

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la

Recherche Scientifique UNIVERSITE MOULOU D MAMMERIDETIZI-OUZOU



FACULTE DE GENIE ELECTRIQUE ET D'INFORMATIQUE  
DEPARTEMENT D'ELECTROTECHNIQUE

## Mémoire de Fin d'Etude De MASTER ACADEMIQUE

Domaine: Sciences et Technologies

Filière: Electrotechnique

**Spécialité:** Electrotechnique Industrielle

*Présenté par :* **DJAMA Arezki**

### Thème

## Etude des caractéristiques des supercondensateurs à température variable

Mémoire soutenu le 31/11/2022 devant le jury composé de:

**Mme IMADOUCHENE-DJAOU D Malika**  
Maître de Conférences Classe B, UMMTO, Présidente

**Mme ZAZI-MOULAÏ Dehbia**  
Maître Assistante Classe A, UMMTO, Promotrice

**Mme KACHENOURA Rahma**  
Maître de Conférences Classe B, UMMTO, Examinatrice

## **Remerciements**

*Je souhaite exprimer ma profonde gratitude à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail de fin d'études. Leur soutien, leurs conseils et leur expertise ont été déterminants pour mener à bien ce projet.*

*Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude à Madame ZAZI-MOULAHĭ Dehbia, Maître Assistante Classe A, à l'université de Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou pour avoir accepté de diriger ce travail de fin d'études. Ses conseils éclairés et sa disponibilité constante ont été d'une aide inestimable.*

*Je souhaite également remercier Madame IMADOUCHE-DJAOUD Malika, Maître de Conférences Classe B, à l'université de Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou d'avoir présidé ce jury. Son regard critique et constructif sur mon travail m'a permis d'identifier les points forts et les axes d'amélioration de mon mémoire.*

*Enfin, je remercie Madame KACHENOURA Rahma, Maître de Conférences Classe B, à l'université de Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou pour ses questions pertinentes et ses remarques avisées lors de la soutenance. Son expertise dans le domaine d'électronique de puissance a enrichi ma compréhension des enjeux de cette recherche.*

## LISTE DES FIGURES

**Figure I.1 :** Exemples des supercondensateurs.

**Figure I.2 :** Création de la couche double électrique.

**Figure I.3 :** Schéma électrique représentatif d'un supercondensateur.

**Figure I.4 :** Application des supercondensateurs dans le domaine du transport.

**Figure I.5 :** Souris sans fils équipée de supercondensateur pour une recharge.

**Figure I.6 :** Utilisation des supercondensateurs dans le domaine des éoliennes.

**Figure I.7 :** Application des supercondensateurs dans le domaine militaire, Radars de Surveillance aérienne (satellites, missiles balistiques,...).

**Figure I.8 :** Structure d'un condensateur.

**Figure I.9 :** Condensateur classique et supercondensateur.

**Figure I.10 :** Schéma comparatif.

**Figure II.1 :** Supercondensateur Maxwell 3000 F/3 V.

**Figure II.2 :** Evolution de l'ESR et de la capacité pendant un vieillissement accéléré.

**Figure II.3 :** Durée de vie d'un supercondensateur en fonction de la tension d'utilisation et de la température.

**Figure III.1** Structure microcristalline du graphite (a) et du carbone activé (b).

**Figure III.2 :** Schéma illustrant la porosité développée dans un grain de charbon actif.

**Figure III.3 :** Composition élémentaire des cendres obtenues après oxydation complète des charbons actifs : compositions atomiques (> 1000 ppm) analysées par Fluorescence X.

**Figure III.4 :** Schéma expliquant la vision traditionnelle qui dit que la taille de pore idéale est située dans le domaine mésoporique et que les micropores sont trop petits pour permettre la formation de la double couche électrochimique.

**Figure III.5** Constitution et assemblage d'un supercondensateur.

**Figure III.7 :** Schéma illustrant l'état d'équilibre d'une goutte de liquide à la surface d'un solide.

**Figure III.6 :** Exemple de supercondensateurs commercialisés.

**Figure IV.1 :** Courbe de charge à 10 °C (tension en bleu, courant en rouge).

**Figure IV.2 :** Courbe de décharge à 10°C (tension en bleu, courant en rouge).

**Figure IV. 3 :** Courbe de charge à 25 °C (tension en bleu, courant en rouge).

**Figure IV. 4 :** Courbe de décharge à 25 °C (tension en bleu, courant en rouge).

**Figure IV. 5 :** Courbe de charge à 29 °C (tension en bleu, courant en rouge).

**Figure IV. 6 :** Courbe de décharge à 29 °C (tension en bleu, courant en rouge).

**Figure IV. 7 :** Courbe de charge à 33 °C (tension en bleu, courant en rouge).

**FigureIV. 8 :** Courbe de Décharge à 32 °C (tension en bleu, courant en rouge).

**Figure IV. 9 :** Temps (en secondes) nécessaire pour atteindre le régime permanent en fonction de la température, lors de la charge (noir), lors de la décharge (vert).

**Figure IV. 10 :** Courant et tension initiaux durant la charge en fonction de la température.

**Figure IV. 11 :** Courant et tension initiaux durant la décharge en fonction de la température.

## **LISTE DES TABLEAUX**

**Tableau1.1** : Comparaison entre les éléments de stockage d'énergie.

**Tableau3.1** : Comparaison des principales caractéristiques des trois types d'électrolyte utilisée dans la littérature.

## Liste des abréviations

**BET** : La théorie Brunauer, Emmett et Teller

**CDC** : Carbone dérivé de carbure

**DFT** : La théorie fonctionnelle de la densité

**ESR** : La résistance équivalente série

**IUPAC** : Union internationale de chimie pure et appliquée

**NLDFT** : Théorie fonctionnelle de la densité non locale

## Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre 1 : Introduction aux supercondensateurs</b> .....	2
I.1 Introduction.....	2
I.2 Définition des supercondensateurs .....	2
I.3 Structure et fonctionnement des supercondensateurs.....	3
I.4 Fonctionnement des supercondensateurs .....	5
I.5 Principales catégories des supercondensateurs.....	6
I.6 Domaines d'applications des supercondensateurs .....	7
I.7 Différence entre supercondensateur et condensateur classique.....	10
I.8 Comparaison entre les supercondensateurs, les condensateurs classiques, et les Batteries.....	11
I.9 Avantages et inconvénients .....	12
<b>Chapitre II : Caractéristiques physiques des supercondensateurs</b> .....	16
II.1 Introduction .....	16
II.2 Caractéristiques électriques des supercondensateurs .....	16
II.3 Caractéristiques thermiques .....	19
II.4 Durée de vie des supercondensateurs .....	20
II.5 Vieillessement des supercondensateurs .....	21
II.6 Conclusion .....	25
<b>Chapitre III: Supercondensateur à charbon activé (actif)</b> .....	29
III.1 Introduction.....	29
III.2 Porosité des carbones.....	31
III.3 Influence de la présence d'impuretés dans le carbone.....	33
III.4 Conductivité électronique.....	35
III.5 Constitution du supercondensateur à charbon activé (actif) .....	38

III.6 Conclusion.....	44
<b>Chapitre IV : Résultats et interprétations.....</b>	<b>47</b>
IV.1 Effet de la température de mise en service sur la charge et la décharge du supercondensateur .....	47
IV. 2 Effet de la température sur le temps nécessaire pour atteindre le régime permanent	51
IV.3 Effet de la température de mise en service sur la tension initiale et le courant initial de charge:.....	52
IV.4 Effet de la température de mise en service sur la tension initiale et le courant initial de décharge.....	
53	
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>54</b>

## **Résumer**

Les supercondensateurs, également appelés ultracondensateurs, constituent une technologie de stockage d'énergie électrique prometteuse en raison de leurs caractéristiques uniques : haute puissance spécifique, cycle de vie extrêmement long et capacité à supporter un grand nombre de cycles de charge/décharge. Ces dispositifs trouvent de nombreuses applications dans les domaines de l'électronique portable, des véhicules électriques, des systèmes de récupération d'énergie et des réseaux électriques intelligents.

Le principe de fonctionnement des supercondensateurs repose sur la formation d'une double couche électrique à l'interface entre un électrolyte et un matériau conducteur poreux, généralement du charbon actif. Ce dernier, grâce à sa grande surface spécifique et à sa structure poreuse développée, permet de stocker une quantité importante de charges électriques.

Les recherches sur les supercondensateurs se sont intensifiées ces dernières années, avec un intérêt particulier porté sur l'amélioration de leurs performances énergétiques et cyclables. De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de différents matériaux d'électrode, d'électrolytes et de géométries de cellules. Cependant, un paramètre souvent négligé est l'influence de la température sur les performances des supercondensateurs.

Notre étude s'est focalisée sur l'influence de la température sur le comportement dynamique d'un supercondensateur à charbon actif. Les résultats ont montré que la température affecte significativement le temps de réponse, ainsi que les valeurs initiales de tension et de courant lors des cycles de charge et de décharge. Ces variations sont principalement attribuables à la modification de la mobilité des ions dans l'électrolyte et de la résistance interne du dispositif.

En conclusion, cette étude souligne la nécessité de prendre en compte l'effet de la température lors de la conception et de l'utilisation des supercondensateurs, afin d'optimiser leurs performances dans diverses applications.

### **Mots clé :**

Supercondensateur, température, temps de réponse, tension, courant, charbon actif, électrolyte  
Double couche électrique, stockage d'énergie.

## **Introduction Générale**

### **Introduction Générale**

L'évolution rapide des technologies, ces dernières décennies, a conduit à envisager de nouvelles solutions pour la mise en œuvre des sources d'énergie, telles que l'énergie solaire et l'énergie éolienne qui sont transformées en énergie électrique.

Le stockage de cette énergie électrique était principalement réalisé par les accumulateurs électrochimiques, qui permettent avec une assez bonne efficacité d'absorber et de restituer l'énergie accumulée. Cependant la durée de vie et la rapidité de recharge restant insuffisantes pour certaines applications, il est nécessaire donc de trouver une autre solution pour la stocker.

À cet effet, les supercondensateurs qui sont connus pour leurs capacités à stocker et délivrer rapidement un courant très élevé grâce à leurs très faibles résistances série équivalente, permettent de répondre à ce besoin.

Les supercondensateurs sont de plus en plus utilisés pour récupérer l'énergie du freinage. Certaines voitures à l'instar des Citroën C4, C5 ou des Peugeot 308, 508 les utilisent pour alimenter leur système « Stop et Start », permettant un redémarrage automatique du moteur afin d'économiser du carburant. De ce fait, l'apport des supercondensateurs n'est plus à démontrer, cependant, plusieurs zones d'ombre subsistent en ce qui concerne d'une part leur sûreté de fonctionnement et d'autre part leur vieillissement.

L'étude du vieillissement des supercondensateurs en fonction de la température de mise en service est un domaine à exploiter dans notre pays, sachant que, la température ambiante sur le territoire national peut varier entre  $-5^{\circ}\text{C}$  et  $50^{\circ}\text{C}$ , l'étude de l'effet de la température sur l'évolution des caractéristiques des supercondensateurs est donc primordiale, d'où le thème traité dans ce mémoire de master.

Pour mener à bien notre travail nous l'avons organisé en quatre chapitres comme suit :

Le premier est consacré à une introduction aux supercondensateurs ;

Dans le deuxième, les caractéristiques physiques des supercondensateurs sont présentées ;

Quant au troisième, il est dédié au supercondensateur à charbon activé ;

Enfin, des résultats et interprétations des tests, sur le supercondensateur en notre possession, sont présentés dans le dernier chapitre.

### **Chapitre I : Introduction aux super-condensateurs**

#### **I.1 Introduction :**

L'évolution rapide des technologies, ces dernières décennies, a conduit à envisager de nouvelles solutions pour la mise en œuvre des sources d'énergie. Les moyens classiques de stockage d'énergie électrique sont, d'une part la pile ou accumulateur qui permet une autonomie relativement élevée, mais des puissances spécifiques modérées. D'autre part le condensateur réputé pour sa forte puissance spécifique mais n'autorisant pas une autonomie de fonctionnement suffisante pour développer des applications nécessitant un peu d'énergie. Il y'a donc un manque, en termes de moyens de stockage d'énergie de forte puissance, qui est situé entre les batteries et les condensateurs.

Dans ce contexte, les supercondensateurs ont d'abord été développés par des entreprises japonaises vers la fin des années 70, pour des applications de l'électronique du signal. L'idée fut ensuite reprise aux Etats Unis et en Europe à partir du milieu des années 80, pour des applications de l'électronique de puissance, dans le cadre de recherches militaires, et l'on assiste depuis quelques années à une orientation marquée vers les applications civiles [1].

Nous abordons, dans ce chapitre, la définition, le principe de fonctionnement, les différentes catégories, et les domaines d'applications des supercondensateur. Nous terminons par une comparaison entre les performances des supercondensateurs, celles des condensateurs classiques, et celles des batteries d'accumulateurs.

#### **I.2 Définition des supercondensateurs :**

Les supercondensateurs fonctionnent par l'accumulation sous courant électrique des ions de l'électrolyte au voisinage de la surface des électrodes, et plus précisément dans la double couche électrochimique. Notons cependant que la tension maximale est ici limitée par les potentiels de réduction et d'oxydation de l'électrolyte, dans lequel le solvant joue le rôle de diélectrique. La polarisation étant concentrée à cette interface électrode/électrolyte le champ électrique est très important, l'épaisseur de la double couche électrochimique étant de quelques nanomètres.

Ce confinement à l'échelle nanométrique de l'énergie électrostatique est à l'origine d'une plus grande densité de charges stockées [12]. Quelques exemples de supercondensateurs sont présentés sur la figure I.1.

## Chapitre I : Introduction aux super-condensateurs



Figure I.1 : Exemples de supercondensateurs

### I.3 Structure et fonctionnement des supercondensateurs :

#### 1.3.1 Principe de fonctionnement :

Dans un condensateur, l'énergie emmagasinée est liée à la valeur de sa capacité  $C$  et à sa tension de service :  $E = \frac{1}{2} \cdot C \cdot V^2$  où  $C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \frac{S}{D}$  avec  $\epsilon_0$  : la permittivité du vide,  $\epsilon_r$  : la permittivité relative du diélectrique,  $S$  : la surface de chaque électrode et  $D$  : l'épaisseur du diélectrique. Si on veut accroître la capacité de stockage, il faut augmenter la permittivité relative ou accroître le rapport  $\frac{S}{D}$ .

Le principe de base des supercondensateurs est lié à la valeur élevée de  $\frac{S}{D}$  ainsi, les charges se trouvent localisées sur des surfaces très importantes (électrodes poreuses) et à des distances très faibles. Il y a création de deux zones de charge d'espace (principe de la couche double électrique) [3] (Voir Figure I.2).

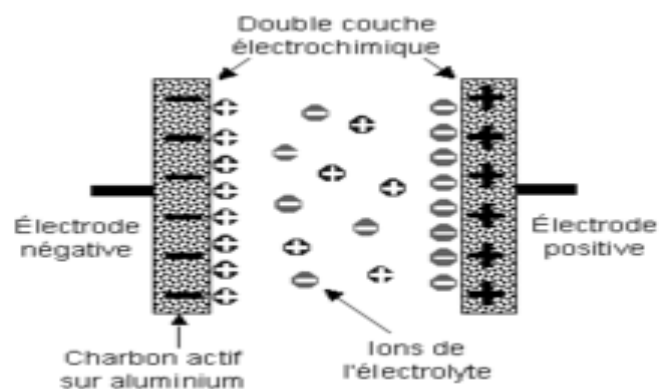


Figure I.2 : Création de la couche double électrique.

## Chapitre I : Introduction aux super-condensateurs

Un supercondensateur peut être schématisé par deux capacités représentatives des charges stockées connectées par le biais d'une résistance associée à l'électrolyte [3]. (Voir Figure I.3)



**Figure I.3 :** Schéma électrique représentatif d'un supercondensateur.

### I.3.2 Matériaux d'électrodes :

Il existe différents types de composés carbonés pouvant servir de matériaux d'électrodes polarisables en particulier, les charbons actifs et les fibres de tissu activé, qui possèdent des surfaces actives très importantes permettant d'accroître la capacité [3].

