



HAL
open science

Performances et fiabilité du stockage d'énergie pour le véhicule électrique et hybride

Olivier Briat

► **To cite this version:**

Olivier Briat. Performances et fiabilité du stockage d'énergie pour le véhicule électrique et hybride. Electronique. Université de Bordeaux, 2016. tel-01657717

HAL Id: tel-01657717

<https://hal.science/tel-01657717>

Submitted on 7 Dec 2017

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

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

HABILITATION À DIRIGER DES RECHERCHES

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

École Doctorale des Sciences Physiques et de l'Ingénieur

BRIAT Olivier

PERFORMANCES ET FIABILITÉ DU STOCKAGE D'ÉNERGIE POUR LE VÉHICULE ÉLECTRIQUE ET HYBRIDE

Soutenu le 09/12/2016

Après avis de :

M. BENBOUZID	Professeur à l'Université de Brest IRDL – FRE 3744 CNRS – Brest	<i>Rapporteur</i>
C. FORGEZ	Professeur à l'Université Technologique de Compiègne LEC-UTC – EA 1006 UTC – Compiègne	<i>Rapporteur</i>
P. LE MOIGNE	Professeur à l'École Centrale de Lille L2EP – EA 2697 – Lille	<i>Rapporteur</i>

Devant la commission d'examen formée des rapporteurs et de :

Y. DEVAL	Professeur à Bordeaux INP – ENSEIRB-MATMECA IMS – UMR 5218 CNRS – Talence	<i>Examineur</i>
G. DUCHAMP	Professeur à l'Université de Bordeaux IMS – UMR 5218 CNRS – Talence	<i>Examinatrice</i>
P. VENET	Professeur à l'Université de Lyon Ampère – UMR 5005 CNRS – Lyon	<i>Président</i>
J.-M. VINASSA	Professeur à Bordeaux INP – ENSEIRB-MATMECA IMS – UMR 5218 CNRS – Talence	<i>Examineur</i>
E. WOIRGARD	Professeur à l'IUT de Bordeaux IMS – UMR 5218 CNRS – Talence	<i>Examineur</i>

Table des matières

Table des matières	i
Introduction générale	7
Chapitre 1 Problématique du stockage d'énergie pour le véhicule électrique et hybride.....	9
1.1 Introduction.....	9
1.2 Intégration d'une source hybride batterie–ACE dans un banc VE	10
1.2.1 Véhicule d'étude et spécificité des missions de collecte urbaine.....	10
1.2.2 Performances des éléments de stockage individuels	11
1.2.3 Source hybride énergie–puissance.....	12
1.2.4 Technologie et principe d'un Accumulateur Cinétique d'Énergie.....	13
1.2.5 Modélisation et simulation du VE initial.....	14
1.2.5.1 Dynamique véhicule.....	14
1.2.5.2 Batterie d'accumulateurs.....	15
1.2.5.3 Ensemble hacheur série – MCC	16
1.2.5.4 Résultats de simulation.....	17
1.2.6 Banc de test VE à échelle réduite des puissances.....	18
1.2.7 Source hybride ACE–batterie	20
1.2.7.1 Modélisation de l'ACE et de sa commande	21
1.2.7.2 Stratégie d'hybridation.....	23
1.2.7.3 Intégration de la source hybride au banc VE et validation.....	24
1.2.7.4 Bilans énergétiques	25
1.3 Système de stockage à supercondensateurs pour véhicule hybride	27
1.3.1 Contexte et objectifs	27
1.3.2 Architecture du système	27
1.3.3 Modélisation et simulation numérique	28
1.3.4 Résultats expérimentaux sur banc de test	30
1.4 La plateforme CaCySSÉE	32
1.5 Conclusion	33

Chapitre 2 Supercondensateurs et accumulateurs lithium-ion Principe de fonctionnement, caractérisation et modélisation	35
2.1 Introduction	35
2.2 Supercondensateurs	36
2.2.1. Technologie et principe de fonctionnement	37
2.2.1.1 Constitution d'un élément	37
2.2.1.2 Nature et principe du stockage d'énergie	39
2.2.2. Techniques de caractérisation électrique et thermique.....	39
2.2.2.1 Caractérisation électrique	40
2.2.2.2 Caractérisation thermique.....	43
2.2.3. Modélisation physique	44
2.2.3.1 Modèles de double couche électrique pour des électrodes planes.....	44
2.2.3.2 Prise en compte de la porosité	45
2.2.4. Modélisation comportementale	47
2.2.4.1 Modèle simple pore	48
2.2.4.2 Modèle CPE	50
2.2.4.3 Modèle multi-pores	52
2.2.4.4 Modèle d'ordre non entier	53
2.2.4.5 Modèle de performances	54
2.3 Accumulateurs lithium-ion	54
2.3.1. Technologie et principe de fonctionnement	56
2.3.1.1 Constitution d'un élément	56
2.3.1.2 Principe de fonctionnement.....	58
2.3.2. Techniques de caractérisation électrique et thermique.....	58
2.3.2.1 Caractérisation électrique	59
2.3.2.2 Caractérisation thermique.....	60
2.3.3. Modélisation électrochimique	61
2.3.4. Modélisation comportementale	62
2.3.4.1 Modèles à circuits électriques équivalents	63
2.3.4.2 Modèle de performances	64
2.4 Conclusion	64
Chapitre 3 Étude du vieillissement des supercondensateurs Approche expérimentale et par modélisation pour la détermination de la durée de vie	67
3.1 Introduction	67
3.2 Vieillissement accéléré en cyclage actif	68
3.2.1. Spécificités et mise en œuvre des essais	69

3.2.2	Évolution des performances en cyclage actif	70
3.2.2.1	Évolution de l'impédance.....	70
3.2.2.2	Résultats de caractérisation en ligne	70
3.2.3	Influence des conditions de test.....	71
3.2.4	Phénomène de régénération.....	73
3.2.4.1	Caractérisation et évolution avec le vieillissement	73
3.2.4.2	Influence de la tension d'arrêt et de la température de repos.....	73
3.3	Vieillessement calendaire à tension et température fixes.....	74
3.3.1	Spécificités et mise en œuvre des essais.....	75
3.3.2	Évolution des performances au cours du temps	75
3.3.2.1	Évolution de l'impédance.....	76
3.3.2.2	Évolution du courant de fuite	78
3.3.3	Influence de la tension et de la température	79
3.3.4	Évolution des paramètres des modèles CPE et multi-pores	81
3.4	Vieillessement calendaire en régime non stationnaire et en mode combiné cyclage-calendaire.....	83
3.4.1	Influence d'ondulations de courant	84
3.4.2	Influence d'un cyclage thermique lent	84
3.4.3	Combinaison cyclage-calendaire	85
3.5	Défaillance des éléments en fin de vie.....	86
3.6	Modélisation du vieillissement accéléré	87
3.6.1	Vitesse de dégradation et accélération du vieillissement	88
3.6.2	Modèle d'adsorption de Langmuir	90
3.6.3	Modèle de croissance de couche	91
3.7	Conclusion	92
Chapitre 4 Étude du vieillissement d'accumulateurs lithium-ion et méthode de détermination de l'état de santé		95
4.1	Introduction.....	95
4.2	Principaux mécanismes de dégradation.....	97
4.2.1	Au niveau de l'électrode négative	97
4.2.2	Au niveau de l'électrode positive	98
4.2.3	Au niveau de l'électrolyte, du séparateur et des collecteurs de courant.....	98
4.3	Vieillessement en cyclage actif	99
4.3.1	Spécificités et mise en œuvre des essais.....	99
4.3.2	Synthèse des résultats pour une technologie NCA.....	100
4.4	Vieillessement calendaire	101

4.4.1. Spécificités et mise en œuvre des essais	101
4.4.2. Synthèse des résultats pour une technologie NCA.....	102
4.5 Vieillessement combiné cyclage–calendaire.....	103
4.5.1. Spécificités et mise en œuvre des essais	103
4.5.2. Synthèse des résultats.....	103
4.6 Modélisation du vieillissement accéléré.....	105
4.6.1. Modèles basés sur la croissance de la SEI	105
4.6.2. Modèles basés sur une approche différentielle	106
4.7 Estimation du SOH à partir de la phase de recharge à tension constante.....	108
4.7.1. Principe de recharge et durée des phases CC et CV	108
4.7.2. Exploitation du courant en phase CV	109
4.8 Conclusion.....	110
Conclusion générale	113
Perspectives de recherche.....	115
Table des illustrations	117
Références bibliographiques	121

Introduction générale

Ce mémoire scientifique fait la synthèse des travaux de recherche que j'ai menés à l'IMS dans le domaine du stockage de l'énergie pour des véhicules électriques et hybrides. Il est organisé en quatre chapitres. Les résultats de ces travaux sont issus en grande partie des différentes thèses co-encadrées et également de projets de recherche en partenariat avec des industriels et des laboratoires académiques et institutionnels. La très grande majorité de ces travaux de recherche a été valorisée dans des articles de revues et de conférences internationales.

Le premier chapitre du mémoire comprend deux parties. La première porte sur la conception et l'intégration d'un Accumulateur Cinétique d'Énergie dans une plate-forme de test pour véhicules électriques à source hybride et correspond à mon travail de thèse. L'objectif principal était d'évaluer la faisabilité et l'intérêt du principe d'hybridation source de puissance-source d'énergie pour des véhicules électriques lourds destinés à des missions de collecte urbaine. Pour ces véhicules, le besoin en puissance au niveau de la batterie est fortement discontinu et caractérisé par un rapport important entre la puissance crête et la puissance moyenne sur un cycle de collecte. La solution envisagée comprend un ACE, qui fournit-absorbe la puissance crête lors des démarrages-freinages, associé à une batterie délivrant la puissance moyenne.

Pour l'étude et la conception de cette source hybride ACE-batterie, la simulation logicielle représente un outil indispensable. L'objectif est de reproduire, par une approche système, le comportement dynamique du véhicule de référence sur des profils de mission réels ou idéalisés et d'en déduire les besoins en puissance et en énergie. Cet outil est particulièrement utile pour proposer des améliorations à apporter à la chaîne de traction initiale et pour dimensionner la source hybride.

Pour affiner les résultats de simulation et notamment prendre en compte les rendements réels des différents sous-systèmes, une plate-forme de simulation matérielle à échelle réduite des puissances a été conçue et réalisée. Dans un premier temps, cet outil expérimental est validé d'un point de vue de la reproductibilité d'un profil donné et de sa représentativité au travers d'une loi de similitude banc-véhicule. Ensuite, cette plate-forme est complétée par le module source hybride ACE-batterie associé à une stratégie de gestion de l'hybridation.

Après validation du fonctionnement du module source hybride, deux stratégies d'hybridation sont évaluées sur un profil de mission composé d'une succession de cycles de collecte. L'intérêt du principe d'hybridation ACE-batterie pour cette application est évalué en se basant sur un bilan énergétique complet.

Le principe d'hybridation des sources fait également l'objet de la seconde partie du premier chapitre où on s'intéresse à un système de stockage à supercondensateurs (SC) pour un véhicule hybride. L'objectif principal est de développer un système de stockage performant pour, en plus de la fonction Stop-Start, accéder de manière efficace aux fonctions d'assistance de couple du moteur thermique et de récupération d'énergie au freinage, propres à un véhicule de type mild-hybrid.

Ce projet est composé de deux volets principaux. Dans le premier, il s'agit de valider, d'abord par des simulations au niveau système, le dimensionnement du module SC et le fonctionnement global du système de stockage incluant batterie-convertisseur statique

et module SC. Ensuite, un banc de test a été conçu et réalisé pour permettre une validation expérimentale. Le deuxième volet, concerne l'étude des performances et de la fiabilité de plusieurs modules SC en s'appuyant sur des tests de vieillissement en cyclage actif.

Ces travaux de recherche ont mis en évidence le fait que le dimensionnement d'un système de stockage à source unique ou hybride doit nécessairement prendre en compte les performances des éléments de stockage individuels, à l'état neuf comme à l'état vieilli. Ainsi, l'étude du vieillissement des supercondensateurs et des accumulateurs lithium-ion a représenté le point de départ de nos recherches sur la fiabilité des éléments de stockage pour des applications transport et dont on propose de faire la synthèse dans la suite du document. La méthodologie mise en œuvre s'appuie à la fois sur la modélisation et sur l'expérimentation, notamment sur la plate-forme de l'IMS dédiée à la Caractérisation et au Cyclage de Systèmes de Stockage d'Énergie Embarquée, CaCySSÉE.

Dans le deuxième chapitre, la technologie et le principe de fonctionnement des supercondensateurs et des accumulateurs lithium-ion sont abordés. Ces points sont essentiels pour, d'une part développer des modèles comportementaux ayant un lien avec les principaux phénomènes physiques et d'autre part, aider à la compréhension des mécanismes de dégradation des performances. La connaissance de ces éléments de stockage d'énergie passe également par l'expérimentation et plus particulièrement par la définition et la validation de méthodes de caractérisation électrique qui peuvent être appliquées sur des éléments neufs ou mises en œuvre pour le suivi des performances au cours des tests de vieillissement. La caractérisation thermique des supercondensateurs et accumulateurs lithium-ion est également abordée dans ce deuxième chapitre. Elle représente un point essentiel pour développer des modèles électrothermiques et des systèmes de gestion thermique pour une intégration en module ou en pack.

L'étude du vieillissement des supercondensateurs (SC) fait l'objet du troisième chapitre. L'objectif principal est de quantifier l'évolution des performances pour différents modes de vieillissement accéléré. Dans un premier temps, les modes cyclage actif et calendaire sont étudiés de manière distincte, pour différents niveaux de contraintes. Ensuite, on s'intéresse à la combinaison de ces deux modes et à des tests plus spécifiques dans le but d'étudier le principe d'additivité des contraintes. Ainsi, des essais ont été réalisés en mode calendaire avec superposition d'ondulations de courant et combiné avec du cyclage thermique lent. Enfin, la dernière partie du chapitre présente deux modèles de vieillissement, basés sur des hypothèses de phénomènes physico-chimiques aux interfaces électrodes-électrolyte : adsorption de molécules de gaz et croissance de couche. Ces deux modèles sont validés par comparaison avec des résultats expérimentaux.

Le dernier chapitre porte sur le vieillissement des accumulateurs lithium-ion. Après une description des principaux mécanismes de dégradation, la mise en œuvre et les résultats de test de vieillissement en mode cyclage actif, calendaire et combiné cyclage-calendaire sont présentés. Ensuite, deux approches de modélisation de la diminution de la capacité au cours du vieillissement sont proposées, l'une basée sur la croissance de la couche d'interface électrode-électrolyte, l'autre basée sur la perte de lithium cyclable. La dernière partie du chapitre est consacrée à une méthode innovante d'estimation de l'état de santé d'accumulateurs lithium-ion basée sur l'exploitation de la phase de recharge à tension constante.

Chapitre 1

Problématique du stockage d'énergie pour le véhicule électrique et hybride

Sommaire

1.1 Introduction	9
1.2 Intégration d'une source hybride batterie-ACE dans un banc VE	10
1.2.1 Véhicule d'étude et spécificité des missions de collecte urbaine	10
1.2.2 Performances des éléments de stockage individuels	11
1.2.3 Source hybride énergie-puissance.....	12
1.2.4 Technologie et principe d'un Accumulateur Cinétique d'Énergie	13
1.2.5 Modélisation et simulation du VE initial.....	14
1.2.6 Banc de test VE à échelle réduite des puissances.....	18
1.2.7 Source hybride ACE-batterie.....	20
1.3 Système de stockage à supercondensateurs pour véhicule hybride	27
1.3.1 Contexte et objectifs	27
1.3.2 Architecture du système	27
1.3.3 Modélisation et simulation numérique	28
1.3.4 Résultats expérimentaux sur banc de test	30
1.4 La plateforme CaCySSÉE	32
1.5 Conclusion	33

1.1 Introduction

Dans un véhicule électrique ou hybride, le choix du système de stockage d'énergie, son dimensionnement et son intégration au sein de l'architecture électrique du véhicule doivent être étudiés en détails pour que la source puisse répondre aux besoins en énergie et en puissance imposés par le profil de mission. Ces points constituent la problématique du stockage d'énergie pour les applications de transport routier, abordée dans ce document au travers de deux projets, faisant l'objet des deux premières parties de ce chapitre.

Ainsi, la première partie, qui correspond à la synthèse de mon travail de thèse, porte sur la conception et l'intégration d'une source hybride Accumulateur Cinétique d'Énergie-batterie dans un banc de test pour véhicule électrique [1]. Dans ce projet, le véhicule étudié est un camion benne électrique destiné à la collecte urbaine des ordures ménagères sur la communauté bordelaise. Ces véhicules électriques de première génération sont basés sur une chaîne de traction basique constituée d'un moto-variateur à thyristors et d'un pack batterie composé d'accumulateurs plomb représentant l'unique source d'alimentation.

Les missions de collecte urbaines sont caractérisées par un profil de vitesse très discontinu constitué d'une répétition de microcycles d'arrêt-redémarrage avec très peu de roulage, se répercutant au niveau de la batterie par un rapport puissance crête sur moyenne élevé. Pour diminuer les contraintes au niveau de la batterie et préserver sa durée de vie, une solution est de la sur-dimensionner en terme de capacité, au détriment de sa masse et donc de la charge utile du véhicule.

Une autre solution pour le stockage consiste à utiliser une source hybride constituée de l'association d'une source de puissance et d'une source d'énergie. C'est sur ce principe d'hybridation qu'est basée la solution proposée et dans laquelle la source de puissance est constituée d'un accumulateur cinétique associé à une stratégie permettant de cantonner la batterie dans son rôle de source d'énergie.

La conception de la source hybride ACE-batterie s'appuie, dans un premier temps, sur la mise en œuvre d'un outil logiciel de simulation. Le développement et la validation de modèles comportementaux permettent de reproduire le comportement dynamique du véhicule sur des profils de mission types et de quantifier les besoins énergétiques. Pour conforter et préciser ces résultats, un banc de test VE à échelle réduite des puissances est ensuite développé. Cet outil expérimental, conçu de façon modulaire et dont l'architecture initiale correspond à celle d'un VE à source unique, est complété par un module ACE associé au module batterie pour constituer la source hybride. Une architecture et une stratégie de commande de l'hybridation est ensuite proposée et validée sur banc. Au final, l'exploitation de la plateforme complète permet de réaliser l'évaluation comparative de deux stratégies d'hybridation, l'une basée sur une récupération de l'énergie au freinage sur l'ACE et l'autre sur la batterie.

La deuxième partie du chapitre porte sur l'étude de l'intégration d'un système de stockage à supercondensateurs (SC) dans un véhicule automobile de type *mild-hybrid*. Ce type de véhicule intègre, en plus de la fonction Stop-Start, une fonction de récupération d'énergie au freinage et d'assistance de couple au moteur thermique ce qui nécessite un dispositif de stockage performant et efficace. La solution basée sur l'intégration d'un module SC au sein de l'architecture électrique du véhicule est étudiée en s'appuyant sur la simulation comportementale et sur la mise en œuvre d'un banc de test système.

La réalité industrielle implique également d'intégrer les notions de fiabilité dans la problématique globale du stockage d'énergie pour les applications transport. Ainsi, la plateforme expérimentale CaCySSÉE de l'IMS dédiée à la Caractérisation et au Cyclage des Systèmes de Stockage de l'Énergie Embarquée est présentée dans la dernière partie.

1.2 Intégration d'une source hybride batterie-ACE dans un banc VE

1.2.1 Véhicule d'étude et spécificité des missions de collecte urbaine

Le véhicule d'étude est un camion benne électrique destiné à la collecte urbaine des ordures ménagères sur l'agglomération bordelaise. Il s'agit d'un VE lourd (20 tonnes) de première génération dont les caractéristiques principales sont présentées dans le tableau de la figure 1.1. Les missions de collecte urbaine sont majoritairement constituées d'une succession de démarrages-freinages-arrêts avec très peu de roulage à vitesse stabilisée. Le comportement du VE de la roue à la batterie est caractérisé par les deux cas suivants :

- À l'accélération, la puissance de décharge de la batterie atteint une valeur crête importante en comparaison de la valeur moyenne calculée sur le cycle. Si la batterie a été dimensionnée pour la demande en puissance continue alors l'énergie disponible et la durée de vie sont réduites [2].

• Au freinage, la récupération de l'énergie cinétique du véhicule est une perspective intéressante qui peut être atteinte avec une topologie appropriée du convertisseur statique. Mais, lorsque la batterie est dans un état de charge important, le freinage récupératif est généralement évité pour prévenir les dommages de la batterie liés à la surtension.

Dans ces deux cas, le convertisseur statique doit fonctionner avec des variations de tension importantes au niveau du bus continu qui dépendent de la résistance interne de la batterie, de son état de charge et de son état de santé [3].

Caractéristiques batterie	
Technologie	Pb ouvert
Capacité nominale (Ah)	1440
Tension nominale (V)	96
Masse hors container (kg)	4.10^3
Caractéristiques variateur	
Technologie hacheur	thyristor
Courant nominal (A)	1000
Caractéristiques moteur	
Technologie MCC	série
Puissance nominale S1 (kW)	29
Vitesse nominale (tr/min)	1800
Caractéristiques transmission	
Rapport de réduction	8,7
Rayon écrasé (m)	3
Coeff. résistance au roulement	120.10^{-4}
Caractéristiques véhicule	
Masse à vide avec batterie (kg)	$15,5.10^3$
Charge utile maximale (kg)	6.10^3
Vitesse max. à pente nulle (km/h)	~ 28

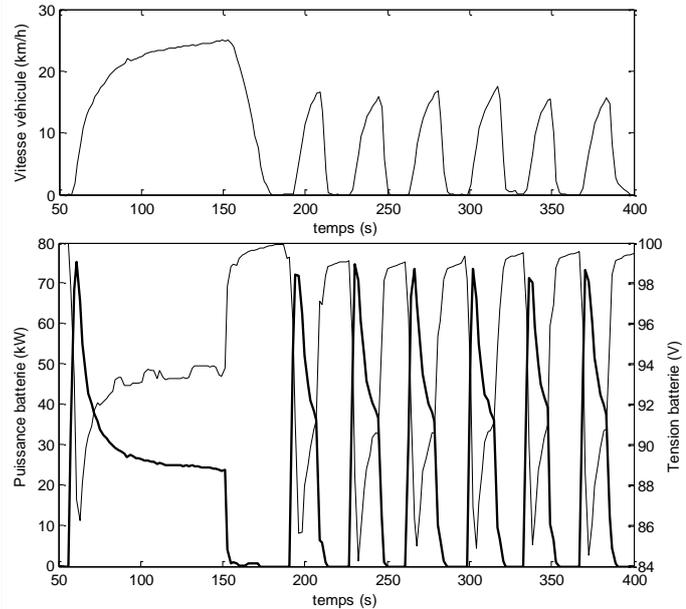


Figure 1.1 – Caractéristiques du véhicule et relevés de vitesse, puissance et tension

Des essais réalisés sur un véhicule instrumenté, ont permis de mettre en évidence et de quantifier l'impact sur la batterie du caractère discontinu du profil de mission. Ainsi, les résultats présentés sur la figure 1.1 montrent que la puissance batterie crête correspond à plus de trois fois la puissance moyenne calculée sur les six derniers cycles démarrage–freinage. Cette puissance moyenne (25kW) est proche de la valeur en régime permanent lorsque le véhicule roule à sa vitesse maximale.

Dans le cas d'un véhicule électrique pur, un rapport puissance crête sur moyenne élevé conduit souvent à introduire un coefficient de surdimensionnement de la capacité batterie, qui pénalise le véhicule en termes de masse, de performances et de coût. Pour pallier à ces inconvénients, l'intérêt d'un découplage du besoin en puissance et en énergie doit être évalué.

1.2.2 Performances des éléments de stockage individuels

Pour les éléments et les dispositifs de stockage d'énergie destinés à des applications transport ou mobiles, la densité d'énergie et de puissance représentent deux grandeurs importantes pour quantifier les performances de manière globale [4]. Le diagramme de Ragone, illustré sur la figure 1.2, situe quelques solutions de stockage d'énergie électrique selon la relation entre énergie spécifique (en Wh/kg) et puissance spécifique (en W/kg) propre à chacun d'eux [5][6].

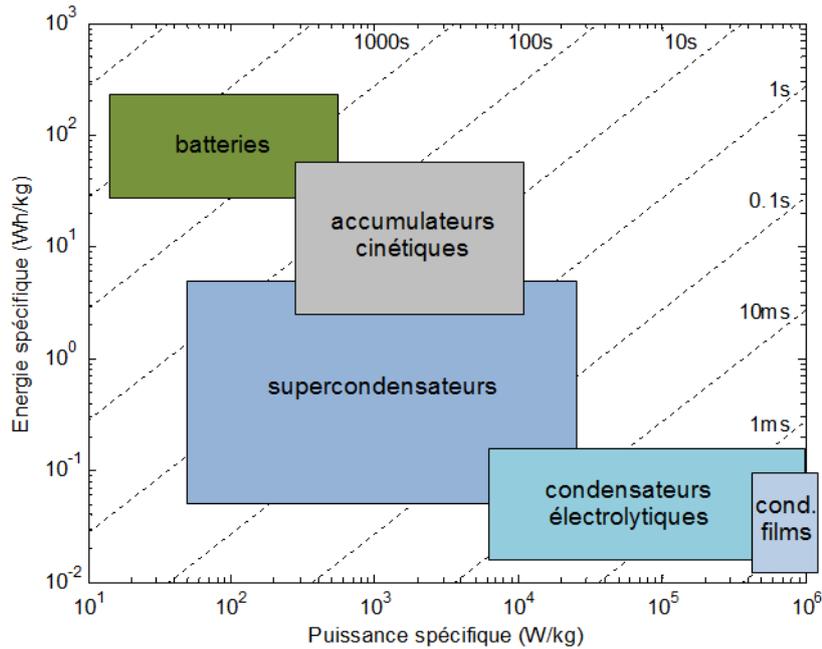


Figure 1.2 – Plan de Ragone des principaux éléments de stockage d'énergie

Dans ce plan de Ragone, les batteries sont assimilées à des éléments énergétiques, indépendamment de leur technologie. À l'opposé, les condensateurs conventionnels sont à considérer comme des éléments hautement puissants. Comme illustré sur la figure 1.2, le plan de Ragone est sectorisé par des lignes en pointillés qui représentent les constantes de temps caractéristiques, définies par le rapport énergie/puissance. La durée du besoin en puissance moyenne représente donc une autre façon d'appréhender le choix d'un élément de stockage pour une application donnée.

1.2.3 Source hybride énergie–puissance

Le principe d'une source hybride repose sur l'association d'une source d'énergie et d'une source de puissance. La source d'énergie est dimensionnée pour fournir la puissance moyenne sur toute la durée de la mission tandis que la source de puissance fournit la puissance crête par exemple lors du démarrage du véhicule. Ce principe de découplage énergie–puissance s'appuie sur un découplage des constantes de temps liées à la fourniture de puissance sur un cycle d'usage du véhicule. L'architecture d'une source hybride basée sur ce principe est représentée sur la figure 1.3.

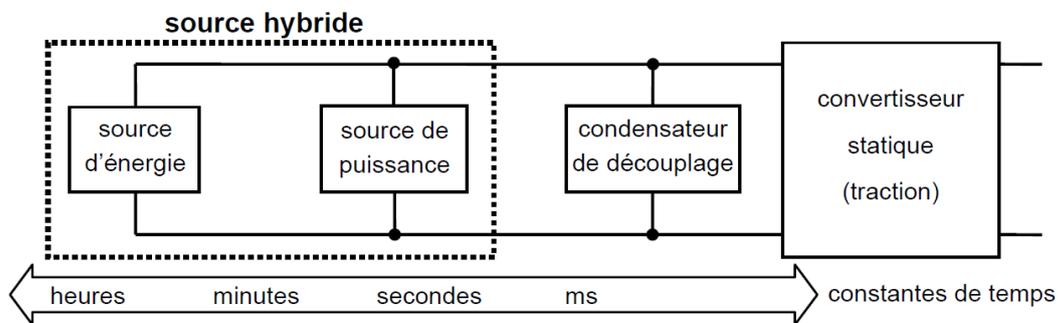


Figure 1.3 – Principe d'hybridation d'une source d'énergie et d'une source de puissance

Pour des raisons de comptabilité des sources entre elles et de niveaux de tension, il est rare que cette hybridation soit directe. La plupart du temps, un convertisseur statique d'hybridation est utilisé pour assurer l'interconnexion des sources et gérer les échanges d'énergie. Pour limiter le calibre en courant des semi-conducteurs, ce convertisseur est placé de préférence du côté de la source d'énergie.

Pour répondre aux besoins de l'application « véhicule lourd de collecte urbaine », les accumulateurs cinétiques représentent une solution intéressante, moins lourde et moins volumineuse qu'une solution à base de supercondensateurs, pour constituer la source de puissance qui, associée à la batterie, permettra de cantonner celle-ci dans son rôle de source d'énergie. Quelques exemples issus de la littérature ont démontré l'intérêt de cette solution d'hybridation pour réduire la consommation de véhicules lourds diesel-électrique de type bus urbain [7][8] ou pour des véhicules lourds purement électriques [9].

1.2.4 Technologie et principe d'un Accumulateur Cinétique d'Énergie

Le principe d'un ACE est basé sur le stockage de l'énergie E sous forme cinétique comme l'indique la relation (1.1) dans le cas d'un volant d'inertie de masse M et de forme cylindrique (rayon intérieur R_{int} et extérieur R_{ext}) tournant à la vitesse angulaire Ω .

$$E = \frac{1}{4} M (R_{int}^2 + R_{ext}^2) \Omega^2 \quad (1.1)$$

Pour maximiser la densité d'énergie, on privilégie une vitesse de rotation élevée par rapport aux dimensions du volant et à sa masse. Dans ce cas, la vitesse périphérique élevée engendre des contraintes mécaniques importantes pour le matériau constitutif du volant. Le choix du matériau et de la géométrie du volant sont donc des paramètres importants à prendre en compte dans la conception d'un ACE pour assurer l'intégrité du volant et la sûreté de fonctionnement du système.

Le système d'équations (1.2) donne les relations de l'énergie massique maximale E_{max}/M et de la vitesse périphérique maximale V_{max} du volant d'inertie en fonction de la densité ρ du matériau, de sa contrainte élastique limite σ_{max} , du coefficient de forme K_f du volant et du coefficient de vitesse k_v , [10][11].

$$\begin{cases} \frac{E_{max}}{M} = K_f \frac{\sigma_{max}}{\rho} & \text{avec } 0.3 \leq K_f \leq 1 \\ V_{max} = k_v \sqrt{\frac{\sigma_{max}}{\rho}} & \text{avec } 1 \leq k_v \leq 2.5 \end{cases} \quad (1.2)$$

La capacité maximale de stockage n'est pas obtenue avec une forte densité mais au contraire avec des matériaux qui combinent faible densité et forte résistance à la rupture. Des matériaux composites à base de fibres de verre, de carbone ou de Kevlar permettent d'atteindre des énergies spécifiques de l'ordre de 100 à 150Wh/kg pour le volant seul.

La réduction des pertes représente également un enjeu pour garantir la conservation de l'énergie stockée et optimiser le rendement global. Pour les pertes par frottements, les solutions passent par l'utilisation de paliers spéciaux de type céramique ou magnétique. Quant aux pertes par ventilation, elles sont réduites en plaçant le volant dans une enceinte sous vide partiel. Cette enceinte représente aussi une sécurité en assurant le confinement des parties tournantes en cas de rupture mécanique.

La conversion réciproque de l'énergie cinétique en énergie électrique est assurée par une machine électrique, la plupart du temps, de type synchrone à aimants permanents (MSAP) pour gagner en compacité et en rendement. Des solutions encore plus intégrées, utilisant un rotor extérieur, ont également été envisagées [8].

Un exemple d'architecture possible d'un ACE est représenté sur la figure 1.4. Sur cette base, une pré-étude réalisée en collaboration avec l'Aérospatiale au début du projet de véhicule lourd de collecte avait conduit à un volant d'inertie composite de 30kg tournant à 40000tr/min et équipé de paliers magnétiques. L'énergie stockée visée était de 1.8kWh.

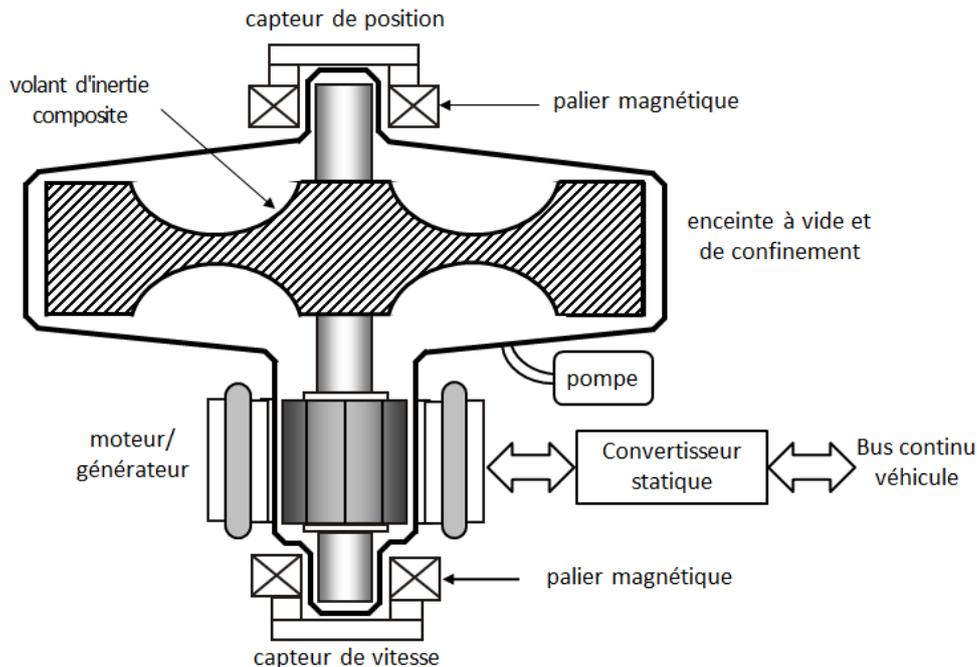


Figure 1.4 – Schéma de principe d'un accumulateur cinétique d'énergie

Les exemples de systèmes ACE en service sur des véhicules sont assez rares. On peut tout de même citer la société allemande Magnet-Motor qui commercialise une gamme d'ACE embarquables [8].

1.2.5 Modélisation et simulation du VE initial

L'objectif principal de la modélisation du véhicule initial est de pouvoir disposer d'un outil permettant de reproduire le comportement dynamique des différents éléments de la chaîne de traction, de quantifier les limitations liées à l'usage d'une source unique et d'évaluer les gains potentiels qu'apporterait une solution à source hybride.

Les éléments d'une chaîne de traction VE étant très variés par nature, le choix de l'environnement de simulation s'est porté sur Matlab/Simulink qui offre l'avantage d'une approche système dans laquelle les éléments sont vus comme des sous-systèmes modélisés par des relations entrées-sorties.

1.2.5.1 Dynamique véhicule

La dynamique véhicule correspond à l'équation différentielle établissant le lien entre sa vitesse de déplacement et les différentes forces qui lui sont appliquées. Le véhicule étant considéré comme un solide indéformable, son centre de gravité est soumis aux forces représentées sur la figure 1.5(a).

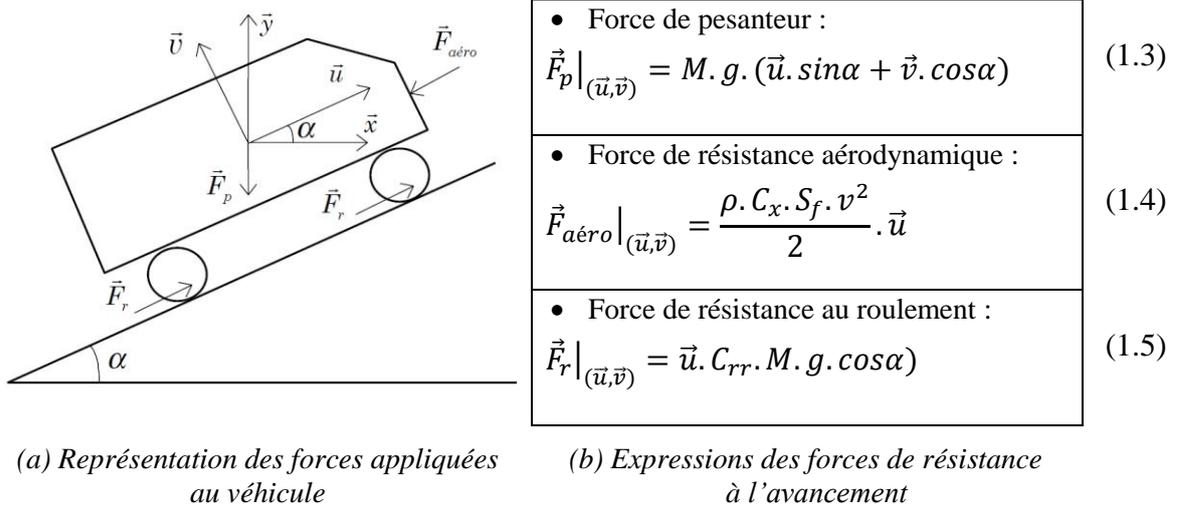


Figure 1.5 – Représentation et bilan des forces appliquées au véhicule

La force de pesanteur \vec{F}_p , la force de résistance aérodynamique $\vec{F}_{aéro}$ et la force de résistance au roulement \vec{F}_r , s'opposent à l'avancement du véhicule. Leurs expressions sont regroupées dans le tableau de la figure 1.5(b). La masse du véhicule M , l'accélération de la pesanteur g , l'angle α , le coefficient de pénétration dans l'air C_x , la surface frontale S_f et le coefficient de résistance au roulement C_{rr} représentent les paramètres de ces forces.

Au final, l'effort total nécessaire à l'avancement du véhicule, somme de ces trois forces, est transmis aux roues de rayon écrasé R_e , par l'intermédiaire d'un étage réducteur de rapport k_r mettant en jeu un coefficient de frottements secs C_{rk} . Le couple moteur aux roues C_m correspond alors à l'expression (1.6) suivante :

$$C_m = \frac{R_e}{k_r} \left[M \frac{dv}{dt} + \frac{\rho C_x S_f v^2}{2} + M g ((C_{rk} + C_{rrs} + C_{rrd} v) \cos\alpha + \sin\alpha) \right] \quad (1.6)$$

Les coefficients de frottements C_{rk} , C_{rrs} et C_{rrd} sont particulièrement délicats à déterminer car ils sont définis pour des conditions spécifiques difficilement reproductibles sur véhicule. Dans notre cas, ces paramètres ont été identifiés de manière globale à partir d'un essai de décélération naturelle à pente nulle ($C_m = \alpha = 0$).

1.2.5.2 Batterie d'accumulateurs

Le modèle comportemental de la batterie d'accumulateurs est basé sur un circuit électrique équivalent simplifié. L'objectif principal est de reproduire la réponse dynamique de la tension batterie lorsque celle-ci est sollicitée par un courant discontinu. Par rapport à d'autres modèles comportementaux présents dans la littérature, le modèle qui a été mis en œuvre présente l'avantage de nécessiter qu'un nombre réduit de paramètres, identifiables de manière relativement simple à partir d'un essai de décharge à courant constant [12].

Ainsi, le schéma équivalent d'un élément batterie, représenté sur la figure 1.6(a) sous sa forme simplifiée, correspond à la mise en série d'une capacité non-linéaire $C(V_c)$ fonction de la tension à ses bornes, d'une résistance série R_b constante et d'une source de tension $V_p(I_b, Q)$ représentant les différentes polarisations internes, où Q correspond à la charge de l'élément.

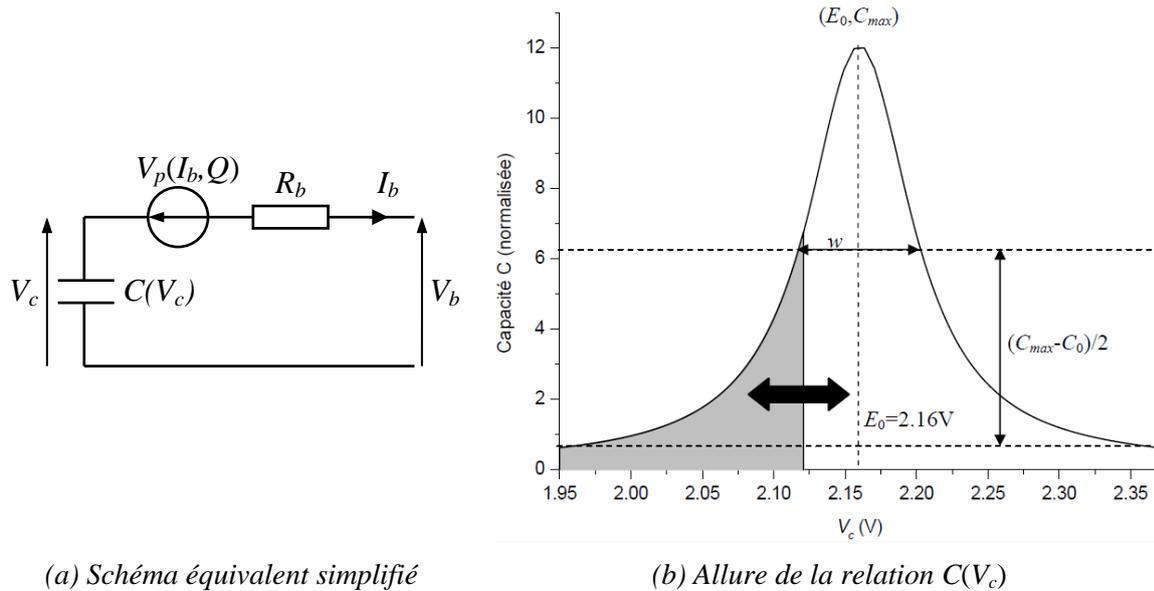


Figure 1.6 – Modèle de la batterie d'accumulateurs

L'expression de $C(V_c)$ est obtenue à partir d'une approximation de l'évolution de la tension à vide V_c lors d'une décharge à courant constant. La courbe obtenue est ensuite symétrisée par rapport à la tension E_0 (2.16V) qui correspond à la somme du potentiel standard du couple d'oxydoréduction (2.041V dans le cas du Pb/PbO₂) et d'un potentiel supplémentaire lié à l'activité des ions. Au final, une fonction mathématique est proposée pour décrire $C(V_c)$ de manière continue, comme l'indique l'équation (1.7) suivante :

$$C(V_c) = C_0 + \frac{2A}{\pi} \cdot \frac{w}{4(V_c - E_0)^2 + w^2} \quad (1.7)$$

L'allure de cette expression est illustrée sur la figure 1.6(b). L'aire grisée sous la courbe correspond à la charge Q contenue dans la capacité C .

Le modèle simplifié de la figure 1.6(a) a été amélioré pour prendre en compte la dépendance au niveau de courant de la capacité restituée (implémentation de la loi de Peukert), les phénomènes de relaxation liés à des cinétiques chimiques comme la diffusion (ajout d'un circuit RC) et l'acceptance de charge qui traduit le fait que les Ah fournis lors de la recharge ne sont pas intégralement stockés dans la batterie.

