'apparition des arborescences dans la couche isolante des câbles haute tension.pdf." Université Mohamed Khider Biskra - Algérie, 2011.
- [170] M. Ghaffari *et al.*, "Hybrid supercapacitor materials from poly(3,4-ethylenedioxythiophene) conformally coated aligned carbon nanotubes," *Electrochimica Acta*, vol. 112, pp. 522–528, Dec. 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2013.08.191.
- [171] G. Z. Chen *et al.*, "Carbon Nanotube and Polypyrrole Composites: Coating and Doping," *Adv. Mater.*, vol. 12, no. 7, pp. 522–526, Apr. 2000, doi: 10.1002/(SICI)1521-4095(200004)12:7<522::AID-ADMA522>3.0.CO;2-S.
- [172] T. N. Pham Truong, P. Banet, and P. Aubert, "Conducting Polymers Nanowires with Carbon Nanotubes or Graphene-Based Nanocomposites for Supercapacitors Applications," in *Conjugated Polymer Nanostructures for Energy Conversion and Storage Applications*, 1st ed., S. Ghosh, Ed., Wiley, 2021, pp. 445–497. doi: 10.1002/9783527820115.ch12.
- [173] K. Hong, M. Cho, and S. O. Kim, "Atomic Layer Deposition Encapsulated Activated Carbon Electrodes for High Voltage Stable Supercapacitors," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 3, pp. 1899–1906, Jan. 2015, doi: 10.1021/am507673j.
- [174] C. Guan and J. Wang, "Recent Development of Advanced Electrode Materials by Atomic Layer Deposition for Electrochemical Energy Storage," *Adv. Sci.*, vol. 3, no. 10, p. 1500405, Oct. 2016, doi: 10.1002/advs.201500405.
- [175] R. V. Latham, "The operational characteristics of practical HV gaps," in *High Voltage Vacuum insulation ; Basic Concepts and Technological Practice*, Academic press, 1995.
- [176] F. Paschen, "On the potential difference required for spark initiation in air, hydrogen, and carbon dioxide at different pressures," 1889.
- [177] R. Coelho and R. Goffaux, "Dissipation et claquage thermique dans les solides non métalliques soumis à un champ électrique intense.," *Rev. Phys. Appl. (Paris)*, vol. 16, no. 3, pp. 67–75, 1981, doi: 10.1051/rphysap:0198100160306700.
- [178] N. Klein and N. Levanon, "ac Electrical Breakdown in Thin Silicon Oxide Films," 2014.
- [179] N. Klein and H. Gafni, "The Maximum Dielectric Strength of Thin Silicon Oxide Films," *IEEE Transactions on electron device*, 1966.
- [180] C. Bonnelle and G. Blaise, "Perturbation du champ cristallin et endommagement," in *Les isolants*, Lavoisier, 2010.
- [181] K.-C. Kao, *Dielectric phenomena in solids: with emphasis on physical concepts of electronic processes*. Amsterdam ; Boston: Academic Press, 2004.
- [182] K. C. Kao, "New theory of electrical discharge and breakdown in low-mobility condensed insulators," *Journal of Applied Physics*, vol. 55, no. 3, pp. 752–755, Feb. 1984, doi: 10.1063/1.333133.



- [183] F. Forlani and N. Minnaja, "Thickness Influence in Breakdown Phenomena of Thin Dielectric Films," *phys. stat. sol. (b)*, vol. 4, no. 2, pp. 311–324, 1964, doi: 10.1002/pssb.19640040210.
- [184] N. H. Fowler and L. Nordheim, "Electron emission in intense electric fields," *Proc. R. Soc. Lond. A*, vol. 119, no. 781, pp. 173–181, May 1928, doi: 10.1098/rspa.1928.0091.
- [185] A. Derouet, "Dynamique d'émission de champ photo-assistée à partir de nanofils de silicium individuels".
- [186] M. Duchet, "Émission de champ assistée par laser femtoseconde d'une boîte quantique".
- [187] M. Choueib, "Etude des propriétés physiques de nano ls individuels de Carbure de Silicium par émission de champ".
- [188] W. P. Dyke and W. W. Dolan, "Field Emission," *In Advances in electronics and electron physics*, vol. 8, 1956.
- [189] R. M. Hill, "SINGLE CARRIER TRANSPORT IN THIN DIELECTRIC FILMS," *Thin Solid Films*, 1967.