#### ➤ **Le charbon actif :**

Le charbon actif est un composé carboné, les procédés de fabrication de celui-ci sont de deux types : l'activation dite « physique » et l'activation « chimique ». Il existe divers types de charbon actif ayant des surfaces spécifiques comprises entre 100m<sup>2</sup>/g et 2500m<sup>2</sup>/g. La tendance actuelle est d'utiliser des charbons de surfaces comprises entre 700 et 1800m<sup>2</sup>/g. Des études récentes montrent qu'une surface trop développée a deux inconvénients : une capacitance volumique relativement faible et un taux d'oxygène trop élevé [4]. D'autres études dans ce domaine ont montré que la résistance est plus faible et les caractéristiques électrochimiques meilleures lorsque la taille des pores est adaptée à la taille de l'ion actif dans la double couche. Enfin un taux d'impuretés métalliques trop important (>100ppm) entraîne une autodécharge importante [3].

#### ➤ **Les tissus activés :**

Ce sont des produits basés sur l'utilisation de fibres polymères ayant subi une calcination et une activation. Les surfaces spécifiques actives atteignent là encore 2000m<sup>2</sup>/g. Par rapport aux charbons actifs, ces produits présentent des porosités bien supérieures, une meilleure conductivité électronique avec moins d'impuretés [5]. Le seul désavantage de ce type d'électrode est le coût très supérieur par rapport à la technologie basée sur les charbons actifs [3].

### I.3.3 L'électrolyte :

Le choix de l'électrolyte se base sur deux critères : la conductivité et le potentiel maximal supporté par l'électrolyte. Il existe deux types d'électrolyte : aqueux comme H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou KOH qui possèdent un domaine de potentiel limité, mais une conductivité élevée. L'autre solution est l'utilisation d'un électrolyte organique (tel que le Carbonate de Propylène) avec un domaine de potentiel plus élevé mais une conductivité plus faible. L'électrolyte peut être liquide ou polymère (plastique ou gel). Afin d'obtenir des densités de puissances importantes, la technologie "film mince-électrolyte liquide" semble la mieux adaptée [3].

### I.3.4 Le séparateur :

La construction des supercondensateurs fait également intervenir une membrane isolante poreuse, donc conductrice ionique, séparant les deux électrodes imprégnées d'électrolyte. Généralement, on utilise des séparateurs en plastique permettant d'obtenir des épaisseurs et des porosités variables. D'autres matériaux sont aussi employés, comme le polypropylène, le celdgard ou le papier cellulosique avec fibres polymères de renfort. Élément indispensable pour le fonctionnement correct des supercondensateurs, le séparateur introduit un terme supplémentaire, dépendant de son taux de Porosité, dans la résistance totale du composant [6].

### I.4 Fonctionnement des supercondensateurs :

En 1853, le physicien Hermann Von Helmholtz observa, suite à l'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes plongées dans un électrolyte, que le phénomène de décomposition de l'électrolyte faisait apparaître un seuil de tension en dessous duquel le comportement du système était principalement capacitif. Ce faisant Helmholtz découvrait le principe de base des supercondensateurs, à savoir les propriétés capacitives de l'interface entre un conducteur électronique solide et un conducteur ionique liquide.

Le stockage d'énergie s'effectue par distribution des ions de l'électrolyte au voisinage de la surface de chaque électrode, sous l'influence électrostatique de la tension appliquée. Il se crée ainsi aux interfaces une zone de charge d'espace, appelée couche double électrique, d'épaisseur limitée à quelques nanomètres, et dans laquelle règne un champ électrique, relativement intense, de l'ordre de  $10\text{kV}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ .

Les supercondensateurs sont donc, pour la plupart des dispositifs commercialisés (en l'occurrence ceux qui nous intéressent ici, c'est-à-dire ceux dits à couche double électrique), des capacités à part entière.

## Chapitre I : Introduction aux super-condensateurs

Le stockage d'énergie est, de fait, d'origine électrostatique, et non pas électrochimique comme dans le cas des accumulateurs, ce qui leur confère une puissance spécifique potentiellement élevée, typiquement d'un seul ordre de grandeur inférieure à celles des condensateurs électrolytiques classiques [7].

### I.5 Principales catégories des supercondensateurs :

On peut classer les supercondensateurs en deux groupes suivant la nature des électrodes [8] :

- supercondensateurs à stockage d'énergie électrostatique : technologie d'électrodes au charbon actif.
- supercondensateurs à stockage d'énergie électrochimique : technologie d'électrodes aux oxydes métalliques ou aux polymères conducteurs.

#### Supercondensateurs à stockage d'énergie électrostatique :

Actuellement, la technologie la plus répandue est celle au charbon actif, dont les surfaces spécifiques dépassent  $1000\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ , et atteignent  $3000\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ [9]. Ces supercondensateurs fonctionnent selon un principe du type électrostatique : l'électricité est stockée par accumulation d'ions dans la couche double électrique existant à l'interface électrode-électrolyte. L'absence de véritables réactions chimiques permet une excellente réversibilité, et donc une durée de vie, théoriquement infinie, de plus de 100 000 cycles en pratique. Citons deux autres particularités de ces supercondensateurs [1] :

- le stockage d'énergie principalement électrostatique leur confère une puissance spécifique potentiellement élevée.
- le faible coût des procédés de fabrication et surtout de la matière première.

#### Supercondensateurs à stockage d'énergie électrochimique :

Cette technologie utilise des matériaux d'électrodes permettant d'obtenir une interface électrode électrolyte pseudo-capacitive. Deux types de matériaux sont utilisés [10]:

- les oxydes métalliques conducteurs électroniques,
- les polymères conducteurs électroniques.

Concernant les oxydes métalliques, il est impératif que ceux-ci ne se dissolvent pas dans le milieu électrolytique, ce qui limite le nombre de matière possibles. On utilise principalement l'oxyde de ruthénium ou l'oxyde d'iridium en milieu acide sulfurique. Cette technologie est

## Chapitre I : Introduction aux super-condensateurs

relativement onéreuse, aussi bien au niveau de la matière première qu'à celui des procédés de fabrication. En outre, le comportement électrique de ces supercondensateurs est complexe.

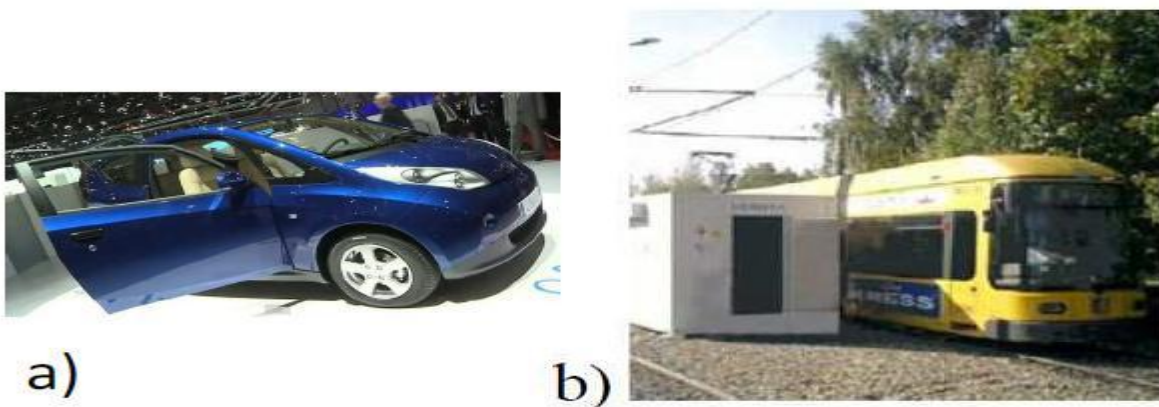
Quant aux polymères, conducteurs électroniques, tels que le polypyrrole [11], le polythiophène ou la polyaniline, ils permettent d'obtenir des capacités spécifiques élevées, de l'ordre de  $200 \text{ F.g}^{-1}$  et pouvant atteindre  $400 \text{ F.g}^{-1}$ . De nombreux problèmes restent cependant à résoudre, eu égard notamment à la stabilité en température, ainsi qu'à une puissance et une cyclabilité limitées [1].

### I.6 Domaines d'applications des supercondensateurs :

Grace à leur large gamme de capacité (de quelques farads à plus de 5000 Farads), les supercondensateurs peuvent être utilisés dans de nombreux domaines, militaire ou civil, stationnaire ou embarqué quand un pic de puissance sur une courte période (quelques secondes) doit être fourni [12].

#### a) Domaine des transports :

Le domaine des transports en est particulièrement demandeur car les supercondensateurs possèdent des temps de charge et de décharge compatibles avec les phases de freinage et d'accélération. Dans un véhicule hybride, l'association d'un supercondensateur à la batterie permet d'absorber les demandes instantanées de forte puissance (démarrage, accélération) ce qui la soulage et permet de prolonger leur durée de vie. Il récupère aussi l'énergie perdue lors du freinage. Ils commencent aussi à être intégrés dans les transports publics urbains, pour récupérer l'énergie lors des freinages ou pour les rendre autonome entre deux arrêts, et la consommation d'énergie, les coûts de fonctionnement et pollution réduits [12].

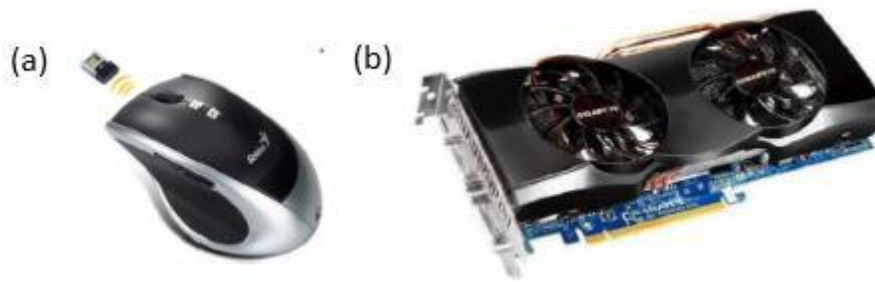


**Figure I.4:** Application des supercondensateurs dans le domaine du transport.

(a) Voiture électrique (b) Utilisation SITRA SES de Siemens en station du tramway [12].

### b) Domaine de l'électronique de puissance :

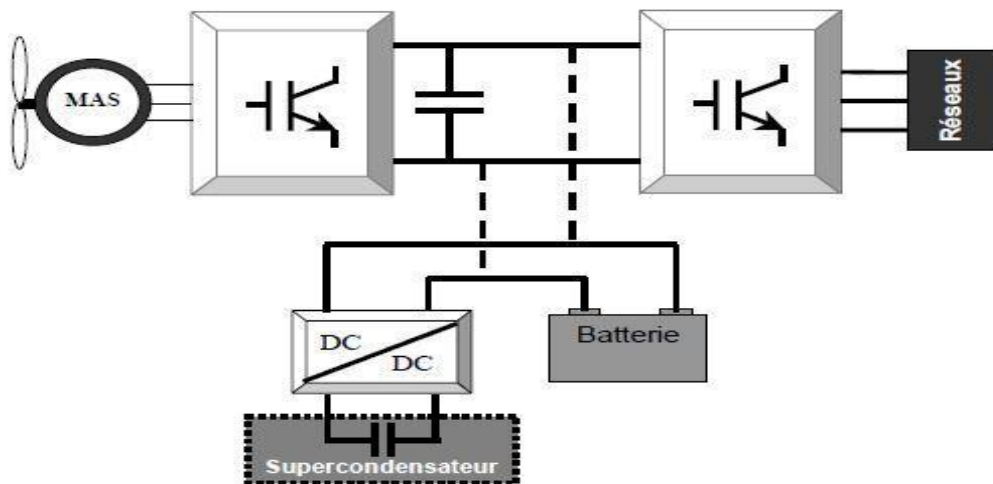
Les applications de l'électronique de puissance nécessitent des composants de stockage d'énergie électrique de faible poids et de volume. Le choix de ce système dépend de la puissance requise par l'application. Un stockage d'énergie nécessitant peu de puissance (lent) sera assuré par une batterie et un stockage nécessitant beaucoup de puissance (rapide) sera assuré par le supercondensateur. Le remplacement de ces derniers par des supercondensateurs permet de rendre les circuits de la micro-électronique plus efficaces et plus rapides. Toutefois, leur intégration est encore délicate car les procédés de fabrication des supercondensateurs doit être rendu compatible avec ceux de la micro-électronique. Ils sont également utilisés comme source d'énergie primaire pour l'alimentation de nombreux appareils portables qui nécessitent des pics de puissance (outillage, jouets, appareils à photos) [12].



**Figure I.5:** (a) souris sans fils équipée de supercondensateurs pour une recharge instantanée (Genius DX-Eco). (b) Carte graphique équipée de supercondensateurs de type NEC Proadlizer31 [12].

### c) Domaine des énergies renouvelables :

Les supercondensateurs sont intégrés dans le système d'orientation des pales d'éoliennes. Les pales sont reliées à un rotor dont la vitesse dépend de celle du vent. La vitesse nominale du rotor est ensuite maintenue constante par l'ajustement des pales par rapport à la direction du vent. L'énergie emmagasinée dans les supercondensateurs intégrés au système de propulsion assure le mouvement des pales pendant plus de 30 secondes. On trouve également des travaux sur leur utilisation dans les éoliennes dans un but de lissage de la puissance fournie au réseau [12].



**Figure I.6:** Utilisation des supercondensateurs dans le domaine des éoliennes

**d) Domaine des réseaux électriques :**

Les supercondensateurs sont aussi utilisés pour pallier aux défaillances de courtes durées du réseau électrique dans des systèmes d'alimentation sans interruption. En effet, 98% des défaillances électriques (chute de tension ou coupure électrique) durent moins de 10 secondes dans les applications de basse tension [12].

**e) Domaine militaire :**

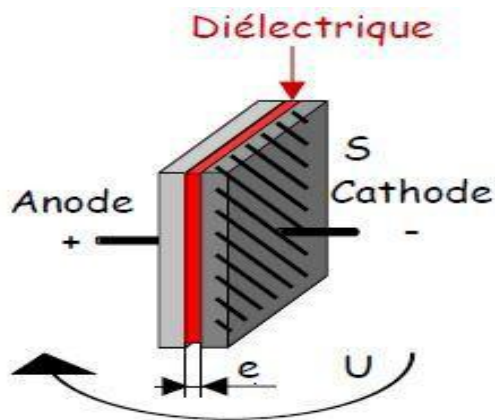
Les supercondensateurs équipent déjà de nombreux dispositifs militaires comme les émetteurs radios, les alimentations électriques de secours et de capteurs autonomes, les détonateurs, les systèmes d'orientation des radars de suivi des missiles balistiques [12].



**Figure I.7:** Application des supercondensateurs dans le domaine militaire, Radars de Surveillance aérienne (satellites, missiles balistiques,...).

**I.7 Différence entre supercondensateur et condensateur classique :**

Un condensateur est composé de deux électrodes, d'un isolant diélectrique entre les deux électrodes, et de deux éléments de connexion comme il est montré sur (la figure I.8). Pour permettre la liaison électrique du composant, un condensateur permet d'emmagasinier transitoirement une charge électrique entre les deux électrodes séparées par un isolant diélectrique [1].



**Figure I.8 :** Structure d'un condensateur

Le supercondensateur est comme un condensateur classique, il est composé de deux électrodes (armatures) séparées par une membrane isolante polarisable. Mais, à la différence d'un condensateur, il est doté d'une double couche électrique sur chaque interface électrode-électrolyte. De plus les électrodes sont conçues pour développer la plus grande surface possible, grâce à un support en charbon microporeux ou, plus récemment, en graphène. Ainsi, un supercondensateur peut stocker 10000 fois plus d'énergie qu'un condensateur, et conserve sa charge bien plus longtemps [1].

## Chapitre I : Introduction aux super-condensateurs

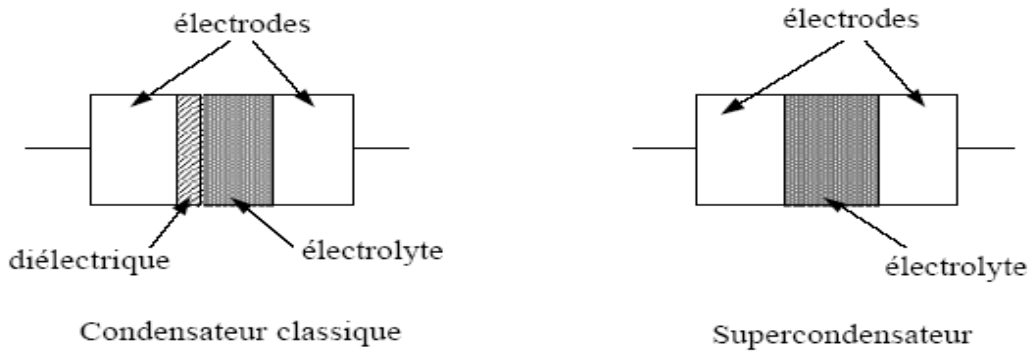


Figure I.9 : Condensateur classique et supercondensateur.