1.2.5.3 Ensemble hacheur série - MCC

Le moto-variateur initial est constitué d'un convertisseur statique du type hacheur série à thyristor et d'une machine à courant continu à excitation série. Le fonctionnement de la MCC en moteur ou en génératrice est assuré par des contacteurs qui permutent le circuit inducteur par rapport à l'induit. Le freinage de la MCC est de type dissipatif.

La modélisation du hacheur basée sur une approche pseudo-continu dans laquelle les grandeurs d'entrée et de sortie sont représentées par leurs valeurs moyennes sur une période découpage. La conservation de puissance permet dans un premier temps d'établir un modèle simple basé sur des relations linéaires entre le rapport cyclique et les courants et tensions. Ce modèle est ensuite complété pour prendre en compte les pertes par conduction et par commutation, toujours sur le principe de modélisation aux valeurs moyennes.

Le modèle de la MCC est basé sur un schéma équivalent classique de type RLE et sur les deux relations électromécaniques liant la force électromotrice E à la vitesse de rotation Ω et le couple électromagnétique C_{em} au courant I par une grandeur commune, le flux d'inducteur $k\phi(I)$.

1.2.5.4 Résultats de simulation

Les sous-systèmes précédents sont assemblés dans Simulink pour constituer le modèle complet du VE initial, comme illustré sur la figure 1.7. L'architecture du système complet repose sur le principe de modélisation directe qui correspond à une approche plus naturelle des échanges d'énergie et permet de s'affranchir de problèmes de causalité et de boucles algébriques. Ainsi, le profil de mission représente la consigne de vitesse appliquée au bloc *Pilote* dont les sorties correspondent à la commande de couple moteur, de frein et des équipements auxiliaires (relevage de la benne, foulage et compactage des déchets) assimilés à une consommation constante.

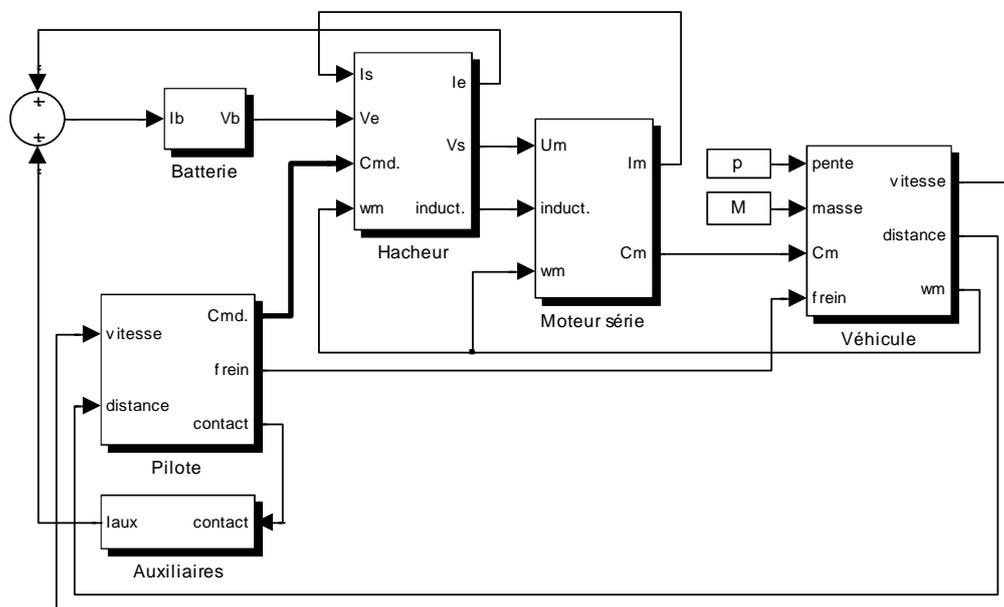


Figure 1.7 – Modèle Simulink complet de la chaîne de traction initiale

Le modèle de la figure 1.7 a été simulé sur plusieurs cycles de démarrage-roulage-freinage et les résultats, comparés aux relevés expérimentaux sur véhicule réel, ont permis de valider le comportement statique et dynamique du modèle.

Ensuite, la simulation a été mise à profit pour étudier les besoins énergétiques du véhicule sur un profil de mission de référence composé d'une phase de roulage sur 2km (25% de la durée), puis d'une succession de 30 cycles de collecte (accélération, freinage et arrêt de 15s tous les 50 mètres). La consommation des auxiliaires est prise en compte par un courant de décharge permanent de 30A.

Une première analyse a permis de mettre en évidence que la consommation kilométrique au niveau de la batterie est environ 3 fois plus élevée sur la phase de collecte qu'en roulage (11Ah/km vs. 31Ah/km). Une étude plus détaillée des consommations en collecte a donc été menée. La synthèse des résultats est présentée sur la figure 1.8. Les deux premiers cas correspondent à des modes réels du VE initial, le troisième cas est une projection pour évaluer le gain d'un freinage récupératif qui pourrait être atteint avec une chaîne de traction plus moderne.

Les consommations sont exprimées en pourcentage de l'énergie disponible à un bout de la chaîne de traction en début de chaque phase, soit : énergie stockée $E_{stockée}$ dans la batterie au début de l'accélération du véhicule, $E_{cinétique}$ emmagasinée par le véhicule en début de freinage (dissipatif ou récupératif).

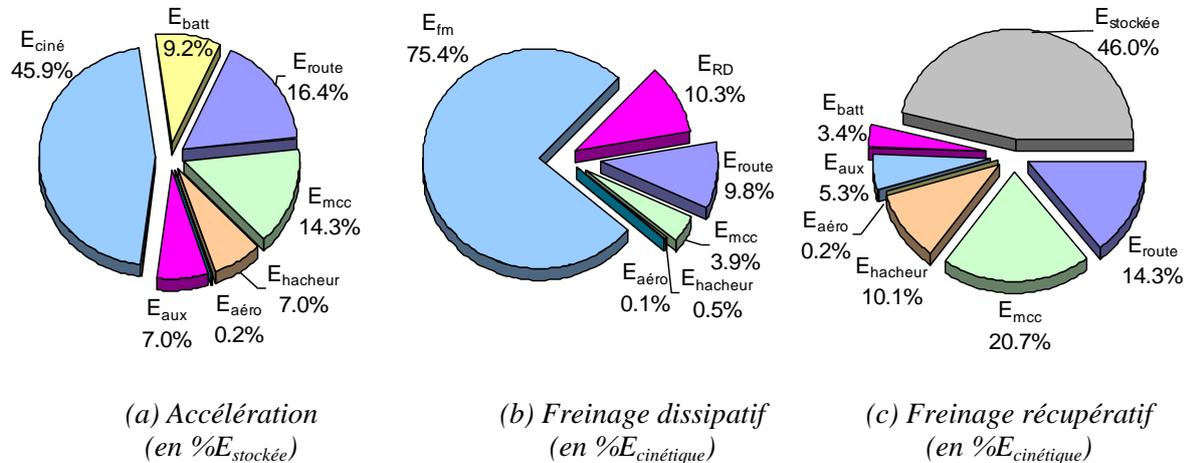


Figure 1.8 – Synthèse des consommations du VE initial en mode collecte

Pour la phase d'accélération, la répartition des consommations est illustrée sur la figure 1.8(a). Une fois les pertes successives dans la batterie, le hacheur, le moteur et celles dues aux frottements avec la route déduites, 46% de l'énergie prélevée à la batterie est convertie en énergie cinétique.

Dans le cas du freinage dissipatif (figure 1.8(b)), une part importante (environ 86%) de l'énergie cinétique emmagasinée par le véhicule est dissipée dans les freins mécaniques (E_{fm}) et dans la résistance de dissipation (E_{RD}). La récupération de l'énergie cinétique au freinage représente donc un intérêt évident. Le bilan énergétique présenté sur figure 1.8(c) correspond au cas d'une chaîne de traction incluant un hacheur réversible en courant. Dans ce cas, 46% de l'énergie cinétique peut être renvoyée vers la batterie. En réalité, l'efficacité de la recharge batterie dépend de son état de charge, du niveau de courant et de son profil, ce qui complexifie la détermination d'un coefficient d'acceptance de charge.

L'outil de simulation mis en place permet d'analyser le fonctionnement d'une chaîne de traction électrique de manière assez fine. Cependant, la mise en œuvre d'un outil expérimental dédié est nécessaire pour quantifier de manière plus précise les échanges d'énergie en prenant en compte les rendements réels des différents sous-ensembles.

1.2.6 Banc de test VE à échelle réduite des puissances

L'objectif principal de ce banc de test est de recréer en laboratoire, à échelle réduite des puissances (7.5kW), le comportement d'un VE sur des profils de mission donnés à travers d'une loi de similitude banc-véhicule. L'intérêt est de pouvoir reproduire une sollicitation réaliste de la source électrique, qu'elle soit conventionnelle ou hybride. Cet outil représente également une plateforme expérimentale particulièrement intéressante pour la mise au point et l'évaluation de sources hybrides basées sur des topologies diverses.

L'architecture de ce banc de test repose sur une chaîne cinématique uni-axiale et homocinétique composée d'une machine de traction reliée mécaniquement à une charge dynamique pilotable composée d'une inertie physique et d'une machine de charge montée en balance. Le détail de cette architecture est représenté sur la figure 1.9.

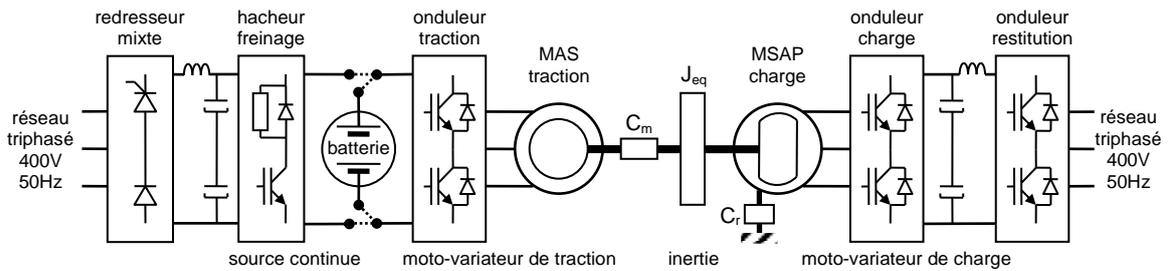


Figure 1.9 – Détails de l'architecture du banc VE

Le moto-variateur de traction est composé d'une machine asynchrone triphasée (MAS) alimentée par un onduleur de tension à MLI. Le bus continu de cet onduleur peut être relié à la sortie d'un redresseur, notamment dans les phases de mise au point du banc, ou à une batterie pour profiter de la réversibilité de la source de tension continue.

Un couple-mètre de précision réalise la mesure dynamique du couple moteur C_m en reliant la machine de traction à l'inertie physique puis à la machine de charge de type MSAP. Cette machine, montée en balance, est alimentée par un onduleur de tension à MLI et pilotée en couple par l'intermédiaire d'un asservissement. La consigne de couple, lequel pouvant être résistant ou entraînant, est calculée, au facteur d'échelle près, à partir de la loi de route décrite dans la partie modélisation de la dynamique véhicule (cf. §1.2.5.1, p. 14).

Le pilotage du banc de test est assuré par un système de contrôle-commande dont le principe est illustré sur la figure 1.10.

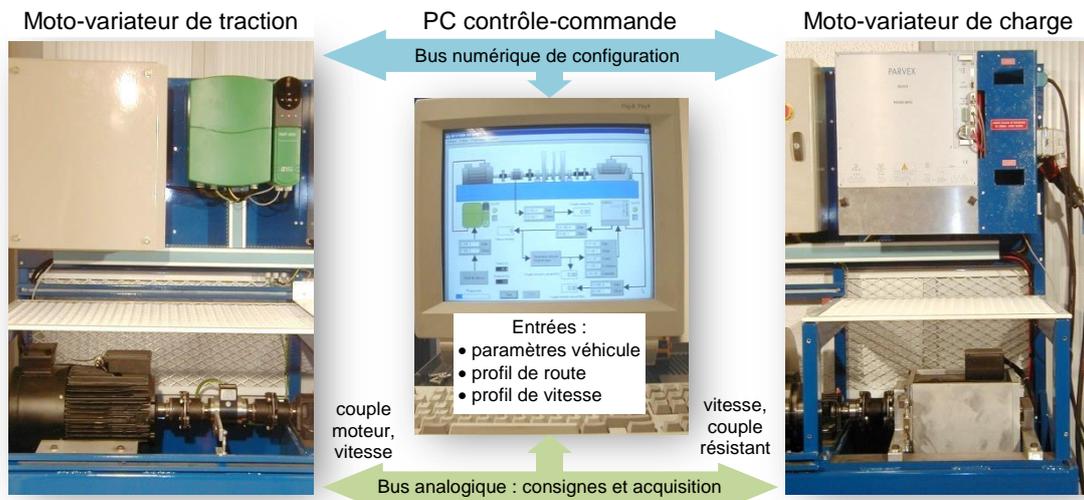
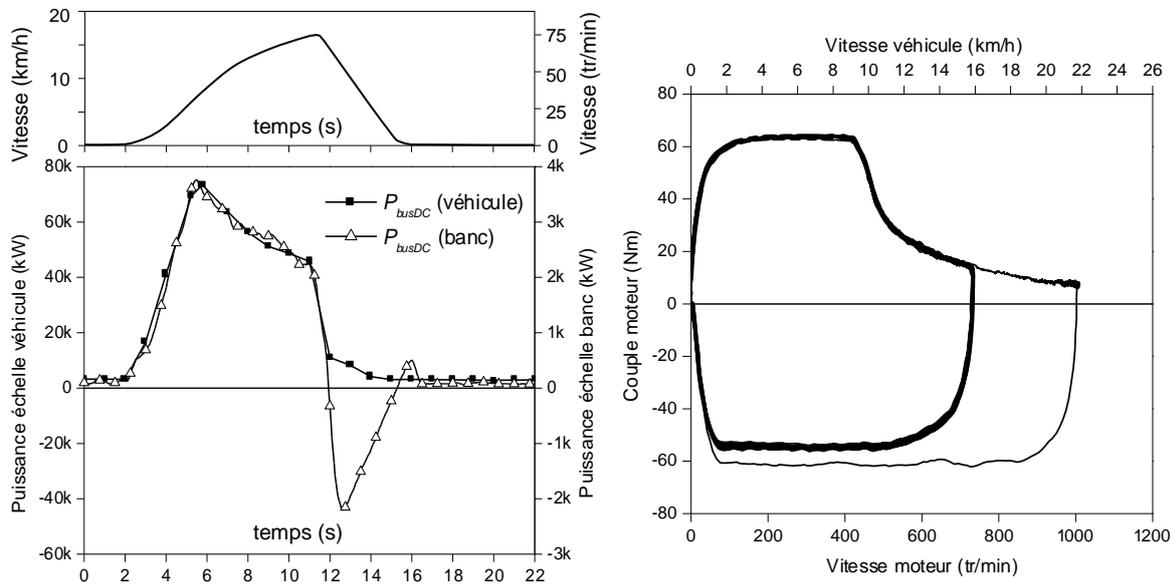


Figure 1.10 – Principe du contrôle-commande du banc VE

Le système numérique de contrôle-commande est chargé d'envoyer la consigne de vitesse au moto-variateur de traction, de calculer la consigne de couple résistant à partir de la loi de route et de l'envoyer au moto-variateur de charge et d'asservir ce couple résistant. Le système est également chargé de l'acquisition des grandeurs mécaniques et électriques. Ces dernières sont mesurées par un analyseur de puissance de précision doté de 6 voies courant et 6 voies tension.

Après une phase d'étalonnage, une étape de qualification du banc a permis de juger, au facteur d'échelle près, de la représentativité du banc par rapport à la dynamique réelle du véhicule de référence et de la reproductibilité des mesures.

Les résultats de la figure 1.11(a) montrent la correspondance entre les mesures de la puissance batterie réalisées sur banc et sur véhicule sur un cycle d'accélération-freinage-arrêt et confirment la représentativité de l'outil expérimental. Dans le cas du banc, on peut remarquer la part d'énergie renvoyée vers la batterie au freinage alors que sur le véhicule, cette énergie est dissipée. Dans les conditions de cet essai, le gain sur l'énergie batterie consommée apporté par le freinage récupératif a été évalué à 22%



(a) Similitude banc-véhicule sur un cycle démarrage-freinage-arrêt

(b) Reproductibilité dans le plan couple-vitesse sur profil roulage+cycles de collecte

Figure 1.11 – Validation de la similitude banc-véhicule et de la reproductibilité

La reproductibilité des mesures sur banc a été évaluée sur un profil de mission composé d'une phase accélération-roulage-arrêt suivie d'une trentaine de cycles de collecte accélération-freinage-arrêt, identiques à celui de la figure 1.11(a). L'évolution du point de fonctionnement mécanique du moto-variateur de traction dans le plan couple-vitesse est représentée sur la figure 1.11(b). Ces résultats permettent de valider la reproductibilité du comportement et des mesures. Ils mettent aussi en évidence que la reproduction périodique de cycles de collecte sur des durées importantes représente un des intérêts de cet outil expérimental par rapport à des essais sur véhicule.

1.2.7 Source hybride ACE-batterie

Cette partie porte sur la conception de la source hybride ACE-batterie, sur son intégration au banc VE et sur sa validation expérimentale. L'architecture de cette source hybride et son intégration au sein de la chaîne de traction du VE initial est représentée sur la figure 1.12. La compatibilité des niveaux de tension au niveau du bus continu U_{DC} et le respect des règles d'interconnexion des sources permet un raccordement parallèle direct de la source hybride sur le bus DC de la chaîne de traction existante.

L'ACE, qui correspond à la partie commandable de la source hybride, est composé d'un volant d'inertie couplé à une Machine Synchronique à Aimants Permanents (MSAP) alimentée par un onduleur de tension triphasé à MLI.

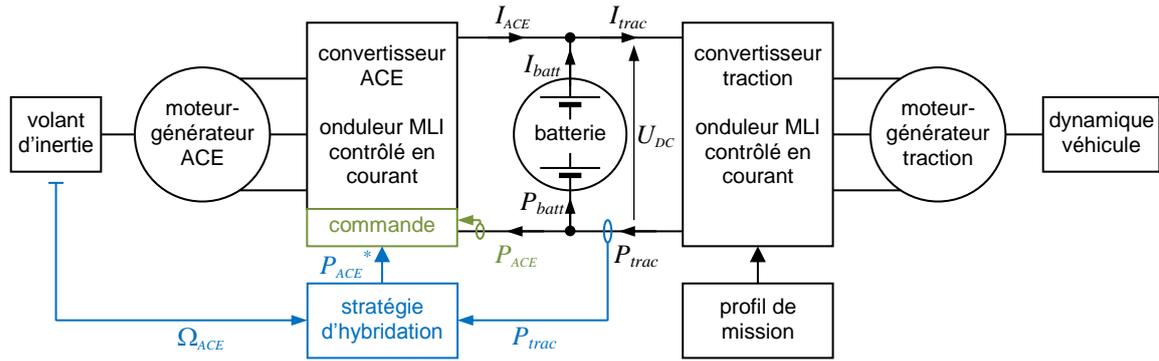


Figure 1.12 – Système ACE intégré à une architecture VE et commande d'hybridation

La puissance P_{ACE} côté bus continu est contrôlée par un bloc de commande qui reçoit une consigne P_{ACE}^* calculée par la stratégie d'hybridation à partir de la mesure de la demande en puissance du véhicule P_{trac} et de la vitesse du volant Ω_{ACE} .

1.2.7.1 Modélisation de l'ACE et de sa commande

La modélisation de l'ACE a représenté une étape importante pour la mise au point de la commande d'hybridation et valider le fonctionnement de la source hybride. Cette partie fait la synthèse des modèles des éléments constitutifs du système ACE.

- **Onduleur de tension triphasé à MLI**

Pour simplifier la modélisation de l'onduleur, on considère que celui-ci est sans pertes, qu'il est alimenté par une source de tension continue parfaite U et que les courants de sortie sont sinusoïdaux et forment un système triphasé équilibré (i_A, i_B, i_C) . En se basant sur le principe de modélisation pseudo-continue, les grandeurs de sorties sont représentées par leur fondamental et les grandeurs d'entrée par leur valeur moyenne [13][14].

Une seconde étape pour simplifier la modélisation de l'onduleur triphasé s'appuie sur la transformation de Park des grandeurs triphasées en leurs composantes sur les axes direct et quadrature (d, q) dans un repère tournant synchronisé sur les signaux de sortie. Dans ce cas, la conservation de la puissance conduit à une expression simple de la valeur moyenne du courant d'entrée I_e en fonction des grandeurs de sortie, comme l'indique la relation (1.8) suivante :

$$I_e = 3 \frac{VI}{U} \cos\varphi = \frac{3}{2U} (v_q i_q + v_d i_d) \quad (1.8)$$

où V et I correspondent à la valeur efficace des tensions et des courants de sortie respectivement, U est la tension moyenne en entrée et φ le déphasage courant/tension.

- **Machine Synchrone à Aimants Permanents**

Le modèle de la Machine Synchrone à Aimants Permanents (MSAP) est basé sur le schéma équivalent de la figure 1.13. Pour des raisons de simplification, la machine est considérée à pôles lisses, sans enroulements amortisseurs. Les aimants permanents du rotor sont assimilés à un enroulement L_m parcouru par un courant constant I_m . Au stator, chaque enroulement est représenté par sa résistance série R_s et son inductance propre L_s .

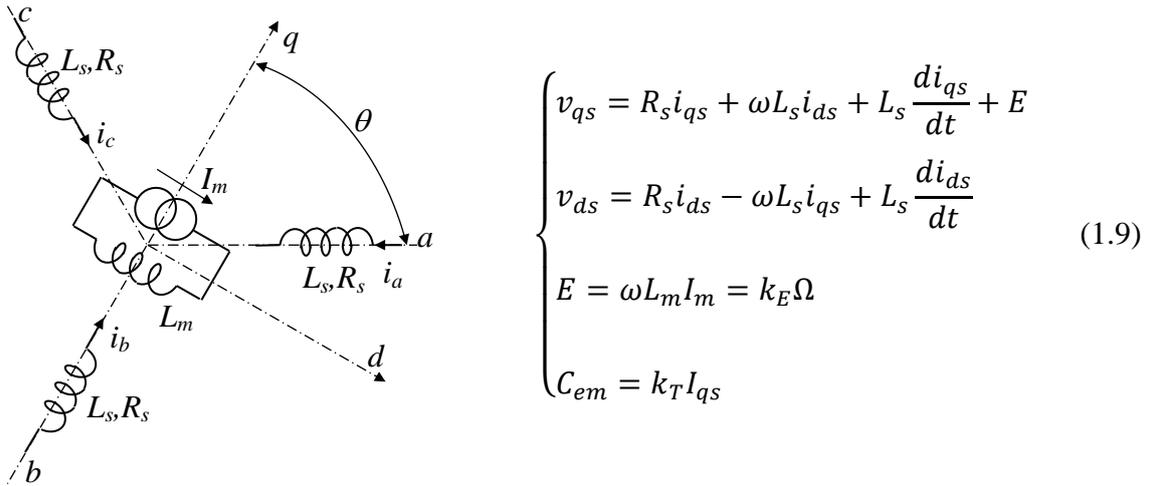


Figure 1.13 – Schéma équivalent de la MSAP et relations correspondantes

Le choix d'un repère tournant (d, q) synchronisé sur le flux rotorique créé par les aimants conduit à des grandeurs électriques continues en régime permanent. Les relations utilisées dans le modèle de la MSAP correspondent au système (1.9). Les paramètres k_E et k_T correspondent respectivement à la constante de force électromotrice et à la constante de couple. Ils permettent d'assimiler la machine, d'un point de vue de la commande, à une machine à courant continu [14].

- **Commande en courant et en vitesse**

Pour concevoir la commande de l'ACE, des hypothèses simplificatrices ont été adoptées. La batterie est modélisée par une source de tension constante U_{DC} et les pertes dans l'onduleur sont négligées. Le contrôle de P_{ACE} peut alors être réalisé par I_{ACE} , le courant à l'entrée de l'onduleur. La MSAP est contrôlée de manière vectorielle ce qui permet un découplage des composantes actives et réactives des courants statoriques [15]. De plus, les pertes par frottement et dans les enroulements sont négligées.

Le schéma bloc utilisé pour la conception de la commande ACE est représenté sur la figure 1.14 suivante :

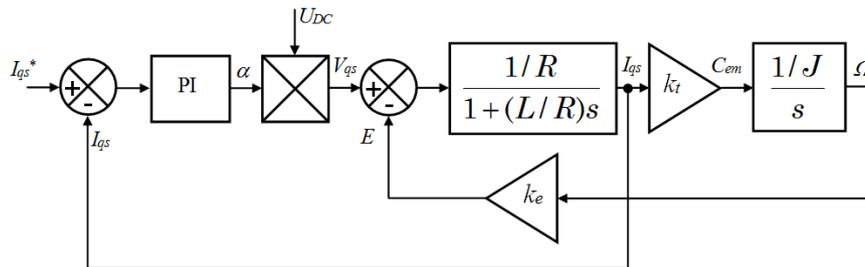


Figure 1.14 – Schéma bloc simplifié de l'association onduleur-MSAP-inertie

La constante de force électromotrice k_E , la constante de couple k_T , la résistance R et l'inductance L représentent les paramètres de la machine à courant continu équivalente d'un point de vue de la commande à la MSAP grâce au contrôle vectoriel. L'ensemble des masses en rotation est représenté par l'inertie J . Le correcteur PI réalise le contrôle en boucle fermée de la composante active du courant donc du couple développé par la machine. La valeur de référence de ce courant est notée I_{qs}^* .

À partir de ce schéma, la fonction de transfert entre la vitesse du volant Ω_{ACE} et I_{qs}^* est donnée par la relation après avoir pris en compte la fonction de transfert $H(s)$ entre le courant actif I_{qs} et sa référence I_{qs}^* .

$$\frac{\Omega_{ACE}}{I_{qs}^*} = \frac{k_T}{J_S} \cdot H(s) \quad (1.10)$$

Les pertes dans l'onduleur étant négligées, la conservation entre la puissance active côté alternatif et la puissance moyenne côté continu conduit à la fonction de transfert entre le courant I_{ACE} et la référence du courant actif I_{qs}^* comme l'indique la relation (1.11).

$$\frac{I_{ACE}}{I_{qs}^*} = 3 \left(\frac{V_{qs}}{U_{DC}} \right) H(s) = \frac{3k_E \Omega_{ACE}}{U_{DC}} \left(1 + \frac{RJ}{k_E k_T} s + \frac{LJ}{k_E k_T} s^2 \right) H(s) \quad (1.11)$$

Les fonctions de transfert (1.10) et (1.11) montrent qu'il est possible de contrôler la vitesse du volant Ω_{ACE} et le courant I_{ACE} par une référence unique, I_{qs}^* . La commande du système est donc basée sur deux régulations, une vitesse et une de courant. Pour la régulation de la vitesse, la forte inertie du volant apporte l'action intégrale nécessaire à l'annulation de l'erreur statique. Le régulateur de vitesse se résume donc à un simple gain. Pour la régulation de courant, un correcteur de type PI a été mis en œuvre.

1.2.7.2 Stratégie d'hybridation

Le principe de la stratégie d'hybridation est illustré sur la figure 1.15. Un premier étage détermine l'état du système en comparant la vitesse du volant mesuré Ω_{ACE} et la valeur moyenne du courant de traction mesuré I_{trac} à des seuils de vitesse (seuil haut Ω_H et bas Ω_B) et de courant (seuil négatif I_B , nul I_0 et positif I_H) respectivement.

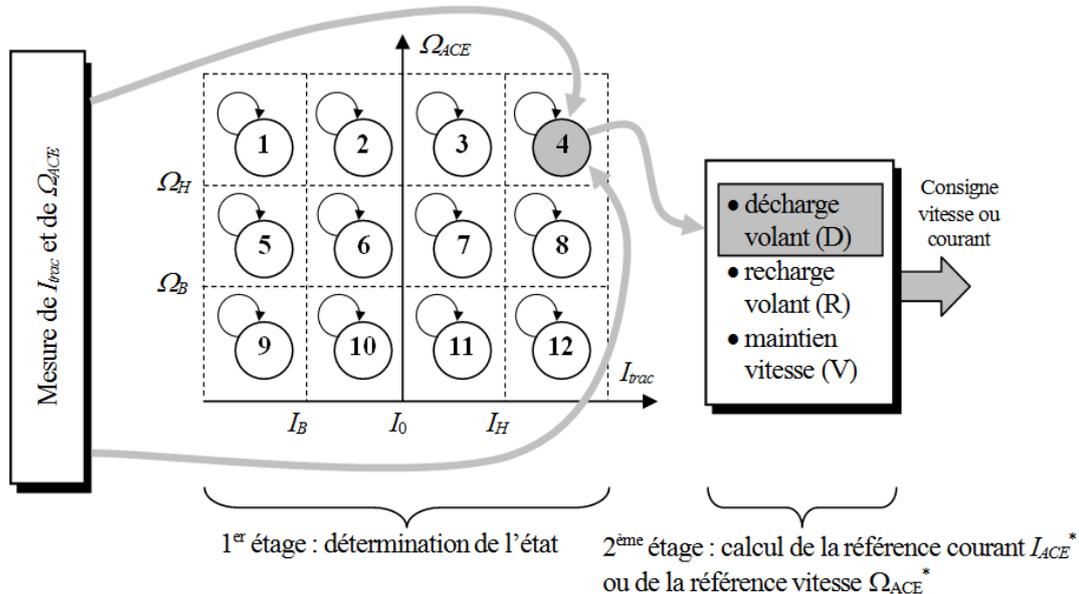


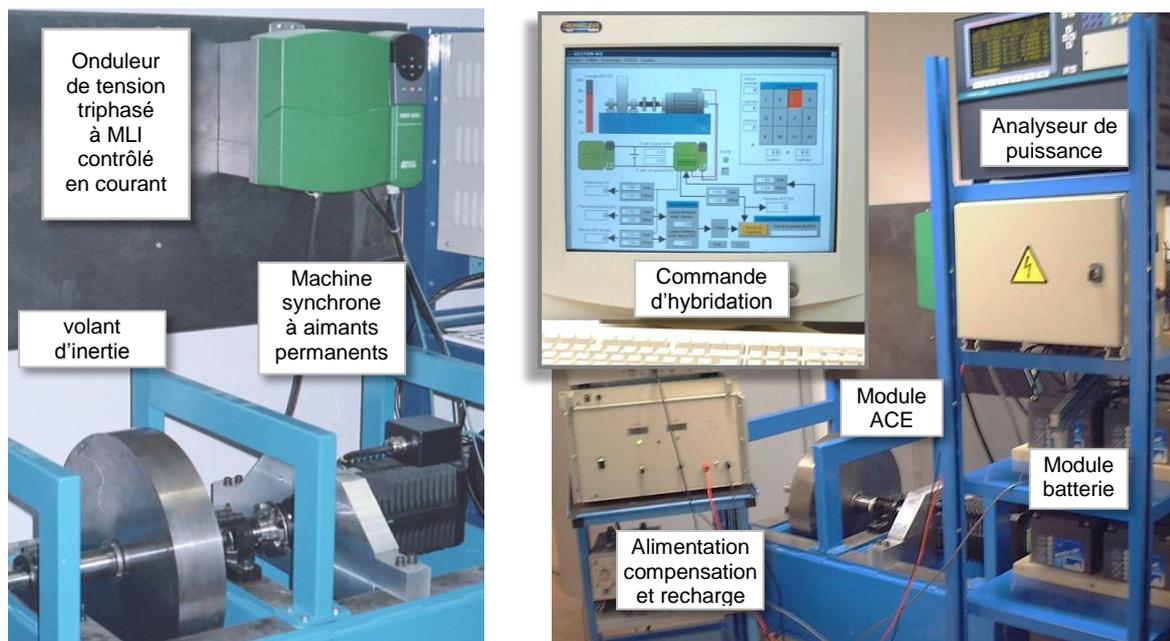
Figure 1.15 – Schéma de principe du sous-système stratégie d'hybridation

Une fois l'état déterminé, un deuxième étage décide, en fonction de la stratégie qui a été programmée, de décharger l'ACE, de le recharger ou de maintenir la vitesse du volant constante. Suivant l'action choisie, une consigne de vitesse ou de courant est envoyée au bloc de commande décrit précédemment.

1.2.7.3 Intégration de la source hybride au banc VE et validation

La source hybride ACE–batterie repose sur une conception modulaire et intègre les différents sous-ensembles décrits précédemment. La figure 1.16(a) illustre le module ACE composé d'un volant d'inertie en acier ($M=150\text{kg}$, $J=4.5\text{kg.m}^2$) entraîné par un moto-variateur industriel MSAP-onduleur. La source hybride dans son ensemble est illustrée sur la figure 1.16(b). La batterie est composée d'éléments plomb-acide à électrolyte gélifié de capacité 16Ah assemblés en série, formant un module de tension nominale 480V.

Un ordinateur relié à un analyseur de puissance et équipé de cartes entrées-sorties réalise la commande et la stratégie d'hybridation. Une interface dédiée permet de saisir les paramètres de l'hybridation et de suivre en temps réel l'état de la source hybride.



(a) Module ACE

(b) Source hybride complète

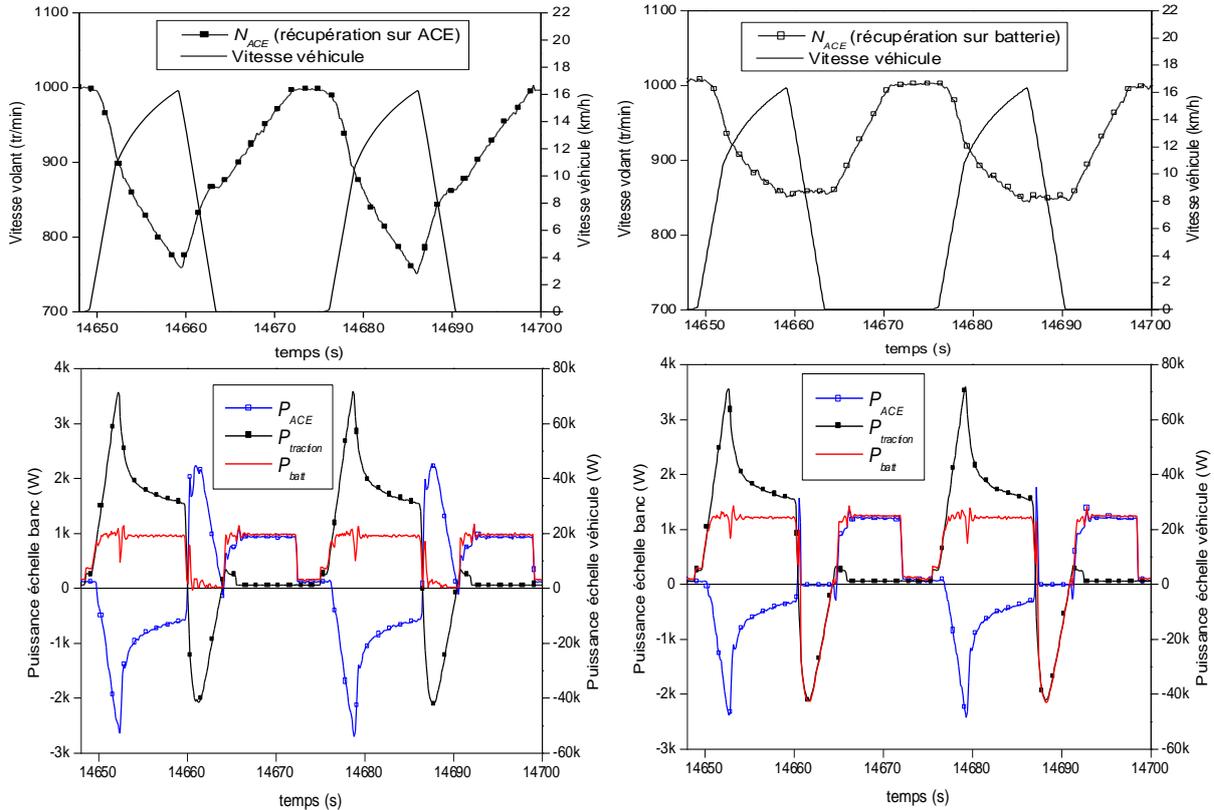
Figure 1.16 – Intégration de la source hybride ACE–batterie au banc VE

Pour valider l'intégration et le fonctionnement de la source hybride au sein du banc VE, une campagne d'essais basée sur les trois scénarios suivants a été réalisée :

- **Batterie seule** : ce scénario correspond au cas du VE conventionnel et les résultats serviront de référence pour quantifier l'apport de l'hybridation de la source
- **Stratégie 1** : configuration source hybride avec freinage récupératif vers l'ACE
- **Stratégie 2** : configuration source hybride avec freinage récupératif sur la batterie

Les essais sont basés sur un profil de mission constitué d'une succession d'environ 880 cycles démarrage-freinage-arrêt représentant au total une mission de collecte urbaine d'une durée proche de 6h30. Chaque essai est précédé d'une recharge complète de la batterie. Pour les stratégies 1 et 2, les seuils de courant ont été choisis pour limiter la valeur moyenne du courant batterie tout en permettant une recharge complète du volant avant chaque début de cycle.

Les résultats expérimentaux sur deux cycles du profil de mission sont représentés sur la figure 1.17(a) pour les deux stratégies.



(a) Stratégie 1 : récupération sur ACE

(b) Stratégie 2 : récupération sur batterie

Figure 1.17 – Évolution des vitesses et des puissances au nœud du bus continu sur 2 cycles

Ces résultats montrent que la puissance batterie est correctement limitée pour des deux stratégies, y compris sur les dynamiques rapides du besoin en puissance de la chaîne de traction. De plus, comme le prouve l'évolution de la vitesse du volant, le choix des seuils de courant permet une recharge complète de l'ACE sur la durée du cycle. Cette recharge est faite au freinage et à l'arrêt du véhicule pour la stratégie 1 et uniquement pendant l'arrêt pour la stratégie 2, ce qui a obligé pour ce dernier cas, de rehausser le seuil de limitation en courant de la batterie.

1.2.7.4 Bilans énergétiques

Sur la base de ces résultats, le comptage précis des énergies fournies, consommées ou stockées par les différents sous-ensembles, réalisé grâce à l'analyseur de puissance, a permis de dresser un bilan énergétique complet sur la totalité du profil de mission.

Ce bilan est présenté sur la figure 1.18 pour les trois configurations de sources testées. Le schéma de la figure 1.18(a) précise les notations et les conventions communes utilisées pour le partage des énergies au nœud de puissance du bus continu où s'associent la batterie, l'ACE et la chaîne de traction. Ce bilan prend également en compte l'énergie fournie à la batterie lors de sa recharge finale, à la fin du profil de mission.

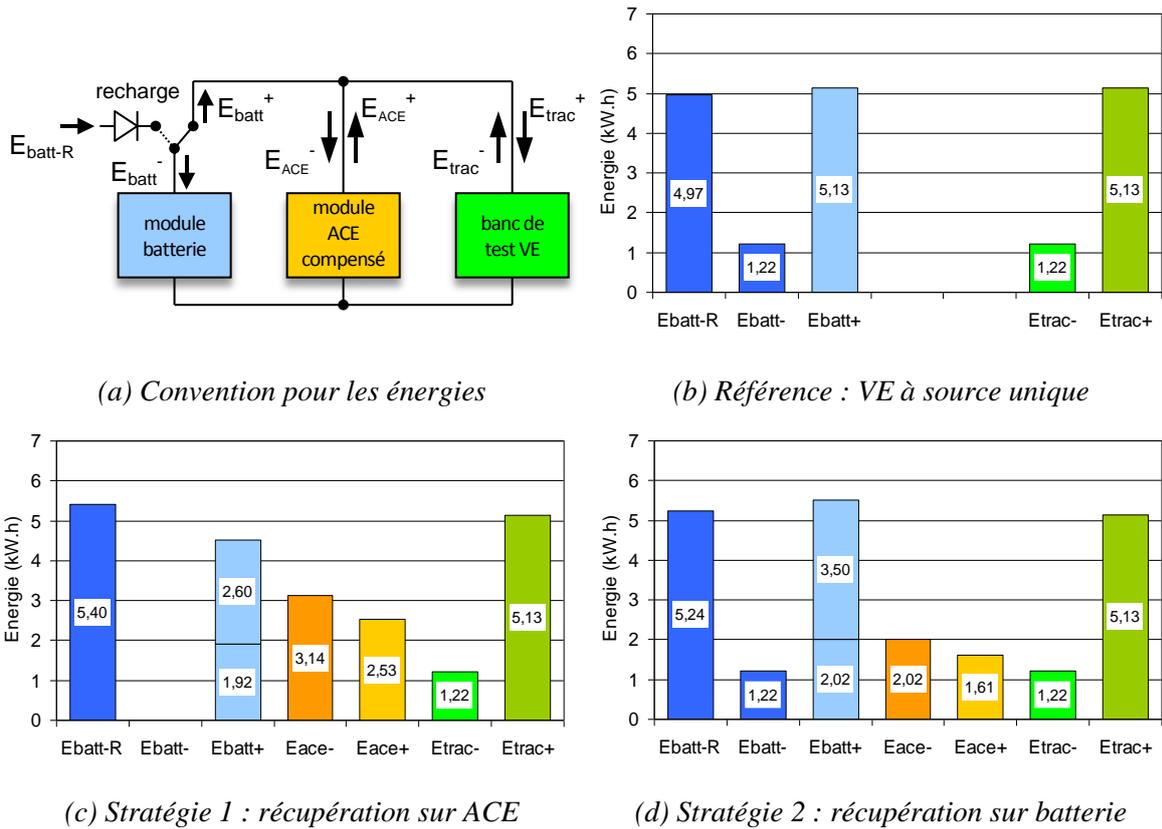


Figure 1.18 – Comparaison des bilans énergétiques pour les 3 configurations de sources

Tout d'abord, ce bilan permet de constater que les énergies E_{trac}^- et E_{trac}^+ au niveau de la chaîne de traction sont identiques dans les trois configurations ce qui prouve que le besoin a été correctement reproduit sur les trois essais. Ensuite, les valeurs des énergies ont permis de calculer les rendements de la batterie, de l'ACE et de la source hybride pour les trois configurations. Les valeurs correspondantes sont reportées dans le tableau 1.1.

	η_{batt} (%)	η_{ACE} (%)	η_{SH} (%)
VE pur	78.7	–	–
Stratégie 1	83.7	80.6	72.4
Stratégie 2	82.1	79.7	74.6

Tableau 1.1 – Rendements de la source pour les 3 configurations

D'après les bilans énergétiques, pour les deux configurations de source hybride, la batterie doit fournir de 10 à 15% d'énergie en plus que dans la configuration à source unique. En revanche, son rendement énergétique est amélioré d'environ 5%, notamment grâce à la limitation des pics de puissance lors des démarrages du véhicule.

Les résultats du tableau 1.1, mettent en évidence que le rendement η_{SH} de la source hybride est légèrement inférieur à celui de la source unique. De plus, η_{SH} est supérieur dans le cas de la stratégie 2 ce qui semble être en faveur d'une récupération sur la batterie. Cependant, au final, la stratégie 2 offre un meilleur compromis que la stratégie 1 en termes de rendement de la batterie et de rendement de la source hybride ACE-batterie. Ces conclusions laisse entrevoir des possibilités de gestion d'énergie optimisée, par exemple en proposant des stratégies adaptatives en fonction de l'état de charge batterie.