- [190] D. A. Vermilyea, "Stresses in Anodic Films," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 110, no. 4, p. 345, 1963, doi: 10.1149/1.2425747.
- [191] "Transient kinetics of formation of anodic oxide films on tantalum in dilute sulphuric acid," *Proc. R. Soc. Lond. A*, vol. 263, no. 1314, pp. 395–406, Sep. 1961, doi: 10.1098/rspa.1961.0169.
- [192] C. Cohen Tannoudji and F. Laloe, "Mécanique quantique." Hermann, 1973.
- [193] H. B. Michaelson, "The work function of the elements and its periodicity," *Journal of Applied Physics*, vol. 48, no. 11, pp. 4729–4733, Nov. 1977, doi: 10.1063/1.323539.
- [194] W. Pong, "Photoemission from Al–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films in the Vacuum Ultraviolet Region," *Journal of Applied Physics*, vol. 40, no. 4, pp. 1733–1739, Mar. 1969, doi: 10.1063/1.1657840.
- [195] E. Loh, "ULTRAVIOLET REFLECTANCE OF Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> AND BeO," vol. 2, no. 9.
- [196] M. El Fqih, A. Faké, K. Berrada, and A. Kaddouri, "Effet de l'oxygène sur les radiations optiques émises lors de la pulvérisation de l'aluminium par un faisceau d'ions," *Afrique Science: Revue Internationale des Sciences et Technologie*, vol. 4, no. 3, Nov. 2010, doi: 10.4314/afsci.v4i3.61694.
- [197] M. D. Groner, J. W. Elam, F. H. Fabreguette, and S. M. George, "Electrical characterization of thin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films grown by atomic layer deposition on silicon and various metal substrates," *Thin Solid Films*, p. 13, 2002.
- [198] H. C. Lin, P. D. Ye, and G. D. Wilk, "Leakage current and breakdown electric-field studies on ultrathin atomic-layer-deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on GaAs," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 18, p. 182904, Oct. 2005, doi: 10.1063/1.2120904.
- [199] J. Frenkel, "On Pre-Breakdown Phenomena in Insulators and Electronic Semi-Conductors," *Phys. Rev.*, vol. 54, no. 8, pp. 647–648, Oct. 1938, doi: 10.1103/PhysRev.54.647.
- [200] T. E. Hartman, J. C. Blair, and R. Bauer, "Electrical Conduction through SiO Films," *Journal of Applied Physics*, vol. 37, no. 6, pp. 2468–2474, May 1966, doi: 10.1063/1.1708838.
- [201] I. T. Johansen, "Electrical Conductivity in Evaporated Silicon Oxide Films," *Journal of Applied Physics*, vol. 37, no. 2, pp. 499–507, Feb. 1966, doi: 10.1063/1.1708203.

- [202] A. Servini and A. K. Jonscher, "Electrical conduction in evaporated silicon oxide film," *Thin Solid Films*, 1969.
- [203] M. Makdessi, "Modélisation, vieillissement et surveillance de l'état de santé des condensateurs films utilisés dans des applications avioniques," p. 163.
- [204] M. Montaru and S. Pelissier, "Frequency and Temporal Identification of a Li-ion Polymer Battery Model Using Fractional Impedance," *Oil & Gas Science and Technology*, vol. 65, no. 1, pp. 67–78, Jan. 2010, doi: 10.2516/ogst/2009056.
- [205] M. Hassini, E. Redondo-Iglesias, P. Venet, S. Gillet, and Y. Zitouni, "Second Life Batteries in a Mobile Charging Station: Model Based Performance Assessment," p. 12.
- [206] E. Barsoukov and J. R. Macdonald, Eds., *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*, Third edition. Hoboken, NJ: Wiley, 2018.
- [207] T. Ebel, "Electrolyte for aluminum electrolytic capacitor, comprises p-nitrobenzoic acid, ammonium hypophosphite and pentaborate, polyethylene glycol and diammonium dicarboxylates in ethylene glycol, comprises ammonium methylbenzoate"
- [208] K. Staninski, "Electrogenerated chemiluminescence of chosen terbium complexes deposited into Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer at the aluminium cathode," *Journal of Luminescence*, vol. 130, no. 1, pp. 114–116, Jan. 2010, doi: 10.1016/j.jlumin.2009.07.032.