### I.8 Comparaison entre les supercondensateurs, les condensateurs classiques, et les batteries :

Le supercondensateur possède une puissance instantanée plus importante que celle des batteries et une énergie plus grande que celle des condensateurs classiques. Sa durée de vie est plus élevée que celle des batteries. Sur le diagramme de Ragone (Figure I.10), nous avons représenté les différents systèmes de stockage d'énergie électrique dans le plan puissance spécifique-énergie spécifique.

Ce diagramme montre que les condensateurs classiques possèdent une très grande densité de puissance mais une très faible énergie spécifique. Ils sont utilisés généralement pour des constantes de temps inférieures à quelques centaines de millisecondes. Les batteries ont une densité de puissance très faible et une énergie spécifique élevée. Elles peuvent être utilisées avec une constante de temps supérieure à quelques minutes.

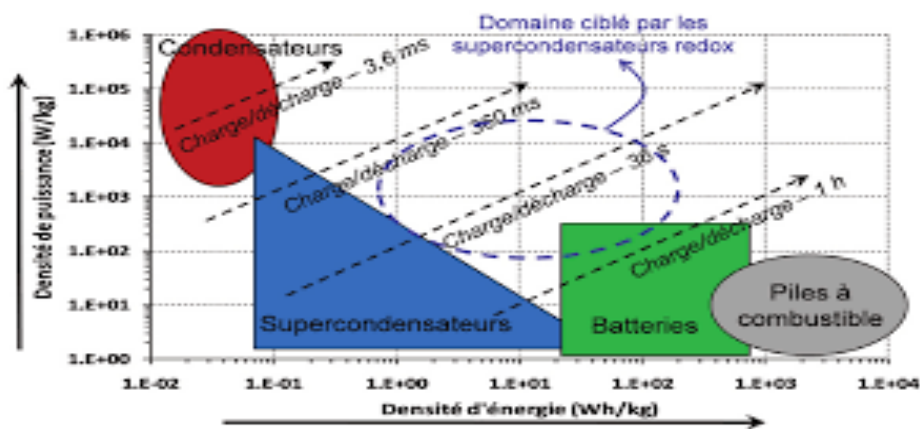
En ce qui concerne la pile à combustible, c'est un convertisseur d'énergie et non pas un élément de stockage.

Entre les batteries et les condensateurs classiques se trouvent les supercondensateurs qui sont utilisés pour stocker l'énergie avec une constante de temps inférieure à quelques dizaines de secondes [7]. Le tableau ci-dessous résume les performances de trois éléments de stockage d'énergie.

## Chapitre I : Introduction aux super-condensateurs

**Tab.I.1** : comparaison entre les éléments de stockage d'énergie [7].

	Condensateur Classique	supercondensateur	Batterie
Temps de charge $t_c$	$\mu s < t_c < ms$	$1s < t_c < 30s$	$1\text{heure} < t_c < 5\text{heures}$
Temps de décharge $t_d$	$\mu s < t_d < ms$	$1s < t_d < 30s$	$0.3\text{ heures} < t_d < 3\text{ Heures}$
Rendement (charge /décharge)	$>95\%$	Entre $85\%$ et $98\%$	Entre $70\%$ et $85\%$
Densité d'énergie (Wh/Kg)	$>10^6$	$10^4$	$< 10^3$
Densité d'énergie (Wh/Kg)	Entre 10 et 100	Entre 1 et 10	Entre 10 et 100
Durée de vie nombre de cycles	$10^{10}$	$10^6$	$10^3$



**Figure I.10** : Schéma comparatif.

### I.9 Avantages et inconvénients [13] :

#### ➤ Avantages :

1. courants de charge et décharge élevés (jusqu'à quelques 100 A pour les gros éléments).
2. faible durée de charge et décharge (de l'ordre de 1s à quelques 10s).
3. durée de vie ou nombre de cycles élevée (quelques 100 000 cycles) par rapport aux accumulateurs
4. Densité puissance élevée.
5. Etat de charge facile à gérer (linéaire en fonction de la tension).
6. Rendement élevé

#### ➤ Inconvénients :

1. Faible densité d'énergie
2. Tension maximale très faible par cellule (2,7V) pour la technologie charbon actif
3. Electrolyte dangereux (acétonitrile) charge/décharge
4. composants pouvant contenir de l'acétonitrile (inflammable et explosif)
5. comportements non linéaires du composant (depend de la temperature de fonctionnement)

### Conclusion :

Nous avons présenté, dans ce chapitre, un élément de stockage de l'énergie électrique adapté aux systèmes électriques, son principe de fonctionnement et ses principales catégories.

Les supercondensateurs suscitent un intérêt certain dans le domaine des transports et de conception des systèmes électriques. En l'espace de quelques années, ils sont devenus une réalité industrielle.

Les supercondensateurs sont un moyen fiable de stockage et d'échange d'énergie à forte puissance et courte durée. L'étude des caractéristiques physiques des supercondensateurs, est présentée aux chapitres suivants.

## BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

### BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

- [1] F.BELHACHEMI, « Modélisation et caractérisation des supercondensateurs à couche double électrique utilisés en électronique de puissance », thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2001.
- [2] P. SIMON, P.-L. TABERNA, C. PORTET, «Les supercondensateurs», La revue 3E.I, N°49, juin 2007, pp. 8-14.
- [3] N.Rizoug, « Modélisation électrique et énergétique des supercondensateurs et méthodes de caractérisation: Application au cyclage d'un module de supercondensateurs basse tension en grande puissance», thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologie de Lille - Lille I, 2006.
- [4]P. Azaïs, «Recherche des causes du vieillissement de supercondensateurs a électrolyte Organique à base de carbones actives», thèse doctorat, Université d'Orléans, novembre 2003.
- [5]S.J. Shanley, G. Dorval-Douville, J. Rozière, D.J.Jones, J.L. Pascal and F. Favier, "Manganese oxide nanocomposites as supercapacitor electrode materials: Preparation and electrochemical performances," ESSCAP'2004, Belfort, France.
- [6]G. HERLEM, B. FAHYS, M. HERLEM, "Nouveaux électrolytes non aqueux liquides pour supercapacités", Journées d'Etudes sur les Supercondensateurs, Paris, Février 1998.
- [7] Brahim Samir, « Contribution à la commande d'un système pile à combustible /super condensateur .Application au véhicule électrique », Mémoire de Master, université de mouloud mammeri de tizi-ouzou, 2015.
- [8] A. LAGRANGE, "Condensateurs", Technique de l'Ingénieur, Traité Electronique, pp. E2060 (1-17), Mai 1996.
- [9] X. ANDRIEU, L. MOREAU, B. PICHON, "Etude comparative d'électrodes de carbone Pour supercapacités à électrolyte organique", Journées d'Etudes sur les Supercondensateurs, Paris, Février 1998.
- [10]M.F. ROSE, "Performance characteristics of large surface areas chemical double-layer Capacitors", 33rd International Power Sources Symposium, pp. 572-591, Penningham, 1988.

## BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

[11] D. NAEGELE, "Polypyrrole supercapacitors", Electronic properties of conjugated polymers III – Basic models and applications: proceedings of International Winter School on Electronic Properties of Polymers and Related Compounds, Vol. 91, pp. 428-431, March 1989.

[12] S.AZIB, AB. ZAIDI, «Étude d'un Système de Stockage par un Supercondensateur», mémoire de master, Université Abderrahmane Mira de Béjaia, 2017.

[13] Nathalie Devellers «Caractéristique et modélisation de composant de stockage électrochimique et électrostatique », université de Franche-Comté, Thèse Doctorat., 2012

## **Chapitre II** : Caractéristiques physiques des supercondensateurs

### **II.1- Introduction :**

Les supercondensateurs ont une durée de vie finie, durant laquelle leurs constituants se dégradent. L'estimation de celle-ci est essentielle aux interventions préventives. Il faut donc connaître l'état du composant de stockage afin d'estimer sa vitesse de dégradation et d'approximer sa fin de vie [1].

Ce chapitre est consacré à la présentation des caractéristiques générales des supercondensateurs et leurs influences sur la durée de vie de ces derniers. La première partie est consacrée aux caractéristiques électriques et thermiques permettant de caractériser un supercondensateur. La deuxième partie est consacrée à définir la durée de vie d'un supercondensateur à l'aide de lois générales permettant de prédire la fin de vie. Enfin décrire les causes du vieillissement et les mécanismes de dégradation qui nous permettent de comprendre le vieillissement des supercondensateurs.

### **II.2- Caractéristiques électriques des supercondensateurs :**

#### **II.2.1-Energie et puissance spécifiques**

L'énergie et la puissance spécifiques sont les caractéristiques principales d'un supercondensateur [2], avec sa tension maximale  $U_{max}$  :

L'énergie spécifique, en  $Wh.kg^{-1}$ , est donnée par l'expression suivante :

$$E_{max} = \frac{C_{sc} \times U_{max}^2}{2 \times m} \quad (II.1)$$

La puissance, en  $W.kg^{-1}$ , est donnée par l'expression suivante :

$$P_{max} = \frac{U_{max}^2}{4 \times ESR \times m} \quad (II.2)$$

Dans ces deux équations :

- $U_{max}$  : la tension maximale aux bornes du supercondensateur (V).
- $C_{sc}$  : la capacité du supercondensateur (F).
- ESR : la résistance équivalente série ( $\Omega$ ).
- $m$  : la masse du supercondensateur (kg).

## Chapitre II : Caractéristiques physiques des supercondensateurs

Ces équations permettent de voir les paramètres qui influencent sur les performances d'un supercondensateur carbone/carbone.

L'énergie spécifique et la puissance spécifique dépendent toutes les deux du carré de la tension du supercondensateur, celle-ci étant limitée par la fenêtre de stabilité de l'électrolyte utilisé, l'utilisation d'électrolytes possédant une large stabilité électrochimique en potentiel est donc nécessaire pour augmenter la puissance et l'énergie. La puissance spécifique dépend de l'inverse de la résistance interne, c'est pour cela que les supercondensateurs doivent avoir une résistance la plus faible possible.

Le choix de matériaux ayant de grandes conductivités intrinsèques et la diminution des résistances d'interface matière active/collecteur de courant, matière active/électrolyte, électrolyte/séparateur permet d'augmenter la puissance. L'énergie spécifique, elle, dépend de la capacité. Le développement de matériaux possédant une grande capacité est donc nécessaire. Les charbons actifs sont des matériaux largement étudiés car ils possèdent de grandes surfaces spécifiques permettant d'obtenir de grandes capacités [3].

### II.2.2- Tension :

La tension maximale aux bornes du supercondensateur dépend de la nature de l'électrolyte et des collecteurs de courant choisis. Les électrolytes aqueux ont un domaine de stabilité théorique de 1,2V. Ils conduisent à des systèmes dont la tension nominale n'excède pas 0,8- 0,9V, du fait des réactions d'oxydo-réduction de l'eau apparaissant pour des potentiels inférieurs.

Cependant, la conductivité de ces électrolytes est élevée, ce qui conduit à des résistances spécifiques faibles pour les systèmes fonctionnant en milieux aqueux. Au contraire les électrolytes organiques ont un domaine de stabilité beaucoup plus étendu, de l'ordre de 3V et plus dans certains cas, mais ont une conductivité beaucoup plus faible. Un électrolyte typique de supercondensateur est constitué d'un solvant et un sel en général fluoré [2].

La tension entre les deux bornes du supercondensateur doit être limitée pour éviter la décomposition de l'électrolyte à moins de 3 V [4]. Aujourd'hui sur le marché on trouve des supercondensateurs ayant des tensions maximales d'application allant jusqu'à 3 V [1].



**Figure II.1** : Supercondensateur Maxwell 3000 F/3 V.

Les supercondensateurs de 3000F de Maxwell sont de puissants dispositifs de stockage d'énergie qui peuvent être utilisés dans une variété d'applications. En 2022, on peut les utiliser dans des domaines tels que les véhicules électriques, les systèmes de stockage d'énergie, les réseaux électriques intelligents, les systèmes d'énergie renouvelable, les appareils électroniques mobiles, etc.

### II.2.3- Capacité :

La capacité, exprimée en farads (F), correspond comme pour un condensateur classique à la quantité de charge électrique stockée pour une différence de potentiel donnée.

La capacité  $C$ , sous l'hypothèse d'une géométrie plane [1], peut s'exprimer comme suit :

$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \frac{S}{D} \quad (\text{II.3})$$
 Avec  $\epsilon_0$  la permittivité absolue du vide,  $\epsilon_r$  la permittivité relative de l'électrolyte,  $S$  la surface de l'électrode,  $D$  la distance entre les centres des charges ioniques et électroniques en vis à vis. Grâce au choix des matériaux des constituants du supercondensateur, on peut atteindre de très grande capacité allant jusqu'à plusieurs milliers de farads [7]. Toutefois, cette capacité non linéaire est fortement liée à la tension de polarisation du supercondensateur [6].

La modélisation de la relation entre la capacité et la tension, est donnée par un modèle simple linéaire [6] :

$$C(v) = C_0 + kV \quad (\text{II.4})$$

La capacité est modélisée ici par une capacité de valeur constante  $C_0$  et une capacité qui évolue de façon linéaire avec la tension  $V$ ,  $k$  est la pente de la droite qui représente la relation linéaire entre  $C$  et  $V$ .

Dans ce modèle, on suppose que la relation entre la capacité et la tension est linéaire, ce qui signifie que pour chaque augmentation d'unité de tension, la capacité change de  $k$  unités. L'ordonnée à l'origine,  $C_0$  représente la capacité lorsque la tension est nulle.

Cependant, il est important de noter que ce modèle simple linéaire peut ne pas être approprié pour toutes les situations, et d'autres modèles plus complexes peuvent être nécessaires pour décrire correctement la relation entre la capacité et la tension dans certains contextes.

### II.2.4- Résistance interne :

La résistance série  $R$  est la résistance du supercondensateur, elle se compose de la résistance d'électrolyte pour une grosse partie, mais également des différentes résistances intervenant à l'électrode: les résistances de contact et la résistance intrinsèque des matériaux. La résistance des systèmes fonctionnant en milieu aqueux est en général plus faible que la résistance des systèmes en milieu organique, du fait des différences de conductivité existant entre les électrolytes aqueux et ceux utilisant différents solvants non-aqueux. La résistance est une grandeur très importante car elle conditionne fortement la puissance délivrée par le supercondensateur, celui-ci bénéficie d'une résistance interne faible comparé aux autres éléments de stockage d'énergie électrique [2].

### II.2.5- Rendement :

La notion de rendement n'est pas unique. Il existe différentes terminologies derrière ce terme. L'expression du rendement la plus répandue est celle du rendement énergétique, correspondant au rapport entre l'énergie restituée et l'énergie absorbée. Les supercondensateurs grâce à leur principe de stockage électrostatique et leur faible résistance interne bénéficient d'un rendement énergétique élevé très proche de l'unité (entre 85 % et 98 %) [8].

### II.3-Caractéristiques thermiques :

Les effets thermiques intervenants au cours des réactions de stockage dans les dispositifs électrochimiques sont un point clé de leur fonctionnement [10]. La chaleur générée dans un supercondensateur lors de la charge et de la décharge a pour effet d'élever sa température et de modifier l'ensemble des propriétés caractéristiques du composant, notamment la capacité électrique et la conductivité de l'électrolyte dans les pores. La connaissance des caractéristiques thermiques permet d'aboutir à des géométries convenables avec les échanges d'énergie à haute puissance, d'assurer la sécurité et une durée de vie plus longue.

D'une manière générale, les caractéristiques thermiques sont liées au transport des électrons et des ions dans les conducteurs électroniques et ioniques mais aussi à l'interface électrode électrolyte. Ils diffèrent selon les processus de stockage mis en jeu : faradiques et non faradiques [11].