1.3 Système de stockage à supercondensateurs pour véhicule hybride

Cette partie présente une synthèse des travaux de recherche menés dans le cadre du projet SSE14+ (FCE–PREDIT) portant sur un système de stockage à supercondensateurs pour véhicules hybrides fonctionnant sous une tension de $14V+xV$. Les points abordés concernent la modélisation-simulation du stockage au niveau système et de sa validation expérimentale sur banc de test au laboratoire.

1.3.1 Contexte et objectifs

Depuis quelques années déjà, la plupart des véhicules modernes commercialisés intègrent la fonction Stop-Start qui permet de couper le moteur thermique lorsque le véhicule est à l'arrêt. Bien qu'à ce stade, il ne soit pas encore question d'hybridation, cette fonctionnalité vise à réduire, essentiellement pour des trajets urbains, la consommation de carburant et les rejets de gaz à effet de serre.

En pratique, les solutions proposées par les équipementiers reposent sur la mise en œuvre de démarreurs renforcés ou de systèmes plus évolués de type alerno-démarrreur, comme par exemple le système StARS de Valéo. Dans la majorité des cas, l'énergie électrique nécessaire au redémarrage du moteur thermique est fournie par la batterie 12V classique, ce qui conduit à des limitations des performances aux températures basses et à une durée de vie réduite de la batterie. Pour accéder à des fonctionnalités supplémentaires comme le freinage récupératif et l'assistance de couple du moteur thermique (mode *boost*, aide au démarrage en côte par exemple), il est nécessaire de repenser l'architecture électrique des véhicules en y intégrant des solutions de stockage d'énergie performantes. C'est dans ce contexte que s'inscrit le projet SSE14+, [16][17].

1.3.2 Architecture du système

Dans ce projet, l'architecture électrique étudiée est basée sur celle d'un véhicule de type micro-hybride. Cependant, en plus du réseau classique 14V alimenté par la batterie plomb, un deuxième réseau dit de puissance est présent, comme illustré sur la figure 1.19. Ce réseau de puissance est caractérisé par une tension plus élevée, typiquement autour de 28V, et couplé au réseau 14V par l'intermédiaire d'un convertisseur DC/DC. Outre l'adaptation des niveaux de tension entre les bus, ce convertisseur a pour rôle d'améliorer la qualité du réseau 14V en supplantant le besoin croissant de puissance des équipements alimentés sous cette tension.

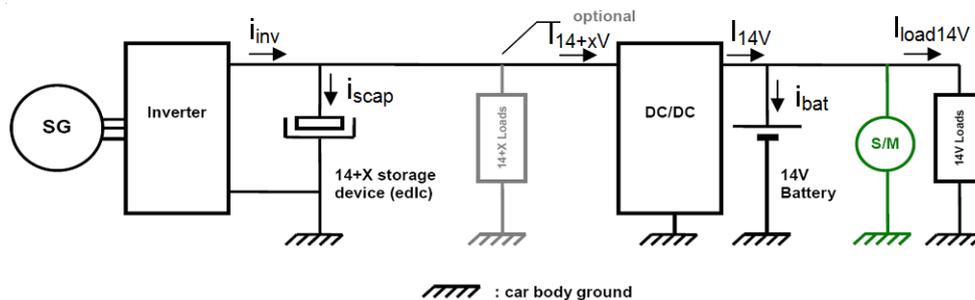


Figure 1.19 – Architecture électrique envisagée pour un véhicule micro-hybride

Côté bus de puissance, un module supercondensateur (SC) permet de fournir et accepter les niveaux de puissance crête lors des redémarrages du moteur thermique et en freinage récupératif respectivement. La technologie et le principe de fonctionnement d'un SC seront détaillés dans le chapitre 2.

On peut remarquer que, mis à part le module SC, cette architecture s'appuie sur le principe d'hybridation des sources mis en œuvre dans le système ACE-batterie présenté précédemment dans ce chapitre.

Les modules SC étudiés dans le projet ont été spécifiquement conçus pour pouvoir s'intégrer à une architecture électrique identique à celle représentée sur la figure 1.19. Le dimensionnement de ces modules est le résultat d'une étude du besoin en puissance et des contraintes mécaniques et thermiques liées à leur intégration dans un véhicule. Au final, la solution retenue correspond à un module de 10 éléments 2000F–2.7V en série, soit une tension nominale totale de 27V. La résistance série équivalente d'un élément est de l'ordre de 0.5mΩ. Chaque module dispose d'un circuit d'équilibrage des tensions individuelles basé sur un convertisseur statique isolé de type flyback.

Le convertisseur DC/DC utilise une topologie de type hacheur abaisseur entrelacé à 4 voies. Le calibre du courant de sortie vaut 150A, soit une puissance de 2.1kW sous 14V.

1.3.3 Modélisation et simulation numérique

La modélisation du système est faite dans l'environnement Matlab/Simulink et se limite aux deux réseaux de bord avec stockeurs et au convertisseur statique, comme illustré sur la figure 1.20. Le modèle du convertisseur DC/DC est basé sur une approche de type pseudo-continu. Les tensions et courants sont représentés par leur valeur moyenne sur une période de découpage. Pour des raisons de simplification, les pertes par conduction et par commutation dans les semi-conducteurs de puissance sont négligées. Ce modèle intègre également une régulation de la tension batterie avec limitation en courant.

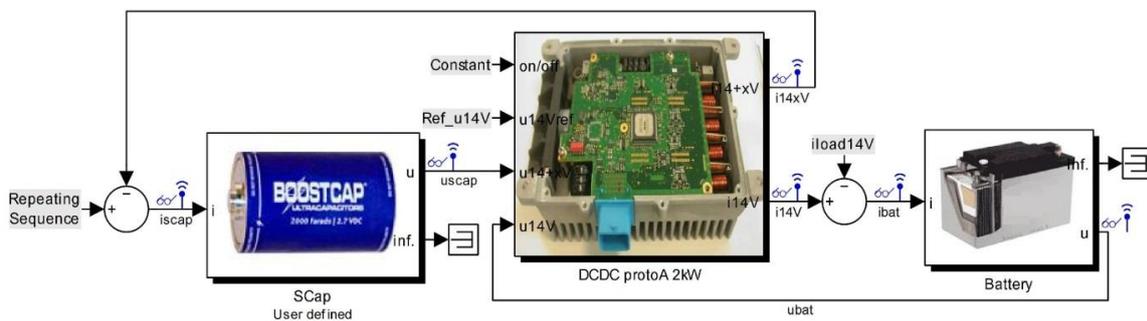


Figure 1.20 – Modèle du système dans Matlab/Simulink

Afin de respecter le principe de causalité, les modèles des stockeurs ont une entrée courant et une sortie tension. Le module SC est représenté par un modèle RC série (200F, 5mΩ pour un module neuf, 160F, 10mΩ en fin de vie). Le modèle de la batterie est basé sur un circuit de type Randle, modifié pour prendre en compte la dépendance à l'état de charge (SOC) de la tension à vide et de la résistance série.

Dans l'application micro-hybride visée, les niveaux de puissance sont étroitement liés à l'usage et aux différentes fonctionnalités propres à ce type de véhicule. Une synthèse des besoins a permis de définir un profil type, représentatif d'un usage urbain, pour le courant fourni par l'ensemble machine-convertisseur du système alerno-démarrreur.

Ce profil, représenté sur la figure 1.21, comprend la phase de redémarrage du moteur thermique (-600A, 0.5s), une phase d'assistance de couple (-200A, 3s), un freinage récupératif (+200A, 3s) et finalement une phase d'arrêt, le tout correspondant à une période de 40s.

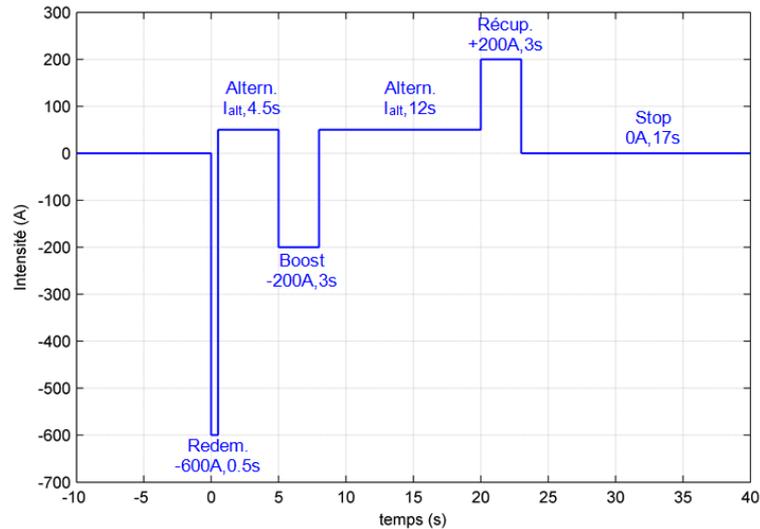
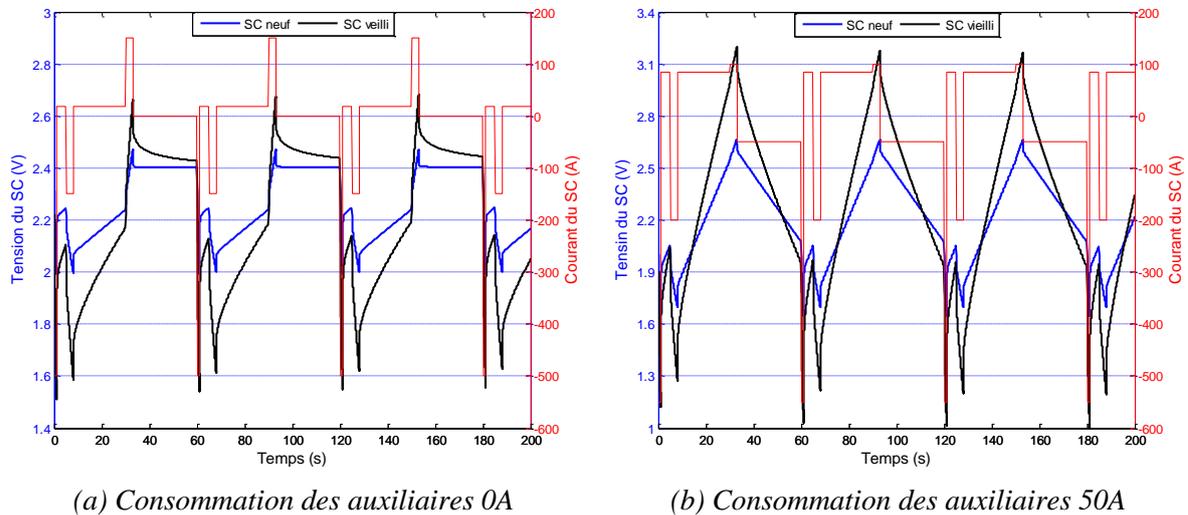


Figure 1.21 – Profil en courant de la partie alterno-démarrreur

Pour garantir un fonctionnement correct du DC/DC, il faut maintenir la tension du module SC dans une plage donnée. Le cycle de référence a donc été équilibré en ajustant le niveau de courant dans les phases où le moteur thermique est peu sollicité mécaniquement, c'est-à-dire en mode alternateur. Ainsi, il est possible de déterminer, pour une valeur donnée du courant I_{alt} en mode alternateur, la valeur efficace correspondante du courant dans le module SC, grandeur particulièrement importante pour réaliser des essais de vieillissement accéléré en cyclage actif (cf. §3.2, p. 68). Les résultats de simulation illustrés sur la figure 1.22, correspondent à 2 états de vieillissement du module SC et 2 niveaux de consommation (0A et 50A) des équipements auxiliaires sur le réseau batterie.

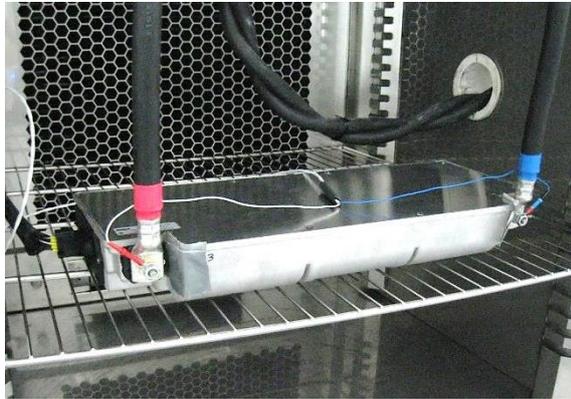


(a) Consommation des auxiliaires 0A (b) Consommation des auxiliaires 50A
 Figure 1.22 – Tension et courant d'un élément SC neuf et vieilli, pour deux consommations des auxiliaires sur le réseau 14V

Ces résultats montrent que dans le cas d'un module neuf, l'excursion de la tension du réseau de puissance reste dans des limites acceptables, à la fois pour le DC/DC et pour les éléments SC. En revanche, dans le cas d'un module vieilli, pour une consommation d'auxiliaires de 50A, la tension devient, d'une part trop basse lors du redémarrage pour assurer le bon fonctionnement du DC/DC et d'autre part trop élevée pour les éléments SC lors du freinage récupératif.

1.3.4 Résultats expérimentaux sur banc de test

Pour valider le fonctionnement de l'ensemble module SC-convertisseur-batterie, un banc de test système a été conçu et réalisé au laboratoire IMS. Le courant de la branche alerno-démarrreur a été reproduit par un banc de cyclage (Digatron) sur la base de profils proches de celui utilisé en simulation. Le module SC testé est illustré sur la figure 1.23(a).



(a) Module supercondensateur 200F-27V



(b) Banc de test système

Figure 1.23 – Module SC et banc de test pour la validation de l'hybridation

Le banc de test comprend un dispositif de contrôle-commande relié au DC/DC par bus CAN. Une interface dédiée permet le paramétrage du convertisseur et le suivi des grandeurs électriques. Un analyseur de puissance de précision est utilisé pour mesurer la tension et les courants au nœud reliant le module SC, le DC/DC et le banc de cyclage. La batterie est de type Pb-acide, 12V, 60Ah. Les résultats pour un profil en courant composé de pulses de démarrage, boost et récupération sont représentés sur la figure 1.24. Le courant d'entrée du convertisseur correspond au chronogramme du bas, en rouge.

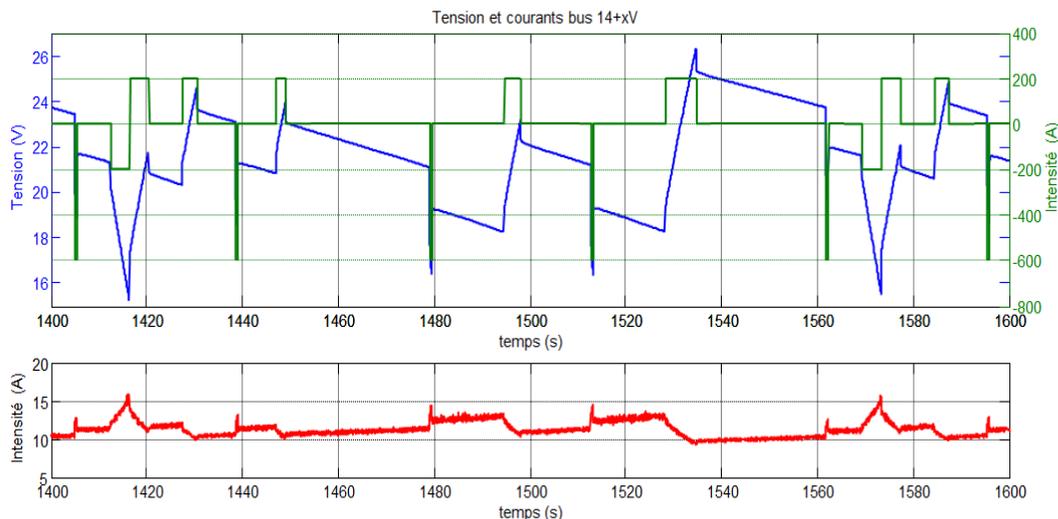


Figure 1.24 – Exemple de résultats expérimentaux pour un module SC neuf

Le profil, d'abord validé en simulation, a été défini pour maintenir la tension du bus de puissance dans une plage imposée par la topologie du DC/DC qui doit conserver un fonctionnement en abaisseur, c'est-à-dire avec une tension d'entrée supérieure à 15.5V. Les résultats expérimentaux confirment ce fonctionnement.

En sortie du convertisseur, la tension aux bornes de la batterie est régulée autour de 14.4V (non représenté sur la figure 1.24). Un courant continu de 10A correspondant à une consommation auxiliaire a été ajouté au courant de recharge. La puissance de sortie, quasi constante, se retrouve au rendement près, à l'entrée du convertisseur et se traduit par un courant qui évolue avec la tension, comme l'indique la mesure.

En parallèle de la validation fonctionnelle du système, des essais de vieillissement en cyclage actif de plusieurs modules SC, ont été réalisés en se basant sur un profil de sollicitation en courant similaire à celui illustré sur la figure 1.21. Globalement, les résultats ont prouvé la bonne cyclabilité des supercondensateurs. Cependant, sur certains modules SC, nous avons constaté une défaillance du circuit d'équilibrage des tensions. Ainsi, la figure 1.25 représente l'évolution des tensions à vide des 10 éléments SC en fin de chaque cycle. On constate que la tension aux bornes d'un élément (#1) s'établit dès le début de l'essai à une valeur proche de 2.6V et celle aux bornes d'un autre élément (#8) diminue continuellement à partir de 300h de cyclage environ.

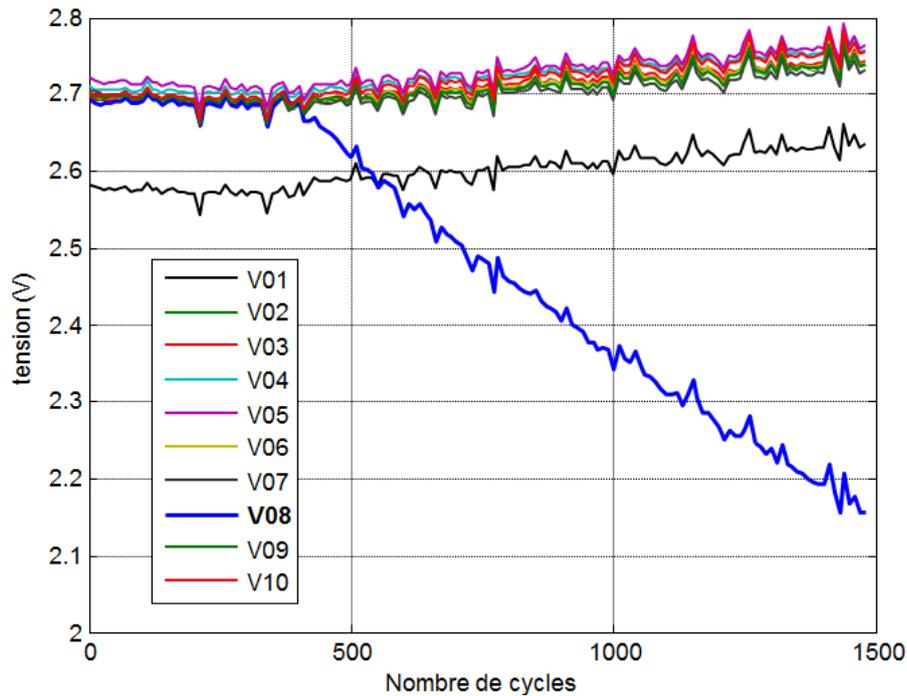


Figure 1.25 – Évolution des tensions individuelles au sein d'un module SC au cours d'un essai de vieillissement en cyclage actif

Ces résultats montrent aussi que cette défaillance entraîne une augmentation des tensions de certains éléments. Ce comportement est lié au principe de fonctionnement du circuit d'équilibrage de type flyback. L'énergie stockée dans le primaire du transformateur sur la première phase de découpage est envoyée aux secondaires dans la deuxième phase. En fonctionnement normal, cette énergie se répartie équitablement entre les éléments SC, sauf si une des sorties est en défaut, comme c'est le cas ici. Comme la tension représente un des principaux facteurs de vieillissement des supercondensateurs, cette défaillance du circuit d'équilibrage va conduire à une réduction de la durée de vie du module.

Finalement, au travers de ce projet, on prend toute la mesure de la problématique du stockage d'énergie dans le cadre d'une application automobile, en particulier le fait qu'un dispositif de stockage est un système complexe pour lequel la maîtrise de la fiabilité représente un enjeu industriel stratégique et un thème de recherche important.

1.4 La plateforme CaCySSÉE

Les premiers travaux menés à l'IMS sur les batteries et les supercondensateurs ont rapidement mis en évidence le manque de données réellement disponibles et pertinentes sur leur fiabilité. Pourtant, l'intégration de ces éléments de stockage dans des applications oblige les industriels à s'intéresser de près à l'estimation de l'état de santé, à la dégradation des performances, à la prédiction de la durée de vie et à la sûreté de fonctionnement. Pour répondre à ces questions, l'expérimentation s'avère indispensable. Elle repose notamment sur des caractérisations et des tests de vieillissement accéléré afin de rester compatible avec les durées des programmes de recherche et la réalité économique.

C'est dans ce contexte que nous avons conçu et mis en œuvre la plateforme CaCySSÉE (Caractérisation et Cyclage des Systèmes de Stockage d'Énergie Embarquée). Cette plateforme, dont on peut voir un aperçu sur la figure 1.26, regroupe plusieurs voies de test configurables en mode cyclage actif ou calendaire, voire pour différents modes combinés. Ces équipements permettent de réaliser l'excitation électrique des échantillons en environnement thermique contrôlé et l'acquisition des tensions, courants et températures, en continu tout au long des essais ou bien ponctuellement lors de phases de caractérisation spécifiques. En outre, la sécurisation de la plate-forme est assurée par un réseau de capteurs gaz et incendie associé à une supervision et à une centrale d'alarme.



(a) Enceintes climatiques et stations électrochimiques (b) Bancs de cyclage fort courant

Figure 1.26 – Aperçu des principaux équipements de la plateforme CaCySSÉE

Dans sa configuration actuelle, la plateforme CaCySSÉE est composée des équipements principaux suivants:

- bancs de charge-décharge avec des calibres en courant de $\pm 400\text{A}$ permanent, $\pm 1000\text{A}$ crête et des temps de réponse charge-décharge de l'ordre de 1ms . Certaines voies permettent de maintenir le courant crête de décharge jusqu'à 0V ce qui est particulièrement intéressant dans le cas d'éléments supercondensateurs.
- stations électrochimiques, chacune composée d'un potentiostat, d'un module d'analyse de réponse fréquentielle (de $10\mu\text{Hz}$ à 100kHz) et d'un amplificateur de courant allant jusqu'à 100A , permettant d'accroître la précision de mesure pour les très faibles impédances (de l'ordre de $10\mu\Omega$). Outre la mesure d'impédance, des mesures temporelles peuvent être réalisées (charge-décharge à courant constant, voltampérométrie cyclique...)
- enceintes climatiques et étuves pour imposer la température ambiante et offrant un environnement confiné et de protection en cas de défaillance d'un dispositif sous test.

1.5 Conclusion

L'étude d'un camion électrique destiné à la collecte urbaine a permis de mettre en évidence la spécificité du besoin en puissance et en énergie d'un véhicule électrique lourd utilisé sur des profils de mission très discontinus. Des mesures réalisées sur un véhicule d'essai ont montré que la succession de démarrages-freinage avec très peu de roulage se traduit au niveau de la batterie par un rapport puissance crête sur moyenne élevé. De plus, la chaîne de traction qui équipe cette première génération de véhicules ne permet pas la récupération d'énergie au freinage. Dans ces conditions, même si elle permet au véhicule d'assurer sa mission, la solution qui consiste à surdimensionner la capacité batterie n'est pas satisfaisante et pénalise le véhicule en termes de masse et de charge utile.

En se basant sur les densités d'énergie et de puissance des éléments de stockage disponibles, le concept de source hybride est apparu comme une solution pertinente pour réaliser un découplage du besoin en énergie et puissance au niveau de la source. La mise en œuvre de ce concept d'hybridation des sources a été proposée sous la forme d'une combinaison d'un Accumulateur Cinétique d'Énergie (ACE) et d'une batterie associée à une chaîne de traction permettant une récupération efficace de l'énergie de freinage.

L'étude de la source hybride ACE-batterie a d'abord été faite en simulation. Des modèles comportementaux des différents constituants de la chaîne de traction initiale ont été développés puis validés. Ensuite, l'outil de simulation a permis de reproduire le comportement dynamique du véhicule sur des profils de mission types et de dresser un bilan énergétique complet. Cependant, pour gagner en précision sur les rendements, notamment pour la batterie, la simulation physique sur banc s'est avérée indispensable.

Ainsi, un banc de test à échelle réduite des puissances a été conçu et mis en œuvre. La représentativité du banc par rapport au véhicule réel au travers d'une loi de similitude a été validée ainsi que sa capacité à reproduire de manière répétable un profil de mission donné. Combiné avec l'outil de simulation, ce banc a permis de concevoir l'architecture et la stratégie de gestion de l'hybridation. Un module accumulateur cinétique a ensuite été réalisé et associé au module batterie. Cette source hybride ACE-batterie, associée à son système de gestion, a été intégrée au banc de test VE.

Une première campagne d'essais a permis de valider le principe de fonctionnement de cette source hybride. En particulier, la stratégie d'hybridation a montré qu'il était possible de limiter efficacement la puissance batterie lors des phases de démarrage du véhicule. Ensuite, une deuxième campagne d'essais a été réalisée dans le but de comparer deux stratégies sur un nombre de cycles de collecte représentatif d'une mission complète. La différence entre ces deux stratégies porte sur la récupération de l'énergie au freinage ; dans un cas elle est faite par l'ACE, dans l'autre cas, par la batterie.

Un bilan des énergies entrantes et sortantes de la batterie, de l'ACE et de la chaîne de traction a permis de quantifier le rendement global de la source hybride. Ce rendement, proche de 75%, étant inférieur au rendement de la batterie seule, celle-ci se décharge davantage lorsqu'elle est associée à l'ACE. Du coup, la stratégie de récupération de l'énergie de freinage sur la batterie semble plus intéressante du fait d'une meilleure acceptation de charge lorsque l'état de charge est plus faible.

Au final, une étape d'optimisation serait nécessaire pour tirer parti de cette solution d'hybridation. Elle pourrait conduire à mettre en œuvre, par exemple, une commande adaptative de la limitation de puissance batterie en charge et en décharge en fonction de son état de charge et également de son état de santé.

Dans la deuxième partie du chapitre, un système de stockage destiné à un véhicule mild-hybrid et basé sur un module supercondensateurs (SC) a été étudié. Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet SSE14+.

L'architecture électrique de ce type de véhicule est basée sur un bus 14V alimenté par une batterie plomb classique associé, via un convertisseur DC/DC, à un bus dit « de puissance » fonctionnant dans une plage de tension plus élevée et relié au système alerno-démarrreur. L'amélioration envisagée consiste à ajouter un module SC au bus de puissance pour accéder, de manière efficace, aux fonctionnalités assistance de couple et récupération d'énergie au freinage.

Le système composé du module SC, du convertisseur DC/DC et de la batterie a été modélisé et simulé à partir d'un profil de sollicitation représentatif du besoin côté alerno-démarrreur. La simulation a montré la nécessité d'agir sur le courant fourni en mode alernateur pour maintenir la tension du bus « puissance » dans une plage acceptable à la fois pour le DC/DC et pour le module SC, que celui-ci soit neuf ou dans un état de vieillissement avancé. Ensuite, la conception d'un banc de test dans lequel le besoin côté alerno-démarrreur a été recréé par un banc de cyclage fort courant a permis de réaliser la validation fonctionnelle du système de stockage complet.

Ce projet a également permis de mettre en évidence l'impact de la défaillance du système d'équilibrage du module SC sur l'évolution des tensions aux bornes des éléments au cours d'essais de vieillissement en cyclage actif.

Finalement, dans le but de renforcer les moyens expérimentaux dédiés à l'étude de la fiabilité des éléments et systèmes de stockage, la plateforme CaCySSÉE a été conçue et mise en œuvre. Sa présentation fait l'objet de la dernière partie de ce chapitre.

Chapitre 2

Supercondensateurs et accumulateurs lithium-ion Principe de fonctionnement, caractérisation et modélisation

Sommaire

2.1 Introduction	35
2.2 Supercondensateurs	36
2.2.1 Technologie et principe de fonctionnement	37
2.2.2 Techniques de caractérisation électrique et thermique.....	39
2.2.3 Modélisation physique.....	44
2.2.4 Modélisation comportementale	47
2.3 Accumulateurs lithium-ion	54
2.3.1 Technologie et principe de fonctionnement	56
2.3.2 Techniques de caractérisation électrique et thermique.....	58
2.3.3 Modélisation électrochimique	61
2.3.4 Modélisation comportementale	62
2.4 Conclusion	64

2.1 Introduction

Dans ce deuxième chapitre, on propose de s'intéresser aux supercondensateurs à électrodes de carbone et aux accumulateurs lithium-ion qui représentent deux solutions de stockage d'énergie électrique pour les véhicules électriques et hybrides. Du point de vue de leur constitution et des méthodes de caractérisation, ces deux familles sont très proches, mais pour des raisons de clarté et sans vouloir les opposer au niveau de leurs performances, chacune fera l'objet d'une partie distincte de ce chapitre.

Ainsi, la première partie correspond à un état de l'art de la technologie, des méthodes de caractérisation électrique et thermique et de la modélisation physique et comportementale des supercondensateurs. La deuxième partie du chapitre concerne les accumulateurs lithium-ion et reprend le même plan. En parcourant ces deux parties, on pourra constater la similitude des techniques de caractérisation d'une part, et des méthodes de modélisation d'autre part. La plupart des résultats expérimentaux et de simulation présentés dans ce chapitre est issue de travaux menés au laboratoire, dans le cadre des différents projets de recherche.

Enfin, ce chapitre a pour objectif principal d'apporter les bases théoriques nécessaires pour appréhender la fiabilité de ces éléments de stockage et en particulier les mécanismes de réduction des performances au cours du vieillissement qui seront abordés aux chapitres 3 et 4.

2.2 Supercondensateurs

Cette partie présente la technologie, les techniques de caractérisation et les différentes approches de modélisation des supercondensateurs à double couche électrique ou EDLC (*Electric Double Layer Capacitors*) utilisant des électrodes en carbone activé ; technologie actuellement la plus répandue sur le marché.

Les supercondensateurs (SC) sont commercialisés sous différentes formes : éléments seuls ou modules, comme l'illustre la figure 2.1 avec quelques exemples de produits issus des principaux fabricants au niveau international. Dans le cas des éléments, en boîtier cylindrique ou prismatique, la capacité peut atteindre 9000F et la tension nominale est dans la majorité des cas limitée à 2.7V, ce qui réduit fortement les possibilités d'applications sous cette forme.

Du fait de leur très faible résistance série (environ 0.5mΩ pour un élément 3000F), les supercondensateurs sont considérés comme des éléments de puissance, leur énergie massique étant de l'ordre de 5Wh/kg, soit environ 30 fois moins qu'un élément lithium-ion. Concernant la densité de puissance, celle-ci peut atteindre 10kW/kg. Les bonnes performances à froid (jusqu'à -40°C) représentent un des principaux avantages des SC par rapport aux autres technologies [18][19].



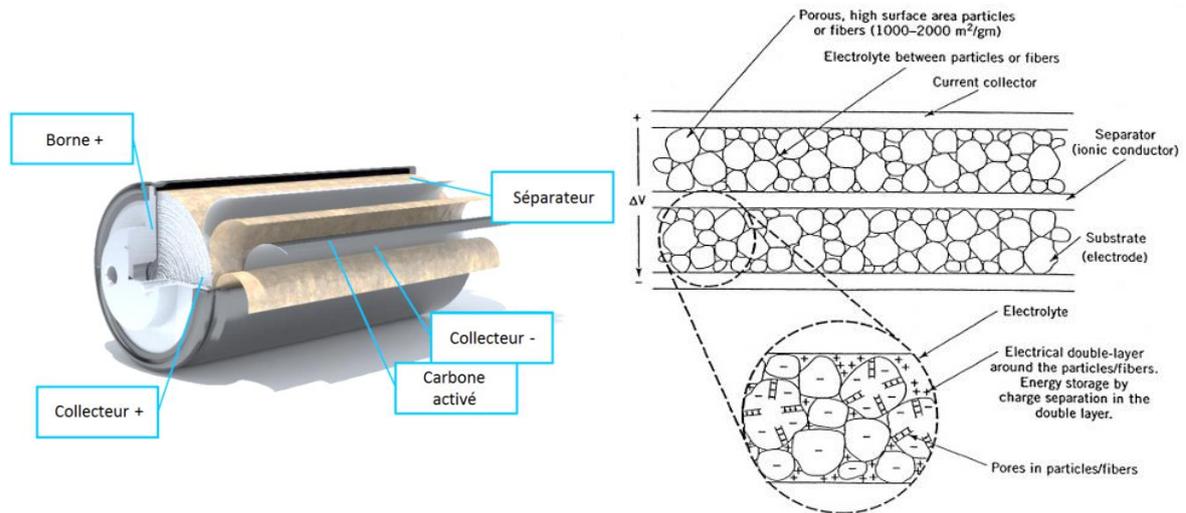
Figure 2.1 – Exemples d'éléments et de modules SC des principaux fabricants

L'assemblage en module permet d'accroître le niveau de tension et d'élargir de ce fait le champ des applications [20]. La configuration en module correspond la plupart du temps à la mise en série d'éléments. Dans ce cas, la tolérance sur la valeur de capacité (généralement $\pm 10\%$) conduit à des déséquilibres en tension au sein du module. Un circuit électronique d'équilibrage est donc indispensable pour éviter un dépassement de la tension limite. Cet équilibrage peut être de type passif (réseau de résistances) ou actif. Dans ce dernier cas, plusieurs topologies sont envisageables [21].

2.2.1 Technologie et principe de fonctionnement

2.2.1.1 Constitution d'un élément

La figure 2.2(a) donne un exemple de constitution d'un élément SC cylindrique dans lequel est mis en évidence le double empilement collecteur de courant/électrode/séparateur. L'extrémité de chaque collecteur de courant est reliée à une des deux bornes puis, après la mise en boîtier, le remplissage d'électrolyte est réalisé. Cette structure est représentée plus en détails sur la figure 2.2(b).



(a) Constitution d'un élément cylindrique [22]

(b) Détail de la structure interne [23]

Figure 2.2 – Structure d'un élément supercondensateur à électrodes de carbone

- **Électrodes poreuses**

À la différence des condensateurs électrolytiques à électrodes planes en aluminium couramment utilisés en électronique de puissance, les supercondensateurs sont basés sur des électrodes poreuses de grande surface spécifique (typiquement $2000\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). De plus, compte-tenu de la faible distance séparant les charges aux interfaces électrode-électrolyte, les valeurs de capacité atteintes sont très élevées. Pour réaliser ces électrodes poreuses, le carbone activé reste le plus compétitif et offre de nombreux avantages tels que, sa bonne stabilité chimique et thermique et sa facilité de synthèse.

Le carbone est synthétisé par pyrolyse à très haute température ($400\text{--}1100^\circ\text{C}$) à partir de substances carbonées végétales ou minérales. Le produit de cette réaction est ensuite activé thermiquement et/ou chimiquement. Durant cette phase, le développement de la porosité se fait par incorporation d'un gaz oxydant (oxygène, vapeur d'eau ou dioxyde de carbone) dans la structure carbonée. Le résultat est une poudre de matière active dont la qualité dépend de la matière première utilisée et des conditions d'activation.

Pour faciliter sa mise en œuvre et le dépôt sur les collecteurs de courant, cette poudre de matière active est mélangée à un liant qui assure la cohésion entre les particules de carbone et permet la réalisation d'électrodes compactes. Ce liant est généralement composé de polymères (PVDF : polyfluorure de vinydilène, PVDC : polychlorure de vinydilène, PTFE).

La porosité des électrodes est une caractéristique essentielle qu'il est indispensable de maîtriser afin d'optimiser la densité d'énergie des éléments. Ainsi, la structure et la taille des pores doivent être adaptées aux dimensions et propriétés des particules de l'électrolyte.

- **Électrolyte**

L'électrolyte peut être de nature aqueuse ou organique. Cependant, pour s'affranchir du faible potentiel d'électrolyse de l'eau (1.23V), les électrolytes organiques sont les plus utilisés. La plupart d'entre eux utilise un solvant à base d'acétonitrile (AN) ou de carbonate de propylène (PC) dans lequel est dissout un sel, le plus courant étant le tétraéthyl-ammonium-tétrafluoroborate (Et_4NBF_4). La solution électrolytique obtenue contient des cations Et_4N^+ et des anions BF_4^- entourés d'un cortège de solvation formé par des molécules de solvant. Le diamètre de ces ions solvatés est typiquement de l'ordre de 1.1–1.4nm. L'adéquation taille des ions-taille des pores est essentielle pour que la plus grande partie de la porosité participe à la création de la surface active effective, comme illustré sur la figure 2.3.

De plus, le potentiel d'oxydation et de réduction du solvant et sa plage de stabilité en température représentent des caractéristiques essentielles de l'électrolyte dont découlent, au final, les limites d'utilisation des composants. Pour des électrolytes AN et PC purs, le potentiel limite et la plage de température sont 2.8V, [-49°C,82°C] et 3V, [-49°C,242°C] respectivement [24].

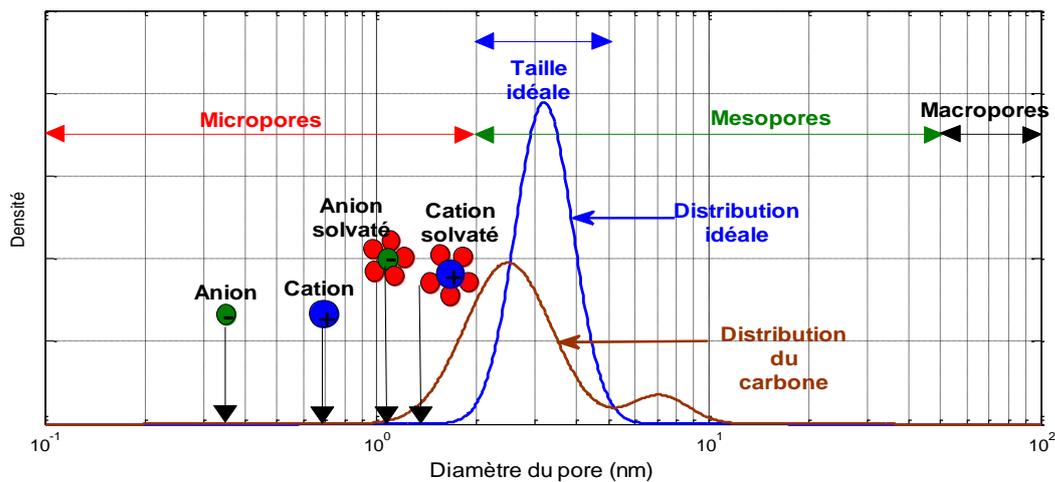


Figure 2.3 – Distribution et classification des tailles de pores de carbone activé et adéquation avec la taille des ions de l'électrolyte

Cette figure illustre la classification de la taille des pores de carbone activé telle que définie par l'IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) ainsi que leur densité respective. L'optimisation de la densité d'énergie repose sur un compromis entre taille des pores et surface spécifique. En pratique, la porosité du carbone activé est majoritairement composée de mésopores dont la taille est comprise entre 2nm et 50nm.

- **Séparateur**

Le séparateur est une membrane poreuse qui permet d'une part d'isoler électriquement les deux électrodes et d'autre part de permettre le passage des ions entre les deux électrodes. Une des caractéristiques principales du séparateur est sa conductivité ionique qui doit être suffisamment élevée pour minimiser la résistance interne.

D'autre part, il doit disposer d'une bonne stabilité chimique vis-à-vis des différents constituants de l'électrolyte. En pratique, les séparateurs sont le plus souvent réalisés à partir de films polymères tels que le polypropylène ou le polyfluorure de vinidylène. L'épaisseur est généralement comprise entre 15 et 50 μm .

- **Collecteurs de courant**

Les collecteurs de courant servent d'une part de support au matériau d'électrode et d'autre part à réaliser le lien électrique entre les bornes et la matière active. La principale caractéristique électrique est la conductivité qui doit être la plus grande possible afin de réduire la résistance série des éléments et augmenter la densité de puissance. Pour cela, les collecteurs de courant sont généralement constitués de films d'aluminium dont l'épaisseur est de l'ordre de 30 μm . La résistance interne est également fortement influencée par la qualité du contact matière active/collecteur qui est susceptible de se dégrader au cours du temps et de réduire la durée de vie des composants. Pour améliorer ce contact, un additif très bon conducteur (noir de carbone, acétylène, graphite) est généralement déposé sur les collecteurs métalliques préalablement au carbone activé.

2.2.1.2 Nature et principe du stockage d'énergie

Le stockage d'énergie utilisé dans les supercondensateurs est basé sur le principe de double couche électrique qui se forme à l'interface électrode-électrolyte. À ce titre, ils font partie des EDLC (*Electric Double Layer Capacitor*). Ce principe électrostatique a été décrit et modélisé pour la première fois par Helmholtz en 1879.

Lorsque la structure est polarisée grâce à l'application d'une différence de potentiel entre les deux électrodes, le champ électrostatique créé entraîne la migration des ions de l'électrolyte vers les électrodes de charge opposée. Les ions solvatés sont alors adsorbés à la surface des électrodes et forment avec les charges électriques (positives et négatives) une double couche à chaque interface électrode-électrolyte. Chacune de ces deux doubles couches est assimilée par Helmholtz à un condensateur. La structure complète correspond donc à une mise en série de deux condensateurs. Compte-tenu de la très faible taille des ions solvatés, de l'ordre du nanomètre, la capacité surfacique atteint des valeurs élevées (10 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ environ).

En théorie, ce processus de stockage purement électrostatique permet d'obtenir une réversibilité parfaite, c'est-à-dire un bilan coulométrique nul lorsque l'élément est chargé-déchargé entre deux niveaux de tension. Cependant, en pratique, la présence de groupes fonctionnels indésirables conduit à des réactions faradiques qui diminuent la réversibilité des composants utilisant des électrodes en carbone activé. Pour d'autres types d'électrodes, notamment basées sur certains oxydes métalliques (RuO_2 , MnO_2 ...), ces réactions faradiques peuvent être exploitées pour créer une pseudo-capacité dont la valeur de capacité surfacique peut être très supérieure à celle de double couche, typiquement 100-400 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ [25].

2.2.2 Techniques de caractérisation électrique et thermique

Les caractérisations ont pour objectif de quantifier les performances d'un échantillon à un moment donné de sa vie. Dans notre cas, il s'agit de définir et appliquer des méthodes non destructives et de moindre impact sur l'élément pour extraire les principales caractéristiques électriques et thermiques, à l'état neuf et au cours du vieillissement.

Ces mesures sont basées sur des protocoles issus de normes internationales telles que EUCAR [26], IEC–62391 [27][28] et IEC–62576 [29] ou bien sur des techniques plus génériques empruntées par exemple à l'électrochimie. Dans tous les cas, la reproductibilité des protocoles et des conditions expérimentales est essentielle pour obtenir des résultats exploitables et pouvoir quantifier des évolutions faibles au cours du vieillissement

Cette partie fait la synthèse des principales techniques de caractérisation électrique et thermique appliquées aux supercondensateurs qui ont été développées et mises en œuvre sur la plateforme CaCySSÉE de l'IMS dans le cadre des différents projets de recherche.