- [209] A. Hiraiwa, D. Matsumura, and H. Kawarada, "Space-charge-controlled field emission model of current conduction through Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films," *Journal of Applied Physics*, vol. 119, no. 6, p. 064505, Feb. 2016, doi: 10.1063/1.4941547.
- [210] W. H. Molder, J. H. Sluyters, T. Pajkossy, and L. Nytkos, "Tafel current at fractal electrodes Connection with admittance spectra," p. 13.
- [211] T. Pajkossy, "Impedance spectroscopy at interfaces of metals and aqueous solutions — Surface roughness, CPE and related issues," *Solid State Ionics*, vol. 176, no. 25–28, pp. 1997–2003, Aug. 2005, doi: 10.1016/j.ssi.2004.06.023.
- [212] T. Q. Nguyen and C. Breitung, "Determination of Diffusion Coefficients Using Impedance Spectroscopy Data," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no. 14, pp. E826–E831, 2018, doi: 10.1149/2.1151814jes.
- [213] R. Signorelli, "High Energy and Power Density Nanotube-Enhanced Ultracapacitor Design, Modeling, Testing, and Predicted Performance," p. 164.
- [214] S. Ono and H. Asoh, "A new perspective on pore growth in anodic alumina films," *Electrochemistry Communications*, vol. 124, p. 106972, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.elecom.2021.106972.
- [215] T. Masuda, H. Asoh, S. Haraguchi, and S. Ono, "Fabrication and Characterization of Single Phase  $\alpha$ -Alumina Membranes with Tunable Pore Diameters," *Materials*, vol. 8, no. 3, pp. 1350–1368, Mar. 2015, doi: 10.3390/ma8031350.
- [216] S. Ono and H. Asoh, "Mechanism of hot water sealing of anodic films formed on aluminum," *Corrosion Science*, vol. 181, p. 109221, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.corsci.2020.109221.
- [217] R. De Levie, "On porous electrodes in electrolyte solutions," p. 751 to 780, 1963.
- [218] R. de Levie, "On porous electrodes in electrolyte solutions—IV," *Electrochimica Acta*, vol. 9, no. 9, pp. 1231–1245, Sep. 1964, doi: 10.1016/0013-4686(64)85015-5.
- [219] R. De Levie, "The influence of surface roughness of solid electrodes on electrochemical measurements," *Electrochimica Acta*, vol. 10, no. 2, pp. 113–130, Feb. 1965, doi: 10.1016/0013-4686(65)87012-8.

- [220] F. Hilario, V. Roche, A. M. Jorge, and R. P. Nogueira, "Application of the transmission line model for porous electrodes to analyse the impedance response of TiO<sub>2</sub> nanotubes in physiological environment," *Electrochimica Acta*, vol. 253, pp. 599–608, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2017.09.045.
- [221] L. Tsui and G. Zangari, "Water content in the anodization electrolyte affects the electrochemical and electronic transport properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes: a study by electrochemical impedance spectroscopy," *Electrochimica Acta*, vol. 121, pp. 203–209, Mar. 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2013.12.163.
- [222] J. Bisquert, "Influence of the boundaries in the impedance of porous film electrodes," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 2, no. 18, pp. 4185–4192, 2000, doi: 10.1039/b001708f.
- [223] A. Hammar, P. Venet, R. Lallemand, G. Coquery, and G. Rojat, "Study of Accelerated Aging of Supercapacitors for Transport Applications," *IEEE Trans. Ind. Electron.*, vol. 57, no. 12, pp. 3972–3979, Dec. 2010, doi: 10.1109/TIE.2010.2048832.
- [224] A. Mariani, K. Thanapalan, P. Stevenson, and J. Williams, "An advanced prediction mechanism to analyse pore geometry shapes and identification of blocking effect in VRLA battery system," *Int. J. Autom. Comput.*, vol. 14, no. 1, pp. 21–32, Feb. 2017, doi: 10.1007/s11633-016-1040-0.
- [225] H. Keiser, K. D. Beccu, and M. A. Gutjahr, "Abschätzung der porenstruktur poröser elektroden aus impedanzmessungen," *Electrochimica Acta*, vol. 21, no. 8, pp. 539–543, Aug. 1976, doi: 10.1016/0013-4686(76)85147-X.