### II.3.1-Pertes par effet Joule :

L'effet Joule se produit dans tout matériau conducteur électriquement. Dans un supercondensateur, ces pertes correspondent à la génération de chaleur liée au transport des électrons dans les phases solides (électrodes, collecteurs de courant) et aux ions dans les phases liquides (électrolyte, y compris l'électrolyte présent dans les pores des électrodes et du séparateur). L'effet Joule est un phénomène lié à la présence des atomes ou des molécules constituant la matière traversée et qui constituent un frein au déplacement des porteurs de charge. Les interactions entre les porteurs de charge et ces atomes donnent lieu à des dissipations de l'énergie électrique sous forme d'énergie thermique.

Ces dissipations dégradent le rendement électrique du supercondensateur et des dispositifs de stockage de l'énergie. L'expression générale de la puissance joule  $P_j(W)$  dissipée lors du passage d'un courant  $I$  (A) dans un milieu conducteur est donnée par la relation suivante :

$$P_j = R \times I^2 \quad (II.5)$$

La principale difficulté dans la détermination de cette expression est de déterminer la résistance  $R$  ( $\Omega$ ) du matériau qui dépend non seulement de la nature de ce dernier, mais peut également dépendre de la géométrie, de la température, voire même des conditions d'utilisation du dispositif : la notion de résistance n'est souvent pas une valeur intrinsèque du dispositif [11].

### II.4-Durée de vie des supercondensateurs :

La durée de vie d'un supercondensateur est le temps durant lequel l'élément est capable de remplir ses fonctions dans ses conditions d'utilisation ou le temps nécessaire pour que le supercondensateur atteigne son critère de fin de vie. La durée de vie est un paramètre important à estimer. Elle permet entre autres d'envisager et d'organiser les opérations de maintenance et donc de mieux gérer l'arrêt du système et le remplacement de l'élément de stockage en fin de vie et d'éviter aussi les arrêts non contrôlés. Ceci permet d'améliorer la disponibilité du système. Le supercondensateur peut engendrer des problèmes de sécurité car il peut émettre un gaz toxique lors de l'apparition de fuite de l'électrolyte à partir d'un certain niveau de vieillissement. Il peut donc être nécessaire de prévoir la fin de vie de l'élément utilisé pour garantir l'absence de danger pour l'utilisateur. Différentes études se sont

intéressées à l'estimation de la durée de vie du supercondensateur et à la définition de lois généralistes qui permettent de prédire la fin de vie de l'élément de stockage en fonction des contraintes qui lui sont appliquées. Nous tenterons dans ce qui suit d'en citer quelques-unes [1].

### II.4.1- Loi d'Arrhenius :

Cette loi permet d'estimer la durée de vie d'un composant en fonction de sa température.

A la base la loi d'Arrhenius permet de définir la vitesse d'une réaction chimique en fonction de la température. La vitesse de réaction est exprimée en  $s^{-1}$ . Son inverse noté ( $\tau$ ) définira donc la durée de vie de la réaction [9]. La fin de vie du supercondensateur provenait essentiellement de réactions chimiques. Cette loi est donc adaptée pour prédire la fin de vie d'un supercondensateur pour une température d'utilisation connue [1].

La loi d'Arrhenius est exprimée comme suit :

$$\tau_A = \frac{1}{K(T_{sc})} = \frac{1}{A} \cdot e^{\left(\frac{E_A}{R \cdot T_{sc}}\right)} \quad (\text{II.6})$$

- $\tau_A$  : La durée de vie du supercondensateur exprimée en s.
- $K(T_{sc})$  : La vitesse de la réaction exprimée en  $s^{-1}$ .
- $A$  : le facteur d'Arrhenius exprimé en  $s^{-1}$ .
- $E_A$  : L'énergie d'activation de la réaction exprimée en eV.
- $R$  : la constante de Boltzmann ( $8,617 \cdot 10^{-5}$  eV. K $^{-1}$ ).
- $T_{sc}$  : La température, maintenue constante, du supercondensateur en K.

### II.4.2-Loi d'Eyring :

La loi d'Arrhenius prend en considération uniquement la contrainte de température dans la prédiction de la durée de vie. Or la température, n'est pas la seule contrainte agissant sur le vieillissement du supercondensateur. La loi d'Eyring, très utilisée en fiabilité, généralise la loi d'Arrhenius et permet d'estimer la durée de vie d'un élément ou d'un système en incluant plusieurs paramètres. Chacun de ces paramètres est identifié comme accélérateur de

## Chapitre II : Caractéristiques physiques des supercondensateurs

mécanisme de dégradation. Grâce à cette loi, les contraintes de températures, de tension et de courant peuvent donc être prises en considération dans l'estimation de la durée de vie.

La loi d'Eyring sous sa forme simplifiée s'exprime comme suit [12] :

$$\tau_E(T_{SC}, U_{SC}, \dots) = \tau_0 \cdot e^{\left(\frac{-T_{SC}}{T_0}\right)} \cdot e^{\left(\frac{-U_{SC}}{U_0}\right)} \dots \dots \dots \quad (\text{II.7})$$

- $\tau_E$  est la durée de vie du supercondensateur exprimé en (h, s, ...),
- $\tau_0, T_0$  et  $U_0$  sont des constantes exprimées respectivement en (s, h, ...), ( $^{\circ}\text{C}$ ) et (V),
- $T_{SC}$  et  $U_{SC}$  sont la température et la tension du supercondensateur exprimées respectivement en ( $^{\circ}\text{C}$ ) et (V).

### II.5-Vieillessement des supercondensateurs :

Les supercondensateurs bénéficient d'une durée de vie importante comparée à celle des batteries grâce à leurs processus de stockage d'énergie généralement électrostatique. Néanmoins, ils ont une durée de vie limitée. Le processus de vieillissement se traduit par une dégradation des performances au cours du temps jusqu'à atteindre la fin de vie. Rappelons que la dégradation représente l'évolution irréversible des caractéristiques d'un composant avec le temps [1].

#### II.5.1-Causes du vieillissement :

Les causes du vieillissement sont les circonstances qui conduisent aux mécanismes de dégradation. Les causes considérées ici sont intrinsèques. Elles sont dues à la conception et à la constitution du supercondensateur. Le charbon actif, constituant l'électrode à base de carbone, nécessite des transformations, appelées processus d'activation pour devenir hautement poreux.

Ce processus d'activation n'est pas parfait et laisse des résidus tels que le soufre, l'azote, l'hydrogène, l'oxygène. Par ailleurs certaines impuretés peuvent être présentes dans l'électrolyte [13].

#### II.5.2- Mécanismes de dégradation :

Les mécanismes de dégradation sont les processus physiques, chimiques ou autres qui conduisent à la défaillance. Le charbon actif, peut contenir des groupes fonctionnels de surface comme par exemple, une quantité infime d'eau. L'eau s'électrolyse au-delà de 1,23 V

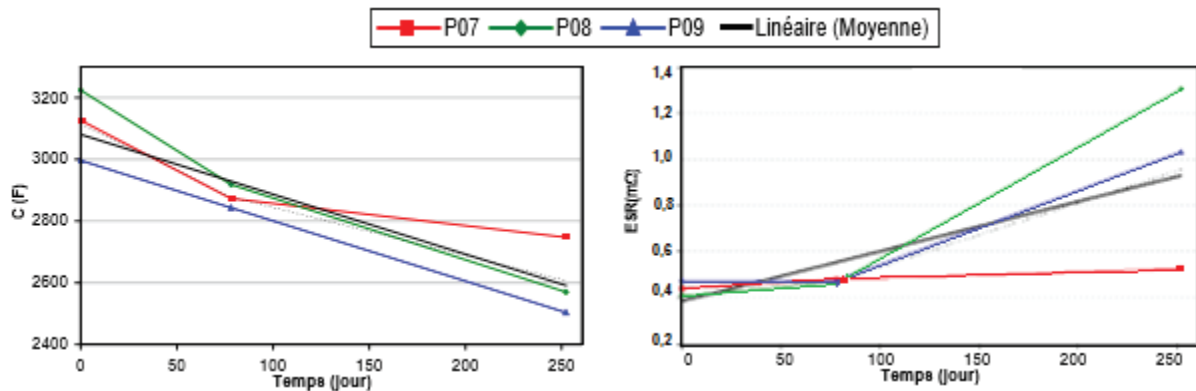
et produit un dégagement gazeux (H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>). Les groupes fonctionnels de surface sont très réactifs ; sous des contraintes de tension et de température, ils peuvent donc produire un dégagement gazeux (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>) et des dépôts solides (fluor, azote, bore...) en réaction avec les molécules et les impuretés présentes dans l'électrolyte.

Enfin, la dégradation du liant au cours du temps peut entraîner aussi la production de particules et une usure du contact électrode/collecteur [14]. Les dépôts solides bouchent les pores des électrodes en charbon actif. Les émanations gazeuses, quant-à-elles, errent à l'intérieur du supercondensateur, celle-ci peuvent obstruer les pores des électrodes et du séparateur, et entraînent l'augmentation de la pression interne. Cette augmentation de pression peut avoir plusieurs conséquences telles que la fissuration de l'électrode et l'altération du contact électrode/collecteur. Une forte augmentation de pression peut entraîner la fuite de l'électrolyte [1].

### II.5.2.1-Modes de dégradation

Les modes de dégradation sont les effets par lesquels la dégradation se manifeste. Au niveau de l'électrode, les particules gazeuses et solides entraînent une limitation de la pénétration des ions à l'intérieur des pores et donc une réduction de la surface accessible. Cette réduction de surface diminue la capacité de la cellule. Au niveau du séparateur, les particules gazeuses qui y sont piégées entraînent un ralentissement du transfert ionique qui augmente la résistance interne du supercondensateur. L'augmentation de cette résistance est aussi causée par l'altération de la liaison collecteur/électrode. [15]. Ainsi, les modes de dégradation du supercondensateur sont majoritairement représentés par la baisse de la capacité et l'augmentation de la résistance équivalente série ESR [16].

La figure II.2 représente l'évolution de ces deux grandeurs caractéristiques à travers le temps (en jours) pour trois supercondensateurs (P07, P08 et P09). Ceux-ci ont subi un test de vieillissement accéléré à une tension de 2,5 V et une température de 60 °C. On observe bien la chute de la capacité et la hausse de l'ESR en fonction du temps [12]



**Figure II.2** : Evolution de l'ESR et de la capacité pendant un vieillissement accéléré.

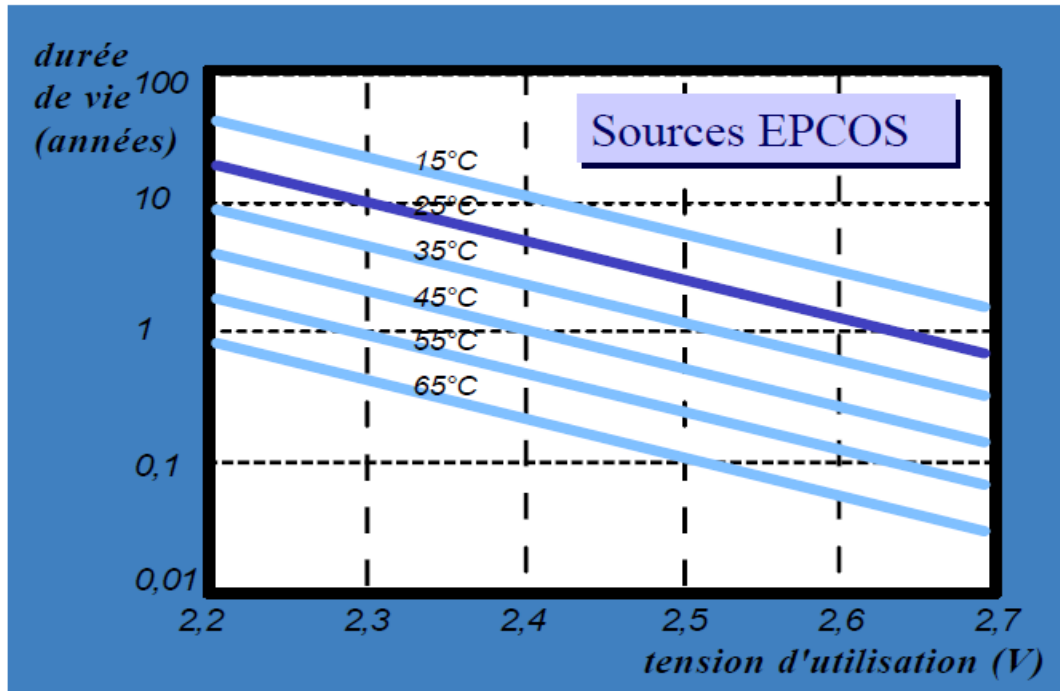
Rappelons qu'un vieillissement accéléré est une méthode par laquelle on tente de reproduire et de mesurer les effets du vieillissement naturel ou de l'usure sur une durée limitée plus courte que la normale. Les deux types de vieillissement accéléré existants sont le calendaire et le cyclage. Le test de vieillissement calendaire consiste à maintenir la cellule à un potentiel constant et à une température relativement élevée. Le test de vieillissement par cyclage consiste à appliquer un certain profil de cyclage alterné (charge, décharge, repos) de manière répétitive. La diminution de la capacité se répercute négativement sur l'énergie stockée. Une baisse importante de la capacité peut devenir critique lorsque la cellule ne répond plus aux besoins de l'application en termes d'énergie. L'augmentation de l'ESR entraîne des rendements énergétiques plus faibles, des chutes de tension plus importantes à chaque début et fin de charge ou de décharge et un échauffement de la cellule plus fort. Une augmentation importante de l'ESR entraîne un échauffement qui peut amener la cellule à dépasser ses limitations et causer une défaillance brusque [1].

Or, l'évolution de ces deux paramètres est continue au cours du temps. On peut définir donc un critère de défaillance ou de fin de vie du supercondensateur grâce à l'utilisation d'un seuil de capacité et/ou de résistance au-delà duquel le composant est considéré comme étant inutilisable. Les constructeurs définissent usuellement comme critère fin de vie une baisse de capacité de 20 % de leur valeur initiale et/ou une augmentation de leur résistance équivalente série de 100 % par rapport à leur valeur initiale [17].

### II.5.3-Contraintes agissant sur le vieillissement :

Le mécanisme de dégradation d'un supercondensateur est dépendant principalement de sa température, de sa tension.

En effet, les réactions pseudo-capacitives non désirées ont une vitesse d'apparition plus importante à fort potentiel et haute température. La figure II.3 représente le rapport entre la durée de vie d'un supercondensateur et sa tenue en tension et en température [18].



**Figure II.3** : Durée de vie d'un supercondensateur en fonction de la tension d'utilisation et de la température.

Les études récentes se sont intéressées à l'influence du courant sur la durée de vie du supercondensateur. Différents essais de vieillissement accéléré en cyclage ont été réalisés et leurs analyses ont démontré l'influence du niveau de courant (hors échauffement global intrinsèque) sur la cinétique de dégradation du supercondensateur [19]. Un fort courant est aussi amplificateur des réactions parasites pseudo-capacitives. Il peut entraîner des échauffements localisés de la cellule ce qui accélère son vieillissement [1].

### II.6 Conclusion :

Nous avons présenté, dans ce chapitre, les caractéristiques électriques et thermiques des supercondensateurs, ensuite, leur durée de vie durant laquelle l'élément est apte à fonctionner avant d'atteindre sa fin de vie, enfin, nous avons évoqué le problème du vieillissement, ses causes et les mécanismes de dégradation. Pour des raisons de maintenabilité et de sécurité, il est essentiel de suivre l'état des supercondensateurs constituant le module de stockage, afin de détecter les éléments défectueux, puis les remplacer pour garantir la disponibilité de tout le système [1].

## BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

### BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

- [1].S.Shili, «Contrôle des circuits d'équilibrage des systèmes de stockage d'énergie (supercondensateurs) en vue d'estimer et d'améliorer leur durée de vie».Thèse de doctorat, L'Université Claude Bernard, Lyon 1,2016.
- [2]. Pandolfo A.G. and. Hollenkamp A.F, «Carbon properties and their role in supercapacitors»; Journal of Power Sources; 157 (2006) 11-27
- [3].C. LARGEOT, « Développement de supercondensateurs carbone/carbone : relation entre la taille des ions de l'électrolyte et la taille des pores de la matière active».Thèse de doctorat, L'Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2009.
- [4]. T. Morimoto, K. Hiratsuka, Y. Sanada, and K. Kurihara, «Electric double-layer capacitor using organic electrolyte», J. Power Sources, vol. 60, no. 2, pp. 239–247, Jun. 1996.
- [5]. P. SIMON, P.-L. TABERNA, C. PORTET, «Les supercondensateurs», La revue 3E.I, N°49, juin 2007, pp. 8-14.
- [6]. Y. Diab, «Etude et modélisation des supercondensateurs Applications aux systèmes de puissance».Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon1, 2009.
- [7]. Y. Zhang, H. Feng, X. Wu, L. Wang, A. Zhang, T. Xia, H. Dong, X. Li, and L. Zhang, «Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review»,2nd Int. WorkshopHydrog. Int. WorkshopHydrog., vol. 34, no. 11, pp. 4889–4899, Jun. 2009.
- [8]. N.Rizoug, « Modélisation électrique et énergétique des supercondensateurs et méthodes de caractérisation: Application au cyclage d'un module de supercondensateurs basse tension en grande puissance», thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologie de Lille - Lille I, 2006.
- [9]. P. Venet, «Amélioration de la sûreté de fonctionnement des dispositifs de stockage d'énergie», Mémoire d'Habilitation à Diriger les Recherches, Université Claude Bernard, Lyon 1, 2007.

## BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

- [10]. Guillemet P., Scudeller Y., Brousse T., «Multi-level reduced thermal modelling of electrochemical capacitors». *Journal of Power Sources*, 2006, vol. 157(1),p. 630-640.
- [11].Y. Dandeville, « Analyse thermique et électrochimique de supercondensateurs carbone-MnO<sub>2</sub> en milieu aqueux», Thèse de doctorat, Université de Nantes, 2012.
- [12]. P. Kreczanik, «Etude de la fiabilité et du vieillissement d'un système de stockage par supercondensateurspour l'alimentation partielle et ponctuelle d'un trolleybus grâce à la récupération de l'énergie de freinage.Approche du composant au système de stockage», Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon1,France, 2011.
- [13]. R. German, P. Venet, A. Sari, O. Briat, and J.-M. Vinassa, «Improved Supercapacitor Floating Ageing Interpretation Through Multipore Impedance Model Parameters Evolution», *Power Electron. IEEE Trans. On*, vol. 29, no. 7, pp. 3669–3678, Jul. 2014.
- [14]. E.H. El Brouji, «Prise en compte du vieillissement dans la modélisation des supercondensateurs», Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, France, 2009.
- [15]. P. Azais, L. Duclaux, P. Florian, and D. Massiot, «Causes of supercapacitors ageing in organic electrolyte», *J. Power Sources*, vol. 171, pp. 1046–1053, 2007.
- [16]. R. Kotz, P. W. Ruch, and D. Cericola, «Aging and failure mode of electrochemical double layer capacitors during accelerated constant load tests»,*J. Power Sources*, vol. 195, no. 3, pp. 923 – 928, 2010.
- [17]. M. Technologies, Application note: Maxwell Technologies BOOSTCAP Energy Storage Modules Life Duration Estimation, pp.4-5, 2007.
- [18].EPCOS, «UltraCap™ double layer capacitors - A new energy storage device for peak power applications».2001.
- [19]. M. Uno and K. Tanaka, «Accelerated Charge, Discharge Cycling Test and Cycle Life Prediction Model for Supercapacitors in Alternative Battery Applications», *Ind. Electron. IEEE Trans. On*, vol. 59, no. 12, pp.4704 –4712, Dec. 2012.

### Chapitre III: Supercondensateur à charbon activé (actif)

#### III.1 Introduction

On appelle charbon actif, tout charbon ayant subi une préparation particulière et qui, possède à un haut degré la propriété de fixer et de retenir certaines molécules amenées à son contact. Il s'agit d'une structure amorphe composée principalement d'atomes de carbone, généralement obtenue après une étape de carbonisation d'un précurseur à haute température.

Nous aborderons dans ce chapitre les origines du carbone activé, les méthodes d'activations, ensuite la porosité du carbone actif et les différents types de pores qui existent dans la matière active, l'influence de la présence d'impuretés dans le carbone sur l'adsorption des ions ainsi que la conductivité électronique entre la matière active et les ions de l'électrolyte. Nous concluons ce chapitre par la constitution du supercondensateur à charbon activé.

#### III.1 Le Charbon actif

##### III.1.1 Origine du carbone activé

Grâce à leur fort pouvoir d'adsorption, les carbones activés sont utilisés notamment, pour neutraliser des odeurs, des impuretés organiques ou inorganiques issues des déchets industriels. Carbone activé est un terme définissant un ensemble de matériaux carbonés amorphes qui ont la particularité d'avoir un fort degré de porosité. La plupart des matériaux à base de carbone peuvent potentiellement être activés. Les matières premières les plus couramment utilisées sont le charbon, les coques de noix de coco, le bois, la tourbe et certains résidus pétroliers [1].

Le matériau est calciné en absence d'oxygène pour obtenir un solide amorphe riche en carbone. La structure et la nature chimique d'un charbon actif évoluent tout au long du processus de fabrication. Sa structure est formée de feuillets de carbone arrangés de manière irrégulière laissant des interstices entre eux.

## Chapitre III : Supercondensateur a charbon activé (actif)

Ainsi, le matériau ne possède qu'une porosité rudimentaire dite primaire (pores trop petits ou en nombre restreint) et ne peut être employé comme adsorbant sans un traitement complémentaire. En conséquence, le pouvoir adsorbant du charbon est créé ou augmenté en éliminant par un procédé d'activation des goudrons et autres matières carbonées désorganisées issues de la décomposition du composé organique qui obstruent les pores.

### III.1.2 Processus d'activation du carbone

Le processus d'activation permet à la fois d'augmenter la surface poreuse et d'augmenter le diamètre des pores. La distribution de la taille des pores dépend fortement de la nature du carbone et de sa méthode d'activation. Il existe deux procédés d'activation, l'activation physique et l'activation chimique [1].

#### a) Activation physique

L'activation physique consiste en une oxydation du carbonisat obtenu à haute température (750-1000°C) par un agent gazeux faiblement oxydant pendant 24 à 72 heures. Les gaz principalement utilisés, seuls ou en mélange, sont l'air, la vapeur d'eau ainsi que le dioxyde de carbone. La réaction progresse plus facilement suivant les directions où le carbone est le moins dense : elle crée ainsi des tunnels, développant la microporosité.

Ce procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui peut conduire à une inhomogénéité de la porosité. Le contrôle de la température est un paramètre important : en dessous de 800°C, la vitesse de réaction est trop lente et économiquement inintéressante.

Au-delà de 1000°C, la réaction érode le matériau dont la taille réduit considérablement tandis que l'intérieur du carbonisat reste inactivé. De plus, la maîtrise du procédé doit être complète pour créer une taille de pore bien définie, uniforme et adaptée aux applications visées. Généralement, les charbons actifs produits par cette activation physique présentent une structure poreuse fine [2].

#### b) Activation chimique

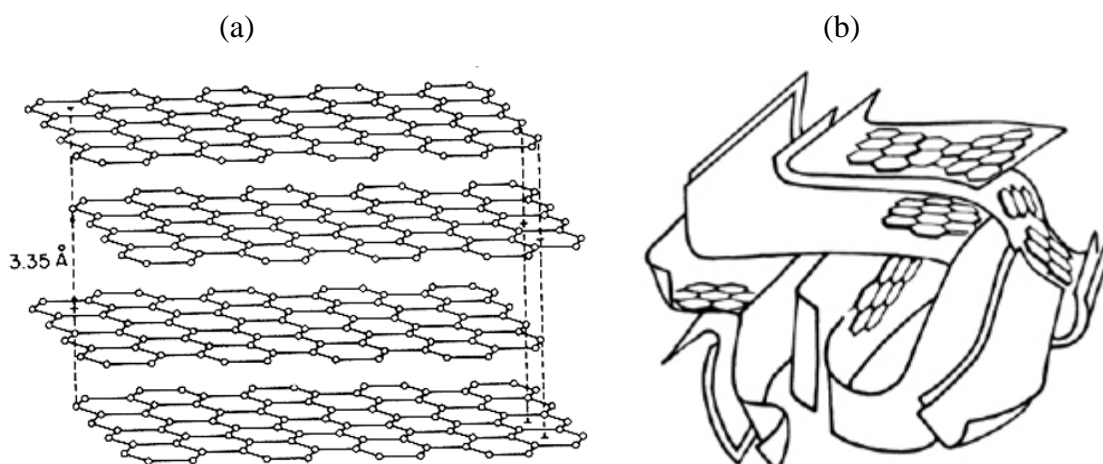
En ce qui concerne le procédé chimique, la carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément entre 400 et 600°C en présence de catalyseurs d'oxydation : acide phosphorique, acide sulfurique, sulfure de potassium, chlorure de zinc, sels de cuivre, potasse... Ces agents

### Chapitre III : Supercondensateur a charbon activé (actif)

chimiques favorisent la déshydratation. Le matériau brut est imprégné de ces agents mis sous forme de pâte puis, ce mélange est chauffé.

La réorganisation structurale permet de développer une microporosité et une mésoporosité par élargissement du diamètre des pores. La taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation : plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand. Généralement, les charbons actifs produits par cette activation chimique présentent une structure poreuse ouverte (les pores débouchent à la surface du grain), idéale pour l'adsorption de grosses molécules [3].

Le degré d'activation (ou taux d'activation) est un facteur important, il est souvent appelé « burn-off » et caractérise la qualité de la porosité. En effet, la réaction d'activation produit un matériau poreux de masse inférieure à sa masse initiale. Le degré d'activation augmente avec la durée de l'activation. La fabrication des charbons actifs s'achève par un lavage à l'eau pure ou des acides minéraux pour éliminer les cendres [1].



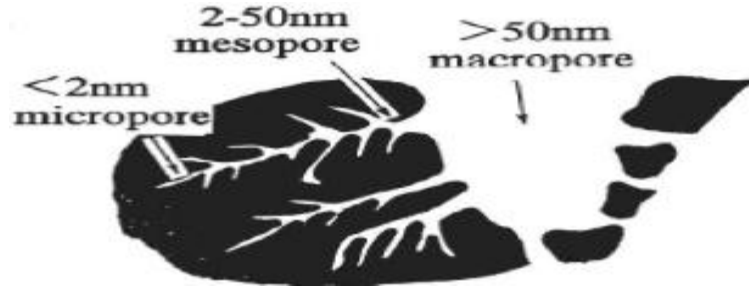
**Figure III.1** Structure microcristalline du graphite (a) et du carbone activé (b).

#### III.2 Porosité des carbones

L'adsorption de gaz est la méthode la plus couramment utilisée pour déterminer la surface spécifique et la porosité des charbons actifs utilisés. Un des gaz le plus utilisé est l'azote, certains utilisent également l'argon ou le dioxyde de carbone afin de caractériser plus particulièrement les micropores sur les carbones. D'après la classification proposée par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), il existe trois types différents de pores [4] :

### Chapitre III : Supercondensateur a charbon activé (actif)

- les macropores dont le diamètre est supérieur à 50 nm
- les mésopores dont le diamètre est compris entre 2 et 50 nm
- les micropores dont le diamètre est inférieur à 2 nm



**Figure III.2** : Schéma illustrant la porosité développée dans un grain de charbon actif.

Pour les pores dont le diamètre est inférieur à 1 nm, l'IUPAC parle même, d'ultramicro pores ou nanopores. Les termes d'ultramicro pores pour des pores dont le diamètre est inférieur à 0,7 nm et de micropores secondaires ou supermicro pores pour des pores dont le diamètre est compris entre 0,7 nm et 2 nm. La théorie BET (Brunauer, Emmett et Teller) permet de mesurer la surface spécifique et la distribution de la taille des pores. Cependant lorsque les carbones possèdent des micropores, la surface spécifique mesurée par BET est surestimée car la densité de l'azote dans les micropores est différente de celle de l'azote liquide. Ainsi, les méthodes de calculs DFT (Density Functional Theory) et NLDFT (Non Local Density Functional Theory), à partir d'isothermes d'adsorption d'argon, permettent de mesurer la surface spécifique et la distribution de taille de pores lorsqu'il y a des micropores [4].

#### III.2.1 Détermination de la surface spécifique par la méthode BET

La surface spécifique des matériaux poreux peut être calculée par l'équation de Brunauer Emmett-Teller (BET). Le modèle BET relie le volume d'adsorbat  $v$  à la pression relative d'équilibre  $p/p^0$  d'après l'équation suivante :

$$\frac{1}{v[(\frac{p^0}{p})-1]} = \frac{c-1}{v_m c} \left(\frac{p}{p^0}\right) + \frac{1}{v_m c} \quad (\text{III.1})$$

### Chapitre III : Supercondensateur a charbon activé (actif)

- $v$  est le volume d'adsorbat
- $p/p^\circ$  le rapport de la pression d'équilibre du gaz et de sa pression de vapeur saturante
- $v_m$  la quantité d'adsorbat pour recouvrir la totalité de la surface de l'adsorbant par une couche monomoléculaire
- $c$  constante liée à l'énergie d'adsorption de la première couche  $E_1$ , à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbat  $E_l$ , à la température  $T$ ,  $R$  étant la constante des gaz parfaits.  $c$  est décrit selon Equation :

$$c = \exp \left[ \frac{E_1 - E_l}{RT} \right] \quad (\text{III.2})$$

A partir de la pente (b) et de l'ordonnée à l'origine (a), il est possible de déduire le paramètre  $c$  et  $v_m$ :

$$v_m = \frac{1}{a+b} \quad (\text{III.3})$$

$$c = 1 + b/a \quad (\text{II.4})$$

Connaissant la surface occupée à 77 K par une molécule d'Ar ( $s$ ,  $0,166 \text{ nm}^2$ ), on en déduit la surface spécifique, surface BET en  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , du carbone activé :

$$S_{BET} = \frac{v_m \cdot N \cdot S}{V_m} \cdot \frac{1}{m_{carbone}} \quad (\text{III.5})$$

Ou

- $S_{BET}$  est la surface BET (en  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )
- $v_m$ , le volume de la monocouche (en  $\text{m}^3$ )
- $V_m$ , le volume molaire d'Ar à 77K (en  $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )
- $m_{carbone}$ , la masse de carbone activé (en g)
- $N$ , le nombre d'Avogadro (en  $\text{mol}^{-1}$ )
- $S$ , la surface occupée par une molécule d'Ar ( $0,166 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ )

Même si cette théorie est largement utilisée pour l'analyse de nombreux matériaux, il est admis actuellement que l'équation BET n'est pas la plus adaptée à la caractérisation de matériaux ultra-microporeux, du fait de la condensation capillaire [6].

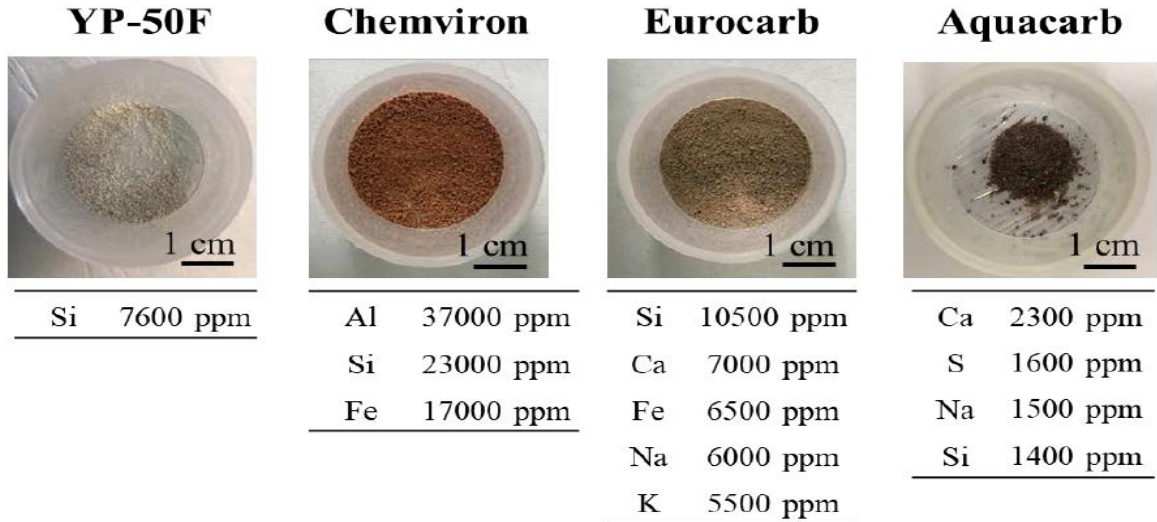
### III.3 Influence de la présence d'impuretés dans le carbone

Il a été montré que le pourcentage d'impuretés dans le carbone est un paramètre clé impactant le processus d'adsorption des ions. En effet, Sugo et al [5]. Ont noté un lien direct entre le taux d'impuretés métalliques et l'amplitude du courant de fuite ; ce taux est contrôlé par une étape de raffinage. Montrent que la quantité d'impuretés doit être au plus de 100 ppm, idéalement 50 ppm (partie par million). Lorsque ces impuretés sont des éléments électrochimiquement activés, notamment conducteurs électriques, par exemple Fer. Dans ce dernier cas, une partie du courant s'écoule donc en pure perte à cause de cette réaction parasite qui peut se dérouler indéfiniment. On dit que la cellule est le siège d'une boucle redox, appelée aussi navette électrochimique. Ce phénomène participe donc à augmenter du courant de fuite [6].