2.2.2.1 Caractérisation électrique

Les techniques sur lesquelles sont basées les caractérisations électriques peuvent être classées en deux catégories : les techniques dites temporelles telles que la chronopotentiométrie à courant constant et la voltampérométrie cyclique et les techniques fréquentielles comme la spectroscopie d'impédance.

- **Chronopotentiométrie à courant constant**

Cette technique de caractérisation, réalisée dans le domaine temporel, est basée sur la mesure de la réponse en tension de l'échantillon à un profil d'excitation en courant composé de créneaux de charge et de décharge séparés par des phases de pause à courant nul. L'allure du profil de courant et de la réponse en tension correspondante est illustrée sur la figure 2.4.

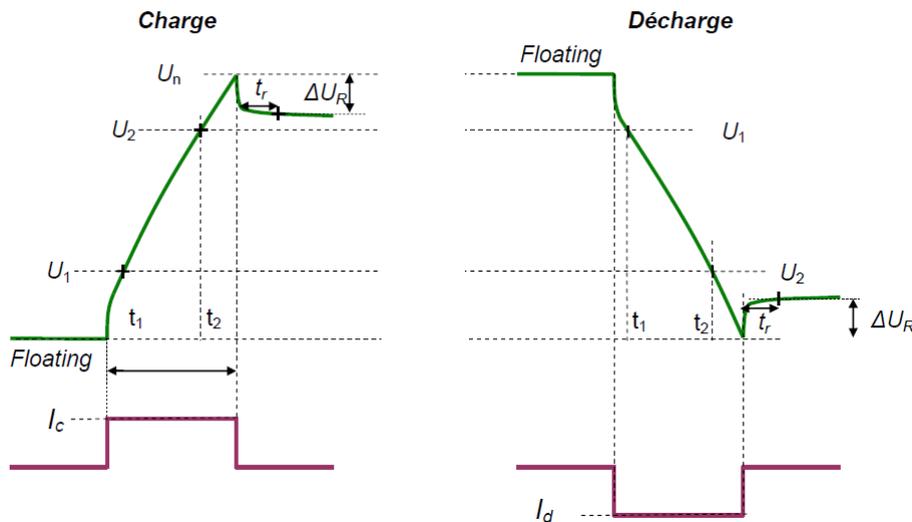


Figure 2.4 – Principe de caractérisation par chronopotentiométrie à courant constant

La mise en œuvre de cette procédure permet de déterminer la capacité et la résistance équivalente série de l'échantillon. Ainsi, dans la norme IEC–62576 les valeurs des tensions U_1 et U_2 , correspondant respectivement aux temps t_1 et t_2 , sont définies à $0.7U_n$ et $0.9U_n$ respectivement, avec U_n la tension nominale [29]. La valeur de la capacité est alors calculée en charge ou en décharge à partir de la relation (2.1) :

$$C = \frac{2E}{U_2^2 - U_1^2} \quad (2.1)$$

où E représente l'énergie échangée pendant la charge ou la décharge.

Pour la détermination de la résistance équivalente série (ESR) deux méthodes peuvent être envisagées. La première, définie dans les normes IEC, est basée sur la détermination de la tangente à la tension en début de décharge à courant constant puis sur le calcul de la différence de potentiel par rapport à la tension à vide avant décharge. La seconde méthode, mieux adaptée à une implémentation en ligne, est basée sur la différence de potentiel ΔU_R mesurée un temps t_r (typiquement 5s) après annulation du courant, comme illustré sur la figure 2.4. Dans ce cas, l'ESR est définie par :

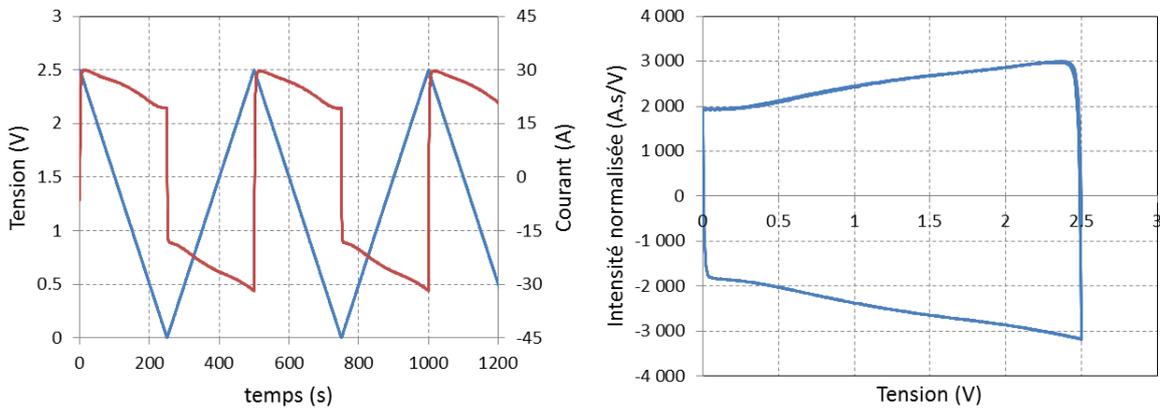
$$ESR = \frac{\Delta U_R}{I} \quad (2.2)$$

- **Voltampérométrie cyclique**

Cette technique de caractérisation temporelle est basée sur l'application d'une rampe de potentiel croissante et décroissante et sur la mesure simultanée de la réponse en courant. Elle est couramment utilisée dans l'étude des phénomènes d'oxydo-réduction des cellules électrochimiques. La vitesse de balayage en tension σ_b constitue le paramètre principal et plusieurs cycles consécutifs peuvent être effectués.

En pratique, cette vitesse de balayage est généralement de l'ordre de quelques dizaines de mV/s. La figure 2.5(a) illustre la tension et le courant en fonction du temps mesurés lors d'un essai de voltampérométrie cyclique réalisé sur un élément 2000F–2.7V avec $\sigma_b = 10\text{mV/s}$, à 20°C. On remarque que le courant en charge et en décharge n'est pas constant, traduisant le caractère non idéal de la capacité.

Pour des raisons de clarté et de facilité d'exploitation, les résultats de caractérisation sont généralement représentés sous la forme d'un voltampérogramme où le courant divisé par la vitesse de balayage est tracé en fonction de la tension, comme illustré sur la figure 2.5(b).



(a) Excitation en tension et réponse en courant

(b) Voltampérogramme

Figure 2.5 – Résultats de voltampérométrie cyclique sur un élément 2600F–2.7V avec une vitesse de balayage de 10mV/s à 20°C

L'échelle des ordonnées, exprimée en A.s/V est alors homogène à une capacité. La capacité en charge et en décharge de l'élément peut être déterminée respectivement à partir du calcul de la demi-aire inférieure ou supérieure décrite par le cycle, divisée par la plage de tension balayée ΔV , tel que défini par l'expression (2.3) suivante.

$$C = \frac{1}{\Delta V} \int \frac{I}{\sigma_b} dV \quad (2.3)$$

La forme non rectangulaire du voltampérogramme de la figure 2.5(b) est due d'une part à la dépendance en tension de la capacité de double couche et d'autre part à la présence d'un courant de nature faradique engendré par des couples redox.

• **Spectroscopie d'impédance**

La spectroscopie d'impédance électrochimique ou EIS (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*) est une technique de caractérisation fréquentielle basée sur la mesure de l'impédance complexe de l'échantillon à différentes fréquences. Elle peut être mise en œuvre selon deux modes d'excitation principaux. En mode potentiostatique, l'excitation est réalisée par une tension sinusoïdale de faible amplitude (quelques dizaines de mV) superposée à une tension de polarisation. En mode galvanostatique, l'excitation se fait en courant et la tension de polarisation est laissée libre.

La gamme de fréquence couverte est généralement assez large afin d'identifier les phénomènes cinétiques internes à l'élément (diffusion, transfert de charges...). D'autre part, il est intéressant de quantifier l'influence de la tension de polarisation et de la température sur l'impédance comme illustré sur la figure 2.6 pour un élément 2000F–2.7V neuf, sur la gamme de fréquence [10mHz, 1kHz] en mode galvanostatique.

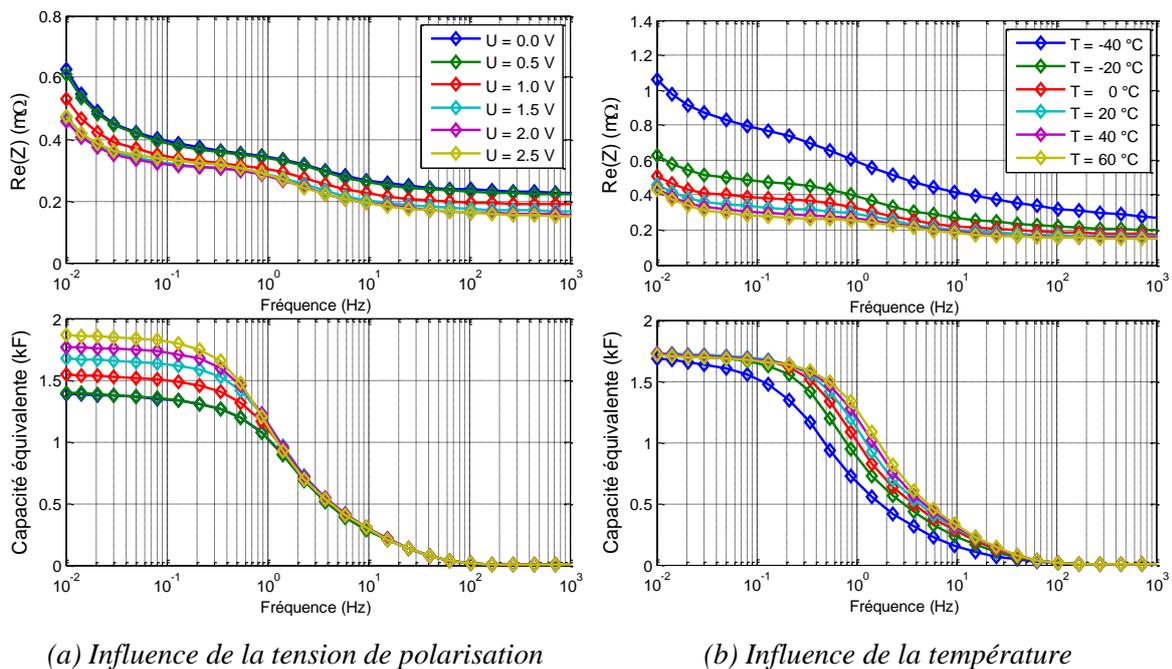


Figure 2.6 – Spectres d'impédance mesurés sur un élément 2000F–2.7V en mode galvanostatique pour différentes tensions de polarisation et températures

Dans cet exemple, la capacité équivalente, qui dépend de la fréquence, est déduite de la partie imaginaire de l'impédance ($C = 1/I_m(\underline{Z})\omega$). La figure 2.6(a) montre l'influence, de la tension de polarisation sur la capacité, prépondérante en basse fréquence. Ce résultat dans le domaine fréquentiel est à rapprocher de la dépendance en tension de la capacité quantifiée par chronopotentiométrie ou voltampérométrie cyclique.

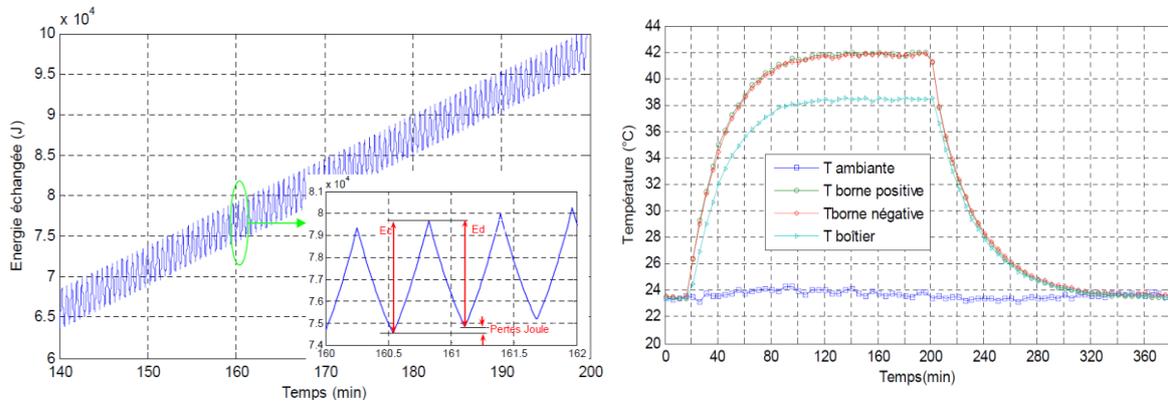
Les résultats de la figure 2.6(b), quant à eux, mettent en évidence d'une part la diminution de la partie réelle de l'impédance lorsque la température augmente et d'autre part l'impact de la température sur la capacité.

La mise en œuvre et la validation de ces méthodes de caractérisation électrique ont été valorisées, dès le début de nos travaux de recherche sur les supercondensateurs, dans le cadre de la thèse de W. Lajnef avec un article dans la revue *Journal of Power Sources* [30].

2.2.2.2 Caractérisation thermique

L'objectif principal est la détermination de la capacité et de la résistance thermique (C_{th} , R_{th}) d'un élément. La connaissance de ces paramètres est indispensable notamment pour la mise en œuvre des essais de cyclage actif où il faut pouvoir prédire l'auto-échauffement engendré par le profil de sollicitation en courant. Ce mode d'excitation constitue d'ailleurs le principe de base de la caractérisation thermique des supercondensateurs. Toutefois, sa mise en œuvre nécessite d'une part de minimiser les fuites thermiques engendrées par les câbles de puissance et d'autre part de se placer dans des conditions de convection naturelle. De plus, la détermination des paramètres thermiques implique la quantification des pertes Joule.

Dans le cas d'un profil en courant composé de phases de charge-décharge périodiques, les pertes Joule peuvent être quantifiées à partir d'une décomposition en série de Fourier du courant et de la partie réelle de l'impédance en fonction de la fréquence. Pour s'affranchir de la lourdeur de cette méthode, une mesure directe des pertes Joule peut être réalisée à partir de l'énergie échangée sur un cycle de charge-décharge, comme illustré sur la figure 2.7(a) pour un élément 2600F–2.7V–AN soumis à un profil en courant de valeur efficace 160A.



(a) Principe de détermination des pertes Joule

(b) Réponse en température

Figure 2.7 – Résultats de caractérisation thermique d'un élément 2600F–2.7V

La réponse en température mesurée en différents points à la surface de l'élément est illustrée sur la figure 2.7(b). Ce résultat met en évidence un échauffement plus important au niveau des bornes qu'à la surface du boîtier. Le rapport entre ces échauffements en régime permanent et la puissance moyenne injectée correspond aux résistances thermiques R_{thT-A} (*Terminals-Ambiant*) et R_{thC-A} (*Case-Ambiant*), soit respectivement 3°C/W et 2.4°C/W pour l'échantillon testé. La capacité thermique C_{th} (510J/°C) est déduite de la constante de temps thermique en assimilant l'échauffement à la réponse indicielle d'un système du premier ordre.

2.2.3 Modélisation physique

2.2.3.1 Modèles de double couche électrique pour des électrodes planes

Historiquement, la théorie de la double couche électrique a été développée sur la base de modèles physiques dans lesquels la surface des électrodes est considérée comme plane. Les modèles de Helmholtz, Gouy-Chapman et Stern, illustrés sur la figure 2.8 et décrits dans cette partie sont basés sur cette hypothèse.

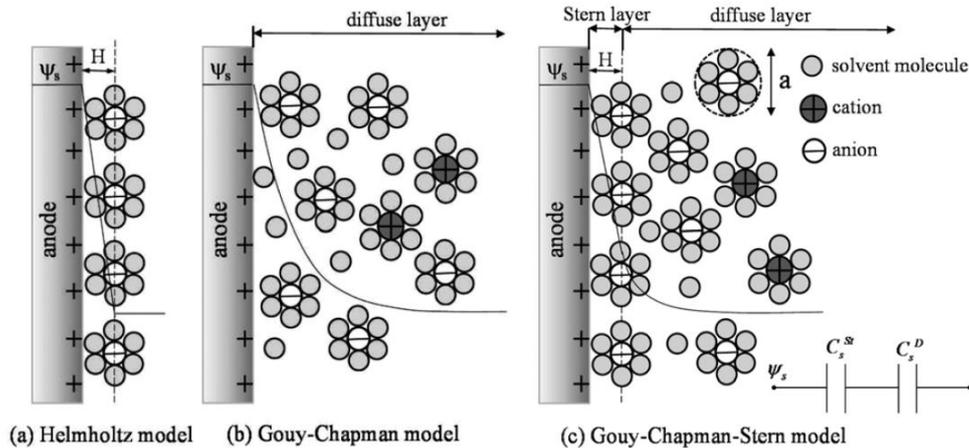


Figure 2.8 – Modèles de double couche électrique à l'interface électrode plane-électrolyte [31]

Dans ces conditions, les lois fondamentales de l'électrostatique permettent d'établir la relation entre la capacité de double couche et les grandeurs physiques.

- **Modèle de Helmholtz**

Dans le modèle de double couche de Helmholtz, les charges électriques et ioniques sont uniformément réparties sur deux plans parallèles, l'un correspondant à la surface de l'électrode et l'autre situé au niveau de l'électrolyte, comme illustré sur la figure 2.8(a). À cette configuration est associée la capacité surfacique C_H (en F/m^2) :

$$C_H = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d} \quad (2.4)$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide, ϵ_r est la constante diélectrique de l'électrolyte et d la distance entre les deux plans. Dans le modèle de Helmholtz, d et ϵ_r sont supposés constants, ce qui implique une capacité indépendante de la différence de potentiel à l'interface électrode-électrolyte ce qui n'est pas représentatif de la réalité.

- **Modèle de Gouy-Chapman**

Le modèle de Gouy-Chapman est basé sur l'hypothèse que les ions sont assimilables à des charges ponctuelles pouvant ainsi s'approcher au plus près de la surface de l'électrode. D'autre part, une seconde hypothèse considère que la distribution de ces ions est de nature statistique et suit la loi de Boltzmann. D'un point de vue structurel, la double couche selon Gouy-Chapman correspond à une couche diffuse comme illustré sur la figure 2.8(b). En combinant la distribution de Boltzmann et l'équation de Poisson, on aboutit à l'expression (2.5) de la capacité de double couche C_{GC} qui dépend de la différence de potentiel ϕ à l'interface électrode-électrolyte.

$$C_{GC} = \left(\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_r F^2 z^2 C_{bulk}}{RT} \right)^{1/2} \cosh\left(\frac{zF\phi}{2RT}\right) \quad (2.5)$$

où F est la constante de Faraday, z la valence des espèces ioniques, R la constante des gaz parfaits, T la température et C_{bulk} la concentration au milieu de l'électrolyte.

Ce modèle révèle une faible influence de la concentration des espèces présentes dans l'électrolyte sur la capacité et également une surévaluation de la dépendance en tension et en température de cette capacité, mise en évidence expérimentalement.

• Modèle de Stern

Dans le modèle de Stern les ions possèdent un certain volume, ce qui les empêche de s'approcher en deçà d'une certaine distance de la surface de l'électrode. La double couche est alors formée d'une couche compacte située à la surface de l'électrode et d'une couche diffuse dans l'électrolyte, chacune de ces couches étant associée respectivement à une capacité de Helmholtz et à une capacité de Gouy-Chapman, comme illustré sur la figure 2.8(c). Au final, la capacité totale C_{ST} est donnée par la relation :

$$\frac{1}{C_{ST}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GS}} \quad (2.6)$$

L'identification des deux termes capacitifs, l'un constant et l'autre dépendant de la tension, peut se faire à partir d'un essai de charge-décharge à courant constant.

2.2.3.2 Prise en compte de la porosité

Les modèles de double couche décrits précédemment peuvent être améliorés pour prendre en compte la porosité au travers de la distribution de la taille des pores. À titre d'exemple, la figure 2.9 illustre l'évolution de la capacité surfacique de double couche C_{dl} (en $\mu\text{F}/\text{cm}^2$) en fonction de la taille des pores de carbone pour un électrolyte à base de tétraéthyl-ammonium-tétrafluoroborate (Et_4NBF_4) et d'acétonitrile. Sur cette figure, on distingue 4 groupes, chacun étant associé à une configuration ionique particulière à l'intérieur des pores, considérés ici comme cylindriques [32].

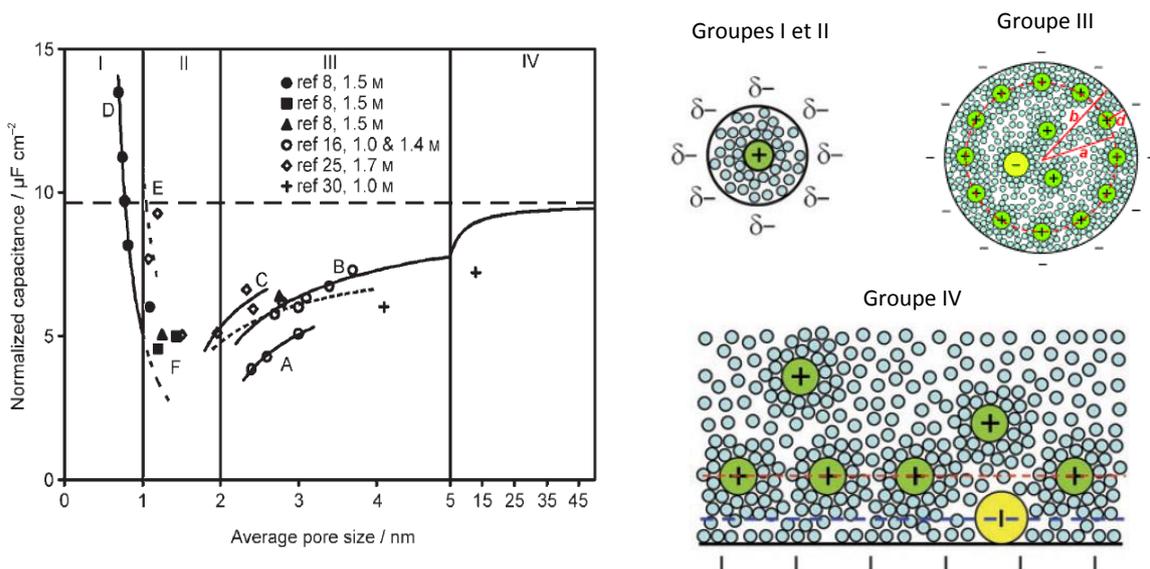


Figure 2.9 – Capacité surfacique en fonction de la porosité et configuration ionique à l'intérieur des pores d'une électrode de carbone [32]

Ainsi, pour des tailles de pores grandes devant celle des ions (groupe IV), C_{dl} est identique à celle d'une électrode plane. Dès lors que le rapport R diminue, l'accessibilité des ions à l'intérieur des pores est réduite ce qui conduit à une diminution de C_{dl} (groupe III) dont l'expression est :

$$C_{dl}(\text{F/m}^2) = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{b \cdot \ln[b/(b-d)]} \quad (2.7)$$

où b représente le rayon intérieur du pore, d l'épaisseur de la double couche, ε_r et ε_0 la permittivité diélectrique relative du solvant et du vide, respectivement.

Pour des pores encore plus petits, les ions peuvent se désolvater et accéder à l'intérieur des pores. Du fait de cette désolvatation, l'épaisseur de la double couche est très faible ce qui entraîne une forte augmentation de C_{dl} (groupe I et II) qui a alors pour expression :

$$C_{dl}(\text{F/m}^2) = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{b \cdot \ln(b/a_0)} \quad (2.8)$$

avec b le rayon intérieur du pore et a_0 le rayon de l'ion.

Enfin, pour des rayons de pores extrêmement faibles, les ions n'ont plus accès à la porosité et la capacité surfacique est nulle.

Pour faciliter la compréhension des phénomènes physiques, s'affranchir de résolutions analytiques complexes voire impossibles et valider certaines hypothèses de modélisation, les outils logiciels sont souvent très utiles. Pour ces raisons, une méthodologie de modélisation physique d'un supercondensateur dans l'environnement COMSOL Multiphysics a été mise en œuvre dans le cadre de la thèse de Nicolas Bertrand [33]. L'objectif fût non pas de réaliser une modélisation fine d'une cellule par éléments finis mais plutôt d'exploiter les capacités du logiciel dans la résolution de systèmes d'équations aux dérivées partielles. Le modèle, dont la géométrie est représentée sur la figure 2.10 est de type unidimensionnel (1D) et prend en compte la nature poreuse des électrodes [34][35]. Il est inspiré de plusieurs travaux dans ce domaine, dont certains portent sur les batteries lithium-ion [36][37].

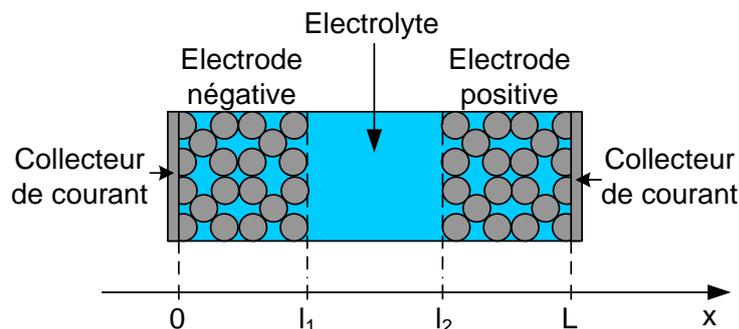


Figure 2.10 – Modélisation 1D d'une cellule avec des électrodes poreuses

Dans ce modèle, la structure de la cellule élémentaire est décomposée en 3 régions. Les régions $[0, l_1]$ et $[l_2, L]$ correspondent aux électrodes poreuses imprégnées d'électrolyte. La capacité de double couche est localisée à l'interface entre grains de carbone et électrolyte et présente donc un caractère distribué. La région intermédiaire $[l_1, l_2]$ correspond au séparateur lui aussi imprégné d'électrolyte.

Au final, le modèle implémenté sous COMSOL s'appuie sur le système d'équations aux dérivées partielles suivant, au niveau des électrodes :

$$\left\{ \begin{array}{l} -J_{cdl} = -\sigma_{eff} \frac{\partial^2 \Phi_s}{\partial x^2} \\ J_{cdl} = -k_{eff} \left\{ \frac{\partial^2 \Phi_2}{\partial x^2} - \frac{2RT}{F} (1 - t_{co}) \frac{\partial^2}{\partial x^2} (\ln(C)) \right\} \\ J_{cdl} = aC_{dl} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} (\Phi_s - \Phi_e) \right\} \\ \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{t_{co} a_c}{F\nu} J_{cdl} \end{array} \right. \quad (2.9)$$

et au niveau du séparateur :

$$\left\{ \begin{array}{l} 0 = -k_{eff} \left\{ \frac{\partial^2 \Phi_2}{\partial x^2} - \frac{2RT}{F} (1 - t_{co}) \frac{\partial^2}{\partial x^2} (\ln(C)) \right\} \\ \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \end{array} \right. \quad (2.10)$$

où σ_{eff} désigne la conductivité électrique d'une électrode, Φ_s son potentiel électrique, κ_{eff} la conductivité ionique de l'électrolyte, Φ_e son potentiel électrique, C la concentration en espèces dans l'électrolyte, D le coefficient de diffusion des espèces, a_c la surface spécifique de l'électrode, ν la fréquence du courant d'excitation, J_{cdl} la densité de courant liée à la capacité de double couche et t_{co} le nombre de transport qui traduit la fraction du courant total transportée par type d'ion.

Ce modèle a été validé pour différents types de sollicitation en courant et en tension. Cependant, il est pénalisé par le nombre important de ses paramètres, liés pour la plupart aux propriétés physico-chimiques des différents constituants, et dont les valeurs sont souvent extraites de manière empirique de la littérature. De plus, l'évolution de certaines grandeurs électrochimiques (concentrations, densités de courant) demeure difficilement vérifiable dans le cas d'éléments commerciaux.

2.2.4 Modélisation comportementale

L'objectif principal de la modélisation comportementale est de reproduire l'évolution des grandeurs électriques et/ou thermiques d'un élément ou d'un système en se basant sur des circuits électriques équivalents ou sur des relations « entrées→sorties » de type fonction de transfert par exemple. Lorsqu'on s'intéresse en particulier à l'évolution des performances au cours du vieillissement, il est souvent intéressant d'établir un lien entre les paramètres du modèle et les paramètres physiques, pour aider à identifier les mécanismes de dégradation.

Pour qu'un modèle comportemental puisse être simulé numériquement, le choix et la définition des grandeurs d'entrée et de sortie doivent respecter le principe de causalité qui impose qu'une grandeur de sortie à l'instant t ne peut dépendre que des valeurs des entrées ou des sorties à l'instant t et aux instants passés $t-\Delta t$.

L'état de l'art dans ce domaine montre que les modèles comportementaux de supercondensateurs sont nombreux, en grande partie basés sur des circuits électriques équivalents [38][39][30][40].

2.2.4.1 Modèle simple pore

Pour aborder la modélisation de la structure poreuse des électrodes, une première hypothèse consiste à considérer tous les pores comme identiques, homogènes, cylindriques et imprégnés d'électrolyte comme illustré sur la figure 2.11(a). Dans ces conditions, on peut procéder à une discrétisation longitudinale de l'intérieur du pore et de l'électrolyte. De cette approche découle un modèle électrique équivalent à constantes distribuées (ou réparties) sur la longueur totale L , tel que représenté sur la figure 2.11(b). La mise en équation s'appuie sur les travaux de De Levie qui fût le premier à proposer une analogie avec une ligne de transmission [41]. On parle alors de modèle de type TLM (*Transmission Line Model*).

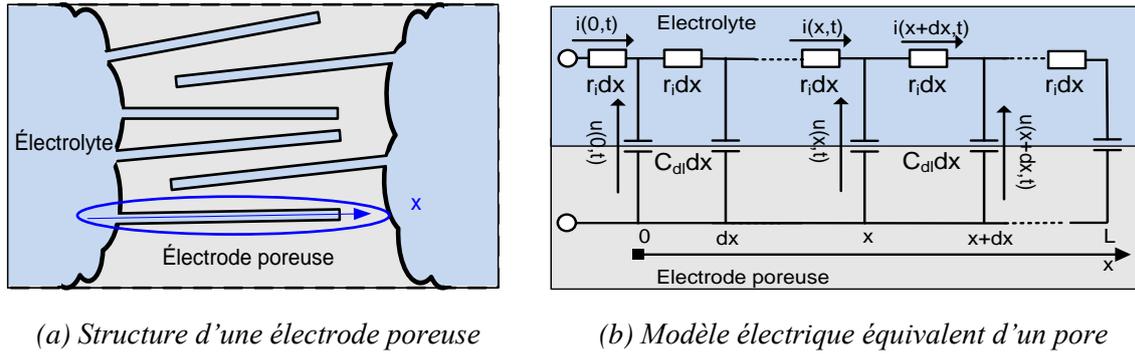


Figure 2.11 – Principe de la modélisation simple pore

En l'absence de toute réaction faradique et en considérant que la conductivité de l'électrode ($\approx 100\text{S/m}$) est grande devant celle de l'électrolyte ($\approx 1\text{S/m}$), le modèle équivalent est composé d'une résistance linéique d'électrolyte r_i et d'une capacité linéique de double couche C_{dl} . La tension $v(x,t)$ et le courant $i(x,t)$ définis sur la figure 2.11(b) sont régis par le système d'équations aux dérivées partielles suivant :

$$\begin{cases} \frac{\partial v(x,t)}{\partial x} = -r_i i(x,t) \\ \frac{\partial i(x,t)}{\partial x} = -C_{dl} \frac{\partial v(x,t)}{\partial t} \end{cases} \quad (2.11)$$

En considérant la résistance totale $R_{el} = r_i L$ et la capacité totale $C = C_{dl} L$, la résolution de ce système dans le domaine de Laplace conduit à l'expression de l'impédance d'un pore :

$$\underline{Z}(f) = R_{el} \sqrt{\frac{f_0}{jf}} \coth \left(\sqrt{\frac{jf}{f_0}} \right) \quad (2.12)$$

avec $f_0 = \frac{1}{2\pi R_{el} C}$ la fréquence caractéristique du pore.

En généralisant le modèle à n pores supposés identiques et en parallèle, l'expression de l'impédance devient :

$$\underline{Z}(f) = \frac{R_{el}}{n} \sqrt{\frac{f_0}{jf}} \coth \left(\sqrt{\frac{jf}{f_0}} \right) \quad (2.13)$$

Cette expression peut être identifiée à celle d'un modèle simple pore équivalent, caractérisé par une résistance R_{cl}/n , une capacité nC et de même fréquence f_0 .

Pour mettre en œuvre ce modèle simple pore dans des logiciels de simulation de type « circuit » et réaliser des simulations sur des profils de courant donnés, il est indispensable de l'approximer par un circuit équivalent avec un nombre fini d'éléments R et C, tel que représenté sur la figure 2.12. La topologie de ce modèle est basée sur un circuit équivalent de type Foster [42].

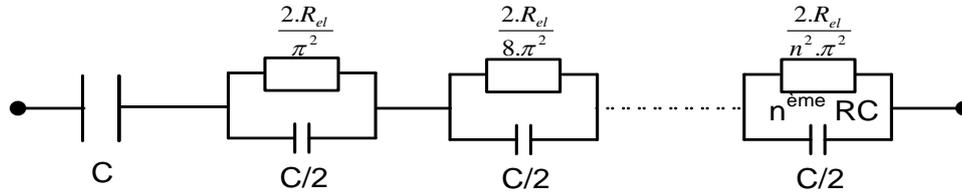


Figure 2.12 – Circuit électrique équivalent pour le modèle simple pore

Le choix du nombre de cellules (R//C) repose sur un compromis entre complexité et précision du modèle, notamment dans le domaine des moyennes et hautes fréquences puisque la constante de temps associée à chaque cellule (R//C) diminue avec n . Ainsi, la figure 2.13 illustre l'influence de ce nombre n sur l'allure de l'impédance par rapport au modèle simple pore de type TLM sous sa forme analytique, définie par l'expression (2.13).

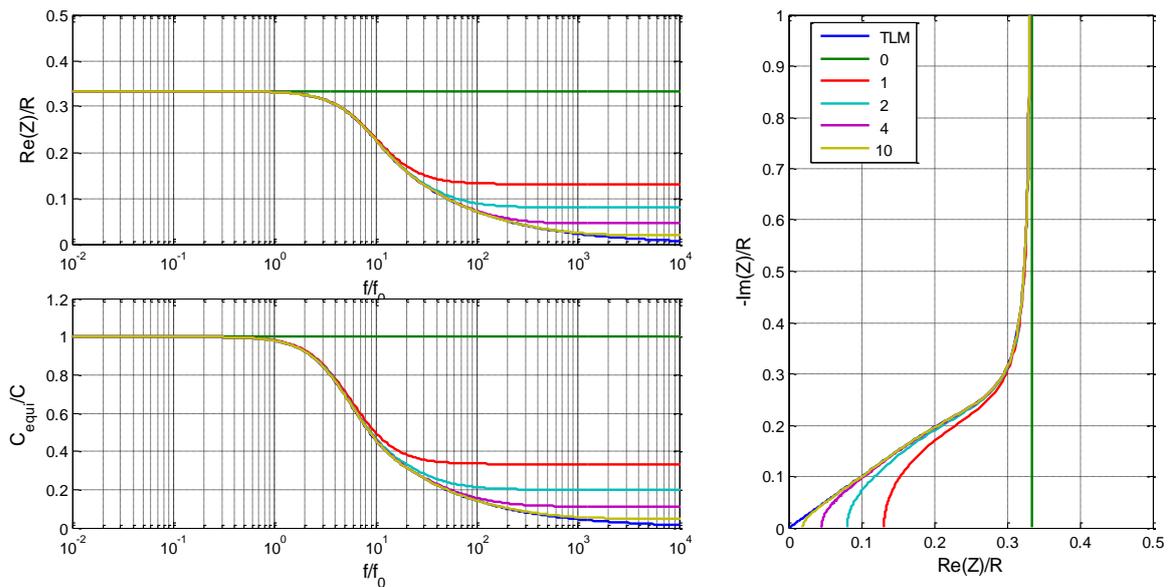


Figure 2.13 – Influence du nombre de cellules RC sur les paramètres d'impédance par rapport au modèle simple pore TLM sous forme analytique

Ces résultats mettent en évidence que l'augmentation du nombre de cellules (R//C) permet d'améliorer la précision du modèle en moyenne et haute fréquence. Cependant, si une bonne précision est recherchée sur cette gamme de fréquence, il sera alors souvent plus avantageux d'utiliser un autre modèle plutôt que d'augmenter le nombre de cellules (R//C).

Au final, on constate que l'hypothèse de pores homogènes, de taille identique, ne permet pas de modéliser correctement l'impédance dans le domaine des basses fréquences (10mHz à 100mHz). En effet, dans le plan de Nyquist, l'impédance en basse fréquence se résume à une demi-droite verticale ce qui ne correspond pas aux résultats expérimentaux.

Cette limitation du modèle simple pore a notamment un impact direct sur le comportement lors des phases de relaxation où des mécanismes de redistribution de charges rentrent en jeu.

2.2.4.2 Modèle CPE

Pour modéliser avec précision le comportement à basse fréquence, il est indispensable de prendre en compte la dispersion de la taille des pores. Cette dispersion est à l'origine, dans le plan de Nyquist, d'une inclinaison de la courbe d'impédance qui a été mise en évidence expérimentalement. Pour reproduire ce comportement, on peut substituer les paramètres du modèle simple pore à une distribution statistique de taille des pores. Une autre solution, moins lourde et mieux adaptée à une modélisation de type circuit, consiste à introduire, dans le modèle d'impédance, un élément à phase constante ou CPE (*Constant Phase Element*) [43]. L'impédance de cet élément est définie par l'expression suivante :

$$\underline{Z}_{CPE}(\omega) = \frac{1}{(j\omega)^{\alpha}M} \quad (2.14)$$

où M représente l'amplitude du CPE et α son exposant. Le cas $\alpha = 1$ correspond à un condensateur idéal et le cas $\alpha = 0$ à une résistance pure. Dans la suite, pour davantage de représentativité, l'exposant $1-\gamma$ se substitue à α . Le paramètre γ est donc directement lié à la dispersion de porosité.

Le modèle CPE, obtenu en remplaçant le terme capacitif du modèle simple pore TLM par un terme CPE, est alors défini par l'expression de son impédance :

$$\underline{Z}(\omega) = \sqrt{\frac{R_{el}}{(j\omega)^{1-\gamma}C}} \coth(\sqrt{(j\omega)^{1-\gamma}R_{el}C}) \quad (2.15)$$

La réponse fréquentielle du modèle est représentée sur la figure 2.14 pour différentes valeurs de γ et par conséquent différentes dispersions de porosité.

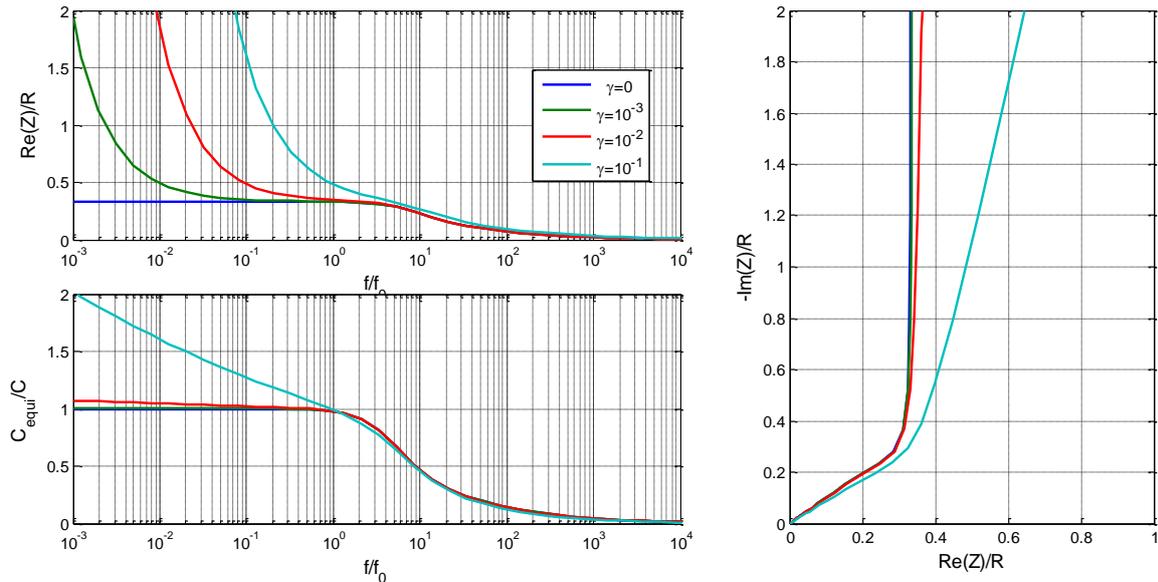


Figure 2.14 – Paramètres d'impédance du modèle CPE pour différentes valeurs de γ

Le modèle peut être complété par un terme résistif pur pour prendre en compte la résistance des collecteurs, du séparateur et des bornes et par un terme inductif pour améliorer le comportement haute fréquence et modéliser la résonance série.

Comme pour le modèle simple pore, l'implémentation du modèle CPE dans des outils de simulation « circuit » implique sa transposition en un circuit électrique équivalent et donc nécessairement à une approximation de l'impédance. La solution retenue consiste à remplacer l'élément capacitif pur du circuit équivalent simple pore par un élément CPE. En prenant en compte une résistance série R_s , le modèle obtenu est illustré sur la figure 2.15.

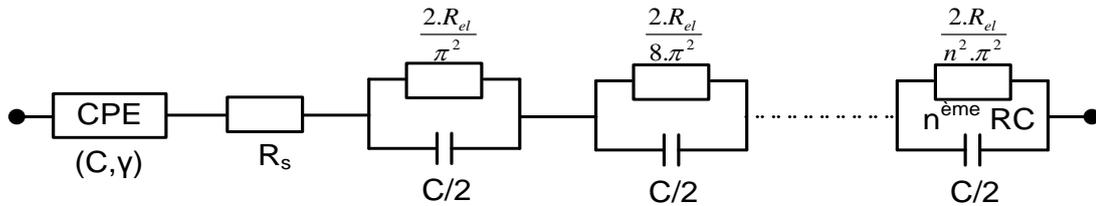


Figure 2.15 – Circuit électrique équivalent du modèle CPE

La figure 2.16 montre une comparaison entre l'impédance mesurée et calculée par le modèle CPE, pour deux technologies de supercondensateurs.

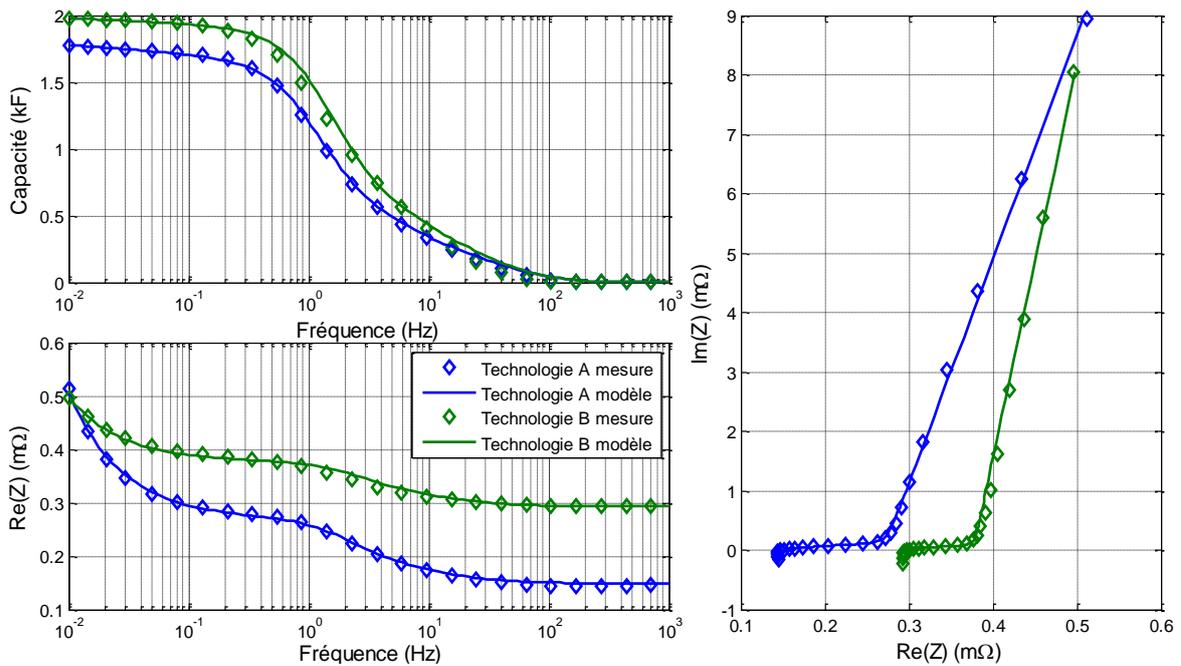


Figure 2.16 – Validation du modèle CPE sur deux technologies de supercondensateurs

Ces résultats permettent de valider le comportement fréquentiel du modèle CPE sur la plage de fréquence [10mHz,1kHz]. Le principal avantage de ce modèle est qu'il ne compte que 4 paramètres, identifiables à partir de mesures de spectroscopie d'impédance. Ce nombre restreint de paramètres représente un atout majeur pour le suivi des performances au cours du vieillissement, comme présenté au chapitre suivant.

2.2.4.3 Modèle multi-pores

Le modèle multi-pores est un modèle de type « circuit équivalent » basé sur une combinaison de plusieurs modèles simple pore [39]. L'idée de départ consiste à regrouper les k_i pores d'accessibilité similaire, comme illustré sur la figure 2.17(a).

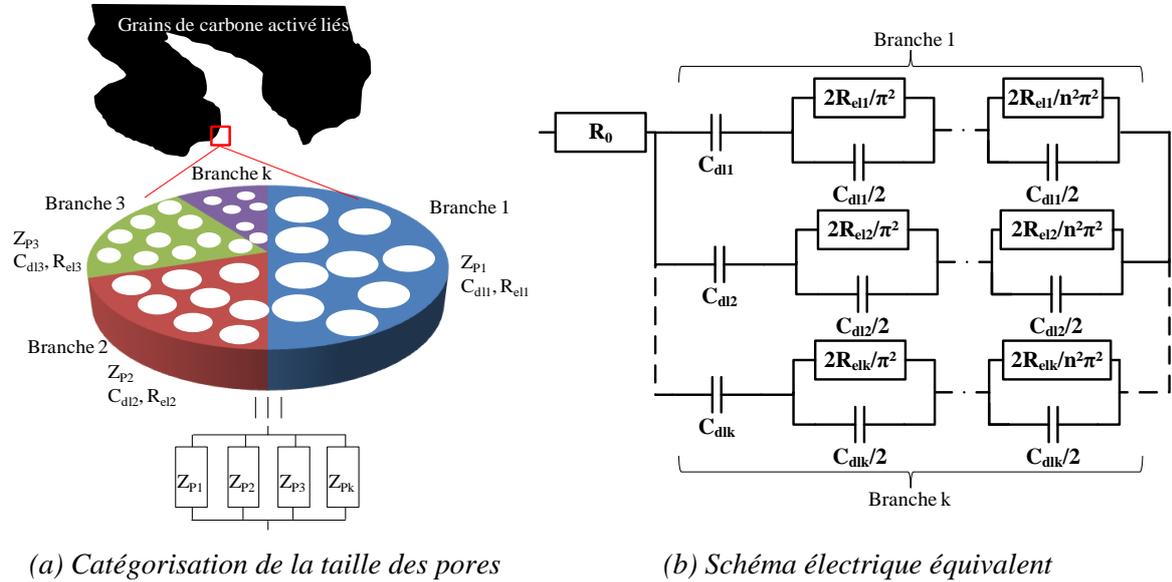
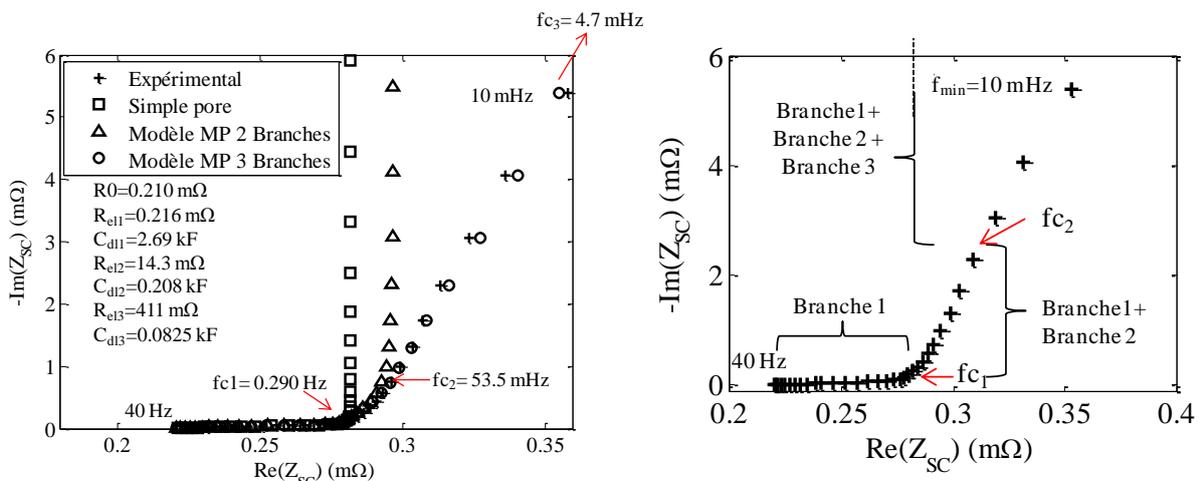


Figure 2.17 – Principe de la modélisation multi-pores

Ces catégories de pores sont alors associées à autant de modèles simple pore, chacun caractérisé par une résistance d'électrolyte R_{eli} et une capacité de double couche C_{dli} (cf. §2.2.4.1). La structure finale du modèle multi-pores est représentée sur la figure 2.17(b) où tous les pores d'accessibilité similaire sont associés à une même branche. Chaque branche correspond à un modèle simple pore composé de n cellules RC parallèle (typiquement 5). L'impédance totale correspond à la mise en parallèle des différentes branches. Le choix du nombre de branches repose sur un compromis entre précision et facilité d'identification. La figure 2.18(a) montre une comparaison, dans le plan de Nyquist, entre l'impédance mesurée d'un élément 3000F–2.7V et l'impédance calculée avec les modèles simple pore et multi-pores (MP) à 2 et 3 branches.



(a) Comparaison mesure/simulation avec différents modèles (b) Zones d'influence d'un modèle multi-pores à 3 branches

Figure 2.18 – Diagramme de Nyquist de l'impédance d'un élément 3000F–2.7V

Ces résultats mettent en évidence la très bonne précision du modèle multi-pores à 3 branches sur la totalité de la plage de fréquence étudiée. C'est ce modèle qui sera retenu pour le suivi de l'évolution des performances au cours du vieillissement (cf. §3.3.4).

Chaque branche, caractérisée par une constante de temps $\tau_i = n_i \cdot R_{eli} \cdot C_{di} / n_i$, est associée à une zone d'influence propre en fonction de la fréquence. Ainsi, ce sont majoritairement les pores de plus grande taille (type macro-pores), caractérisés par une constante de temps faible, qui vont contribuer au stockage de l'énergie dans le domaine des hautes fréquences (quelques dizaines de Hz). En revanche, pour les pores de plus petite taille, la faible accessibilité est associée à une constante de temps élevée et donc à une zone de basse fréquence. Ces zones d'influence sont illustrées sur le tracé d'impédance dans le plan de Nyquist représenté sur la figure 2.18. L'identification des paramètres du modèle multi-pores est basée notamment sur la détermination graphique des fréquences de coupure f_{c_i} de chaque branche.

2.2.4.4 Modèle d'ordre non entier

Un autre type de modèle développé dans le cadre de la thèse de Nicolas Bertrand s'appuie sur le principe de dérivation et d'intégration d'ordre non entier [33]. La motivation principale pour cette approche repose sur le fait que les lois de diffusion classiques sont difficilement applicables dans le cas de phénomènes diffusifs au sein d'électrodes dont la porosité est non uniforme et en présence de non linéarités.

Le modèle d'ordre non entier proposé est décrit par le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} z_1 = \frac{1}{C_{dl}} \cdot i(t) \\ \frac{d^{2-\gamma}}{dt^{2-\gamma}} z_2 = - \frac{k_{ads}(v) + \text{signe}(i) \cdot \Delta k_{ads}(v)}{C_{dl}} \cdot i(t) \\ u_{sc} = z_1 + z_2 + \left(R_s + \frac{R_{el}}{3} \right) \cdot i(t) \end{cases} \quad (2.16)$$

L'originalité de ce modèle non linéaire réside dans la prise en compte, au travers des paramètres k_{ads} et Δk_{ads} dépendant de la tension, de la part du courant d'adsorption dans le courant total. Les paramètres C_{dl} , R_s et R_{el} correspondent respectivement à la capacité de double couche, à la résistance de nature ohmique et à la résistance de l'électrolyte.

L'implémentation de ce modèle dans Matlab/Simulink implique la conversion dans le domaine de Laplace du système d'équations (2.16) et une approximation de l'opérateur d'intégration non entier, par exemple avec une méthode de distribution récursive des pôles et des zéros :

$$\frac{1}{p^{2-\gamma}} = \frac{p^\gamma}{p^2}, \text{ avec } p^\gamma \approx C_0 \prod_{k=1}^N \frac{1 + \frac{p}{\omega_k}}{1 + \frac{p}{\omega'_k}} \quad (2.17)$$

L'identification des paramètres du modèle est faite par une méthode itérative de type moindres carrés dont l'objectif est de minimiser l'erreur quadratique entre la tension simulée et mesurée, en réponse à un profil de courant. Un autre profil de sollicitation est ensuite utilisé pour valider le modèle comme illustré sur la figure 2.19 pour un élément 2000F-2.7V.

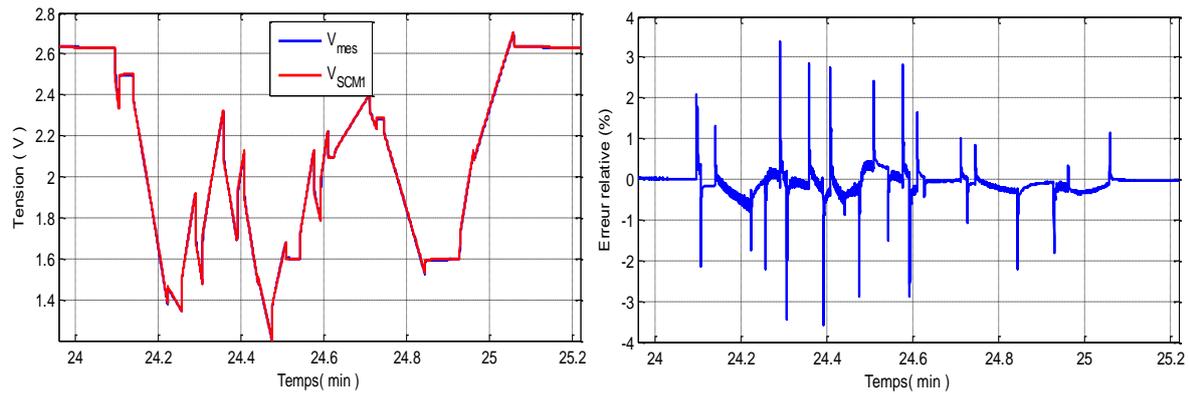


Figure 2.19 – Validation du modèle d'ordre non entier sur un profil de courant discontinu

Ces résultats, correspondant à une portion du profil complet, mettent en évidence la bonne précision du modèle d'ordre non entier pour une sollicitation très discontinue.

Le travail de développement de modèles d'ordre non entier de supercondensateurs, effectué dans le cadre de la thèse de N. Bertrand, a été valorisé par un article dans la revue *IEEE Transactions on Industrial Electronics* [44].

2.2.4.5 Modèle de performances

Dans le cas d'un modèle de performances, on ne cherche pas à reproduire fidèlement le comportement du composant. Ce type de modèle contient peu de paramètres, classiquement la capacité, l'ESR et éventuellement le courant de fuite ce qui présente un intérêt évident pour le suivi des performances au cours du vieillissement. Enfin, un modèle de performances tire parti directement des résultats de caractérisation sans nécessiter de traitement lourd pour l'identification de ses paramètres.

2.3 Accumulateurs lithium-ion

De prime abord, d'un point de vue de la dénomination, il convient de différencier les accumulateurs lithium-ion des accumulateurs lithium. Dans le premier cas, la technologie est basée sur du lithium à l'état ionique alors que dans le deuxième, le lithium est présent sous forme métallique, moins stable et moins sécurisant. Dans cette partie, seuls les accumulateurs de type lithium-ion sont traités.

Au sein de la famille « lithium-ion », plusieurs technologies ont été développées dans le but d'accroître les performances en termes d'énergie et de puissance spécifique, d'élargir la plage utile de température et pour proposer des produits plus sûrs et plus durables. On peut différencier ces technologies principalement par la composition chimique de leurs électrodes, en particulier la positive.

Pour couvrir un besoin applicatif plus large, la majorité des fabricants déclinent leurs éléments en plusieurs gammes selon les performances en énergie-puissance spécifique. Ainsi, à titre d'exemple, un élément 100Ah « High Energy » NMC (Nickel Manganèse Cobalt) de chez Kokam affiche une densité d'énergie de 179Wh/kg. Pour la gamme « High Power », les capacités sont réduites, mais les régimes de décharge peuvent atteindre 30C (soit 150A pour un élément 5Ah) en continu contre environ 5C pour la gamme « High Energy » [45].

La figure 2.20 donne un aperçu de quelques accumulateurs lithium-ion, en format cellule, module et pack, proposés par les principaux fabricants.



Figure 2.20 – Exemples de cellules, modules et packs lithium-ion

Dans la plupart des applications, notamment automobiles, les éléments sont assemblés en modules puis en pack, comme représenté sur la figure 2.21 dans le cas de la Nissan Leaf. Le dimensionnement d'un pack est donc basé sur des mises en série et en parallèle d'éléments en fonction notamment du niveau de tension et de puissance visé et de l'énergie stockée.



Figure 2.21 – Intégration des cellules en module et pack (Nissan Leaf)

Dans l'exemple de la Nissan Leaf, le pack permet de stocker 24kWh pour 294kg soit une densité d'énergie de 81.6Wh/kg. Ce pack, de tension nominale 365V, est composé de 192 cellules assemblées suivant une configuration 96s2p (2 groupes en parallèle, chacun composé de 96 cellules en série), [46]. L'intégration sous forme de pack implique nécessairement la présence d'un système d'équilibrage des tensions associé à une électronique de gestion ou BMS (*Battery Management System*) et d'une gestion thermique spécifique.

2.3.1 Technologie et principe de fonctionnement

2.3.1.1 Constitution d'un élément

Un élément lithium-ion est constitué d'un empilement d'une électrode négative, d'un séparateur et d'une électrode positive. Une fois mise en boîtier, cette structure est imprégnée d'électrolyte. Bien que la nature des électrodes soit différente d'un supercondensateur, leur constitution est sensiblement identique.

D'un point de vue du packaging, les éléments se présentent sous différents formats comme illustré ci-dessous sur la figure 2.22.

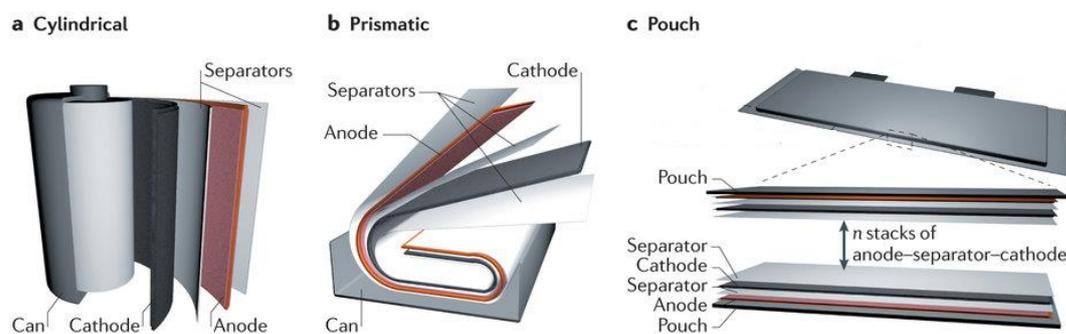


Figure 2.22 – Types de format possible d'un élément lithium [47]

Le format cylindrique est généralement utilisé pour les cellules de petite capacité. Sa fabrication est basée sur une superposition de bandes anode-séparateur-cathode-séparateur, bobinée autour d'un mandrin central. Les connections électriques avec les électrodes sont réalisées d'un seul ou de chaque côté du bobinage. Enfin, l'ensemble est introduit dans un boîtier généralement en acier. Ce type de cellule est équipé d'éléments de protection comme une valve de sécurité qui s'ouvre en cas de surpression interne.

Le format prismatique est plutôt utilisé pour des capacités supérieures à 10Ah. Son enveloppe est rigide et contient également un dispositif de protection contre la surpression. Il présente l'intérêt de pouvoir atteindre une meilleure densité énergétique [48].

Les éléments en format «poches» (*pouch*) utilisent une enveloppe souple, scellée sur son pourtour, qui épouse l'empilement électrodes-séparateurs. Les bornes se présentent sous la forme de languettes (*tabs*) pouvant être, par la suite, soudées par laser ou serties. Ce format d'élément offre la densité d'énergie la plus importante et autorise une déformation liée à une éventuelle surpression.

Le packaging joue aussi un rôle important du point de vue de la fiabilité. En effet, les contraintes thermomécaniques peuvent avoir un impact sur l'intégrité de la structure interne et par conséquent sur la dégradation des performances des éléments.

- **Électrode négative**

Dans les accumulateurs lithium-ion, l'électrode négative est à base de carbone lithié à la différence des éléments lithium ou cette électrode est composée de lithium métallique. Le carbone utilisé est généralement sous forme de graphite, caractérisé par une structure en plans parallèles séparés d'environ 0.33nm. De ce fait, les ions lithium peuvent s'insérer de manière réversible, sans modifier, en théorie, les propriétés mécaniques et électriques du graphite.

À température ambiante, le graphite pur peut accueillir jusqu'à un atome de lithium pour six atomes de carbone (LiC_6). Le matériau d'électrode négative est déposé sur un collecteur de courant généralement en cuivre.

Au cours de la première insertion de lithium dans le graphite (première charge), une part du lithium est consommée de manière irréversible. Ce phénomène est dû principalement à la décomposition de l'électrolyte et à la formation d'une couche de passivation à la surface de l'électrode, appelée SEI (*Solid Electrolyte Interphase*). Cette SEI possède, entre autres, les propriétés d'isolant électrique et de conducteur ionique. En pratique, la capacité spécifique d'une électrode à base de graphite lithié ne dépasse pas aujourd'hui 0.372Ah/g. Pour sa fabrication, l'électrode négative est obtenue par moulage ou compression du matériau carboné mélangé à un liant [49][50][51].

- **Électrode positive**

Les matériaux utilisés au niveau de l'électrode positive sont majoritairement des oxydes de métaux de transition lithiés, comme par exemple LiCoO_2 (LCO), LiMnNiO_4 , LiNiCoAlO_2 (NCA), LiNiMnCoO_2 (NMC), ou encore LiMn_2O_4 (LMO). D'autres matériaux tel que le phosphate de fer, LiFePO_4 (LFP) ou à base d'oxyde de titane, LiTiO_2 (LTO) sont également utilisés.

Le matériau est déposé sur un collecteur de courant le plus souvent en aluminium. Le choix d'un matériau d'électrode positive repose souvent sur des compromis entre le potentiel moyen par rapport au lithium, la stabilité électrochimique et thermique, la densité d'énergie spécifique et le coût. À titre d'exemple, dans le cas du LiMn_2O_4 et du LiCoO_2 , la capacité spécifique et le potentiel (par rapport au Li) atteignent 0.14Ah/g, 3.8V et 0.18Ah/g, 3.7V respectivement [51].

- **Électrolyte**

Les électrolytes les plus courants sont basés sur des solvants organiques (carbonate d'éthylène, de propylène, de vinylène) dans lesquels sont dissous des sels de lithium (LiPF_6 hexafluorophosphate de lithium). La formulation de l'électrolyte est particulièrement délicate car, dans certains cas, des problèmes au niveau de l'électrode négative peuvent apparaître, comme par exemple l'insertion de molécules de solvant dans la structure de carbone qui conduit à une réduction de l'efficacité de la couche de passivation [52].

- **Séparateur**

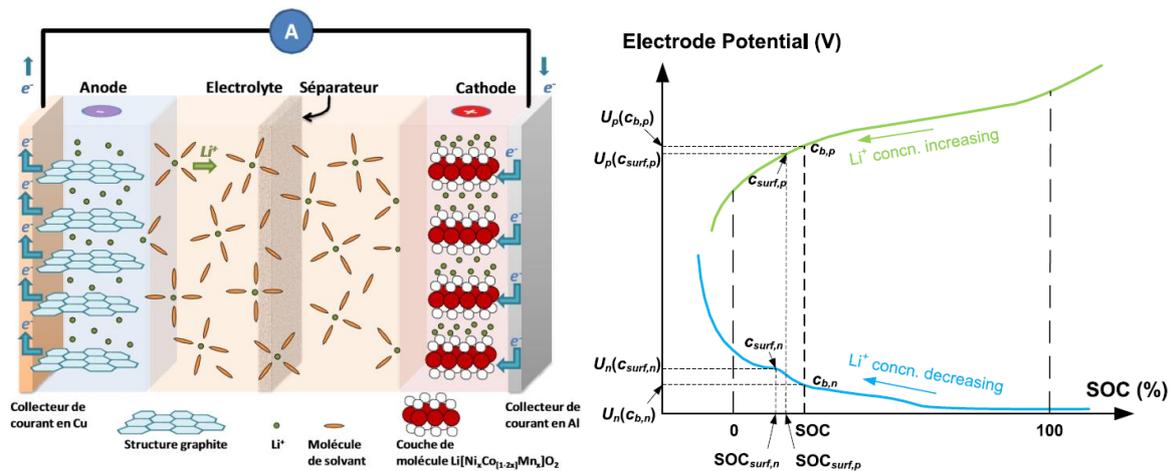
Le rôle du séparateur est d'assurer une isolation électrique entre les électrodes et une bonne conduction ionique pour les ions présents dans l'électrolyte. Ces propriétés doivent être stables thermiquement et au cours du vieillissement. Le séparateur joue également un rôle important dans la sécurité des accumulateurs lithium-ion en évitant l'apparition de courts-circuits internes qui peuvent conduire à un emballement thermique. Certains séparateurs ont également la capacité d'inhiber le fonctionnement de l'élément au-delà d'un certain seuil de température.

Parmi les matériaux les plus utilisés, on trouve le polyéthylène, le polypropylène ou un mélange des deux. Des matériaux à base de cellulose peuvent également être mis en œuvre [53]. Au final, les séparateurs se présentent sous la forme de membranes de quelques dizaines de micromètres d'épaisseur [54].

2.3.1.2 Principe de fonctionnement

Dans un accumulateur lithium-ion, la présence de réactions chimiques spontanées au sein de la structure engendre le déplacement des ions lithium d'une électrode à une autre. Le principe de fonctionnement est illustré sur la figure 2.23(a) pour un élément NMC mais reste le même pour les autres technologies [55].

En décharge, les ions Li^+ sont dé-insérés de l'électrode négative en graphite, traversent le séparateur et sont insérés dans le matériau d'intercalation de l'électrode positive. Le processus d'insertion et de désinsertion s'accompagne d'un transfert de charges (électrons) aux interfaces électrodes-électrolyte et engendre la circulation d'un courant électrique dans le circuit extérieur. En charge, le déplacement des ions s'inverse mais le principe reste identique.



(a) Schéma de principe du fonctionnement (élément de type NMC) [55]

(b) Potentiels d'électrodes en fonction du SOC [56]

Figure 2.23 – Principe de fonctionnement d'un élément lithium-ion

Au cours de son utilisation, la différence de potentiel aux bornes de l'élément évolue en fonction de la concentration des ions Li^+ dans les électrodes et donc, d'un point de vue macroscopique, de son état de charge ou SOC (*State Of Charge*) comme illustré sur la figure 2.23(b). Les potentiels des électrodes sont généralement exprimés par rapport au potentiel standard du lithium pur. Ainsi, lorsque la concentration en Li^+ dans le graphite est maximum (SOC=100%), le potentiel de l'électrode négative (U_n) est quasi nul. L'électrode positive, alors pauvre en ions Li^+ , est quant à elle, à son potentiel (U_p) maximum [56].

2.3.2 Techniques de caractérisation électrique et thermique

L'objectif de cette partie est de présenter de manière non exhaustive les techniques de caractérisation électrique et thermique appliquées aux accumulateurs lithium-ion. Même si la majorité d'entre elles est issue de normes spécifiquement dédiées aux accumulateurs lithium-ion, comme par exemple la norme IEC 62660-1 [57], l'approche reste similaire à celle mise en œuvre pour les SC et les moyens expérimentaux sont d'ailleurs identiques (bancs de test fort courant, stations électrochimiques, enceintes climatiques...).

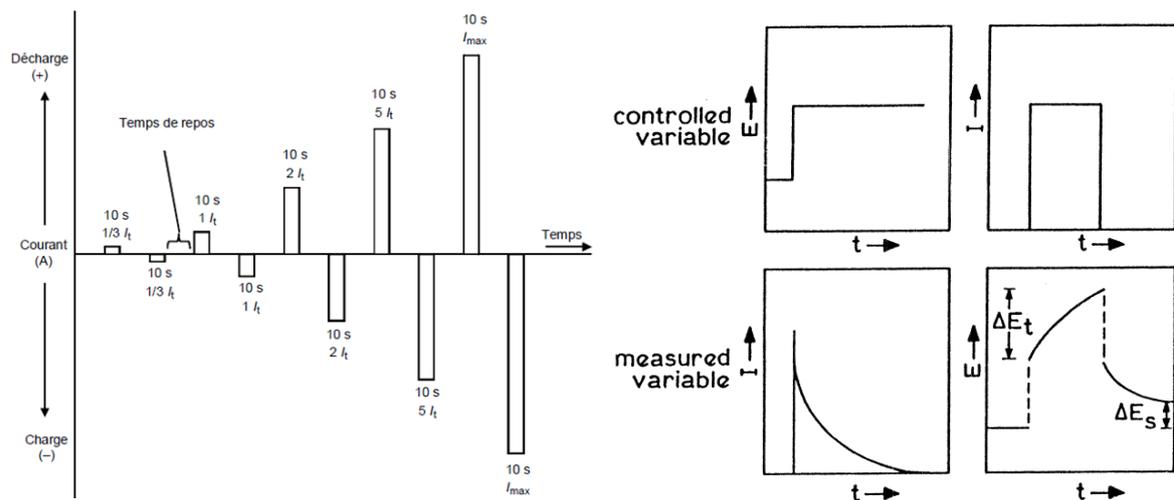
Dans tous les cas, l'enjeu est de définir et valider des protocoles de test non destructif, reproductibles et d'impact négligeable sur les performances de l'élément et sur son état de santé.

2.3.2.1 Caractérisation électrique

L'objectif principal de la caractérisation électrique d'un élément lithium-ion est la détermination de grandeurs représentatives de son niveau de performances, pour un état de santé donné. A minima, il s'agit principalement de déterminer la capacité et la résistance interne, pour comparer des technologies ou pour alimenter des modèles de performances. Ces mesures peuvent être complétées par des caractérisations plus poussées pour quantifier par exemple l'évolution de la tension à vide en fonction de l'état de charge, la dépendance à la température et au niveau de courant de la capacité et de la résistance interne, son impédance.

Les techniques utilisées pour la caractérisation électrique des accumulateurs lithium-ion sont très proches de celles mises en œuvre pour les supercondensateurs (cf. §2.2.2.1). Par exemple, la mesure de la capacité sera faite la plupart du temps par une décharge à courant constant à partir d'un état de charge initial de 100% jusqu'à une tension limite de décharge.

D'autres techniques, plus spécifiques aux accumulateurs lithium-ion, peuvent être mises en œuvre, comme par exemple, le test de puissance défini dans la norme IEC 62660-1. Celui-ci est basé sur une alternance de pulses de courant en charge et en décharge à un niveau croissant, comme représenté sur la figure 2.24(a).



(a) Test de puissance selon IEC 62660-1 [57] (b) Principe des méthodes PITT et GITT [58]

Figure 2.24 – Exemple de méthodes spécifiques de caractérisation électrique

On peut citer également les méthodes GITT/PITT (*Galvanostatic/Potentiostatic Intermittent Titration Technique*) basées sur des décharges et des charges partielles pour amener l'élément à un niveau de SOC donné en contrôlant, soit la quantité de charge extraite ou fournie (GITT), soit la tension (PITT), comme illustré sur la figure 2.24(b).

Ces méthodes sont utilisées notamment pour la détermination des coefficients de diffusion au niveau des électrodes [59][60]. La technique GITT peut également être mise en œuvre pour déterminer la courbe OCV(SOC) d'un élément, en charge et en décharge (mise en évidence d'un éventuel phénomène d'hystérésis).

2.3.2.2 Caractérisation thermique

L'objectif principal de la caractérisation thermique d'un élément lithium-ion est de quantifier les échanges de chaleur avec son environnement.

Le comportement thermique d'un élément dépend de nombreux paramètres tels que l'état de charge, le sens du courant et son intensité, la technologie, le packaging [61]. De plus, des essais de cyclage actif réalisés sur des éléments lithium-ion de différentes technologies ont mis en évidence l'existence d'une quantité de chaleur réversible due à des phénomènes exo- et endothermiques. On comprend donc l'importance de la caractérisation thermique pour développer des modèles de simulation électrothermique et améliorer la gestion thermique des éléments, des modules et des packs.

Les caractérisations thermiques réalisées sur la plateforme CaCySSÉE sont basées sur les méthodes complémentaires calorimétrique et potentiométrique.

- **Méthode calorimétrique**

L'objectif de cette méthode est la détermination de la capacité calorifique massique C_p (en $J.g^{-1}.K^{-1}$) d'un élément en se basant sur l'équation suivante :

$$Q = m. C_p. \Delta T \quad (2.18)$$

où Q est la quantité de chaleur échangée (en J), m la masse de l'échantillon (en g) et ΔT la variation de température (en K).

Pour la mesure de C_p , l'élément à caractériser est en circuit ouvert et placé à l'intérieur d'un calorimètre pour garantir des conditions adiabatiques (figure 2.25). L'élément est excité thermiquement par l'intermédiaire d'un film chauffant et d'une alimentation qui permet de contrôler la quantité de chaleur produite. L'appareil enregistre la quantité de chaleur injectée et l'évolution de la température de l'élément jusqu'à atteindre une température seuil.



(a) Vue d'ensemble du calorimètre adiabatique de la plateforme CaCySSÉE



(b) Mesure sur éléments cylindrique et pouch

Figure 2.25 – Banc calorimétrique pour la caractérisation thermique des éléments de stockage

À titre d'exemple, des mesures réalisées sur des éléments lithium-ion de type pouch (Kokam NMC 12Ah) ont conduit à une valeur de C_p de $1.07 J.g^{-1}.K^{-1}$ ce qui correspond aux valeurs typiques rencontrées dans la littérature pour ce type d'élément [62].

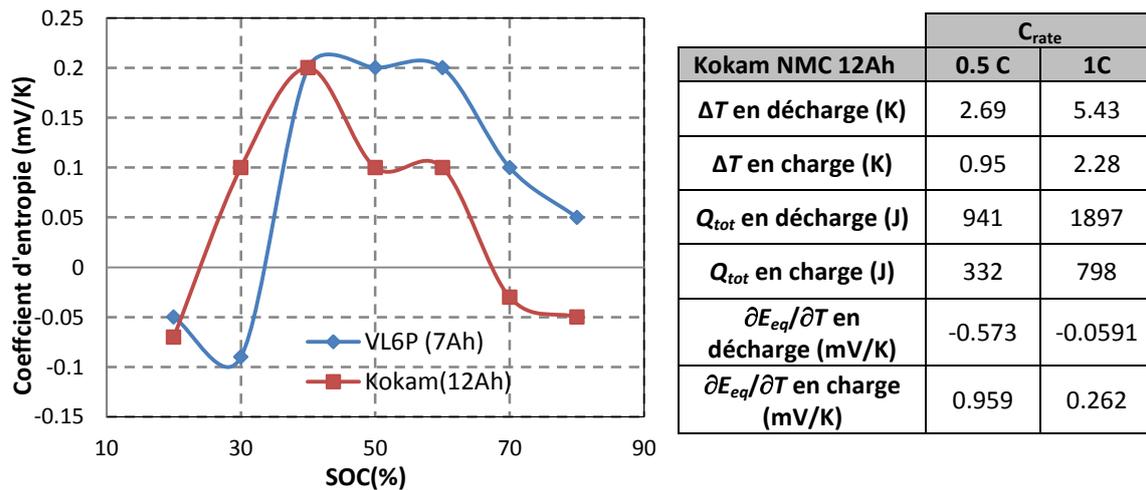
• Méthode potentiométrique

D'un point de vue thermodynamique, la quantité de chaleur globale Q_{tot} échangée par un élément au cours d'un cycle, peut être décomposée en deux parties : une partie réversible Q_{rev} liée au changement d'entropie engendré par certaines réactions électrochimiques et une partie irréversible Q_{irr} correspondant à la chaleur dissipée par effet Joule [63][64][65]. La quantité de chaleur réversible Q_{rev} est définie par l'équation suivante :

$$Q_{rev} = -I.T. \frac{\partial E_{eq}}{\partial T} \quad (2.19)$$

où I est le courant, T la température et E_{eq} la tension d'équilibre.

L'objectif principal de la méthode potentiométrique est la détermination du coefficient d'entropie $\partial E_{eq}/\partial T$, ce qui revient à mesurer l'évolution de la tension à vide en fonction de la température. En pratique, cette mesure de l'OCV (*Open Circuit Voltage*) est réalisée pour différentes valeurs de SOC, comme illustré sur la figure 2.26(a) pour deux technologies d'éléments, Saft VL6P (NCA 7Ah) et Kokam (NMC 12Ah). Une synthèse des résultats de caractérisation thermique pour l'élément Kokam sur des cycles de charge-décharge à courant constant (CC) et pour deux niveaux de courant (C_{rate}) est illustrée sur la figure 2.26(b).



(a) Coefficient d'entropie en fonction du SOC pour deux technologies

(b) Bilan thermique sur cycles charge-décharge à courant constant

Figure 2.26 – Résultats de caractérisation thermique par méthode calorimétrique et potentiométrique

Ces résultats montrent d'une part que le coefficient d'entropie dépend du SOC et d'autre part que la chaleur échangée en décharge est plus importante qu'en charge. De plus, la part de chaleur réversible est non négligeable à faible niveau de courant. Ces résultats de caractérisation thermique, issus du travail de thèse d'Akram Eddahech, ont été valorisés dans un article dans la revue *Energy* [66].

2.3.3 Modélisation électrochimique

Les modèles électrochimiques s'appuient sur une représentation détaillée et précise de la structure de l'élément et de sa géométrie, sur les propriétés des matériaux constitutifs et sur un ensemble de lois physico-chimiques qui rendent compte des différents phénomènes.

Parmi ces modèles, on peut citer le modèle pseudo-2D (P2D) proposé par Doyle et al. qui est basé notamment sur la théorie des électrodes poreuses et sur un système de 5 équations aux dérivées partielles couplées [67].

D'autres modèles, plus complexes, multi-échelles et multi-physiques, intégrant entre autres des phénomènes thermiques et des contraintes mécaniques sont également décrits dans la littérature [68].

La nature poreuse des électrodes et la dispersion de taille des particules compliquent le système d'équations et sa résolution. Pour simplifier le problème, on peut considérer que les particules composant les électrodes ont une taille homogène et sont réparties uniformément. Dans ces conditions, en isolant une tranche de la structure selon un axe transversal, le problème se résume à une nouvelle structure dans laquelle chaque électrode est associée à une particule unique équivalente. La déduction du modèle de type pseudo-1D, également nommé SPM (*Single Particle Model*) à partir du modèle P2D est illustrée sur la figure 2.27 [69][70].

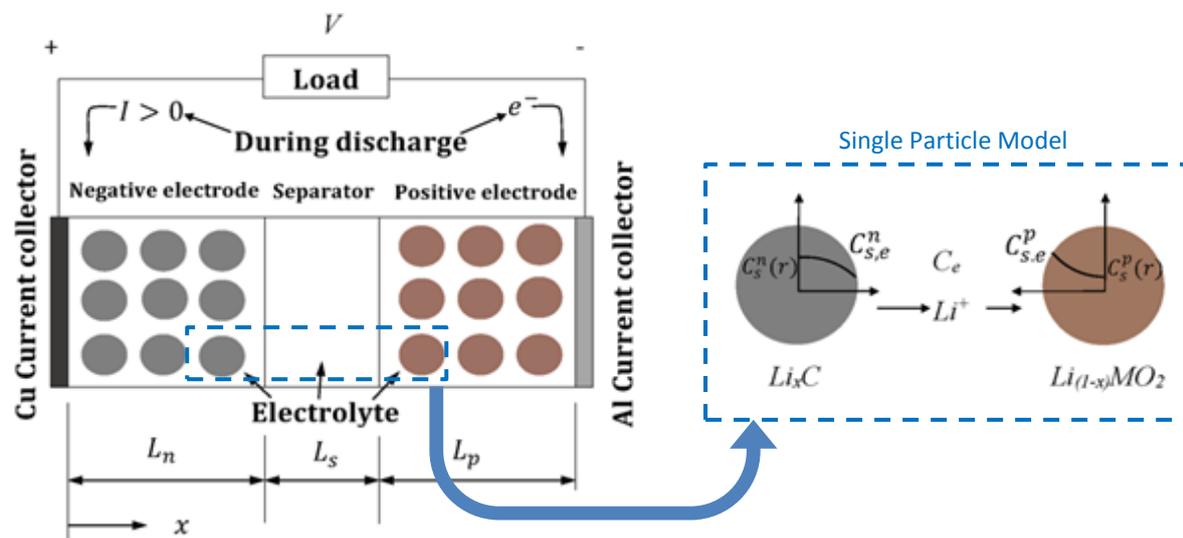


Figure 2.27 – Modèles électrochimiques de type P2D et « Single Particle Model » [69]

Ces modèles électrochimiques permettent de simuler l'évolution de grandeurs internes difficilement mesurables, comme par exemple les profils de concentration au niveau des électrodes. Cependant, ils sont associés à un grand nombre de paramètres dont certains, inaccessibles par la mesure, sont déduits de la bibliographie. De plus, la mise en œuvre de ces modèles nécessite des ressources de calcul importantes, incompatibles avec des procédures d'identification en ligne et des algorithmes de gestion d'énergie embarqués.

2.3.4 Modélisation comportementale

L'état de l'art sur la modélisation comportementale des accumulateurs montre que ce domaine est très vaste et combine diverses disciplines scientifiques telles que l'électrochimie, l'électricité, la thermique et l'automatique. Un modèle comportemental doit nécessairement être conçu pour répondre à une problématique particulière. Par exemple, pour l'électricien, il s'agit principalement de disposer de modèles capables de reproduire le plus fidèlement possible le comportement de grandeurs électriques au sein d'un simulateur de type circuit et d'aider au dimensionnement d'une batterie à partir d'un besoin en énergie et en puissance.

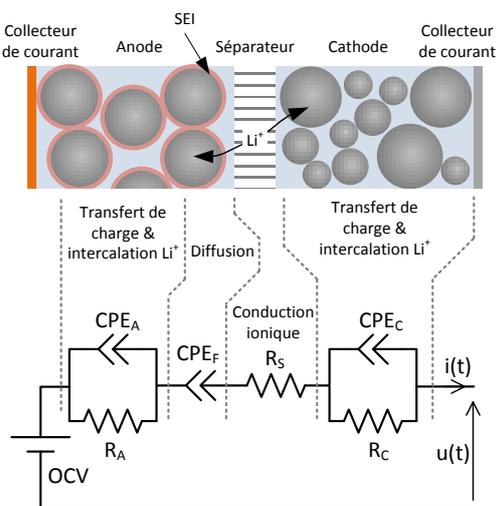
Pour le développeur de BMS, le travail est davantage axé sur l'exploitation de modèles de type entrées-sorties ou des fonctions de transfert et sur la mise au point de techniques d'identification et d'estimation d'état. Un tour d'horizon des différents modèles comportementaux permet de les classer en deux familles : les modèles mathématiques de type analytique ou stochastique et les modèles à base de circuits électriques équivalents.

Dans cette partie, nous nous limiterons aux modèles de type circuits électriques équivalents. Des articles récents permettent de faire la synthèse de ces modèles [71][72][73]. Il en ressort que ce type de modèle est un bon compromis entre complexité et lien entre phénomènes physico-chimiques et grandeurs électriques macroscopiques.