#### III.3.1 Pureté des carbones

Pour déterminer le taux et la composition des cendres, 20 grammes de carbone sont chauffés légèrement au-dessus de la température de dégradation du carbone à 800 °C pendant 12 heures (Figure 3.3). Les analyses par Fluorescence X sont faites après oxydation complète du carbone. Les quantités d'éléments étrangers sont présentées en ppm. Seuls sont présentés les éléments détectés dans les cendres dont le pourcentage est supérieur à 1000 ppm. Ces éléments proviennent principalement des carbones étant d'origine végétale des sols de culture. Pour l'YP-50F, 1 %m de cendres a été obtenu après oxydation complète, correspondant à 7600 ppm de silicium. Le reste est constitué de soufre, de potassium et d'aluminium dont la quantité totale est inférieure à 1000 ppm. Les 1 %m de cendres du carbone Aquacarb se répartissent en éléments de type soufre, calcium, silicium et sodium. Mis à part le soufre, ces éléments présentent une activité électrochimique très limitée dans les domaines de potentiels étudiés ; ils ne sont pas a priori néfastes pour le bon fonctionnement des électrodes. Les deux autres carbones ont un taux de cendres élevé, mais possèdent en particulier un pourcentage atomique en fer non négligeable, ce qui pourra présenter a priori un risque de vieillissement accéléré de ces carbones. Les analyses des cendres du carbone Chemviron contiennent d'autre part un taux important d'aluminium pouvant également s'avérer nuisible en termes de stabilité en vieillissement. Parmi ces différents carbones, l'YP-50F est celui possédant le plus faible taux de cendres, majoritairement à base de Si, possiblement sous forme de SiO<sub>2</sub>, composé inerte du point de vue électrochimique [6].

### Chapitre III : Supercondensateur a charbon activé (actif)



**Figure III.3:** Composition élémentaire des cendres obtenues après oxydation complète des charbons actifs : compositions atomiques (> 1000 ppm) analysées par Fluorescence X [6].

#### III.4 Conductivité électronique :

##### III.4.1 Lien entre la surface spécifique de la matière active et les performances des supercondensateurs :

De nombreux auteurs ont étudié l'effet des propriétés des charbons actifs sur la capacité. La capacité est donnée par l'équation [4] :

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{e} \quad (\text{III.6})$$

Avec :

- $\epsilon_0$  la permittivité du vide ( $\text{F.m}^{-1}$ )
- $\epsilon_r$  la permittivité relative de l'électrolyte
- S la surface spécifique des électrodes ( $\text{m}^2$ )
- e la distance entre le centre de l'ion et la surface du carbone (m) (épaisseur de la double couche électrochimique)

La relation entre la surface spécifique des charbons actifs et leur capacité a donc été beaucoup étudiée. Lozano-Castello et al [7] ainsi que Yoshida et al [8] ont montré, que la capacité augmente proportionnellement à la surface spécifique. Plus la surface spécifique est grande, plus le nombre d'ions adsorbés à la surface est grand et donc plus la capacité est

### Chapitre III : Supercondensateur a charbon activé (actif)

importante. Cependant, d'autres auteurs ont rapidement montré que cette relation n'était pas valable et que la capacité n'augmentait pas proportionnellement à la surface spécifique mais qu'elle dépendait de la distribution de la taille des pores. Shi [9], en 1995, explique la non proportionnalité de la capacité avec la surface spécifique par le fait que les propriétés d'électroadsorption ne sont pas les mêmes dans les micropores qu'à la surface extérieure du solide. Il propose donc un modèle prenant en compte la capacité spécifique de la surface extérieure et la capacité spécifique dans les micropores :

$$C = C_{dl}^{ext} \times S_{ext} + C_{dl}^{\mu} \times S_{\mu} \quad (III.7)$$

- $C_{dl}^{ext}$  la capacité de la double couche de la surface extérieure (F)
- $S_{ext}$  la surface spécifique extérieure (sans les micropores) ( $m^2$ )
- $C_{dl}^{\mu}$  la capacité de double couche dans les micropores (F)
- $S_{\mu}$  la surface spécifique due aux micropores ( $m^2$ )

La surface externe est principalement la surface développée par les mésopores, les macropores participant de façon négligeable à la surface spécifique. La surface externe et la surface des micropores ont des comportements d'adsorption électrochimique différents.

Ainsi, la capacité spécifique dans les micropores est faible et voisine de la capacité du graphite : la capacité dans les micropores est de deux à trois fois plus faible que la capacité de la surface externe. Ces différences sont expliquées par l'absence de groupes fonctionnels dans les micropores, les différences de diffusion des ions dans les micropores et dans les mésopores ou les différences d'orientation cristallographique.

Barbieri et al [10], pensent que la non linéarité de la capacité avec la surface spécifique est due à un effet d'écran du champ électrique car les parois des pores deviennent trop fines. A un potentiel donné, les parois ne peuvent plus contenir la même quantité de charges ce qui entraîne une diminution de la capacité.

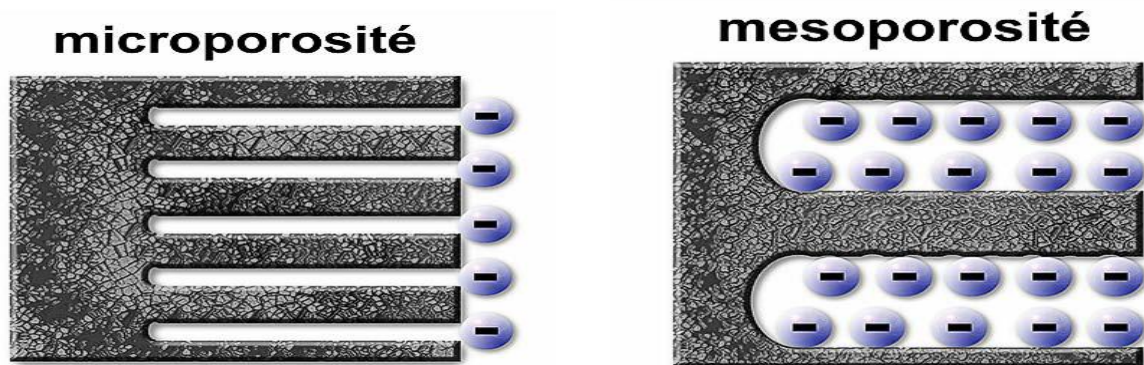
D'autres auteurs se sont intéressés à d'autres paramètres influençant la capacité, en particulier la taille des pores. Qu et Shi remarquent que la taille des pores est un paramètre crucial pour l'obtention de capacités élevées mais sans proposer de lien entre la taille de pore idéale et la capacité maximale possible [4].

#### III.4.2 Relation entre la porosité de la matière active et la taille des ions et son influence sur les performances des supercondensateurs :

Endo et al [11]. Ont étudié différents charbons actifs et comparé la taille des pores et la taille des ions solvatés. Ils concluent que les micropores sont trop petits pour permettre l'adsorption des ions solvatés et que seuls les pores dont le diamètre est de deux à trois fois supérieures au diamètre des ions solvatés sont idéaux pour stocker les ions dans la double couche électrochimique.

Les ions solvatés utilisés ayant des diamètres de l'ordre du nanomètre, la taille idéale des pores est donc dans le domaine mésoporeux. Ils expliquent également que la non- linéarité de la capacité avec la surface spécifique vient du fait que toute la surface accessible par l'azote, qui est une petite molécule, ne l'est pas par les ions de l'électrolyte.

La non accessibilité de pores trop petits par les ions de l'électrolyte explique également le fait que les capacités obtenues en milieu aqueux sont plus grandes que celles obtenues en milieu organique car les ions solvatés en solution aqueuse sont plus petits qu'en solution organique. D'autres auteurs montrent que les micropores ne sont pas accessibles aux ions solvatés et ne contribuent pas à la capacité [4].



**Figure III.4 :** Schéma expliquant la vision traditionnelle qui dit que la taille de pore idéale est située dans le domaine mésoporeux et que les micropores sont trop petits pour permettre la formation de la double couche électrochimique [4].

### III.5 Constitution du supercondensateur à charbon activé (actif) :

Le supercondensateur est constitué de collecteurs, d'électrodes en charbon actif baignant dans de l'électrolyte et d'un séparateur comme illustré sur la figure 3.5 Les électrodes sont assemblées par paire, chacune de part et d'autre d'un collecteur grâce à un liant. Ces électrodes sont protégées des courts-circuits par un film séparateur [13].

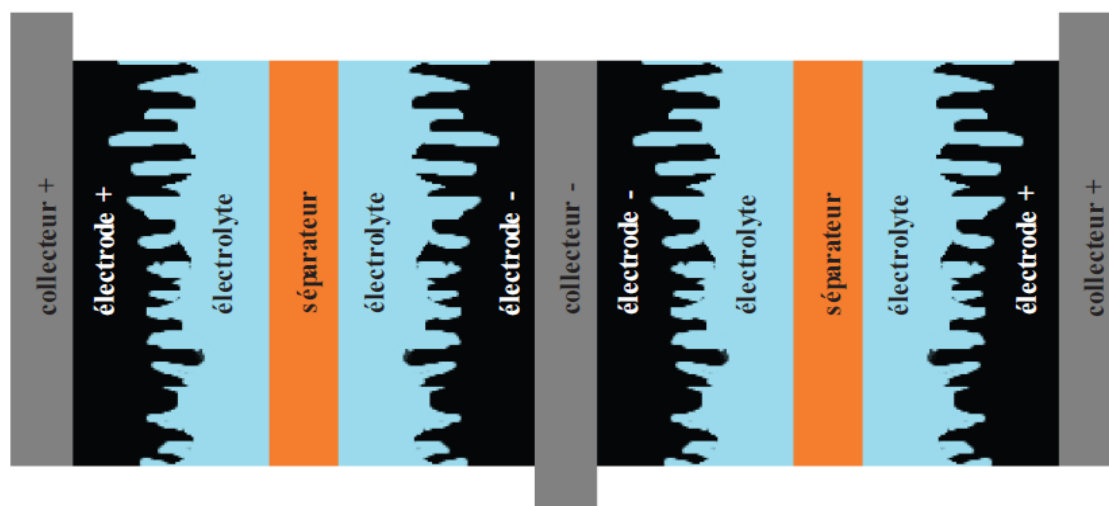


Figure III.5 Constitution et assemblage d'un supercondensateur.

#### III.5.1 Les matériaux constituant les supercondensateurs carbone/carbone

##### III.5.1.1 Les collecteurs de courant

Les collecteurs de courant assurent la collecte des charges électroniques. Le collecteur de courant doit également être stable chimiquement et électrochimiquement vis-à-vis de l'électrolyte utilisé et posséder une masse molaire la plus faible possible. L'aluminium ne peut être utilisé qu'en présence d'un électrolyte organique; en présence d'eau, il se forme une couche d'alumine isolante dont l'épaisseur croît au fur et à mesure du cyclage ce qui détériore les performances du supercondensateur. Cependant, en milieu organique, une couche fine et stable d'alumine protège l'aluminium de la corrosion sans modifier notablement la résistance. L'aluminium est donc utilisé comme collecteur de courant en milieu organique.

## Chapitre III : Supercondensateur a charbon activé (actif)

### III.5.1.2 Les électrolytes

Les deux critères principaux pour déterminer le choix d'un électrolyte sont la fenêtre de stabilité électrochimique et la conductivité ionique de l'électrolyte. La tension d'utilisation d'un supercondensateur dépend essentiellement de la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte utilisé. La conductivité de l'électrolyte dépend de la résistance série équivalente du supercondensateur. La conductivité ionique est définie par la relation [4] :

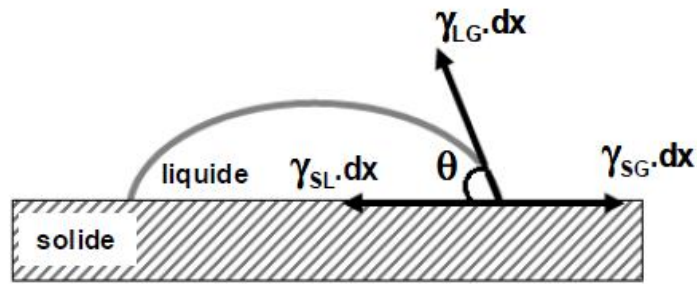
$$\kappa = F \sum_i z_i C_i \mu_i \quad (\text{III.8})$$

Avec

- $\kappa$  la conductivité ionique ( $\text{S.cm}^{-1}$ )
- $F$  la constante de Faraday ( $\text{C.mol}^{-1}$ )
- $z_i$  la charge de l'ion  $i$
- $C_i$  la concentration des ions  $i$  ( $\text{mol.cm}^{-3}$ )
- $\mu_i$  la mobilité des ions  $i$  ( $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )

La mobilité des ions dépend de leur charge et de leur taille ainsi que de la viscosité de l'électrolyte. Les ions de l'électrolyte s'adsorbent à la surface du charbon actif, pour que l'électrolyte ait accès à toute la porosité du charbon actif, la mouillabilité de l'électrolyte par rapport au charbon actif doit être élevée. Le mouillage est considéré comme bon lorsque l'angle de contact  $\theta$  que forme la goutte de liquide à la surface d'un solide est petit. Le mouillage résulte d'un équilibre entre les forces existantes à trois interfaces différentes : l'énergie d'adhésion à l'interface solide liquide  $\gamma_{SL}$ , la tension de vapeur à l'interface liquide-gaz  $\gamma_{LG}$  et la tension d'interface solide-gaz  $\gamma_{SG}$ .

### Chapitre III : Supercondensateur a charbon activé (actif)



**Figure III.7 :** Schéma illustrant l'état d'équilibre d'une goutte de liquide à la surface d'un solide.

L'équilibre entre ces trois forces permet de calculer l'angle de contact  $\theta$  qui défini par l'équation suivante (eq de Young) :

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SL} - \gamma_{SG}}{\gamma_{LG}} \quad (\text{III.9})$$

La surface de la matière active, d'un point de vue chimique, l'énergie d'adhésion solide/liquide dépend également de l'électrolyte et de l'état de surface du charbon actif. Les groupes fonctionnels à sa surface, introduits lors de la synthèse ou de l'activation du charbon, peuvent modifier la mouillabilité d'un électrolyte pour un charbon actif, ainsi une oxydation modérée d'un carbone améliore la mouillabilité de ce dernier. La plage de température d'utilisation de l'électrolyte est également un critère à prendre en compte, selon l'application visée ; la température d'utilisation de l'électrolyte influe également sur la conductivité de ce dernier. De plus, comme pour tous les matériaux, son prix et son impact sur l'environnement doivent également être pris en considération lors du choix de l'électrolyte. Trois types d'électrolytes sont actuellement utilisés dans les supercondensateurs : les électrolytes aqueux, les électrolytes organiques et les liquides ioniques. Le tableau 3.1 compare les principales caractéristiques de ces électrolytes [4].