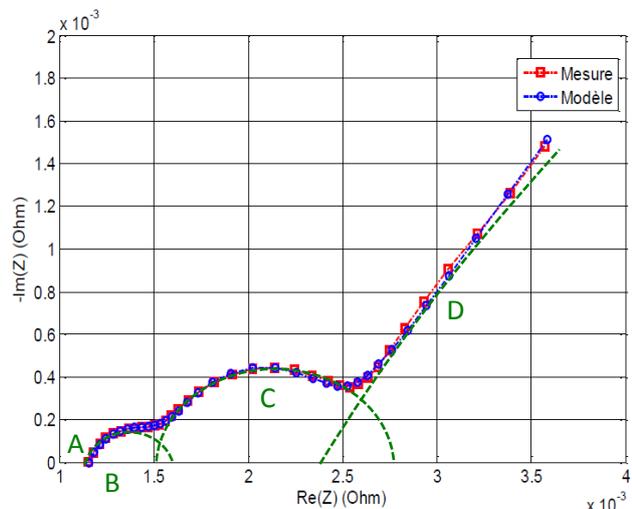
2.3.4.1 Modèles à circuits électriques équivalents

Le modèle de base de Thévenin est constitué d'une force électromotrice et d'une résistance série. À partir de ce modèle, plusieurs transformations et améliorations peuvent être faites. Par exemple, la force électromotrice peut être remplacée par une capacité équivalente et la résistance par une impédance, ce qui conduit au modèle de Randle [74]. Des constantes de temps supplémentaires peuvent être introduites pour prendre en compte des cinétiques particulières (diffusion, transfert de charges...). Pour gagner en précision, notamment sur des dynamiques lentes, les modèles peuvent intégrer des éléments d'impédance électrochimique de type CPE (*Constant Phase Element*) [75]. Un exemple de modèle comportemental de ce type est représenté sur figure 2.28(a). Il est composé :

- d'une source de tension continue qui représente la tension à vide
- d'une résistance R_s modélisant la conduction ionique au niveau du séparateur et le contact électrodes-collecteurs de courant. Cette résistance est associée à la région A du diagramme d'impédance illustré sur la figure 2.28(b)
- de deux circuits ($R_A//CPE_A$) et ($R_C//CPE_C$) qui représentent les mécanismes de transfert de charges aux interfaces et d'intercalation des ions Li^+ , respectivement à l'anode et à la cathode. L'impédance de ces éléments correspond aux régions B et C du diagramme de Nyquist (domaine des moyennes fréquences)
- un élément CPE_F qui représente le phénomène de diffusion au niveau de la SEI (domaine D correspondant aux très basses fréquences)



(a) Topologie du modèle [75]



(b) Validation du modèle (NMC, 45°C, SOC 30%)

Figure 2.28 – Modèle de type circuit équivalent d'un élément lithium-ion

Les paramètres du modèle dépendent de l'état de charge, de la température et de l'état de santé de l'accumulateur. Des mesures d'impédance sur des technologies autres que NMC ont mis en évidence la présence d'un seul arc de cercle sur le diagramme de Nyquist, permettant de réduire le modèle en supprimant un circuit (R//CPE) [76].

2.3.4.2 Modèle de performances

Dans un modèle de performances, l'élément de stockage est assimilé à un réservoir d'énergie non idéal, c'est-à-dire avec des pertes liées à la fourniture de puissance, à sa recharge et éventuellement à son autodécharge. Ce type de modèle macroscopique compte peu de paramètres. La plupart peut être identifiée à l'état neuf à partir de données issues des datasheets fabricants puis de manière relativement simple au cours du vieillissement, par exemple à partir de caractérisations périodiques dans le domaine temporel. Le suivi de l'évolution des paramètres de performances au cours du vieillissement constitue d'ailleurs la finalité de ce type de modèle, son intérêt pour des simulations électriques étant limité.

2.4 Conclusion

Pour envisager une étude approfondie du vieillissement des supercondensateurs (SC) et accumulateurs lithium-ion il est indispensable de s'intéresser de près à leur technologie, à leur principe de fonctionnement, aux méthodes de caractérisation de leurs performances et à la modélisation. Ces différents points ont été abordés en détail dans ce deuxième chapitre.

L'analyse de leur constitution et de leur principe de fonctionnement a montré que les supercondensateurs à électrodes de carbone, sont basés sur un principe de stockage de nature électrostatique qui repose sur la formation d'une double couche électrique à l'interface entre les électrodes et l'électrolyte. La grande porosité du carbone activé associée à une taille des ions faible permet d'atteindre des capacités surfaciques importantes. La bonne conductivité électrique et ionique respectivement des électrodes et de l'électrolyte permet d'obtenir des résistances série extrêmement faibles, conduisant à une forte densité de puissance.

Les moyens expérimentaux disponibles sur la plateforme CaCySSÉE ont permis de réaliser des caractérisations électriques des SC à la fois dans le domaine temporel et dans le domaine fréquentiel. Ces mesures ont mis en évidence la nécessité de définir des protocoles de test rigoureux afin de garantir une certaine reproductibilité, notamment pour les mesures par spectroscopie d'impédance où il faut pouvoir s'affranchir des résistances de contact au niveau de l'échantillon et des perturbations électromagnétiques rayonnées et conduites. Des caractérisations thermiques ont également été réalisées. La méthode proposée est basée sur l'exploitation de la dynamique de l'auto-échauffement d'un élément SC soumis à un profil de courant périodique de valeur efficace donnée. Cette méthode, qui permet de déterminer la résistance et la capacité thermique a été validée sur plusieurs échantillons.

La modélisation des supercondensateurs représente une part importante des travaux menés dans le cadre des différentes thèses sur le sujet au sein de l'équipe. La modélisation physique s'est avérée intéressante pour décrire la structure de la double couche et comprendre les principaux phénomènes qui régissent le fonctionnement des SC à l'échelle microscopique. Toutefois, les modèles physiques souffrent de la complexité de la mise en équations et du nombre important de paramètres, souvent difficiles à identifier, car liés à la structure de l'élément et aux propriétés des matériaux.

Les travaux sur la modélisation des SC se sont donc orientés vers une approche comportementale, mieux adaptée à des simulations au niveau circuit ou système et à l'étude de la fiabilité. Les modèles comportementaux présentés dans ce chapitre sont principalement basés sur des circuits électriques équivalents, de complexité variable. L'identification des paramètres est faite la plupart du temps à partir de mesures de spectroscopie d'impédance. Ces modèles ont été validés sur une large gamme de fréquence grâce notamment à la prise en compte de la nature poreuse des électrodes et de la non-homogénéité de la taille des pores qui affectent le comportement à très basse fréquence.

Concernant les accumulateurs de type lithium-ion, leur constitution et leur principe de fonctionnement sont présentés dans la deuxième partie du chapitre. Pour ces éléments, le stockage d'énergie est basé sur le processus d'insertion-désinsertion d'ions lithium d'une part dans une électrode négative, généralement constituée de graphite, et d'autre part dans une électrode positive basé sur un matériau d'intercalation. Ce processus a priori réversible s'accompagne d'un transfert de charges aux interfaces électrodes-électrolyte correspondant à des réactions faradiques qui donnent au stockage une nature électrochimique à la différence des supercondensateurs.

Les méthodes de caractérisation électrique sont similaires à celles mises en œuvre pour les supercondensateurs. Toutefois, les performances des accumulateurs lithium-ion dépendent davantage du niveau de courant que dans le cas des SC, ce qui implique des techniques de caractérisation spécifiques. Pour la caractérisation thermique, une méthode potentiométrique et une méthode calorimétrique ont été mises en œuvre et les résultats ont permis de mettre en évidence la présence d'un comportement exo-endermique en fonction de l'état de charge.

Les travaux sur la modélisation menés notamment dans le cadre de la thèse d'Akram Eddahech, s'appuient majoritairement sur une approche comportementale identique à celle mise en œuvre pour les SC. Là encore, les modèles développés sont essentiellement basés sur des circuits électriques équivalents dont les paramètres sont identifiés à partir de mesures par spectroscopie d'impédance. Parmi les différentes topologies de modèles proposées dans la littérature, une composée de trois résistances, trois éléments CPE et une force électromotrice a été validée sur plusieurs technologies d'éléments lithium-ion.

En conclusion, qu'il s'agisse de supercondensateurs ou d'accumulateurs lithium-ion, les méthodes de caractérisation et les modèles comportementaux présentés dans ce chapitre constituent les bases pour mettre en œuvre les essais de vieillissement accéléré et exploiter les résultats expérimentaux en vue de déterminer l'état de santé de ces éléments.

Chapitre 3

Étude du vieillissement des supercondensateurs Approche expérimentale et par modélisation pour la détermination de la durée de vie

Sommaire

3.1 Introduction	67
3.2 Vieillissement accéléré en cyclage actif	68
3.2.1 Spécificités et mise en œuvre des essais.....	69
3.2.2 Évolution des performances en cyclage actif	70
3.2.3 Influence des conditions de test.....	71
3.2.4 Phénomène de régénération.....	73
3.3 Vieillissement calendaire à tension et température fixes	74
3.3.1 Spécificités et mise en œuvre des essais.....	75
3.3.2 Évolution des performances au cours du temps	75
3.3.3 Influence de la tension et de la température	79
3.3.4 Évolution des paramètres des modèles CPE et multi-pores	81
3.4 Vieillissement calendaire en régime non stationnaire et en mode combiné cyclage- calendaire	83
3.4.1 Influence d’ondulations de courant	84
3.4.2 Influence d’un cyclage thermique lent	84
3.4.3 Combinaison cyclage–calendaire	85
3.5 Défaillance des éléments en fin de vie	86
3.6 Modélisation du vieillissement accéléré	87
3.6.1 Vitesse de dégradation et accélération du vieillissement	88
3.6.2 Modèle d’adsorption de Langmuir	90
3.6.3 Modèle de croissance de couche	91
3.7 Conclusion	92

3.1 Introduction

La problématique de l’intégration d’un système de stockage à supercondensateurs dans un véhicule hybride a été abordée sous l’angle « système » dans le premier chapitre. Mais, pour envisager cette intégration dans sa globalité, il est indispensable de prendre en compte les aspects « fiabilité ». Dans cet objectif, ce chapitre fait la synthèse des résultats issus des travaux de recherche de l’équipe sur le vieillissement des supercondensateurs. Pour des raisons de maturité technologique, de disponibilité des échantillons et de lien avec les applications visées, les éléments testés sont de forte capacité et utilisent des électrodes à base de carbone activé et un électrolyte à base d’acétonitrile ou de carbonate de propylène.

Pour rester compatible avec les durées imposées des programmes de recherche, le niveau des contraintes appliquées aux éléments doit conduire à une accélération du vieillissement sans introduire de mécanismes de dégradation autres que ceux rencontrés en usage réel. D'autres contraintes expérimentales, notamment liées au nombre de voies d'essai disponibles, obligent à limiter la taille des plans d'expériences. Les essais de vieillissement reposent donc très souvent sur un compromis entre la richesse du plan d'expérience et le nombre de points nécessaires à la définition d'une loi de vieillissement. Dans la suite, quel que soit le mode de vieillissement, l'évolution des performances est basée sur le suivi d'indicateurs déterminés à partir de caractérisations réalisées en continu au cours des tests (en ligne) ou périodiques.

La première partie du chapitre porte sur le vieillissement accéléré en mode cyclage actif. Dans ce cas, les éléments sont sollicités par un profil de courant composé de charges et de décharges et calibré en valeur efficace pour induire un auto-échauffement donné. Outre la température, les niveaux de courant et la plage de tension balayée représentent les principaux facteurs propres à ce mode de vieillissement. Des résultats d'essais obtenus pour différentes valeurs de tension et de température permettent d'évaluer l'impact de ces deux facteurs sur l'évolution des performances.

La seconde partie est consacrée à l'étude du vieillissement calendaire. Ici, l'objectif est de maintenir les éléments dans un état d'équilibre thermodynamique c'est-à-dire avec des échanges négligeables avec l'environnement de test. En pratique, ces conditions sont obtenues en imposant une tension et une température constantes. Ensuite, à ces conditions particulières, il est également intéressant de superposer ou d'intercaler des sollicitations supplémentaires spécifiques. L'objectif principal est d'étudier le principe d'additivité des contraintes et de se rapprocher des sollicitations réelles d'un élément SC intégré, par exemple, dans l'architecture électrique d'un véhicule hybride.

Ainsi, dans la troisième partie, les essais calendaires sont combinés avec des ondulations de courant, du cyclage thermique lent et du cyclage actif alterné.

Enfin, la dernière partie concerne la modélisation du vieillissement accéléré. Dans un premier temps, il s'agit d'établir des relations entre la vitesse de dégradation des performances des SC et les facteurs de vieillissement, en l'occurrence la tension et la température. Ces lois d'accélération sont utiles pour, par exemple, prédire la durée d'un essai de vieillissement en fonction des contraintes appliquées. Elles peuvent aussi être intégrées à des modèles d'évolution des performances. Deux modèles de ce type, appliqués à l'évolution de la capacité, sont présentés dans cette dernière partie. Le premier, basé sur l'isotherme d'adsorption de Langmuir, est issu de l'hypothèse que la perte de capacité est due à l'adsorption de molécules de gaz à la surface des électrodes. Le second est basé sur l'hypothèse de la croissance d'une couche de passivation conduisant à une réduction de la porosité des électrodes.

3.2 Vieillissement accéléré en cyclage actif

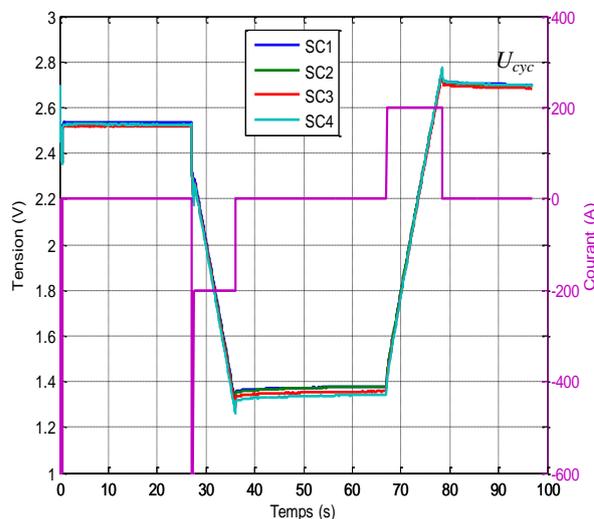
Dans le cas particulier des essais en cyclage actif, l'élément testé échange avec son environnement de l'énergie sous forme de chaleur et de nature électrique. Ainsi, au sens de la thermodynamique, cela revient à considérer de manière intuitive, que le niveau de contrainte appliqué à l'élément est lié à son énergie interne au travers de la température et de la tension. En cyclage actif, la température et la tension sont des grandeurs non stationnaires qu'il est indispensable de maîtriser afin que les conditions expérimentales restent en deçà des valeurs limites de tension et de température fixées par les fabricants.

3.2.1 Spécificités et mise en œuvre des essais

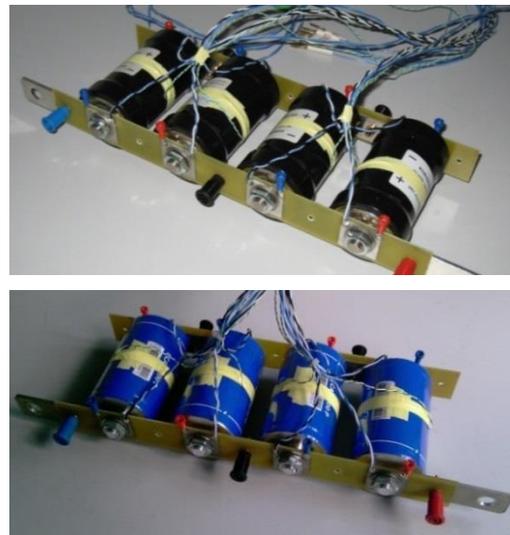
Le profil de sollicitation des échantillons correspond en général à un cycle en courant périodique avec une alternance charge-décharge à niveau constant, éventuellement séparée par des phases de pause.

La définition du profil peut également s'appuyer sur une synthèse des contraintes d'usage réel propres à l'application comme ce fût le cas dans le projet SIMSTOCK où le cycle, illustré sur la figure 3.1(a), a été défini à partir des besoins et des fonctionnalités d'une chaîne de traction mild-hybrid pour véhicule urbain. Les niveaux et les durées des phases de stop-start, boost, et freinage récupératif ont été choisis d'une part pour assurer l'équilibre coulométrique du cycle et d'autre part pour que la valeur efficace en courant conduise à un auto-échauffement significatif des éléments.

Dans ce cycle, la tension à vide qui correspond à la dernière phase de repos est un paramètre important car, étant proche de la tension nominale, elle contribue a priori au vieillissement des éléments. Au final, cette tension caractéristique du cycle (U_{cyc}) et la température représentent deux facteurs de vieillissement en cyclage actif.



(a) Profil de sollicitation en courant et réponse en tension



(b) Assemblage en modules et instrumentation en tension et en température

Figure 3.1 – Profil en courant et assemblages des échantillons pour les tests de vieillissement en cyclage actif

Les dispositifs testés correspondent à des assemblages de 4 éléments en série, instrumentés de manière individuelle en tension et en température comme illustré sur la figure 3.1(b) pour deux technologies.

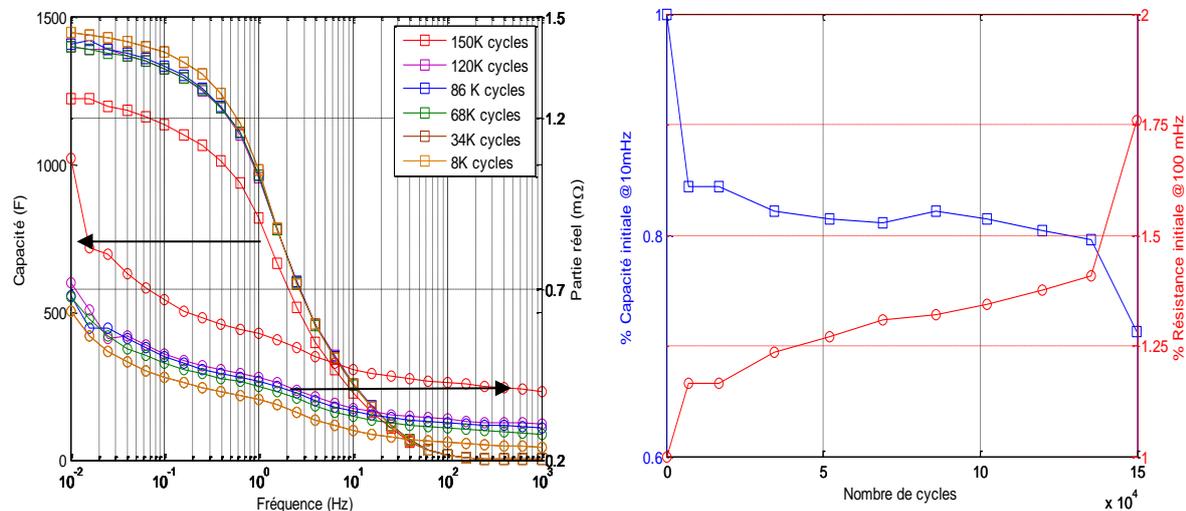
Ces assemblages sont associés à un dispositif d'équilibrage permettant de minimiser les écarts entre les tensions éléments engendrés par les dispersions de caractéristiques à l'état neuf et au cours du vieillissement. D'autre part, d'un point de vue thermique, l'augmentation continue de l'ESR avec le vieillissement impose un ajustement de la température ambiante pour maintenir la température moyenne des éléments à la valeur cible.

3.2.2 Évolution des performances en cyclage actif

Le suivi de l'évolution des performances au cours des essais de cyclage actif peut être fait périodiquement au moyen de caractérisations temporelles ou de mesures de spectroscopie d'impédance. Pour s'affranchir des contraintes liées aux interruptions de cyclage, une solution consiste à tirer parti du profil de sollicitation en courant et de la réponse en tension pour réaliser une caractérisation en ligne de la capacité et de l'ESR des échantillons au cours du vieillissement [77]. Cette méthode, particulièrement intéressante, constitue un moyen de détection précoce de la fin de vie des éléments.

3.2.2.1 Évolution de l'impédance

Les résultats de spectroscopie d'impédance obtenus sur un élément 2000F–2.7V–AN en cyclage actif à 60°C avec une tension caractéristique du cycle de 2.7V (cf. §3.2.1) sur une durée de 150000 cycles (environ 168 jours) sont représentés sur la figure 3.2. Ces caractérisations fréquentielles sont réalisées en mode potentiostatique avec une tension de polarisation de 2.2V, à la température de cyclage.



(a) Evolution du spectre d'impédance de $Re(\underline{Z})$ et de C issue de $Im(\underline{Z})$

(b) Evolution de $C@10mHz$ et $ESR@100mHz$ en fonction du nombre de cycles

Figure 3.2 – Résultats de caractérisation périodique par spectroscopie d'impédance d'un élément 2000F-2.7V en cyclage actif à 60°C/2.7V

Les résultats présentés sur la figure 3.2(a) montrent une augmentation de la partie réelle quasi indépendante de la fréquence au cours du vieillissement. En revanche, pour la capacité équivalente, la diminution est plus prononcée à basse fréquence. La sensibilité au vieillissement de ces paramètres d'impédance a permis de retenir la capacité équivalente à 10mHz et la résistance équivalente à 100mHz comme des indicateurs de l'état de santé des éléments. La figure 3.2(b) met en évidence la présence des phases de début et de fin de vie qui correspondent à une évolution rapide de ces deux indicateurs.

3.2.2.2 Résultats de caractérisation en ligne

L'évolution relative de la capacité et de l'ESR calculées en ligne au cours d'un cyclage à 60°C/2.7V est représentée sur la figure 3.3 en fonction du nombre de cycles, pour un supercondensateur 2000F–2.7V–AN. Ces résultats sont superposés à ceux issus de caractérisations temporelles et fréquentielles (EIS) réalisées sur le même échantillon.

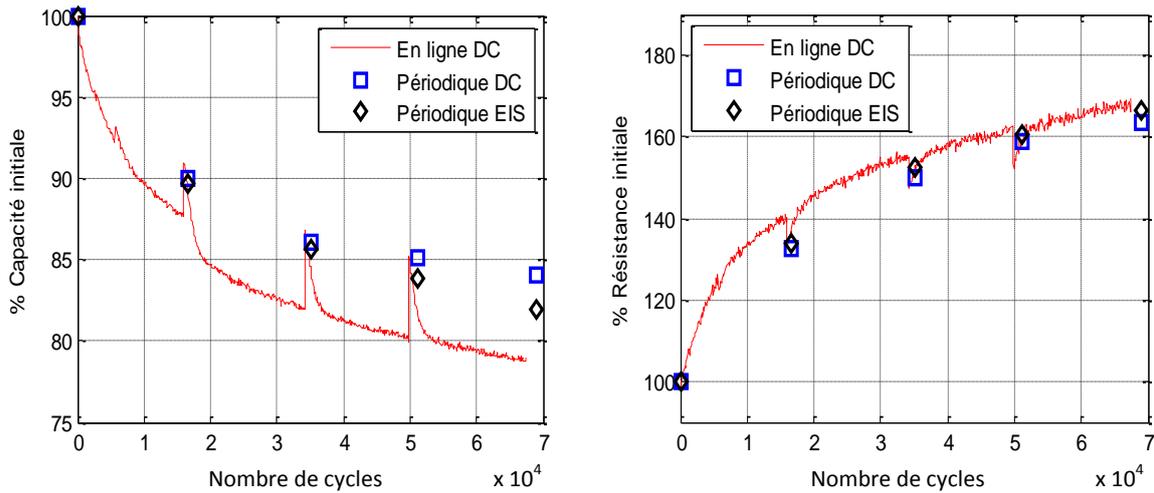


Figure 3.3 – Résultats de caractérisation en ligne et périodiques pour un essai de cyclage actif 60°C/2.7V sur un élément 2000F-2.7V

Les caractérisations périodiques, qui nécessitent l’arrêt du cyclage pendant environ une journée, engendrent un phénomène de régénération des performances, particulièrement visible sur l’évolution de la capacité en ligne. Ce comportement particulier accroît la difficulté pour définir un critère de fin de test précis.

3.2.3 Influence des conditions de test

Pour quantifier les coefficients d’accélération du vieillissement, plusieurs essais ont été réalisés, en s’appuyant sur un plan d’expériences défini sur la base de 4 combinaisons tension-température, de valeurs respectives (2.5V,2.7V) et (50°C,60°C). Le facteur tension correspond à la tension caractéristique du cycle U_{cyc} .

La figure 3.4 illustre l’évolution relative de la capacité et de l’ESR calculées en ligne pour B12 et B22 testés respectivement à (2.5V,60°C) et (2.7V,60°C).

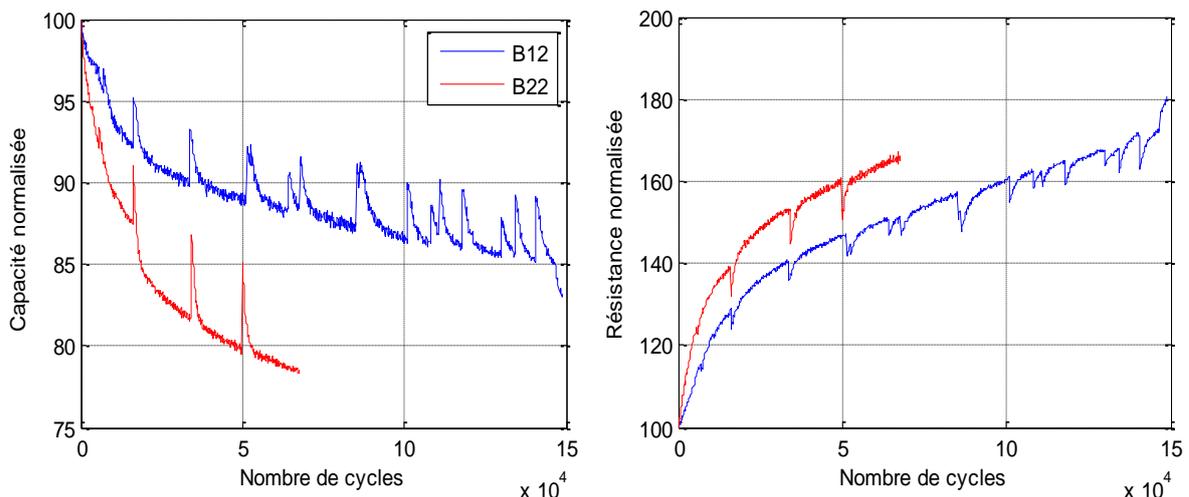


Figure 3.4 – Influence de la tension caractéristique du cycle sur les performances de deux échantillons 2000F-2.7V à 60°C

Bien que les allures soient identiques, ces résultats témoignent de l’accélération du vieillissement pour une augmentation de U_{cyc} de 200mV. En effet, pour B22, la diminution de 20% de la capacité est atteinte au bout de 50000 cycles alors que pour B12, cette diminution vaut environ 15% au bout de 148000 cycles.

L'influence de la température sur les performances est illustrée sur la figure 3.5 pour deux échantillons M11 et M12 testés respectivement à (2.5V,50°C) et (2.5V,60°C).

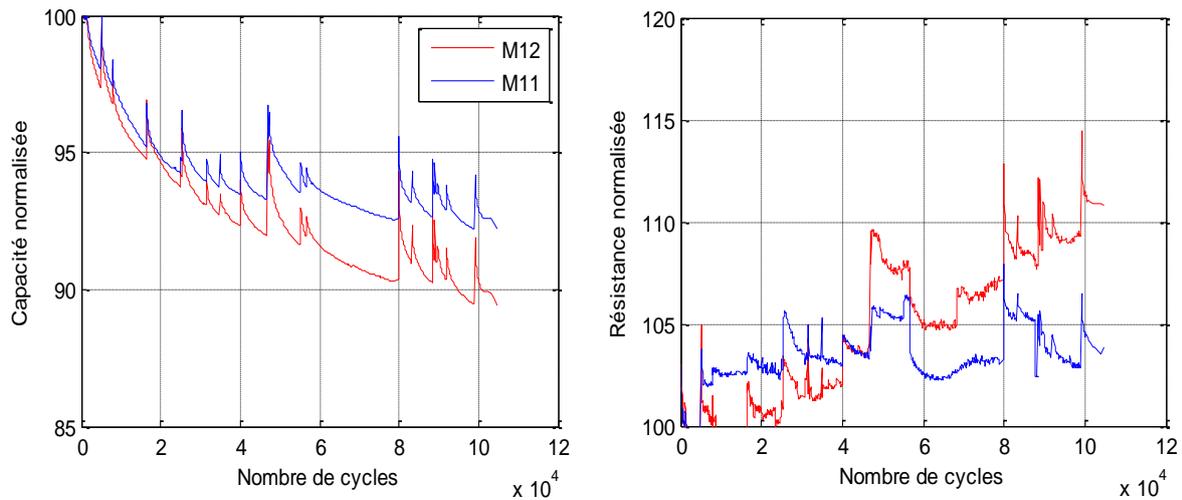


Figure 3.5 – Influence de la température sur les performances de deux échantillons 2000F–2.7V testés avec une tension caractéristique de cycle de 2.5V

Ces résultats montrent que la vitesse de dégradation des performances est plus rapide pour M12. En effet, au bout de 100000 cycles, la perte de capacité et l'augmentation de l'ESR sont respectivement de 11% et 16% pour M12, et 19% et 6% pour M11.

Pour hiérarchiser le niveau de contrainte en tension et température, la perte relative de la capacité et l'augmentation relative de l'ESR pour deux technologies au bout d'un nombre de cycles significatif sont représentées sur la figure 3.6.

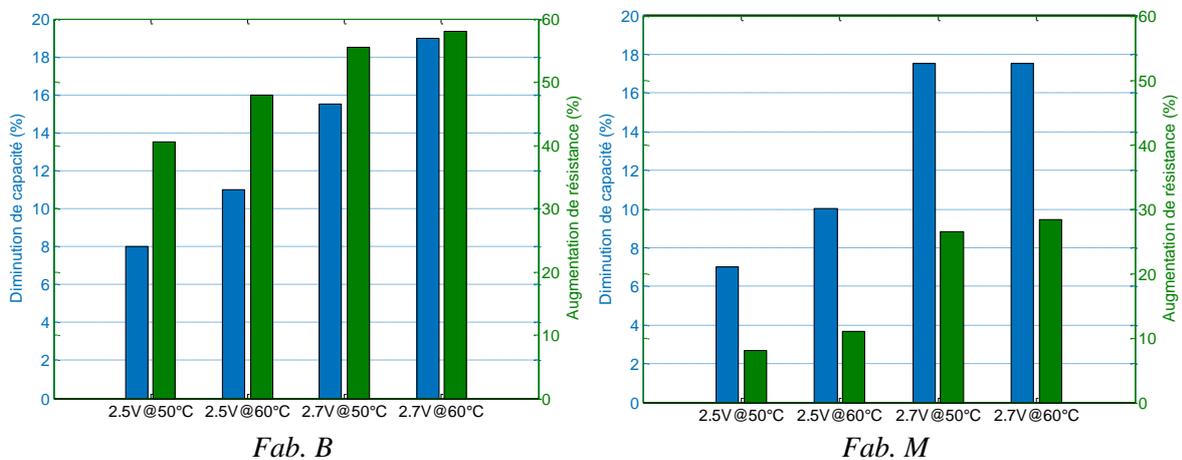


Figure 3.6 – Diminution de la capacité et augmentation de la résistance en cyclage actif pour deux technologies de supercondensateurs 2000F–2.7V–AN

Cette synthèse des résultats montre que la hiérarchie des niveaux de contraintes se répercute dans le même ordre sur la perte de capacité et sur l'augmentation de l'ESR pour les deux technologies. D'un point de vue quantitatif, en comparant la dégradation des performances à (2.5V,60°C) et (2,7,50°C), il apparaît que les pertes de capacité sont respectivement de 11,75% et 17% et les augmentations de résistance de 48,32% et 57%. Dans ces conditions, une augmentation de 200mV de la tension U_{cyc} accélère davantage le vieillissement qu'une augmentation de 10°C de la température.

3.2.4 Phénomène de régénération

En cyclage actif, les résultats expérimentaux mettent en évidence que la diminution de la capacité mesurée en ligne est partiellement réversible. Ce comportement est assimilé à un phénomène de régénération dont la nature exacte n'est pas connue a priori. Toutefois, celui-ci dépend des paramètres caractéristiques des phases de cyclage (profil, niveaux de courant, plage de tension, température) et aussi des phases de repos (durée, tension à vide, température). Pour caractériser ce phénomène, des essais spécifiques ont été réalisés sur des échantillons 650F–2.7V–AN. Le cycle utilisé est composé de créneaux de charge et décharge à 80A séparés par des phases de repos en circuit ouvert. Sa période est de 40s et sa valeur efficace est de l'ordre de 62A, proche de la valeur constructeur.

3.2.4.1 Caractérisation et évolution avec le vieillissement

Pour obtenir des résultats exploitables, il est indispensable de définir un protocole de caractérisation reproductible et d'impact négligeable sur le phénomène de régénération qui, par expérience, est d'autant plus significatif lorsque l'élément n'est plus excité sur la période de repos. Ainsi, la détermination de la capacité des échantillons est basée sur une méthode de caractérisation temporelle, appliquée en ligne au cours du cyclage et toutes les 2h pendant les périodes de pause dont la durée est fixée à 24h.

La figure 3.7(a) montre l'évolution relative de la capacité d'un élément obtenue en concaténant les phases de cyclage et de repos pour un essai réalisé à 50°C. La régénération de capacité est caractérisée par l'amplitude C_{reg} et la durée t_{reg} définies sur la figure 3.7(a) et reportées sur la figure 3.7(b).

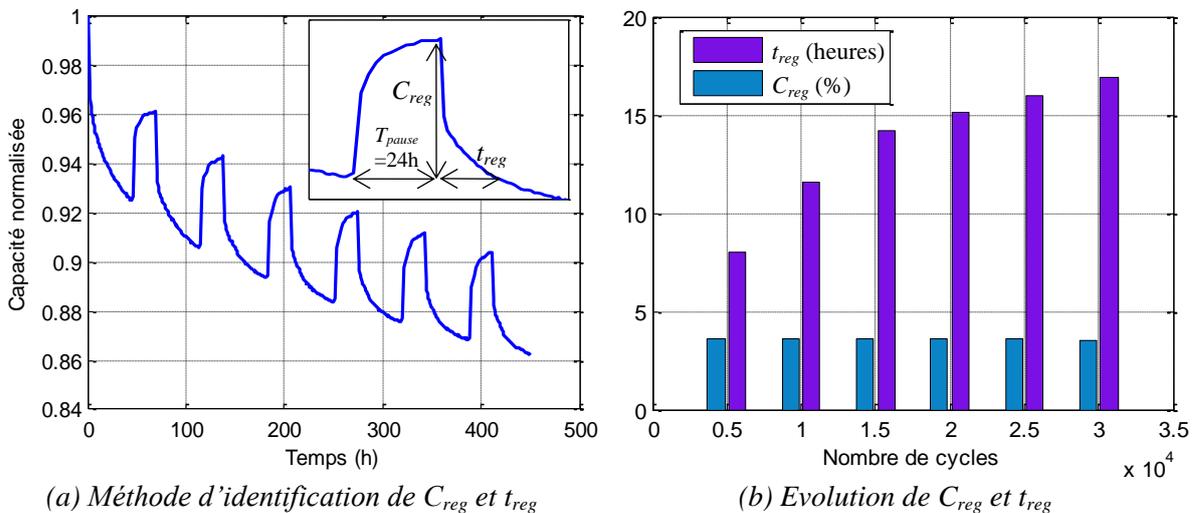


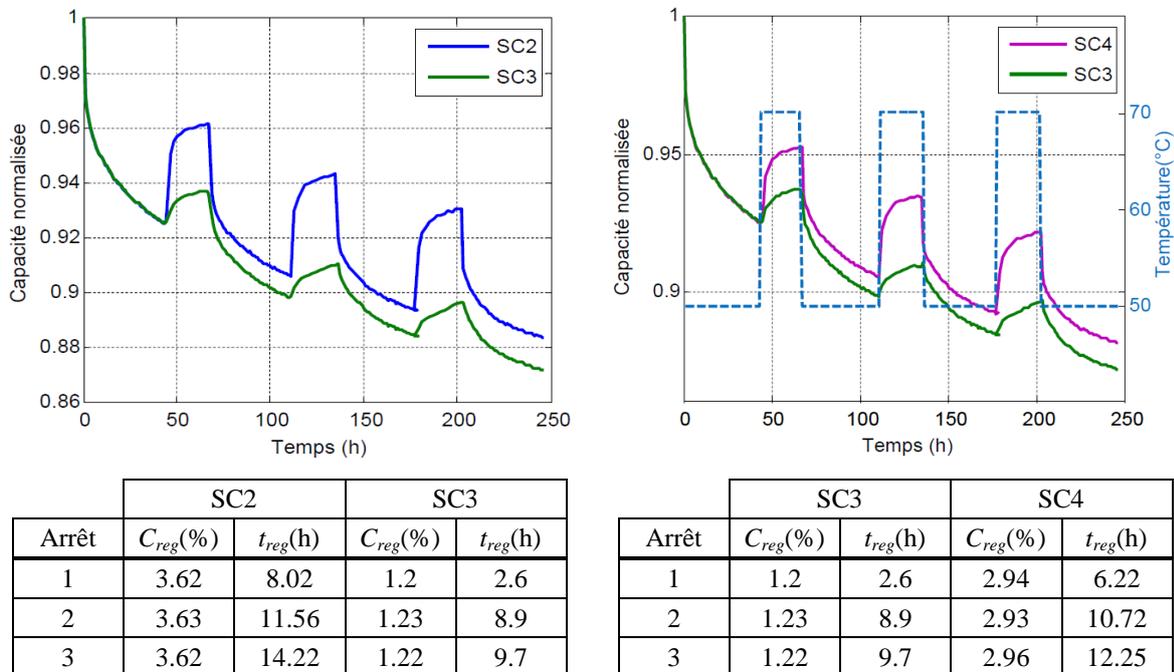
Figure 3.7 – Régénération de capacité en cyclage actif à 50°C pour un élément 650F–2.7V

Les résultats de la figure 3.7(b) mettent en évidence que C_{reg} est quasi constante au cours du vieillissement. En revanche, t_{reg} augmente avec le nombre de cycles cumulés et plus rapidement en début d'essai, traduisant une récupération plus rapide de la capacité en début de vie.

3.2.4.2 Influence de la tension d'arrêt et de la température de repos

La tension et la température étant considérés comme les deux principaux facteurs de vieillissement, des essais spécifiques de cyclage avec pauses périodiques ont été réalisés sur des éléments 650F–2.7V en choisissant différentes valeurs de tension d'arrêt et de température de repos.

Les échantillons SC2 et SC3 sont cyclés à 50°C avec le profil défini précédemment mais la tension de fin de cyclage qui précède chaque arrêt est fixée à 0.3V et 1V respectivement. Les résultats sont illustrés sur la figure 3.8(a). Pour étudier l'influence de la température, l'échantillon SC4 est cyclé à 50°C et sa température est ajustée à 70°C pendant les phases de repos (tension d'arrêt de 1V). Les résultats de cet essai sont représentés sur la figure 3.8(b) et comparés à ceux de SC3.



(a) Influence de la tension d'arrêt

(b) Influence de la température de repos

Figure 3.8 – Influence de la tension d'arrêt et de la température de repos sur la régénération de la capacité

Les valeurs de C_{reg} et t_{reg} de la figure 3.8 mettent en évidence que la régénération de capacité est d'autant plus importante et durable (à la reprise du cyclage) que la tension de fin de cyclage est faible et la température de repos haute. Sur la base de ces résultats, on peut émettre l'hypothèse qu'à tension à vide faible, la quantité de charges à l'interface électrode-électrolyte étant réduite, le nombre de sites d'adsorption disponibles est plus grand, favorisant ainsi la redistribution de charges et donc la régénération de la capacité. D'autre part, comme illustré sur la figure 3.8(b), une température de repos haute favorise, notamment grâce à l'agitation thermique, la désorption de groupes fonctionnels formés au cours du cyclage, libérant ainsi de la surface active.

Ce travail sur le phénomène de régénération de la capacité des SC en cyclage actif, mené dans le cadre de la thèse de R. Chaari [78], a été valorisé par un article dans la revue *Energy Conversion and Management* [79].

3.3 Vieillessement calendaire à tension et température fixes

De l'expérience acquise sur les supercondensateurs et des études similaires menées dans le domaine de la fiabilité des condensateurs électrolytiques, il ressort que la température et la tension sont les deux facteurs indépendants et de premier ordre qui ont un rôle majeur dans la dégradation des performances des SC, qu'il s'agisse de vieillissement en cyclage actif ou calendaire.

Cette partie présente les principaux résultats expérimentaux issus des différentes campagnes de vieillissement calendaire des SC réalisées sur la plateforme CaCySSÉE. La mise en œuvre des essais et l'exploitation des résultats ont représenté une part importante du travail de thèse de H. El Brouji [80], R. German [81] et M. Ayadi [82].

3.3.1 Spécificités et mise en œuvre des essais

Les essais de vieillissement calendaire à tension et température fixes sont basés sur un maintien des échantillons dans un état thermodynamique stable. Dans ces conditions, les échanges d'énergie avec l'environnement de test sont négligeables. Seules les pertes liées au courant de fuite sont compensées grâce à un circuit électronique de maintien de tension (*floating*) développé dans l'équipe, spécifiquement pour ces essais.

Pour s'affranchir du temps de conditionnement thermique des échantillons qui peut atteindre plusieurs heures, les caractérisations par mesure d'impédance ou profil temporel sont réalisées à la même température que celle choisie pour les tests de vieillissement.

Le dispositif de test conçu et réalisé initialement dans le cadre de la thèse de H. El Brouji, puis amélioré pour les besoins du projet SUPERCAL, permet de fixer de manière individuelle la tension de maintien aux bornes de plusieurs échantillons [80]. Ce dispositif expérimental, illustré sur figure 3.9, comprend le circuit électronique de floating avec mesure du courant de fuite associé à une connectique spécifique, dimensionnée pour les niveaux de courant utilisés en caractérisation temporelle et spectroscopie d'impédance.

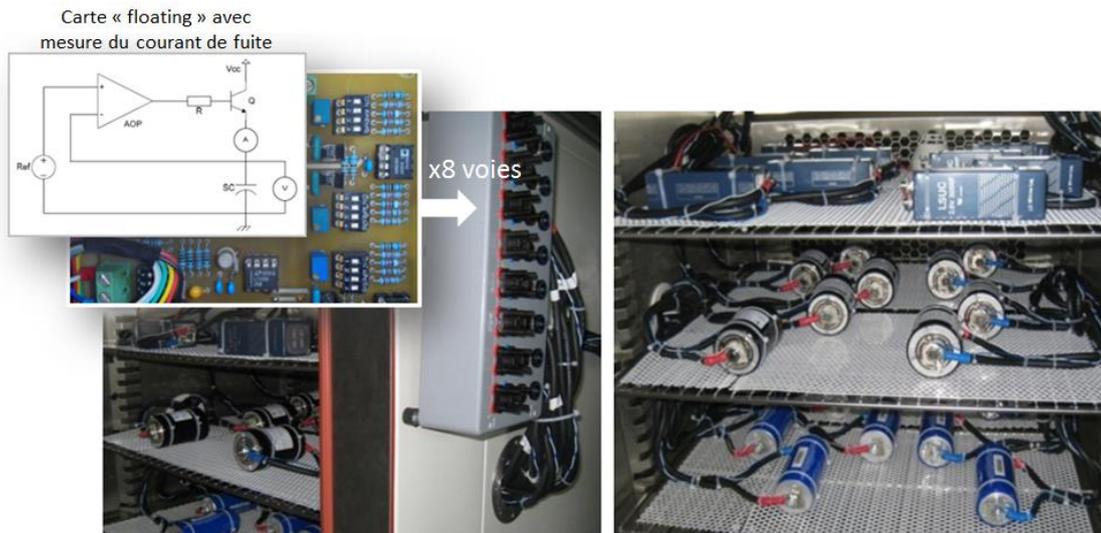


Figure 3.9 – Dispositif expérimental mis en œuvre pour les essais de vieillissement calendaire sur la plateforme CaCySSÉE

3.3.2 Évolution des performances au cours du temps

À partir de mesures périodiques de l'impédance et du suivi du courant de fuite, il est possible de définir des indicateurs du vieillissement calendaire. Ces indicateurs peuvent être qualifiés d'indicateurs physiques dans le sens où ils sont issus directement de grandeurs physiques mesurées, sans avoir recours à un modèle mathématique.

Cette partie fait la synthèse de résultats de vieillissement calendaire obtenus lors d'une première campagne de test menée dans le cadre de la thèse de H. El Brouji puis dans le projet SUPERCAL. L'objectif est de quantifier la diminution des performances pour différentes conditions d'essai et de conforter les hypothèses sur les causes principales de dégradation physico-chimique internes aux éléments.

3.3.2.1 Évolution de l'impédance

L'évolution de la partie réelle de l'impédance et de la capacité déduite de la partie imaginaire, pour un élément 2000F–2.7V sur un horizon de temps d'environ 4000 heures est illustrée sur la figure 3.10. Ces résultats ont été obtenus à partir de spectroscopies d'impédance réalisées en mode potentiostatique à une tension de polarisation de 2.5V.

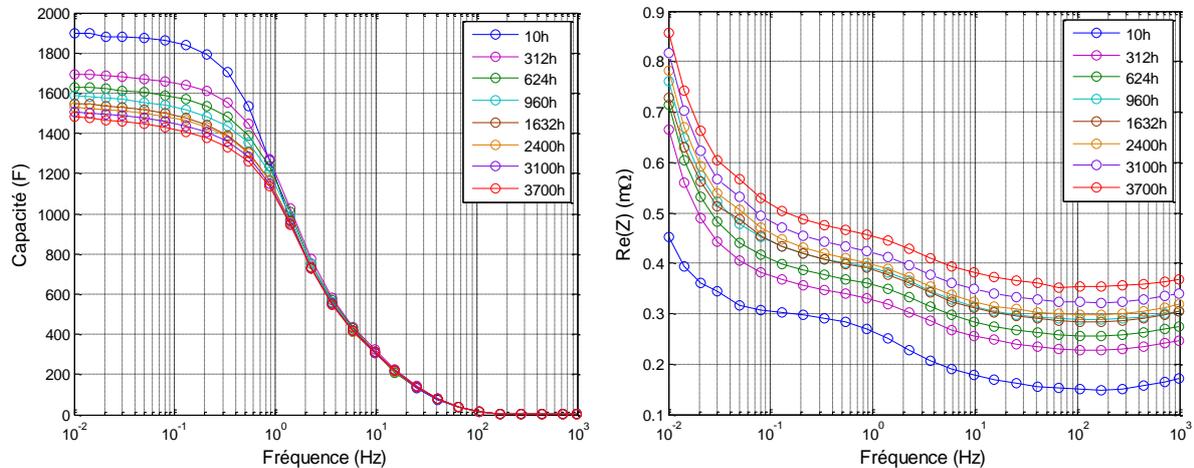


Figure 3.10 – Évolution de la capacité et de la partie réelle de l'impédance au cours du vieillissement calendaire d'un élément 2000F–2.7V

Ces résultats montrent une augmentation de la partie réelle de l'impédance quasi-uniforme sur toute la plage de fréquences considérée ainsi qu'une diminution monotone de la capacité en fonction du temps, en particulier dans la gamme [10mHz, 100mHz]. Pour faciliter l'exploitation des résultats, on préfère définir à partir de ces mesures d'impédance, des indicateurs de vieillissement représentatifs d'un niveau de dégradation des performances des éléments. Ainsi, la figure 3.11 illustre l'évolution relative de la capacité à 10mHz et de la résistance équivalente à 100mHz pour un élément 2000F–2.7V testé à 2.8V, 65°C sur une durée proche de 5500h.

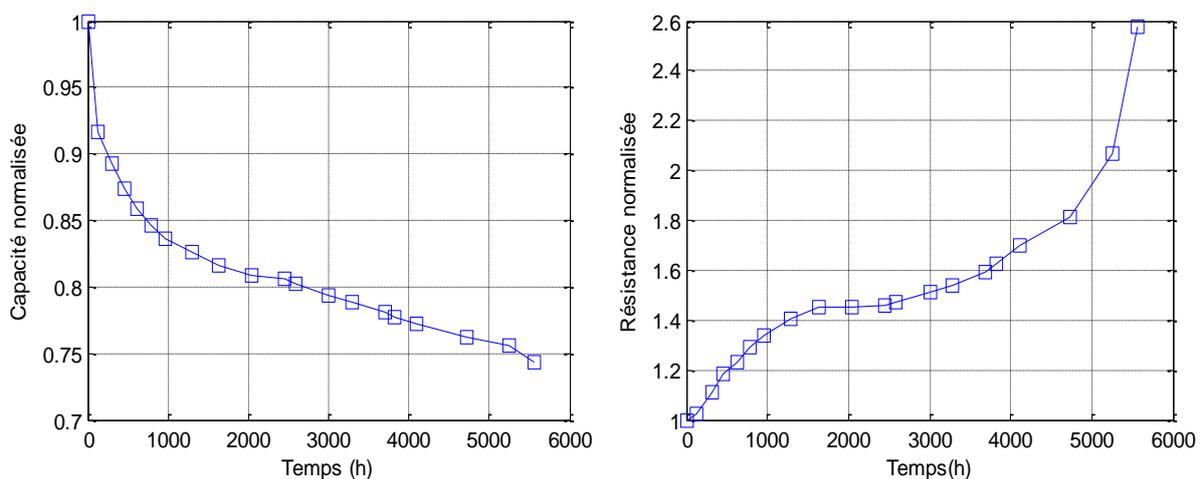


Figure 3.11 – Évolution relative de $C@10\text{mHz}$ et de $\text{ESR}@100\text{mHz}$ pour un élément 2000F–2.7V en vieillissement calendaire à 2.8V, 65°C

Outre son caractère monotone, l'évolution de ces indicateurs, notamment au niveau de l'ESR, peut être découpée en trois phases successives. La première phase correspond à une évolution rapide de C et ESR jusqu'à 1000h environ. Ensuite, la phase intermédiaire correspond à un ralentissement de la cinétique de dégradation jusqu'à 3000h environ.

Enfin, la dernière phase, identifiée comme la fin de vie est caractérisée par une accélération de l'augmentation de l'ESR, jusqu'à la défaillance qui s'est traduit ici par une ouverture du boîtier engendrée par une surpression interne et une fuite d'électrolyte.

Dans le projet SUPERCAL, trois technologies de supercondensateurs de dernière génération ont été testées dans différentes conditions de vieillissement calendaire. Pour des raisons de précision et de comparaison inter-labos, le suivi de l'évolution de la capacité est fait à partir de la partie imaginaire à 100mHz. Ainsi, la figure 3.12 montre l'évolution relative de la capacité et de l'ESR (ramenée aux valeurs initiales respectives) pour les trois technologies à 2.8V, 60°C sur une durée totale d'environ 5000h pour les deux premières technologies (Fab. A et Fab. B) et d'environ 4000h pour la troisième (Fab. C).

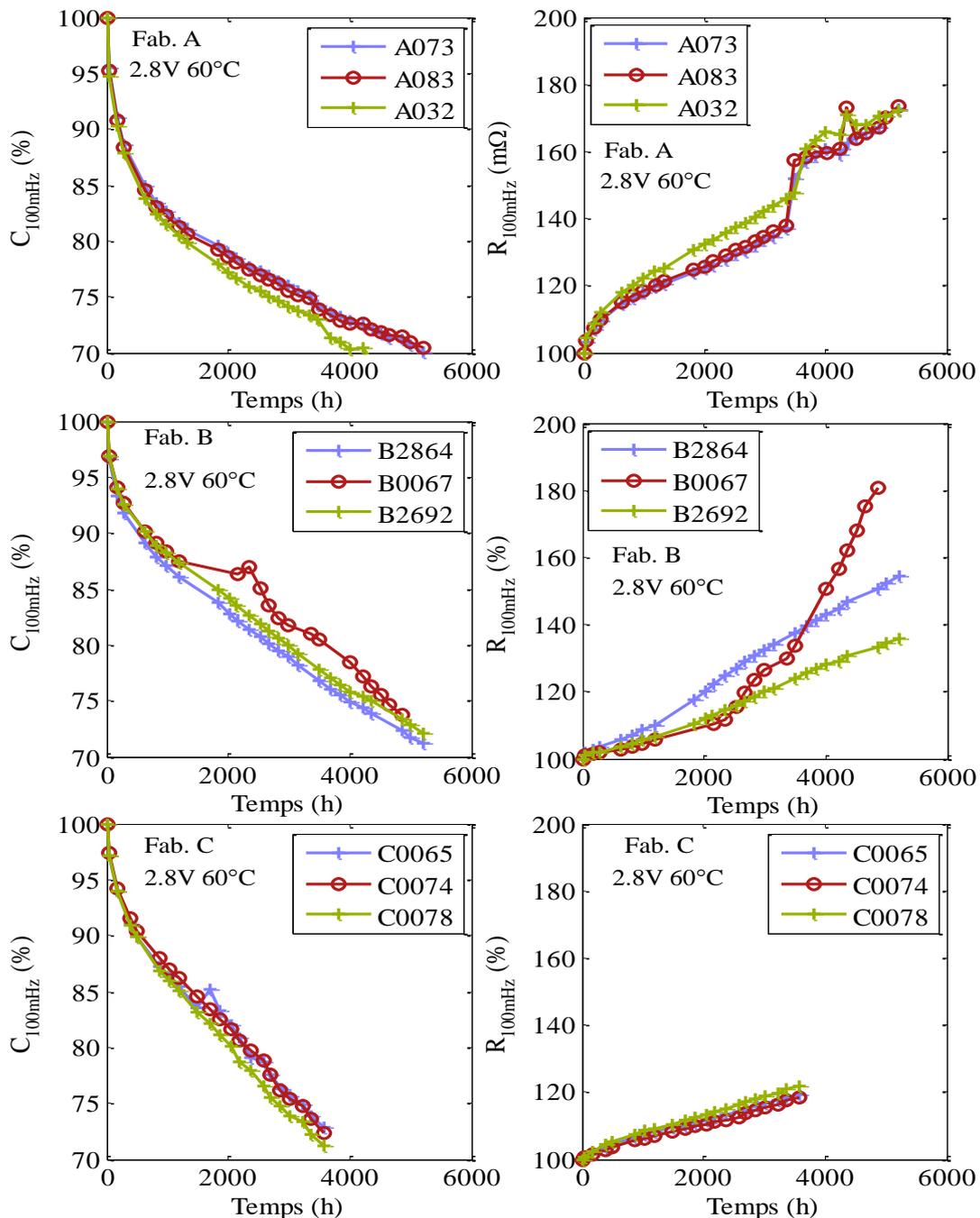


Figure 3.12 – Évolution relative de $C@100\text{mHz}$ et $ESR@100\text{mHz}$ en calendaire simple à 2.8V, 60°C pour trois technologies

Pour ces conditions de vieillissement, la limite de 20% de diminution de la capacité est atteinte au bout d'une durée comprise entre 2000h et 2500h suivant la technologie. En revanche, contrairement aux résultats présentés sur la figure 3.11, la limite correspondant à un doublement de l'ESR n'est jamais atteinte sur cette même durée de vieillissement.

3.3.2.2 Évolution du courant de fuite

Comme l'impédance, le courant de fuite représente une grandeur électrique qui évolue au cours de la vie du composant. En vieillissement calendaire, ce courant de fuite peut être mesuré en continu sans avoir besoin d'interrompre l'essai. On parle dans ce cas de suivi en ligne.

D'un point de vue physique, le courant de fuite mesuré correspond à la somme de deux composantes : le courant de double couche et le courant faradique lié aux réactions parasites, essentiellement de type oxydoréduction. Ces dernières correspondent aux causes principales des mécanismes de dégradation des performances des supercondensateurs.

La figure 3.13 illustre une mesure du courant de fuite d'un élément 2600F–2.5V en vieillissement calendaire à 2.6V, 65°C. Ce test de vieillissement a été interrompu pour réaliser des caractérisations successives (temporelles et EIS) ce qui explique la présence de « pics » sur l'allure du courant. En effet, la tension à vide aux bornes de l'élément en fin de caractérisation étant dans ce cas légèrement inférieure à la tension de floating, la forte valeur de capacité de double couche engendre un régime transitoire de courant lors de la reconnexion de l'élément au dispositif de floating.

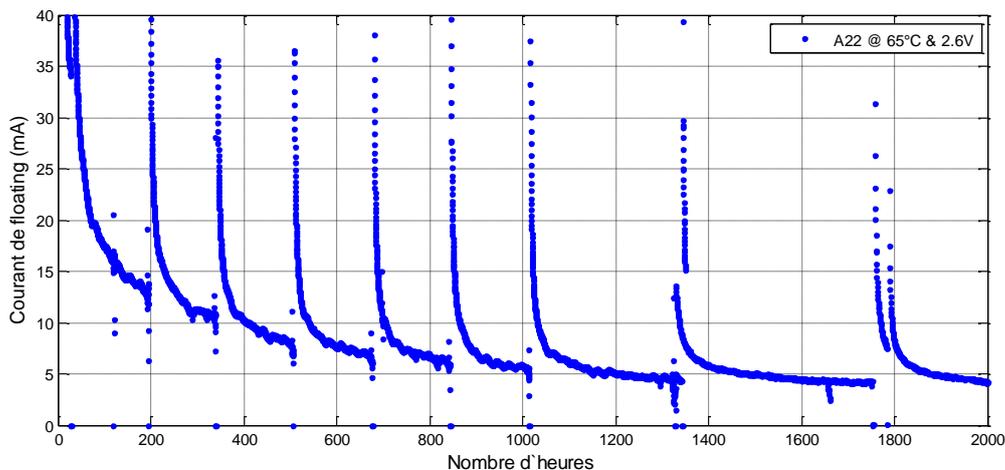


Figure 3.13 – Courant de fuite mesuré sur un élément 2600F–2.5V en vieillissement calendaire à 2.6V, 65°C

En s'affranchissant des transitoires de courant liés aux phases de caractérisation, la figure 3.13 met en évidence une allure exponentielle décroissante en fonction du temps.

Si les temps de pause sont maîtrisés, le courant de fuite représente un indicateur robuste du vieillissement calendaire. De plus, son augmentation peut signaler la fin de vie de l'élément [83]. Cependant, en dehors du contexte expérimental propre à ces essais de vieillissement calendaire, la mesure et l'exploitation du courant de fuite sont délicates car il est indispensable d'assurer une excellente stabilité en température et en tension sur des durées de test importantes.

3.3.3 Influence de la tension et de la température

Les essais de vieillissement sont généralement basés sur un plan d'expériences dont le but est de quantifier l'impact des principaux facteurs. Dans le cas du vieillissement calendaire des SC, la tension et la température représentent les facteurs de premier ordre. Du choix des valeurs pour ces deux facteurs va dépendre le coefficient d'accélération du vieillissement pour une technologie donnée.

À titre d'exemple, la figure 3.14(a) illustre l'évolution relative de la capacité et de la résistance d'un élément 2000F–2.7V pour 4 combinaisons des facteurs tension et température au bout de 1000h de test. De prime abord, ces résultats permettent de valider la hiérarchisation des niveaux de contrainte faite a priori. Ensuite, il apparaît que pour cette technologie, une augmentation de température de 10°C accélère davantage la perte de capacité qu'une augmentation de 100mV de la tension de floating. Pour la résistance, son augmentation en fonction de la sévérité des contraintes est moins significative, sauf pour le cas extrême 2.9V, 65°C.

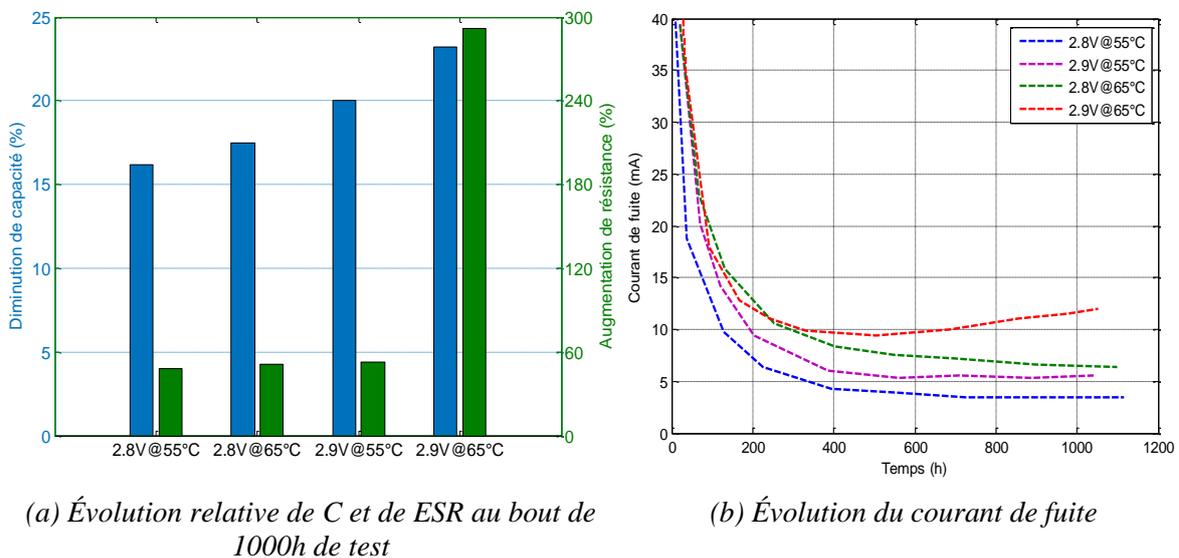


Figure 3.14 – Résultats de vieillissement calendaire pour un élément 2000F–2.7V pour 4 combinaisons tension–température

En complément des résultats précédents, la figure 3.14(b) montre l'évolution du courant de fuite pour ces mêmes échantillons. Pour s'affranchir des régimes transitoires liés aux phases de caractérisation, seul le courant de fuite mesuré avant chaque arrêt est pris en compte. Au-delà de 300h environ, ces résultats montrent que le courant de fuite augmente avec le niveau de contrainte appliqué. Au bout de 1000h de test, le courant de fuite pour 2.9V, 65°C (limites de gamme de tension et de température) augmente quasi linéairement avec le temps alors que pour les autres essais, il se stabilise autour de 5mA.

Dans un SC, le courant de fuite traduit la présence de réactions faradiques aux interfaces électrodes-électrolyte qui dépendent de la température et de la tension. Ces réactions sont associées à des mécanismes de transfert de charges qui peuvent être modélisés par la relation de Butler-Volmer [84].

L'influence de la tension et de la température a été quantifiée sur des durées de test plus importantes dans le cadre de SUPERCAL. Les résultats d'évolution relative de la capacité et de l'ESR sont illustrés sur la figure 3.15 pour une des trois technologies testées sur une durée d'essai d'environ 10000 heures (416 jours).

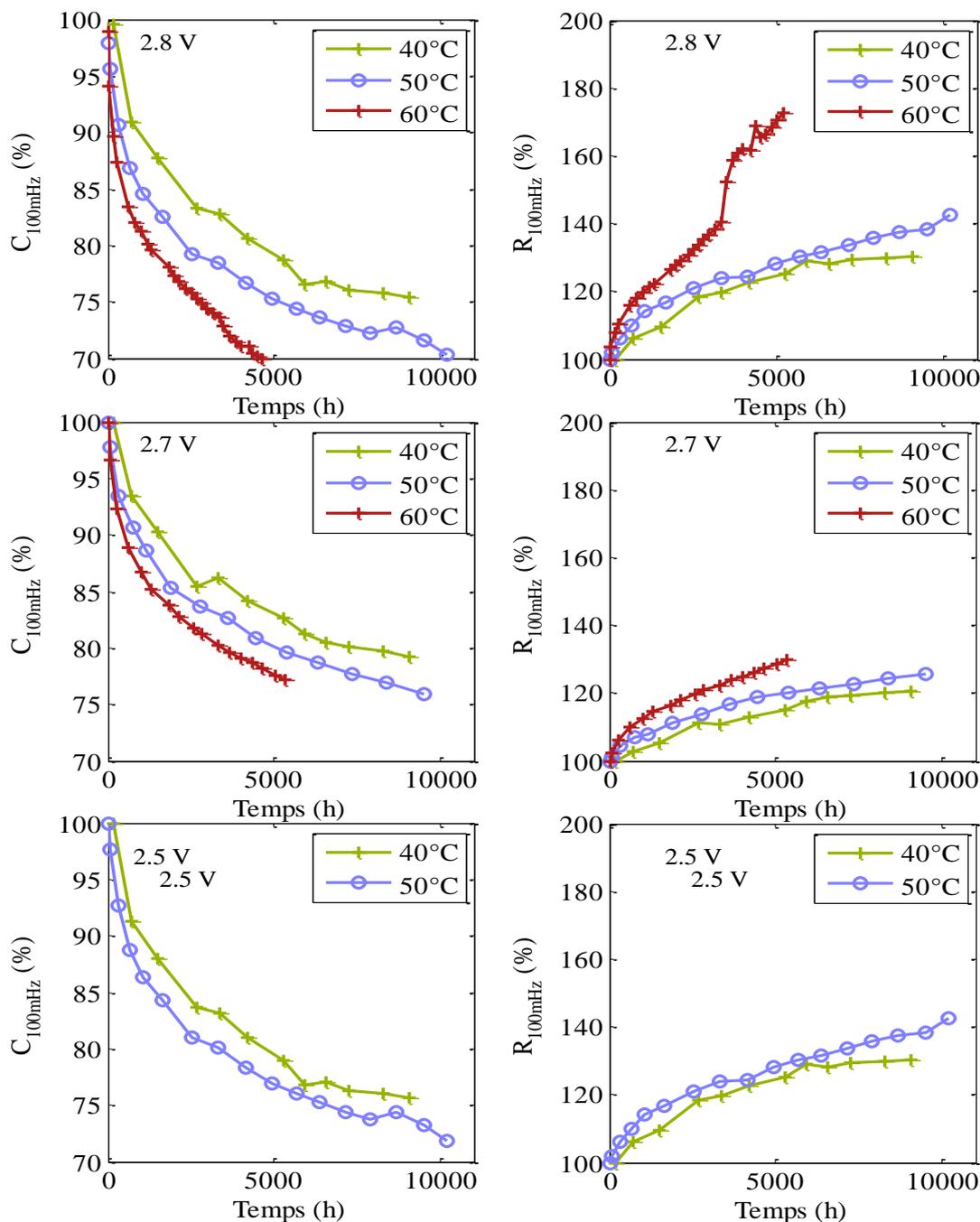


Figure 3.15 – Impact de la température sur l'évolution de $C@100\text{mHz}$ et de l'ESR@100mHz pour plusieurs tensions de polarisation en vieillissement calendaire simple

Dans un premier temps, on remarque que le critère de diminution de 20% de la capacité est atteint dans tous les cas au bout d'une durée comprise entre 1500h et 6000h selon la sévérité du test. Pour la résistance, son augmentation reste inférieure à 50% sauf pour le cas 2.8V, 60°C où on observe un saut à 2600h.

Pour une tension de polarisation inférieure ou égale à la tension nominale (test à 2.5V et 2.7V), au bout d'environ 3000h, le taux de perte de capacité et d'augmentation de résistance est indépendant de la température. En revanche, pour une tension de 2.8V, l'influence de la température sur l'accélération des dégradations est significative.

3.3.4 Évolution des paramètres des modèles CPE et multi-pores

L'objectif de cette partie est d'une part d'exploiter les modèles CPE et multipores pour aider à la compréhension des mécanismes de vieillissement et d'autre part de prendre en compte le vieillissement dans la simulation du comportement électrique et thermique des supercondensateurs.

• Suivi des paramètres du modèle CPE

Le modèle CPE présenté au §2.2.3 et dont l'expression de l'impédance est donnée ci-dessous fait intervenir les quatre paramètres C_{dl} , R_{el} , R_0 et γ .

$$\underline{Z} = \sqrt{\frac{R_{el}}{(j\omega)^{1-\gamma}C_{dl}}} \coth\left(\sqrt{(j\omega)^{1-\gamma}R_{el}C_{dl}}\right) + R_0$$

L'identification de ces paramètres est faite à partir des résultats de caractérisation périodique par mesure d'impédance. La figure 3.16 illustre l'évolution de ces paramètres au cours d'un essai de vieillissement de type calendrier simple (CS) réalisé à 2.8V&60°C sur des éléments 3000F–2.7V issus de 3 fabricants.

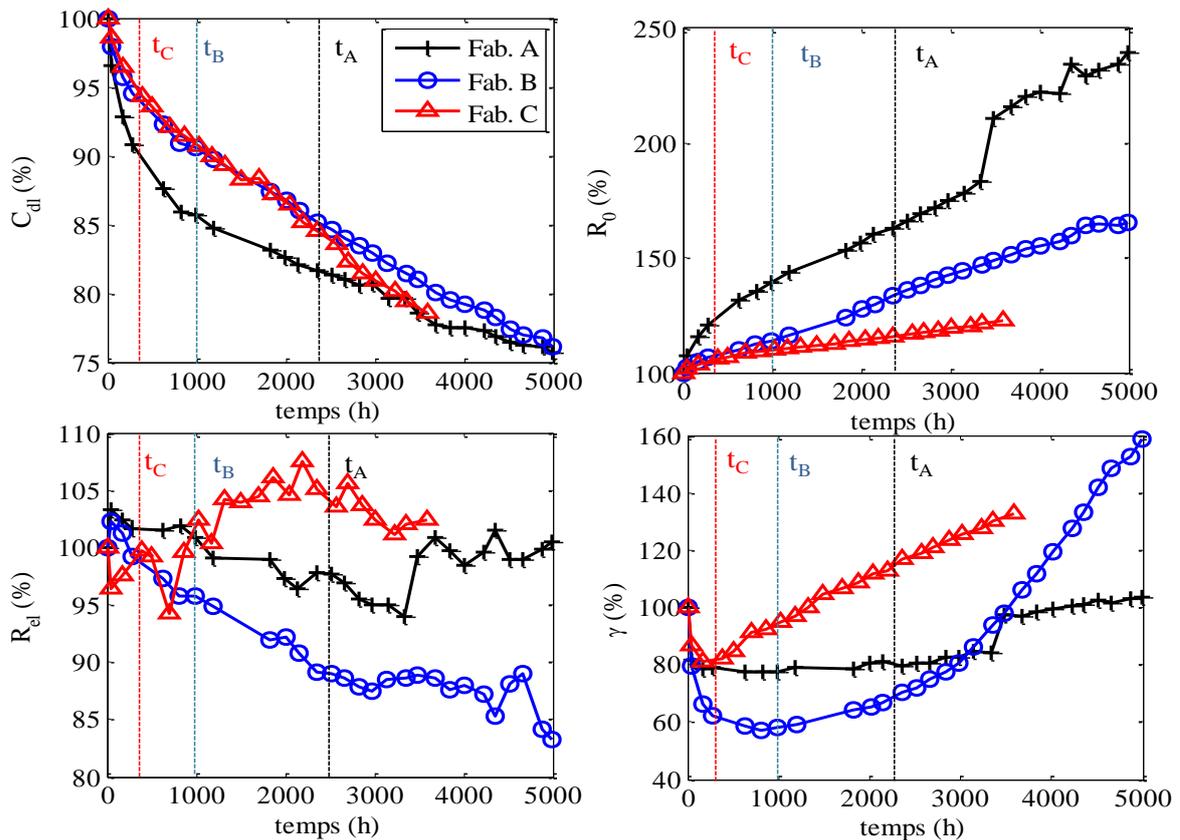


Figure 3.16 – Évolution relative des paramètres du modèle CPE pour un vieillissement calendaire simple à 2.8V, 60°C

Comme illustré précédemment sur la figure 3.11, ces résultats mettent en évidence l'évolution rapide des paramètres en début de vie. La durée de cette phase est notée t_A , t_B et t_C respectivement pour chacune des trois technologies testées.

Ces durées sont définies, au niveau de la capacité de double couche, par le moment de la transition entre la diminution quasi exponentielle de C_{dl} en début de vie et l'évolution quasi-linéaire qui suit.

Ces phases de début de vie ont pour origine principale la décomposition d'espèces électro-actives, ou groupes fonctionnels de surface dont les fenêtres de potentiel sont très inférieures au carbone pur sensé constitué, en théorie, les électrodes. Ces groupes fonctionnels correspondent majoritairement à des résidus d'espèces chimiques utilisées dans les procédés d'activation du charbon. Les différences entre les durées de début de vie mises en évidence sur les courbes de la figure 3.16 résultent donc de différences dans les procédés d'activation et dans la qualité du matériau d'électrode entre les fabricants.

Le paramètre R_0 est associé aux phénomènes résistifs hors porosité. Une part de cette résistance correspond aux contacts électrode-collecteurs de courant. La figure 3.16 montre que pour les trois technologies, cette résistance augmente de manière monotone au cours du vieillissement. Les causes principales de cette augmentation de R_0 , sont liées à des contraintes mécaniques, engendrées par l'élévation de la pression, qui d'une part dégradent le contact électrode-collecteur et d'autre part créent une décohésion des grains de carbone et donnent naissance à des fissurations des électrodes. L'altération du séparateur peut aussi être une cause d'augmentation de cette résistance.

La résistance d'électrolyte R_{el} est liée à l'accessibilité des ions à l'intérieur des pores des électrodes. R_{el} est d'autant plus grande que cette accessibilité est faible. D'après les résultats de la figure 3.16, R_{el} évolue très peu pour les technologies A et C. En revanche, R_{el} diminue de manière significative dans le cas de la technologie B. Une modification structurelle des pores favorisant l'accessibilité des ions et/ou une augmentation de la conductivité ionique de l'électrolyte sont les principales hypothèses pour expliquer ce comportement particulier.

Enfin, concernant le paramètre γ , représentatif de la distribution de taille des pores, la figure 3.16 montre, essentiellement pour les technologies B et C, que son évolution débute par une décroissance et augmente ensuite continuellement au cours du vieillissement. La diminution de γ en début de vie traduit une réduction de la dispersion de taille des pores qui peut être due à une obturation des pores de plus petite taille par des molécules de gaz issues de la décomposition de groupes fonctionnels de surface. Ensuite, sous l'effet de l'agitation thermique, ces molécules de gaz s'échappent de la structure poreuse (désorption) pour rejoindre le volume libre de l'élément, libérant ainsi de la porosité et conduisant à l'augmentation du paramètre γ .

Ce travail d'exploitation des résultats de vieillissement calendaire au travers d'un modèle de type CPE a été valorisé, dans le cadre de la thèse de H. El Brouji, par un article dans la revue *IEEE Transactions on Vehicular Technology* [85].

- **Suivi des paramètres du modèle multi-pores**

Le modèle multi-pores qui a été retenu pour cette étude est composé de 3 branches correspondant aux 3 catégories de taille de pores : macro, méso et micro. Une pré-étude a permis de valider cette topologie sur une gamme de fréquence allant de 10mHz à 50Hz. L'identification des paramètres du modèle multi-pores est basée sur l'exploitation des caractérisations périodiques par spectroscopie d'impédance obtenus sur les technologies A et B testées dans SUPERCAL. Pour la technologie C, l'identification des paramètres conduit à des résultats inexploitable, sans doute à cause d'hypothèses de modélisation non applicables à cette technologie (hypothèse sur la longueur de pore qui doit être très supérieure au diamètre par exemple).

La figure 3.17 illustre les évolutions relatives des paramètres résistifs et capacitifs du modèle multi-pores au cours du vieillissement calendaire pour les technologies A et B. Les indices 1, 2 et 3 sont associés respectivement aux macro-, méso- et micro-pores.

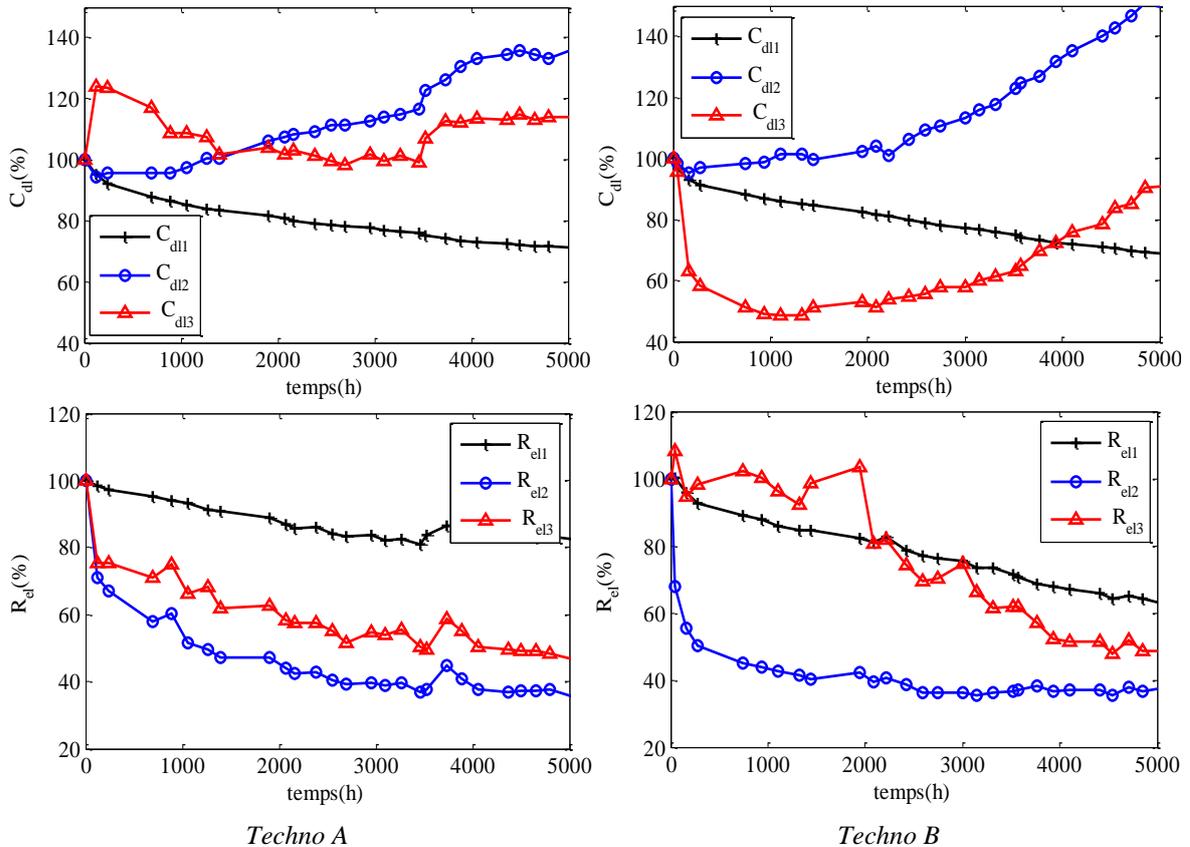


Figure 3.17 – Évolution des paramètres du modèle multi-pores pour deux technologies

Ces résultats montrent, pour les deux technologies, une décroissance des résistances d'électrolyte R_{el} des trois branches et une diminution de C_{dl1} . Une cause probable serait une diminution de la profondeur des pores due à la décomposition de groupes fonctionnels.

La figure 3.17 montre aussi une augmentation de la capacité de double couche C_{dl2} correspondant aux méso-, voire micro-, pores. Pour cette dernière catégorie de pores, le diamètre est généralement inférieur à celui de l'ion solvaté. Dans ce cas, pour accéder à l'intérieur de ces pores, les ions doivent perdre une partie de leur couche de solvation. L'épaisseur de la double couche devient alors très fine conduisant à une augmentation de la capacité. Pour la technologie B, après une phase de début de vie d'environ 1000h, on observe une augmentation de C_{dl3} associée aux pores de très petite taille qui peut être due à la libération progressive de la surface effective par désorption d'espèces gazeuses.

Cette analyse, basée sur un modèle multi-pores, est issue du travail de thèse de R. German, valorisée par un article dans *IEEE Transactions on Power Electronics* [86]

3.4 Vieillissement calendaire en régime non stationnaire et en mode combiné cyclage-calendaire

Cette partie a pour objectif d'étudier l'additivité des contraintes pour déterminer dans quelle mesure des conditions particulières et non stationnaires peuvent perturber l'équilibre thermodynamique d'un élément supercondensateur en régime calendaire et par conséquent influencer sur l'évolution de ses performances.

3.4.1 Influence d'ondulations de courant

Dans une chaîne de conversion d'énergie intégrant un dispositif de stockage (SC ou batteries), le courant qui circule dans ce dernier peut comporter des composantes hautes fréquences engendrées par les différents convertisseurs statiques associés et les éventuelles machines tournantes.

L'influence d'ondulations de courant sur le vieillissement calendaire d'éléments supercondensateurs a été évaluée expérimentalement sur la plateforme CaCySSÉE grâce à la mise en œuvre d'un banc d'essai spécifique qui permet la superposition d'une excitation sinusoïdale de courant à la tension de polarisation.

L'évolution des performances d'éléments 3000F–2.7V au cours du temps pour des ondulations à 100Hz, 1kHz et 10kHz, avec une tension de polarisation de 2.8V et une température de 60°C est représentée sur la figure 3.18. Pour ces essais, la valeur efficace du courant est volontairement fixée à 12A pour pouvoir négliger l'auto-échauffement.

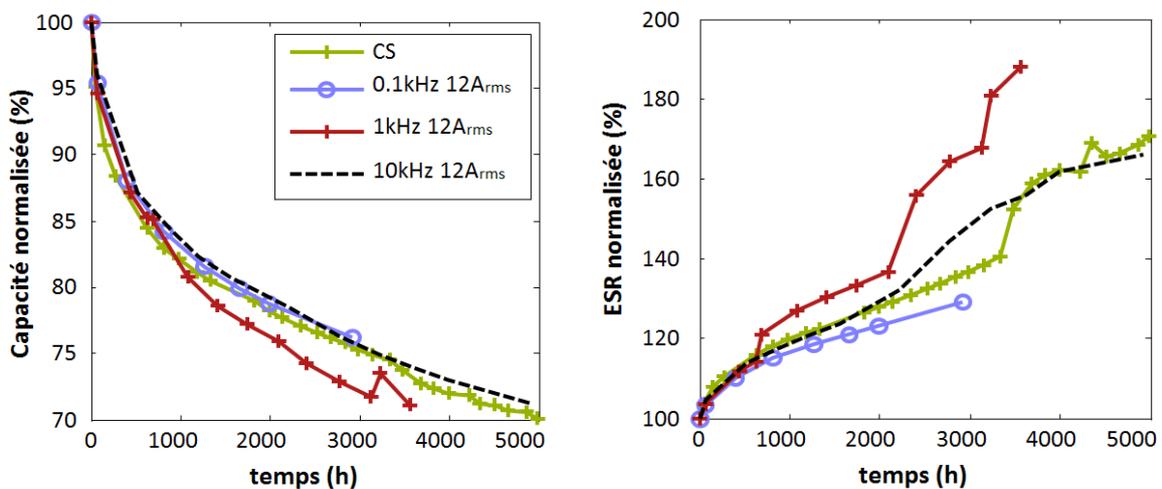


Figure 3.18 – Évolution relative de la capacité et de l'ESR d'un élément 3000F–2.7V en vieillissement calendaire à 2.8V, 60°C avec ondulations de courant

La comparaison avec les résultats de vieillissement calendaire simple (CS) à 2.8V, 60°C, ne permet pas de distinguer un impact significatif des ondulations de courant sur l'évolution de la capacité et de l'ESR, sauf pour la fréquence de 1kHz. Toutefois, il reste difficile d'établir un lien entre le comportement à cette fréquence et la cinétique d'un quelconque mécanisme de dégradation des performances.

3.4.2 Influence d'un cyclage thermique lent

En vieillissement calendaire, le passage d'un état d'équilibre thermodynamique à un autre peut être fait par modification de la température ambiante. Des essais de cyclage thermique lent (CT) ont été réalisés sur des éléments 3000F–2.7V en s'appuyant sur un profil de température rectangulaire caractérisé par une période de 15 jours et des taux de montée/descente de 0.1°C/min pour passer d'un palier de température à l'autre (bas/haut et inversement) [87]. Les résultats expérimentaux pour des profils de température 40/50°C, 40/60°C et 50/60°C sont représentés sur la figure 3.19 et superposés à ceux obtenus en vieillissement calendaire simple (CS) à température fixe, pour une tension de polarisation identique de 2.8V.

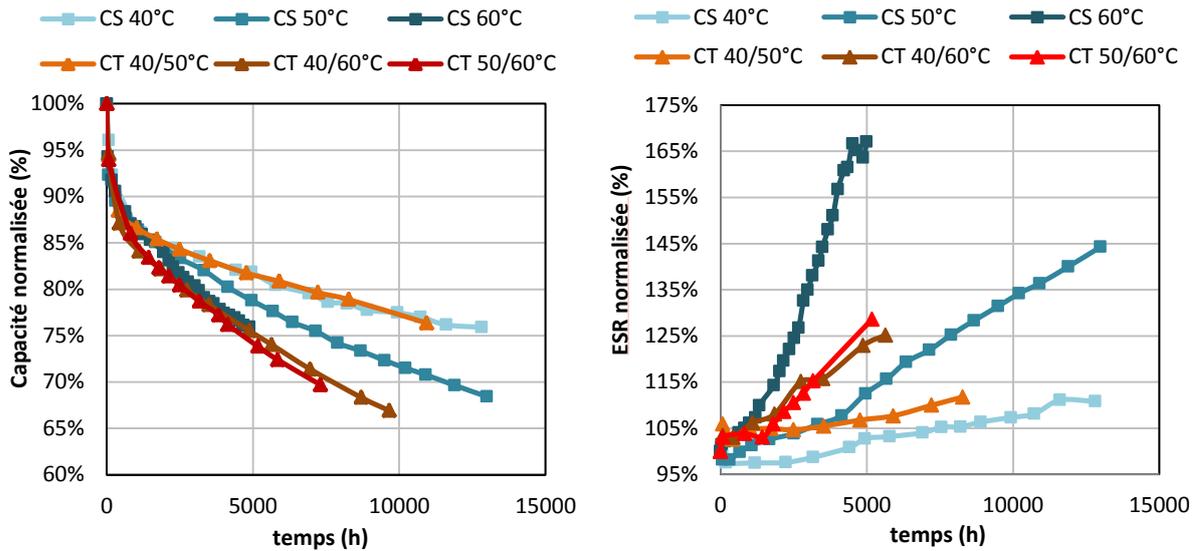


Figure 3.19 – Évolution relative de la capacité et de l'ESR d'un élément 3000F-2.7V en vieillissement calendaire à 2.8V avec cyclage thermique lent

Ces résultats mettent en évidence qu'en dessous de 50°C, le cyclage thermique lent a un impact négligeable sur l'évolution des performances au cours du temps (résultats CT 40/50°C et CS 40°C proches). En revanche, les résultats en CT 50/60°C sont proches de ceux en CS 60°C ce qui tend à démontrer que c'est la température chaude qui prédomine dans l'accélération du vieillissement. De plus, les vieillissements en CT 40/60°C et en CS 50°C ne sont pas équivalents bien que les températures moyennes soient identiques. Ce résultat tend à confirmer que l'activité chimique de certains phénomènes de dégradation est régité par des lois non-linéaires, la loi d'Arrhenius en étant un exemple.

3.4.3 Combinaison cyclage-calendaire

Le vieillissement en usage réel d'un dispositif de stockage, notamment dans le cas d'applications transport, est composé, de manière implicite, de la combinaison non linéaire d'un mode de vieillissement lié aux cycles de charge-décharge et d'un mode fonction du temps ou calendaire.