### Chapitre III : Supercondensateur a charbon activé (actif)

**Tableau 3.1** : Comparaison des principales caractéristiques des trois types d'électrolyte utilisés dans la littérature

<b>Electrolytes</b>	<b>Fenêtre de Stabilité Electrochimique* (V)</b>	<b>Tension de cellule d'un supercondensateur (V)</b>	<b>Conductivité (mS.cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Température d'utilisation (°C)</b>
<b>Aqueux</b>	< 1,3	≤ 0,9	> 400	-20 < T < 100
<b>Organiques</b>	< 5	~2,7	~50	-50 < T < 100
<b>Liquides ioniques</b>	3 < U < 6	< 4	< 15	-100 < T < 400

\* mesurée en électrode de platine ou carbone vitreux

Les tensions de cellule sont toujours plus faibles que les fenêtres de stabilité électrochimique des électrolytes utilisés car elles dépendent fortement de la nature des matériaux d'électrode. Les cycles de charge/décharge des supercondensateurs entraînent, en effet, une détérioration des matériaux d'électrode. De plus l'utilisation des électrolytes lors du cyclage à des tensions égales à leur fenêtre de stabilité électrochimique entraîne une dégradation rapide de l'électrolyte et des performances du supercondensateur [4].

#### III.5.1.2 .1. Les électrolytes aqueux :

Les électrolytes aqueux sont les premiers électrolytes à avoir été utilisés et ce dès 1957. Comme le montre le tableau 3.1, l'avantage principal de ces électrolytes est leur grande conductivité, jusqu'à 700 mS.cm<sup>-1</sup> Pour l'acide sulfurique, supérieure à celle des autres électrolytes utilisés. Cette conductivité élevée permet d'obtenir des capacités élevées, de l'ordre de 200F.g<sup>-1</sup> Et des résistances faibles. De plus leur prix et leur impact environnemental restent faibles ; contrairement aux électrolytes organiques il n'y a pas de risque d'explosion en cas de surchauffe. Leur plage d'utilisation en température est limitée par celle de l'eau (La décomposition de l'eau survient pour un potentiel thermodynamique de 1,23(V)). Leur principal inconvénient est cependant dû à la faible fenêtre de stabilité électrochimique de l'eau.

### III.5.1.2 .2. Les électrolytes organiques

L'utilisation d'électrolytes organiques a permis l'augmentation de la tension des supercondensateurs jusqu'à 2,7 V, du fait de leur stabilité élevée. Les conductivités des électrolytes sont plus faibles que celles des électrolytes aqueux. De plus, le rayon des ions solvatés en électrolyte organique sont plus gros qu'en électrolytes aqueux. Ces deux propriétés expliquent que les capacités obtenues dans les électrolytes organiques soient plus faibles que celles obtenues dans un électrolyte aqueux,  $100 \text{ F.g}^{-1}$  environ. De plus, le prix des électrolytes organiques n'est élevé et dans certains cas l'utilisation de solvant organique dont la tension de vapeur est élevée, pose un problème environnemental. Ces inconvénients n'ont cependant pas empêché l'étude et l'utilisation de ces électrolytes car le gain en tension de cellule est significatif: on triple la tension de fonctionnement en passant d'un électrolyte aqueux à un électrolyte organique.

### III.5.1.2.3. Les liquides ioniques

Les liquides ioniques sont des sels dont la température de fusion est inférieure à  $100^\circ\text{C}$ . Ceux qui sont utilisés en tant qu'électrolytes sont en général liquides à température ambiante. Ils ne contiennent donc aucun solvant, seulement les ions du sel. Le premier liquide ionique a été décrit en 1914 par Walden, le  $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$  dont le point de fusion est de  $12^\circ\text{C}$  mais la recherche sur les liquides ioniques a réellement démarré dans les années 70. Leurs utilisations sont nombreuses: bain pour l'électrodéposition de métaux, solvants non aqueux et polaires pour l'étude des complexes de métaux de transition. Ils peuvent également catalyser certaines réactions, stabiliser certains produits. L'intérêt de leur utilisation en tant qu'électrolyte dans les supercondensateurs réside dans leur très grande stabilité électrochimique [4].

#### a) Propriétés des liquides ioniques

Les liquides ioniques sont des sels composés d'ions volumineux ce qui empêche la formation d'un réseau cristallin. La température de fusion est influencée par la symétrie et l'encombrement stérique des ions, les interactions moléculaires et la distribution de charge du cation. Les liquides ioniques n'ont pas de tension de vapeur mesurable et ils possèdent une grande stabilité thermique. Ainsi, le 1-éthyl-3-méthyl-imidazolium bisimide est stable jusqu'à

### **Chapitre III : Supercondensateur a charbon activé (actif)**

400°C. Les problèmes environnementaux et de sécurité rencontrés avec les solvants organiques volatiles, évaporation et donc perte de solvant, risques d'inflammabilité ou d'explosion, sont donc éliminés avec l'utilisation des liquides ioniques. La viscosité d'un liquide ionique est influencée par la possibilité de formation de liaisons hydrogène, des forces d'interaction de Van Der Waals entre les molécules, la masse molaire et la taille des ions [4].

#### **a) Utilisation des liquides ioniques en tant qu'électrolyte**

L'utilisation de liquides ioniques en tant qu'électrolyte dans les supercondensateurs est récente. Galinski et al [14]. Parlent de liquides ioniques dont la fenêtre de stabilité électrochimique est de l'ordre de 6 V. Des tensions d'utilisation de l'ordre de 3 V sont habituellement obtenues. Certains auteurs utilisent les liquides ioniques en tant que sel dans un solvant organique classique afin de cumuler les propriétés des matériaux. Du fait de l'absence de solvant, les liquides ioniques ont des viscosités élevées et donc des conductivités ioniques faibles, ce qui entraîne des résistances élevées à température ambiante. L'augmentation de la température d'utilisation permet une diminution de la viscosité et donc une augmentation de la conductivité. Pour leur utilisation courante dans les supercondensateurs, il sera nécessaire de développer des liquides ioniques possédant à la fois de faibles viscosités, de grandes conductivités et une grande stabilité électrochimique stable en température [4].

#### **III.5.1.2 .3Le séparateur**

Le séparateur est une membrane poreuse et doit être isolant d'un point de vue électronique afin d'éviter les courts-circuits. Cette membrane poreuse est caractérisée par sa porosité et sa tortuosité. Le potentiel de surface de la paroi des pores a également une importance. La porosité doit être adaptée à l'électrolyte pour que la résistance de l'électrolyte dans le séparateur soit la plus faible possible [4].

#### **III.5.1.2 .4La matière active**

Le carbone est la matière active la plus utilisée dans les supercondensateurs à double couche électrochimique. Il existe sous différentes formes dont de nombreuses sont utilisées dans les supercondensateurs. Les charbons actifs sont les plus utilisés, car leur synthèse est aisée et peu coûteuse. Les nanotubes de carbone sont synthétisés principalement par dépôt catalytique en phase vapeur, par décharge d'arc électrique et par ablation laser, ils peuvent être conducteurs

### Chapitre III : Supercondensateur a charbon activé (actif)

mais possèdent une surface spécifique plus modeste et donc une faible densité d'énergie. Leur fonctionnalisation est possible afin d'augmenter leur mouillabilité. Les aérogels de carbone sont obtenus par voie sol-gel. Sous formes dispersées, les carbones sont utilisés après la formation d'un film avec un liant ; le polyfluorure de vinylidène ou le polytétrafluoroéthylène sont couramment utilisés. Les tissus de carbone sont obtenus par carbonisation de tissus polymériques. Cette forme de carbone a l'avantage de ne nécessiter aucun liant. Leur surface spécifique est élevée, jusqu'à  $2000\text{m}^2\text{g}^{-1}$  [4].

Les recherches pour le développement des supercondensateurs sont aujourd'hui importantes entre autres suite à la forte demande de solutions énergétiques pour des applications dans des domaines en croissance tels que les transports électrifiés. Les capacités dépassent actuellement plusieurs milliers de farads pour des résistances série équivalentes ne dépassant pas quelques centaines de microohms [13].



Figure III.6 : Exemple de supercondensateurs commercialisés

### III.6 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les deux procédés d'activation du charbon actif (physique et chimique), qui ont pour objectif d'augmenter la surface poreuse et le diamètre des pores. Étant donné que la surface externe est principalement la surface développée par les mésopores car, les macropores participant de façon négligeable à la surface spécifique.

Enfin la taille des micropores sont trop petits pour permettre l'adsorption des ions solvatés et que seuls les pores dont le diamètre est de deux à trois fois supérieures au diamètre des ions solvatés sont idéaux pour stocker les ions dans la double couche électrochimique [4].

## BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

### BIBLIOGRAPHIE DU TROISIEME CHAPITRE

- [1].N. Bertrand, « Caractérisation électrique, mise en évidence des phénomènes physicochimiques et modélisation fractionnaire des supercondensateurs à électrodes à base de carbone activé ». Thèse de doctorat, Université de Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2011.
- [2].F. Rodríguez-Reinoso, A. Pastor, H. Marsh, and M. Martínez, "Preparation of activated carbon cloths from viscous rayon. Part II: physical activation processes," Carbon, vol. 38, n°. 3, p. 379-395, 2000.
- [3].M. Lillo-Ródenas, J. Juan-Juan, D. Cazorla-Amorós, and A. Linares-Solano, "About reactions occurring during chemical activation with hydroxides," Carbon, vol. 42, n°. 7, p. 1365-1369, 2004.
- [4].C. Largeot, « Développement de supercondensateurs carbone/carbone : relation entre la taille des ions de l'électrolyte et la taille des pores de la matière active ». Thèse de doctorat, Université de Toulouse III - Paul Sabatier, 2009.
- [5]. N. Sugo, H. Iwasaki, and G. Uehara, "Activated carbon, process for producing the same, Polarizable electrode, and electric double layer capacitor," EP1176617 (A2), 16-Aug-2006.
- [6].Y. LIU, « Caractérisations de matériaux pour la réalisation de supercondensateurs pour des applications automobiles ». Thèse de doctorat, Université de Toulouse III - Paul Sabatier, 2018.
- [7]. Lozano-Castelló D. et al. « Influence of pore structure and surface chemistry on electric double layer capacitance in non-aqueous electrolyte » ; Carbon; 41 (2003) 1765-1775.
- [8]. Yoshida A., Nonaka S., Aoki I. and Nishino A. « Electric double-layer capacitors with sheet-type polarizable electrodes and application of the capacitors »; Journal of Power Sources; 60 (1996) 213-218.

### BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

- [9]. Shi H., «Activated carbons and double layer capacitance» ; *Electrochimica Acta*; 41 (1996) 1633-1639.
- [10]. Barbieri O., Hahn M., Herzog A. and Kötzt R. «Capacitance limits of high surface area activated carbons for double layer capacitors» ; *Carbon*; 43 (2005) 1303-1310.
- [11]. Endo M. et al. «Capacitance and Pore-Size Distribution in Aqueous and Nonaqueous Electrolytes Using Various Activated Carbon Electrodes»; *Journal of The electrochemical Society*; 148 (2001) A910-A914.
- [12]. Wang D.W., Li F., Liu M, Lu Gao Q. and Cheng H.M. «3D Aperiodic Hierarchical Porous Graphitic Carbon Material for High-Rate Electrochemical Capacitive Energy Storage»; *Angewandte Chemie*; 120(2008) 379-382.
- [13]. S.Shili, «Contrôle des circuits d'équilibrage des systèmes de stockage d'énergie (supercondensateurs) en vue d'estimer et d'améliorer leur durée de vie».Thèse de doctorat, Université de Claude Bernard, Lyon 1,2016.
- [14]. Galinski M., Lewandowski A. and Stepniak I.«Ionic liquids as electrolytes» ; *Electrochimica Acta*; 51 (2006) 5567- 5580.

## Chapitre IV : Résultats et interprétations

Dans ce chapitre nous nous intéressons aux résultats et interprétations des tests de charge et décharge du supercondensateur en notre possession, d'une capacité de 10 Farads.

Les tests de charge et décharge ont été réalisés à différentes températures : 10°C ;25°C ;29°C ;32°C ; et 33°C, mesurées sur la surface du supercondensateur.

### IV.1 Effet de la température de mise en service sur la charge et la décharge du supercondensateur :

Sur les (Fig.IV.1-8) présentées ci-dessous nous avons observé :

- Lors de la charge la tension augmente tandis que le courant diminue (Fig.IV.1-8).
- Lors de la décharge la tension diminue alors que le courant diminue (Fig.IV.1-8).

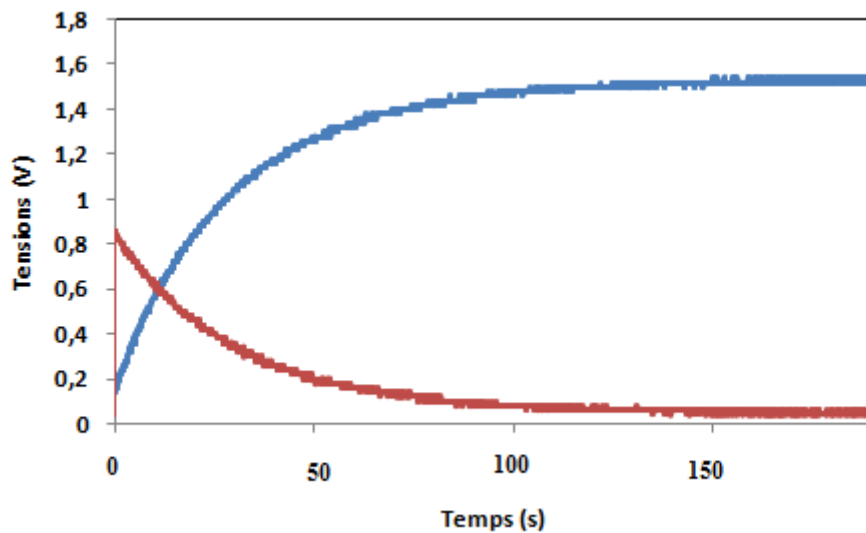


Figure IV.1 : Courbe de charge à 10 °C (tension en bleu, courant en rouge)

## Chapitre IV : Résultats et interprétations

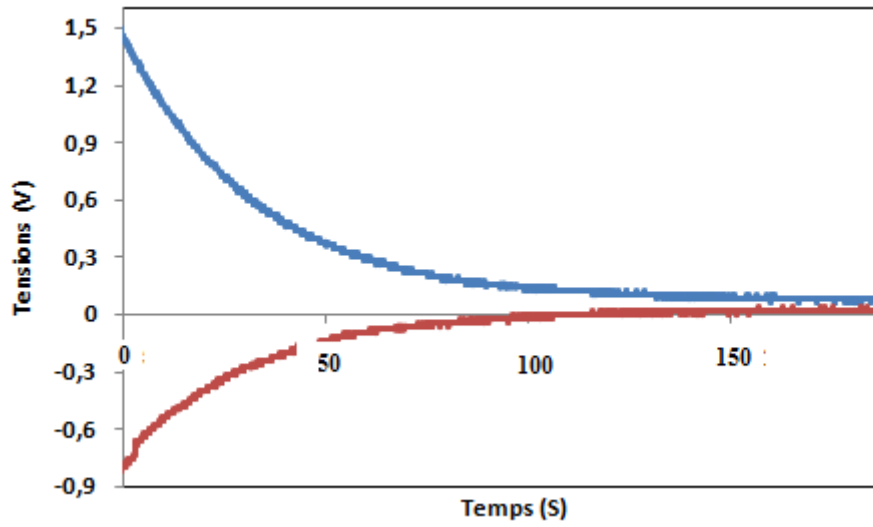


Figure IV.2 : Courbe de décharge à 10°C (tension en bleu, courant en rouge)

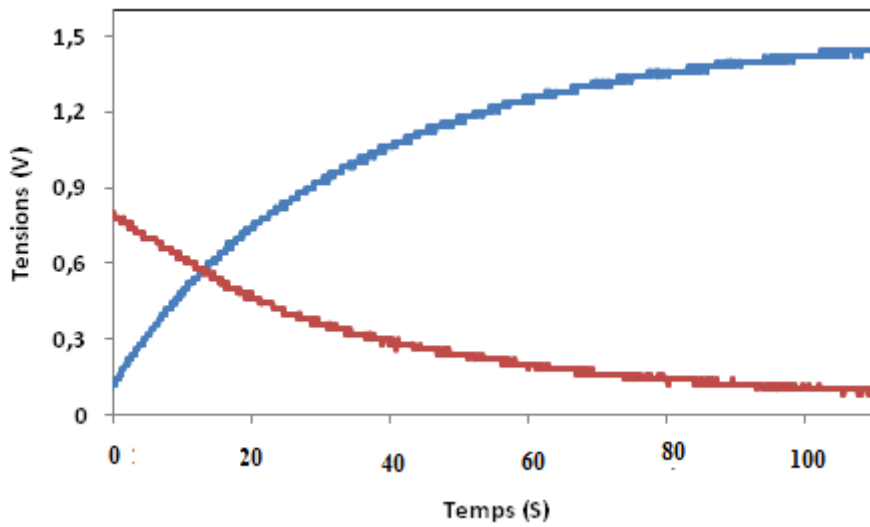


Figure IV. 3 : Courbe de charge à 25 °C (tension en bleu, courant en rouge)

## Chapitre IV : Résultats et interprétations

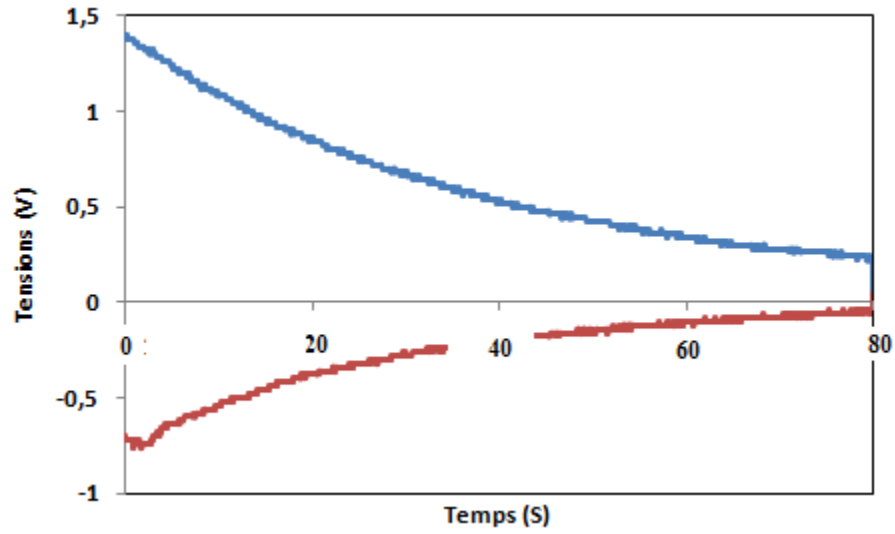


Figure IV. 4 : Courbe de décharge à 25 °C (tension en bleu, courant en rouge)

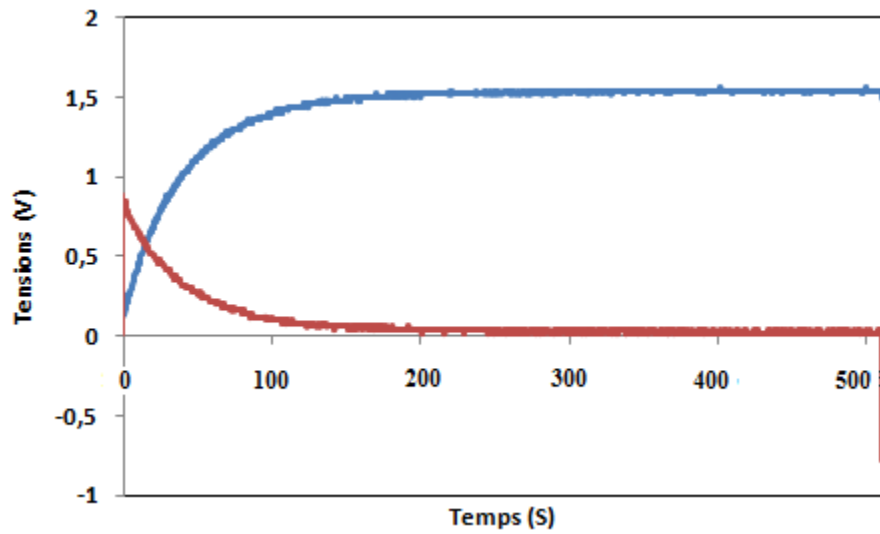
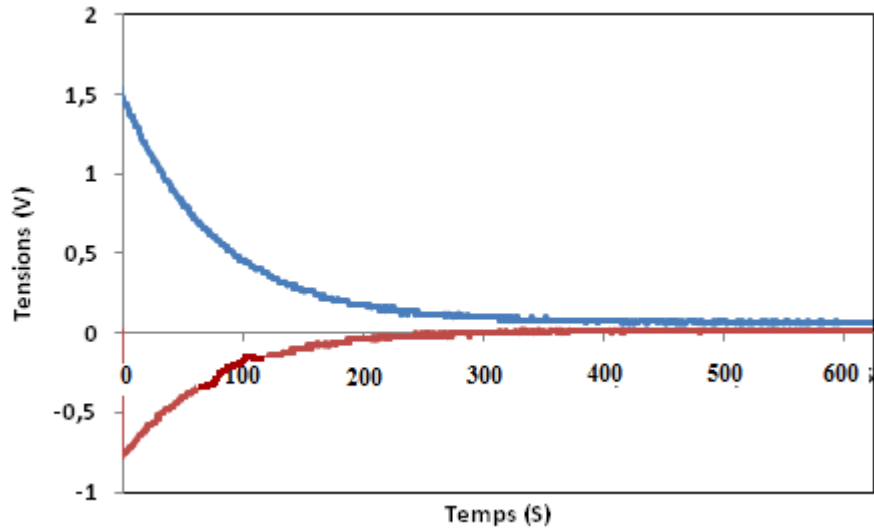
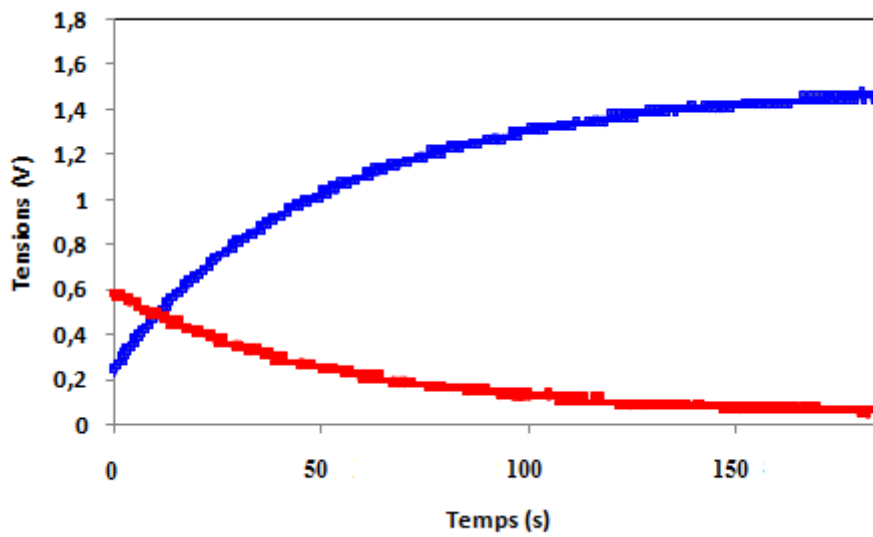


Figure IV. 5 : Courbe de charge à 29 °C (tension en bleu, courant en rouge)

## Chapitre IV : Résultats et interprétations



**Figure IV. 6 :** Courbe de décharge à 29 °C (tension en bleu, courant en rouge)



**Figure IV. 7 :** Courbe de charge à 33 °C (tension en bleu, courant en rouge)

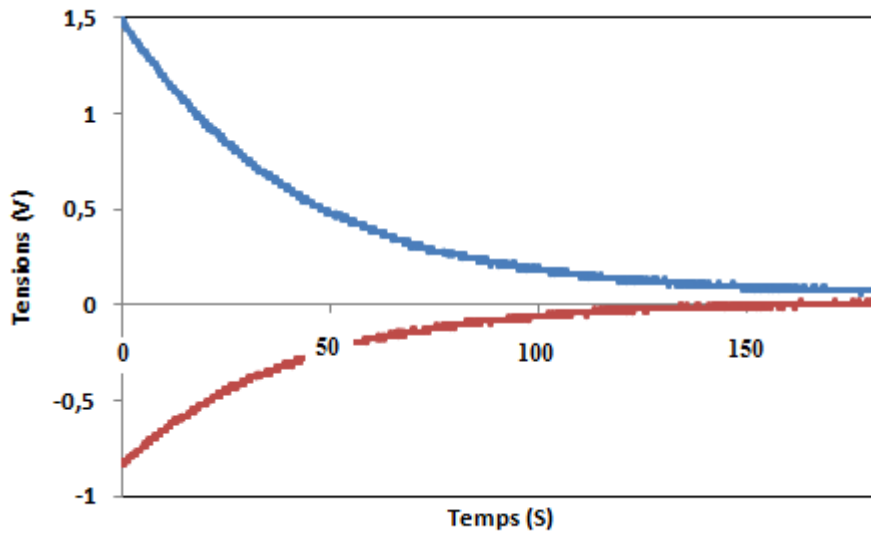


Figure IV. 8 : Courbe de Décharge à 32 °C (tension en bleu, courant en rouge)

#### IV. 2 Effet de la température sur le temps nécessaire pour atteindre le régime permanent de charge et de décharge:

Le temps nécessaire pour atteindre le régime permanent lors de la charge et de la décharge varie en fonction de la température. Ce temps augmente lorsque la température est inférieure à 29°C, pour une température de 33°C, celui-ci diminue. L'augmentation et la diminution sont dans le cas de la décharge (Fig.IV.9).

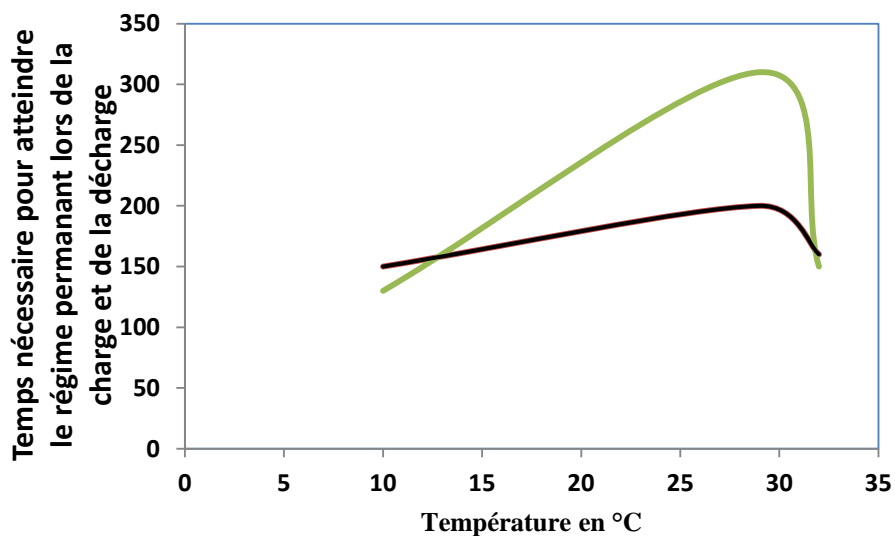
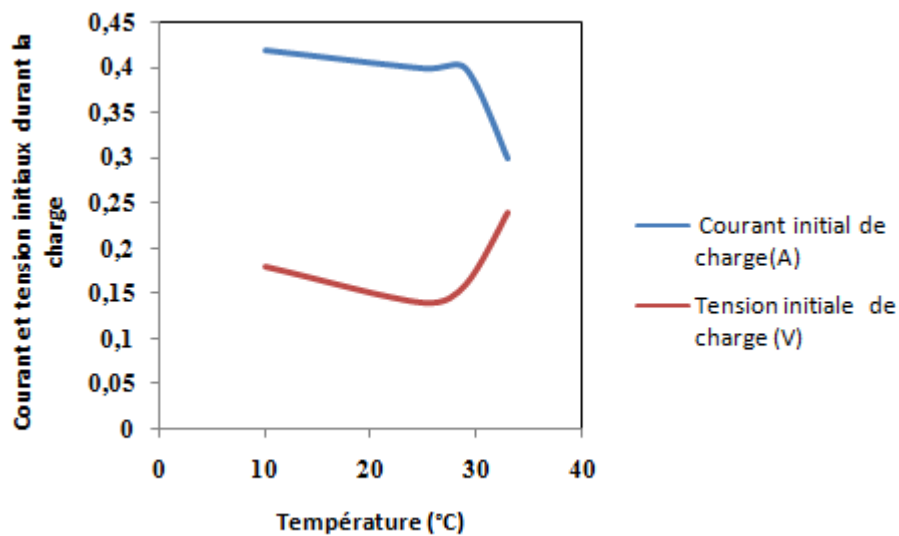


Figure IV. 9 : Temps (en secondes) nécessaire pour atteindre le régime permanent en fonction de la température, lors de la charge (noir), lors de la décharge (vert)

### IV.3 Effet de la température de mise en service sur la tension initiale et le courant initial de charge:

La tension initiale de charge diminue pour les températures inférieures ou égale à 29°C.

Pour une température de 33°C, cette dernière augmente, par contre le courant de charge initial diminue avec l'augmentation de la température (**Fig.IV.10**).

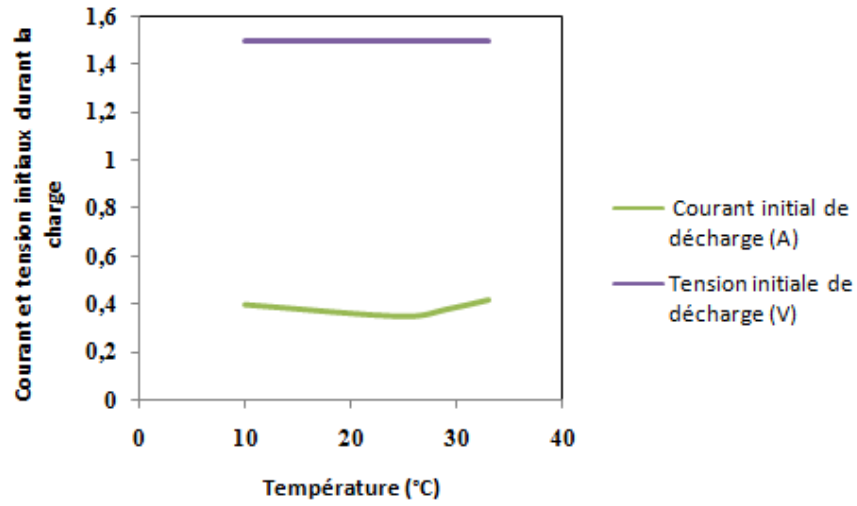


**Figure IV. 10** : Courant et tension initiaux durant la charge en fonction de la température

### IV.4 Effet de la température de mise en service sur la tension initiale et le courant initial de décharge :

La tension initiale de décharge est constante, par contre le courant initial de décharge diminue pour les température inférieures ou égale à 29°C, et augmente pour une température de 32°C (**Fig.IV.11**).

## Chapitre IV : Résultats et interprétations



**Figure IV. 11 :** Courant et tension initiaux durant la décharge en fonction de la température.

## CONCLUSION GENERALE

### CONCLUSION GENERALE

Suite aux tests de charge et décharge, à différentes températures, d'un supercondensateur d'une capacité de 10 Farads, que nous avons effectués au laboratoire d'électronique de puissance de notre département, nous avons tiré les conclusions suivantes :

Le temps nécessaire pour atteindre le régime permanent de la tension et du courant du supercondensateur, durant la charge et la décharge, varie en fonction de la température.

Ce temps augmente pour les températures inférieures ou égale à 29°C, tandis que pour une température de 33°C, celui-ci diminue. L'augmentation et la diminution sont accentuées dans le cas de la décharge.

La tension initiale pendant la charge diminue pour les températures inférieures ou égale à 29°C, et pour une température de 33°C, elle augmente, par contre le courant initial diminue avec l'augmentation de la température,

La tension initiale durant la décharge reste constante, par contre le courant initial diminue pour les températures inférieures ou égale à 29°C, et augmente pour une température de 32°C.