Dans les paragraphes §3.2 et §3.3, ces deux modes de vieillissement ont été étudiés de manière distincte. Cependant, pour quantifier l'impact de chacun de ses deux modes dans l'usage, il est nécessaire de réaliser des essais combinés. Les résultats issus de ces essais font référence à des conditions d'usage mixte, intermédiaires entre des conditions de vieillissement calendaire pur et de cyclage actif pur. L'objectif principal est de développer des lois de vieillissement dans lesquelles la contribution au vieillissement de chacun de ces deux modes serait pondérée en fonction des conditions d'usage réel.

Deux campagnes d'essais en mode combiné cyclage-calendaire ont été réalisées en choisissant des proportions différentes pour la durée du cyclage et la durée du calendaire, soit au final 10% cyclage/90% calendaire dans un cas et 50% cyclage/50% calendaire dans l'autre cas. Les phases de vieillissement calendaire sont faites à une tension de polarisation de 2.7V et à une température de 50°C. Les résultats obtenus pour des éléments 3000F-2.7V sont illustrés sur la figure 3.20 et comparés à ceux obtenus en vieillissement calendaire simple (CS).

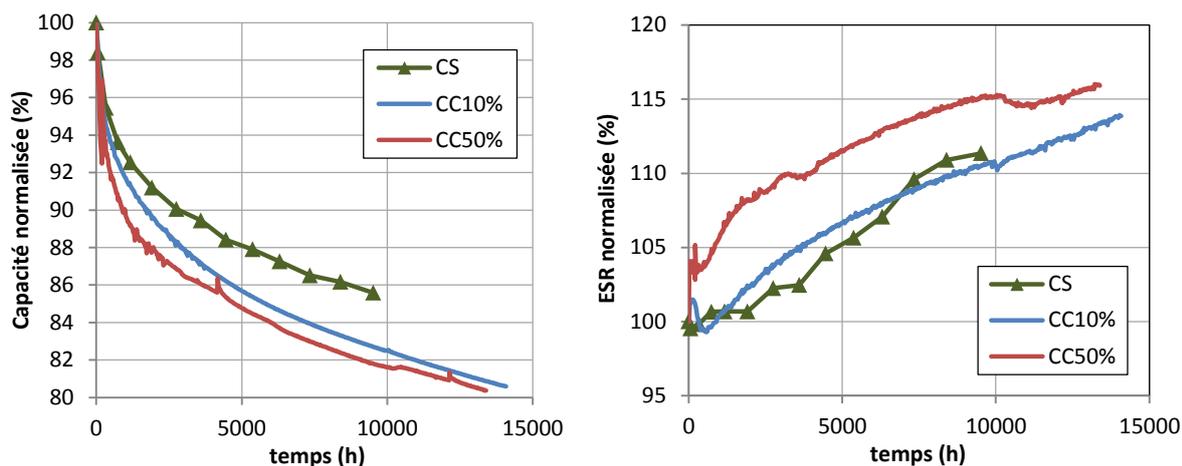


Figure 3.20 – Évolution relative de la capacité et de l'ESR d'un élément 3000F-2.7V en vieillissement combiné cyclage-calendaire à 50°C, 2.7V

En cyclage, la plage de tension balayée est de [1.35V, 2.7V]. Bien que la valeur moyenne de tension sur un cycle soit plus faible que la tension de maintien en calendaire, ces résultats montrent que, dans le cas du cyclage actif, l'évolution en début de vie de la capacité et de l'ESR est plus rapide qu'en calendaire. En revanche, au-delà d'une durée d'environ 3000h, les taux de variation de ces indicateurs sont proches pour les trois essais.

3.5 Défaillance des éléments en fin de vie

En prolongeant les essais de vieillissement en cyclage actif et en calendaire au-delà des critères classiques de diminution des performances (réduction de 20% de la capacité ou augmentation de 100% de l'ESR), les échantillons testés entrent dans une zone de fin de vie caractérisée par l'apparition de défaillances. L'identification et l'analyse du mode de défaillance sont importantes car celui-ci renseigne sur les mécanismes de dégradation internes des éléments. Ainsi, il devient possible de construire des modèles de vieillissement semi-empiriques basés sur les processus physico-chimiques prédominants.

La défaillance d'éléments supercondensateurs pour deux technologies est illustrée sur la figure 3.21. Dans un cas, la présence de résidus de couleur blanche à l'extérieur du boîtier représente un indicateur de la défaillance provoquée par une fuite d'électrolyte et une évaporation du solvant, comme illustré sur la figure 3.21(a). Dans le deuxième cas, le couvercle de l'élément s'est entièrement désolidarisé du reste du boîtier, entraînant une rupture des collecteurs de courant, mise en évidence sur la figure 3.21(b).



(a) Fuite d'électrolyte



(b) Ouverture de boîtier

Figure 3.21 – Illustrations de la défaillance d'éléments supercondensateurs

Ces modes de défaillance témoignent d'une augmentation de la pression interne engendrée par la production de gaz. Bien que le principe de stockage soit essentiellement de nature électrostatique, il existe une part de réactions électrochimiques qui contribue à la production de gaz au cours du vieillissement. Ce mécanisme est mis en évidence sur la figure 3.22 pour des éléments SC utilisant des électrolytes à base d'acétonitrile (AN), de carbonate de propylène (PC) et de γ -butyrolactone (GBL), [88].

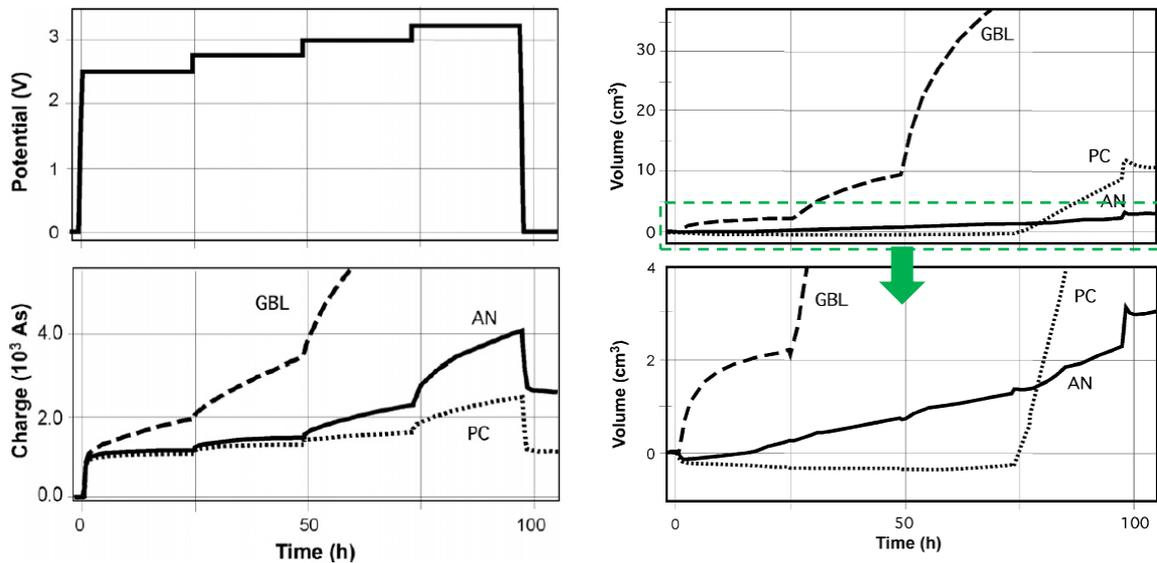


Figure 3.22 – Mise en évidence de la production de gaz en fonction du niveau de tension pour trois types d'électrolytes [88]

Ces résultats montrent qu'au-delà d'une certaine tension, qui dépend de la nature du solvant, la charge emmagasinée augmente au cours du temps ce qui traduit la présence d'un comportement faradique. En effet, une partie du courant traversant l'élément alimente des réactions électrochimiques, notamment de type oxydo-réduction, dont les produits sont majoritairement de nature gazeuse. L'origine de ces réactions est liée en particulier à la présence d'impuretés initialement contenues dans les électrodes (résidus d'activation du carbone, eau) et dans l'électrolyte ou de substances indésirables issues de la décomposition de ce dernier au cours du vieillissement. La figure 3.22 renseigne également sur le volume de gaz créé au cours du temps, confirmant ainsi la montée en pression et la défaillance des éléments en fin de vie.

3.6 Modélisation du vieillissement accéléré

En pratique, les données pertinentes sur la durée de vie des composants ne sont pas directement accessibles auprès des constructeurs. La modélisation du vieillissement en vue de prédire la durée de vie s'appuie la plupart du temps sur des lois empiriques ou semi-empiriques. Celles-ci correspondent à des cinétiques chimiques ou sont issues du domaine de la fatigue thermomécanique. Elles sont largement exploitées dans le domaine de la fiabilité des composants électroniques et permettent d'établir de manière empirique des modèles d'estimation de durée de vie à partir d'un niveau de contraintes donné.

Pour prendre en compte le vieillissement des éléments de stockage d'énergie dans une simulation système, par exemple d'un VE ou VEH, il est nécessaire de disposer de modèles de vieillissement qui, couplés aux modèles électriques et thermiques, permettent de modéliser la diminution des performances par un ajustement des différents paramètres électriques et thermiques.

Cette partie traite de l'accélération du vieillissement et présente deux modèles permettant de simuler l'évolution des performances des supercondensateurs.

3.6.1 Vitesse de dégradation et accélération du vieillissement

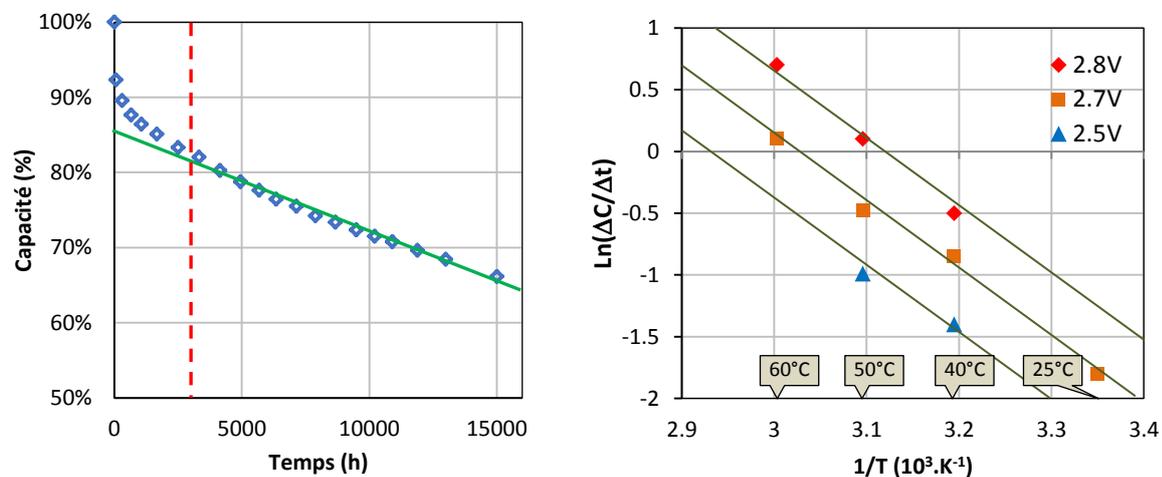
La détermination de la vitesse de dégradation des performances et de l'accélération du vieillissement s'appuie sur une approche différentielle dans laquelle on s'intéresse au taux de variation en fonction du temps d'un ou de plusieurs indicateurs de vieillissement.

- **Vitesse de dégradation des performances**

Les résultats de vieillissement accéléré en cyclage actif et en calendrier montrent que la vitesse d'évolution des performances des SC dépend du niveau hiérarchique des contraintes en tension et en température. La définition de lois de vieillissement continues multifactorielles combinant ces deux grandeurs représente un des principaux objectifs de nos travaux de recherche.

Lorsque la température est l'unique facteur de vieillissement, la loi d'Arrhenius est classiquement utilisée pour décrire la vitesse de réaction d'un phénomène et, par extension, de dégradation d'un indicateur de vieillissement, comme par exemple la capacité dans le cas des supercondensateurs. Dès lors que plusieurs facteurs entrent en jeu, d'autres lois empiriques ou semi-empiriques peuvent être utilisées (Eyring, Simoni, Ramu...) [89][90]. Ces lois de vieillissement, couramment utilisées en électronique, permettent d'établir par exemple dans le cas de condensateurs électrolytiques, qu'une augmentation de 10°C ou une augmentation de 100mV, réduit la durée de vie de moitié.

La figure 3.23(a), qui représente l'évolution de la capacité d'un élément 3000F–2.7V en vieillissement calendaire à 2.8V, 60°C, montre qu'après un début de vie d'environ 3000h, l'évolution de la capacité est quasi linéaire en fonction du temps.



(a) Évolution de la capacité en vieillissement calendaire à 2.8V, 60°C

(b) Diagramme d'Arrhenius pour différentes tensions et températures

Figure 3.23 – Détermination de la vitesse de perte de capacité pour un élément 3000F–2.7V en vieillissement calendaire

Le calcul de la vitesse de réduction de capacité $\Delta C/\Delta t$ dans cette deuxième phase de vie pour différentes tensions et températures conduit au diagramme d'Arrhenius illustré sur la figure 3.23(b). La très faible dispersion des points par rapport aux droites de régression permet de valider le modèle d'Arrhenius pour une tension donnée.

De plus, ces droites étant parallèles, on peut émettre l'hypothèse que l'influence de la tension sur la perte de capacité est indépendante de la température. Au final, une loi de vieillissement décrivant la vitesse de perte de capacité est proposée et correspond à l'équation suivante :

$$\frac{dC}{dt} = f(U, T) = A \cdot e^{\lambda U} \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (3.1)$$

où E_a est l'énergie d'activation (en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$), R est la constante des gaz parfaits ($8.31446 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), U la tension de polarisation, T la température absolue (en K), A et λ des paramètres d'ajustement.

• **Accélération du vieillissement**

En considérant une température et une tension de référence pour lesquelles la durée de vie est connue, une loi d'accélération permet de calculer la durée de vie pour des facteurs de vieillissement différents. Ainsi, la durée des essais de vieillissement accéléré peut être estimée a priori en fonction de la sévérité des contraintes et du critère d'arrêt.

À titre d'exemple, dans le projet SUPERCAL, le facteur d'accélération global A_G est calculé à partir de l'équation (3.2) :

$$A_G = \frac{\tau(T_{ref}, U_{ref})}{\tau(T, U)} = A_T \left(\frac{T-T_{ref}}{\Delta T}\right) \cdot A_U \left(\frac{U-U_{ref}}{\Delta U}\right) \quad (3.2)$$

où τ est la durée nécessaire pour atteindre le critère de fin de vie, T_{ref} et U_{ref} sont la température et la tension de référence, ΔT et ΔU les écarts fixes de température et de tension par rapport aux valeurs de références, A_T et A_U les coefficients d'accélération en température et en tension déterminés expérimentalement.

Les durées de tests de vieillissement calendaire réalisés sur des éléments 3000F–2.7V et les coefficients d'accélération calculés à partir de l'équation (3.2) sont regroupés dans le tableau 3.1. Les critères d'arrêt sont une perte de capacité de 20%, une augmentation de 100% de résistance ou la défaillance de l'élément.

Conditions CS	40°C	50°C	60°C
2.3V	X	X	>7000
2.5V	>11000	>10000	X
2.7V	8296	4842	3066
2.8V	5185	2940	1569

(a) Durée des tests (en heures)

$A_T/10^\circ\text{C}$	2.7V	2.8V
40°C→50°C	1.71	1.76
50°C→60°C	1.58	1.87

$A_U/100\text{mV}$	40°C	50°C	60°C
2.7V→2.8V	1.60	1.65	1.95

(b) Coefficients d'accélération

Tableau 3.1 – Durée des tests de vieillissement calendaire et coefficients d'accélération en température et en tension pour des éléments 3000F–2.7V

Ces résultats mettent en évidence que les valeurs des coefficients d'accélération A_T et A_U sont proches, notamment pour les niveaux de contraintes les plus élevés. Toutefois, on peut retenir que pour cette technologie, une augmentation de 100mV à 60°C accélère davantage le vieillissement qu'une augmentation de 10°C à 2.8V.

3.6.2 Modèle d'adsorption de Langmuir

Le mode de défaillance des SC par production de gaz et surpression interne, décrit au §3.5, est à l'origine de la réflexion qui a conduit à proposer ce modèle de vieillissement. Dans ce modèle, on fait l'hypothèse que c'est un phénomène d'adsorption de gaz au niveau de la double couche qui engendre une diminution de la surface active et par conséquent la perte de capacité au cours du vieillissement. Ces gaz correspondent principalement à des produits de réactions d'oxydoréduction et leur masse peut être calculée à partir de la première loi de l'électrolyse décrite par Faraday :

$$M = \frac{1}{F} Q \frac{M_{at}}{z} \quad (3.3)$$

avec F la constante de Faraday ($9.65104 \text{ C.mol}^{-1}$), z la valence de la réaction, M_{at} la masse atomique du produit et Q la charge électrique. En pratique, les réactions à l'origine du vieillissement sont complexes et mettent en jeu des espèces diverses. Les constantes M_{at} et z doivent donc être comprises comme des valeurs moyennes. De cette équation, il est possible de déduire le nombre de molécules de gaz produites N_{gaz} :

$$N_{gaz} = \frac{i_f}{z \cdot F} t \quad (3.4)$$

Le courant total qui traverse un élément SC est en réalité la somme du courant de double couche et d'un courant faradique i_f qui correspond à la valeur asymptotique du courant lorsque l'élément est maintenu à tension constante, comme c'est le cas lors des tests de vieillissement calendaire.

En considérant une adsorption monocouche des molécules de gaz au niveau des électrodes, l'isotherme de Langmuir permet d'établir la relation entre la concentration d'espèces adsorbées $[C]$ et la surface active perdue ΔS :

$$\Delta S = \frac{\alpha [C]}{1 + \alpha [C]} \quad (3.5)$$

La constante α représente la constante d'adsorption de Langmuir. Elle dépend des caractéristiques géométriques et physico-chimiques du solide adsorbant et décroît avec la température du fait de l'agitation thermique qui favorise la désorption des espèces pour lesquelles l'énergie de liaison est faible.

En combinant les équations (3.4) et (3.5), pour un courant faradique constant, la perte de capacité engendrée par la perte de surface active correspond à la relation suivante :

$$\Delta C = \frac{a \cdot t}{1 + b \cdot t} \quad (3.6)$$

où a et b sont les paramètres du modèle identifiés par des méthodes itératives à partir des résultats expérimentaux, pour chaque condition d'essai.

La figure 3.24 illustre la comparaison entre l'évolution relative de la capacité simulée et mesurée pour différentes conditions de vieillissement en cyclage actif et en calendaire pour un élément 3000F–2.7V.

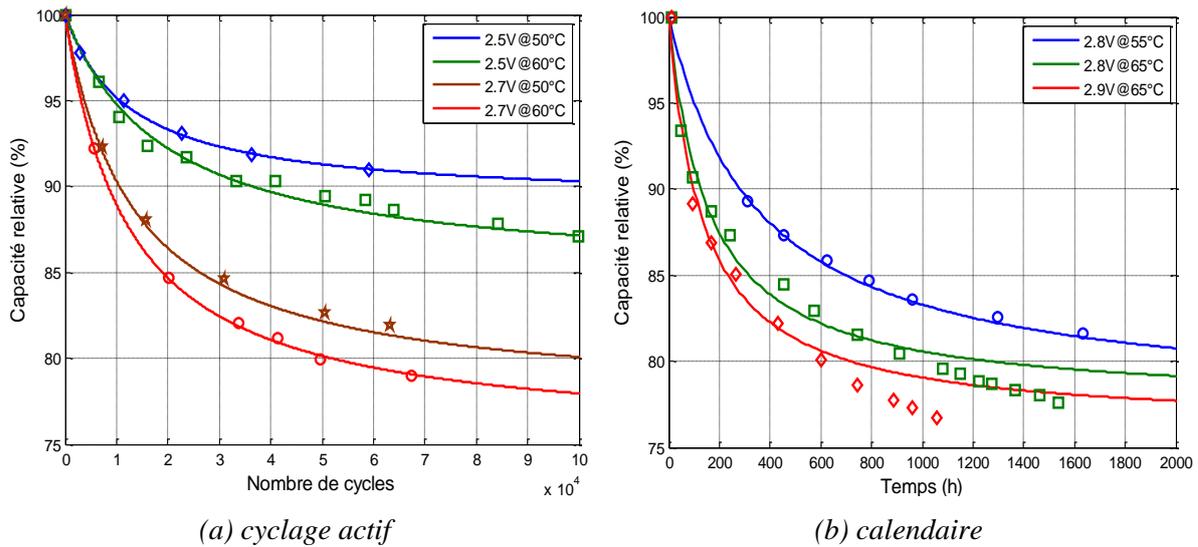


Figure 3.24 – Comparaison modèle de Langmuir/expérience – Évolution relative de la capacité d'un élément 3000F-2.7V en vieillissement en cyclage actif et en calendaire

La figure 3.24(a) met en évidence que le modèle de Langmuir permet de reproduire correctement l'évolution de la capacité dans le cas du cyclage actif et laisse supposer que l'adsorption des produits de réactions est bien de type monocouche. En revanche, dans le cas du calendaire, l'occupation des sites d'adsorption n'est pas perturbée par les cycles de charge-décharge ce qui favorise la formation de plusieurs couches d'adsorption. Dans ces conditions, les résultats obtenus par le modèle de Langmuir finissent par s'écarter des valeurs mesurées, comme illustré sur la figure 3.24(b).

3.6.3 Modèle de croissance de couche

En vieillissement calendaire, l'accumulation par adsorption de produits de réactions électrochimiques indésirables à la surface des électrodes s'apparente à un phénomène de croissance de couche. La problématique de la modélisation de la croissance de couche à l'interface entre un solide et un milieu liquide ou gazeux a été largement traitée dans la littérature.

Par exemple, on peut s'appuyer sur la modélisation de la cinétique de croissance de couches par épitaxie en microélectronique et de formation de la SEI (*Solid-Electrolyte Interphase*) dans les batteries lithium. Une synthèse bibliographique de quelques travaux menés dans ces différents domaines a montré que les phénomènes de transport et de diffusion sont prépondérants dans la cinétique de croissance d'une couche à la surface d'un substrat et peut, de manière générale, se résumer à l'équation (3.7) :

$$\Delta z(t) = k\sqrt{t} \quad (3.7)$$

où $\Delta z(t)$ est l'épaisseur relative de la couche et k un paramètre de croissance qui dépend notamment des constantes de diffusion des espèces à travers la couche.

La fonction en racine carrée du temps rend compte de la diminution de la vitesse de croissance de couche, notamment due à la diffusion de plus en plus ralentie au fur et à mesure que l'épaisseur augmente. Dans le cas d'une électrode poreuse, cette croissance de couche provoque l'obturation de certains pores au cours du vieillissement. Ce phénomène conduit à une perte de capacité mais également à une augmentation de la résistance du fait de la très faible conductivité de la couche formée.

De manière empirique, l'évolution relative de la capacité et de l'ESR peut être exprimée par les équations (3.8) et (3.9) :

$$\Delta C(t) = \frac{C_0 - A_C \sqrt{t}}{C_0} \quad (3.8)$$

$$\Delta R(t) = \frac{R_0 + A_R \sqrt{t}}{R_0} \quad (3.9)$$

Les paramètres C_0 et R_0 correspondent aux valeurs initiales de capacité et d'ESR respectivement. A_C et A_R sont des paramètres qui dépendent des facteurs de vieillissement calendaire, c'est-à-dire tension et température. La figure 3.25 montre la validation du modèle de croissance de couche en vieillissement CS à différentes tensions de polarisation pour un élément 3000F–2.7V à 60°C. La capacité et l'ESR sont déduites respectivement de la partie imaginaire et de la partie réelle de l'impédance à 100mHz.

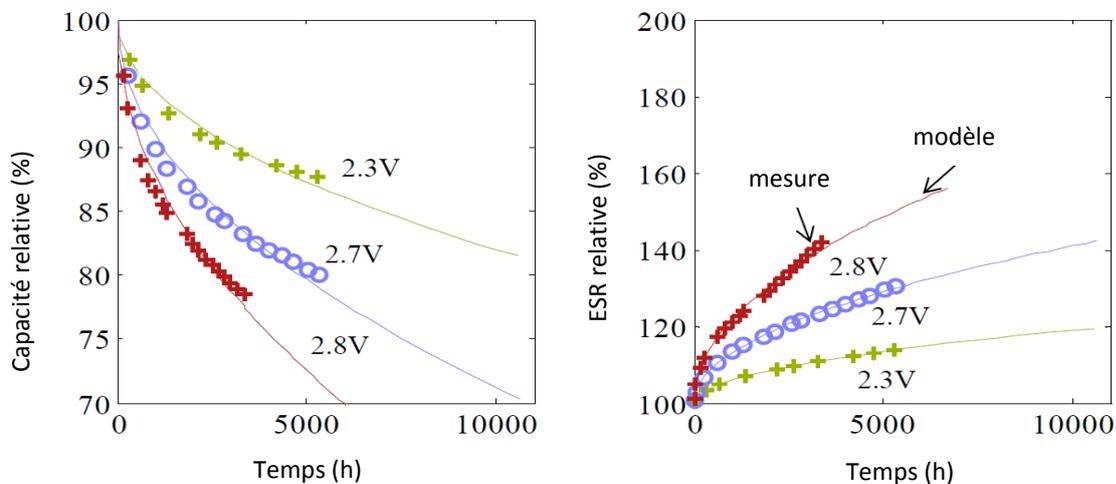


Figure 3.25 – Comparaison modèle de croissance de couche/expérience – Évolution relative de la capacité et de l'ESR d'un élément 3000F–2.7V en vieillissement calendaire

Ces résultats mettent en évidence l'adéquation du modèle de vieillissement avec les résultats expérimentaux à la fois pour l'évolution de la capacité et de l'ESR. Par ailleurs, ce modèle a été validé pour d'autres éléments issus de divers fabricants dans des conditions de vieillissement calendaire identiques.

3.7 Conclusion

L'étude du vieillissement des supercondensateurs (SC) présentée dans ce chapitre correspond à une synthèse des travaux de recherche sur le sujet menés dans l'équipe au travers de plusieurs thèses et projets depuis une dizaine d'années. Ces travaux s'appuient sur une approche combinée expérimentation-modélisation, mettant en œuvre à la fois les outils regroupés au sein de la plateforme CaCySSÉE et des outils logiciels.

La détermination des mécanismes de diminution des performances des SC au cours du vieillissement est complexe principalement lorsqu'il s'agit de les identifier, à l'échelle macroscopique de l'élément, à partir de mesures purement électriques. Ainsi, les méthodes de caractérisation et les modèles comportementaux présentés au chapitre 2 correspondent à une étape importante qui a permis de définir des indicateurs du vieillissement. Ces derniers sont à minima la capacité et la résistance série équivalente mais peuvent correspondre aussi à des paramètres d'un modèle d'impédance.

Dans tous les cas, c'est principalement sur le suivi de ces indicateurs que sont basés les résultats expérimentaux présentés dans ce chapitre et qui ont permis d'étudier différents modes de vieillissement accéléré : cyclage actif, calendaire et modes combinés.

La première partie, dédiée au cyclage actif, a présenté le principe de mise en œuvre de ce mode de vieillissement basé sur la répétition d'un profil de sollicitation en courant de valeur efficace donnée permettant d'obtenir un autoéchauffement de l'élément testé. Les résultats ont permis de quantifier l'influence du niveau de tension et de la température sur l'évolution de la capacité et de l'ESR. Ils ont également permis de mettre en évidence le phénomène de régénération lors des phases d'arrêt du cyclage, principalement au niveau de la capacité. Une étude plus détaillée de cette régénération a montré qu'elle est d'autant plus importante et durable que la tension en fin de phase de cyclage est faible et la température de repos haute.

En vieillissement calendaire, les éléments sont maintenus à tension et température constantes. Les résultats pour plusieurs technologies ont été présentés dans la deuxième partie de ce chapitre pour différentes valeurs de tension et de température. L'évaluation du vieillissement a été faite à partir du suivi des paramètres des modèles CPE et multi-pores. Ces deux approches ont mis en évidence la modification de la porosité des électrodes en fonction du vieillissement.

Le cas du vieillissement calendaire en régime non-stationnaire et combiné avec des phases de cyclage a été étudié dans la troisième partie. Les résultats des essais avec superposition d'ondulations de courant n'ont pas montré d'influence de ces ondulations sur l'évolution des performances. Il semble donc que, dans ces conditions, la structure poreuse des électrodes ne soit pas affectée. Pour le cyclage thermique lent, les résultats montrent le facteur d'accélération prédominant est la température la plus chaude du cycle et confirment que la loi d'accélération du vieillissement dépend non-linéairement de la température. Pour le mode combiné cyclage-calendaire, les résultats mettent en évidence que la présence de phases de cyclage accélère la diminution de la capacité principalement en début d'essai.

Enfin, en s'appuyant sur les différents résultats, deux modèles décrivant l'évolution de la capacité en fonction du vieillissement ont été proposés. Ces deux modèles ne sont pas fondamentalement opposés ou en contradiction. Le premier, qui s'appuie sur l'isotherme de Langmuir traduit des phénomènes d'adsorption à la surface des électrodes. Le second, basé sur un modèle de croissance de couche traduit des phénomènes qui impactent plutôt le volume intérieur des pores. Au final, une combinaison de ces deux modèles pourrait sans doute améliorer davantage la précision, notamment dans le cas de contraintes combinées.

Chapitre 4

Étude du vieillissement d'accumulateurs lithium-ion et méthode de détermination de l'état de santé

Sommaire

4.1 Introduction	95
4.2 Principaux mécanismes de dégradation	97
4.2.1 Au niveau de l'électrode négative	97
4.2.2 Au niveau de l'électrode positive	98
4.2.3 Au niveau de l'électrolyte, du séparateur et des collecteurs de courant	98
4.3 Vieillissement en cyclage actif	99
4.3.1 Spécificités et mise en œuvre des essais	99
4.3.2 Synthèse des résultats pour une technologie NCA	100
4.4 Vieillissement calendaire	101
4.4.1 Spécificités et mise en œuvre des essais	101
4.4.2 Synthèse des résultats pour une technologie NCA	102
4.5 Vieillissement combiné cyclage–calendaire	103
4.5.1 Spécificités et mise en œuvre des essais	103
4.5.2 Synthèse des résultats	103
4.6 Modélisation du vieillissement	105
4.6.1 Modèles basés sur la croissance de la SEI	105
4.6.2 Modèles basés sur une approche différentielle	106
4.7 Estimation du SOH à partir de la phase de recharge à tension constante	108
4.7.1 Principe de recharge et durée des phases CC et CV	108
4.7.2 Exploitation du courant en phase CV	109
4.8 Conclusion	110

4.1 Introduction

Dans le domaine du transport automobile, le développement du véhicule électrique ou hybride et l'enjeu économique pour les constructeurs dépendent très fortement des performances des batteries pour lesquelles la durée de vie souhaitée doit être compatible avec celle du véhicule. Les problématiques de fiabilité et de sûreté de fonctionnement du système de stockage doivent donc être abordées dès la phase de conception.

Dans le cas des batteries, l'obtention de modèles robustes de durée de vie repose sur l'identification des mécanismes de dégradation des performances et de défaillance pour les différents modes de vieillissement qui composent la vie des éléments ou du module en usage réel. Ainsi, l'estimation précise de la durée de vie des batteries pour véhicules électriques représente un enjeu économique majeur pour les constructeurs automobiles et les gestionnaires de flottes de véhicules.

Cette estimation est complexe, car elle ne dépend pas uniquement des kilomètres parcourus ou de la durée d'utilisation du véhicule. En effet, les conditions d'usage réel, environnementales et aussi les stratégies de recharge ont un impact sur l'évolution des performances et sur la fiabilité des batteries. L'analyse et l'exploitation de résultats issus de retours d'expérience sur des véhicules en usage réel sont particulièrement délicates du fait de la forte variabilité des conditions d'essais.

Dans ce contexte, seuls des essais en laboratoire permettent réellement d'identifier les principaux facteurs de vieillissement et sont susceptibles de fournir des résultats exploitables pour quantifier un état de santé de la batterie et estimer sa durée de vie. Toutefois, ces campagnes d'essais demeurent longues et coûteuses, même si les tests sont accélérés. De plus, en raison du nombre limité d'échantillons et de voies d'essais, le plan d'expérience est généralement réduit. Enfin, la variété des technologies batteries et leur évolution sont importantes. Dans ces conditions, à partir de résultats expérimentaux rares, la modélisation est cruciale pour prédire l'état de santé des éléments, évaluer leur durée de vie, voire extrapoler ces modèles à des technologies batterie voisines.

Après une première partie dans laquelle sont décrits les principaux mécanismes de dégradation des performances des batteries lithium-ion, ce chapitre fait la synthèse des méthodes et résultats de tests de vieillissement accéléré appliqués à plusieurs technologies d'éléments lithium-ion. La majeure partie des résultats présentés dans ce chapitre est issue des projets collaboratifs SIMSTOCK et SIMCAL portant sur l'étude du vieillissement en mode cyclage actif et en mode calendaire respectivement et sur le travail de thèse d'Akram Eddahech [76]. L'organisation du chapitre tente de respecter et de mettre en évidence la méthodologie commune mise en œuvre pour l'étude de ces deux modes de vieillissement, de manière individuelle ou combinée.

Quel que soit le mode de vieillissement étudié, il est nécessaire d'identifier de prime abord, par exemple sur la base d'une étude bibliographique, les principaux facteurs qui influent sur les performances des éléments et qui serviront à construire le plan d'expérience. Souvent, la matrice de ce plan d'expérience doit être réduite pour des raisons de durée d'essais, de disponibilité des bancs de test et de coût. Ensuite, un protocole de caractérisation est défini pour suivre l'évolution des indicateurs de performances au cours du vieillissement. Ce protocole doit garantir une reproductibilité aussi parfaite que possible des conditions de caractérisation pour limiter les incertitudes de mesure. Dans le cas des batteries, la capacité et la résistance interne représentent les indicateurs classiques de performance, complétés éventuellement par des mesures par spectroscopie d'impédance. Bien que le vieillissement soit accéléré, les durées d'essais atteignent souvent plusieurs mois. Dans un esprit de synthèse, ce chapitre présente quelques résultats expérimentaux jugés pertinents issus des bases de données constituées au cours des campagnes d'essais.

L'exploitation des résultats expérimentaux doit permettre, dans un premier temps, de dégager des tendances d'évolution des performances qui sont ensuite confrontés à des lois empiriques ou semi-empiriques. L'objectif est d'identifier un ou plusieurs mécanismes de dégradation de premier ordre et de pondérer, au travers d'une relation linéaire ou non, l'influence des différents facteurs de vieillissement. Une partie de ce chapitre est consacrée à la mise en œuvre de cette démarche et à la validation de modèles de vieillissement.

Enfin, la dernière partie du chapitre porte sur une méthode innovante d'estimation de l'état de santé d'une batterie lithium-ion basée sur l'exploitation de la phase de recharge à tension constante. Cette méthode, qui a fait l'objet d'un brevet, a été validée sur plusieurs technologies lithium-ion.

4.2 Principaux mécanismes de dégradation

La réduction des performances des batteries lithium-ion est due à des mécanismes de dégradation, majoritairement au niveau des électrodes mais également au niveau du séparateur, de l'électrolyte et des collecteurs de courant, comme illustré sur la figure 4.1, [91]. La plupart de ces mécanismes sont caractérisés par des cinétiques complexes et difficilement quantifiables. Ils peuvent être déclenchés par des conditions particulières et combinées de tension, température, état de charge, niveau de courant ou bien initiés dès le début de vie de l'élément et se cumuler jusqu'à sa défaillance.

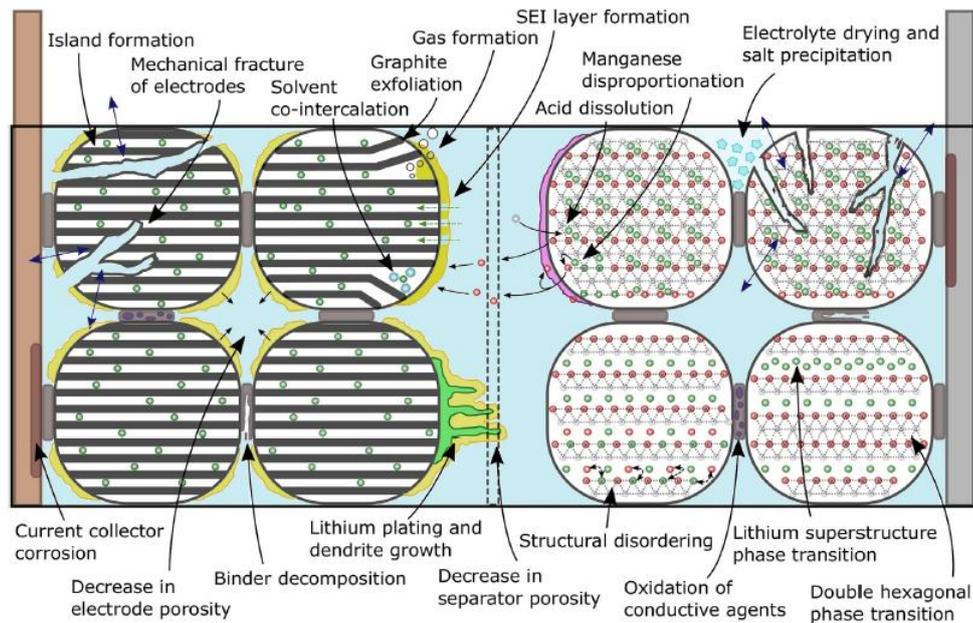


Figure 4.1 – Illustration des principaux mécanismes de dégradation au sein d'un accumulateur lithium-ion [91]

4.2.1 Au niveau de l'électrode négative

- **Croissance de la SEI**

La SEI est une couche de passivation qui résulte de réactions entre le graphite de l'anode et l'électrolyte. Les espèces formant cette couche sont susceptibles de réagir avec le dioxyde de carbone et les éventuelles traces d'eau contenus dans l'électrolyte, pour former des carbonates de lithium qui, à leur tour, peuvent réagir avec les molécules de solvant de l'électrolyte tel que le carbonate d'éthylène [92][93].

La présence de ces produits de réactions à la surface de l'anode retarde le processus d'intercalation. L'épaisseur de la SEI augmente au fur et à mesure que les réactions de décomposition ont lieu. De plus, elle devient instable et se fissure du fait de la dilatation et de la contraction du réseau de graphite lors de l'insertion et de la désinsertion des ions Li^+ .

- **Modification de la structure du graphite**

Le fonctionnement à fort niveau de courant et à SOC élevé induit des contraintes mécaniques sur le réseau de graphite de l'anode en raison du fort gradient de concentration en ions Li^+ . Ces contraintes mécaniques, dues à l'insertion/désinsertion des ions Li^+ et à la co-insertion/co-désinsertion de molécules de solvant, conduisent à des fissurations et à des désordres de la structure de l'anode [92]. On parle dans ce cas de phénomène d'exfoliation du graphite.

- **Perte de lithium cyclable**

La croissance de la SEI représente la cause principale de perte d'ions Li^+ à l'origine de l'augmentation de la résistance de transfert de charges, de la réduction de la surface de l'anode en graphite et par conséquent, de la perte irréversible de capacité [94][95].

La perte irréversible du lithium cyclable dépend également de la surface spécifique des particules de graphite. La perte de capacité sera plus faible pour une anode en graphite de faible surface spécifique car la quantité de produits de réactions sera plus faible [96].

- **Électrodéposition du lithium**

Le dépôt du lithium (*lithium plating*) à la surface de l'anode est dû à l'intercalation du lithium dans le réseau de graphite au cours de charges à forts niveaux de courant ou à basse température. Ce processus réduit les performances de l'élément et diminue sa sécurité à cause de la formation de dendrites sous forme de lithium métallique, susceptibles de percer le séparateur et d'induire des courts-circuits internes. Il est très dépendant des propriétés des matériaux des électrodes et de l'électrolyte et se manifeste par la présence d'un plateau sur la courbe d'évolution de la tension en fonction du temps en décharge à courant constant.

4.2.2 Au niveau de l'électrode positive

Parmi les principaux mécanismes de dégradation à l'électrode positive illustrés sur la figure 4.1, on retiendra :

- **Désordre de la structure cristalline**

Le processus d'insertion et de désinsertion des ions Li^+ entraîne des modifications de volume molaire des matériaux composant la cathode ce qui conduit à des contraintes mécaniques importantes et par conséquent à un désordre de la structure cristalline [97].

- **Dissolution des matériaux**

Dans certaines conditions, une dissolution des matériaux qui composent la cathode peut apparaître et causer un dépôt pouvant s'étendre jusqu'à l'anode par migration.

4.2.3 Au niveau de l'électrolyte, du séparateur et des collecteurs de courant

Dans la majorité des cas, la plage de tension utile d'un élément lithium-ion se situe au-delà de la fenêtre de stabilité thermodynamique de l'électrolyte. À faible niveau de tension, il se produit une oxydation de l'électrolyte qui participe à la formation de la SEI au niveau de l'anode. En revanche, à la tension nominale, la décomposition de l'électrolyte peut se traduire par un dépôt recouvrant la surface active de la cathode.

La décomposition de l'électrolyte engendre également des impuretés qui peuvent migrer au niveau du séparateur et diminuer sa conductivité ionique, notamment à cause de la réduction de la porosité.

Enfin, au niveau des collecteurs de courant, des phénomènes de corrosion peuvent apparaître, en particulier lorsque les plages de variation des potentiels sont grandes et qu'il existe de fortes interactions avec les matériaux des électrodes. L'intégrité mécanique et la conductivité des collecteurs de courant sont alors dégradées, entraînant une répartition non uniforme des densités de courant et des points chauds.

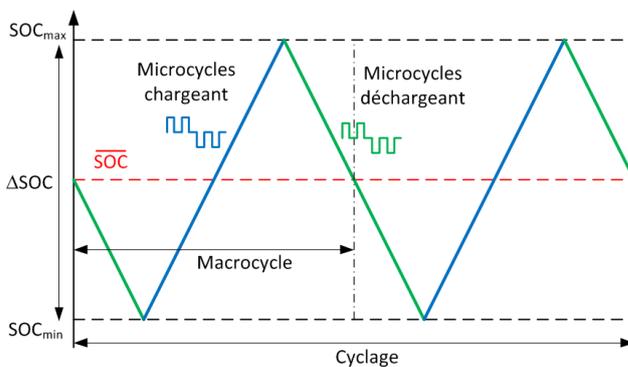
4.3 Vieillessement en cyclage actif

Le principe de base des tests de vieillissement accéléré en cyclage actif des batteries lithium-ion est sensiblement identique à celui présenté au §3.2, p. 68 pour les supercondensateurs. Dans les deux cas, les échantillons échangent de l'énergie sous forme de chaleur de nature électrique avec leur environnement de test, ce qui conduit à des variables d'état non stationnaires au sens de la thermodynamique. Les différences par rapport aux SC portent principalement sur la définition des profils de sollicitation et sur la nécessité d'effectuer, au cours des essais, des recharges complètes pour recalibrer le niveau d'état de charge. Cette partie correspond à une synthèse des résultats de vieillissement en cyclage actif pour une technologie NCA.

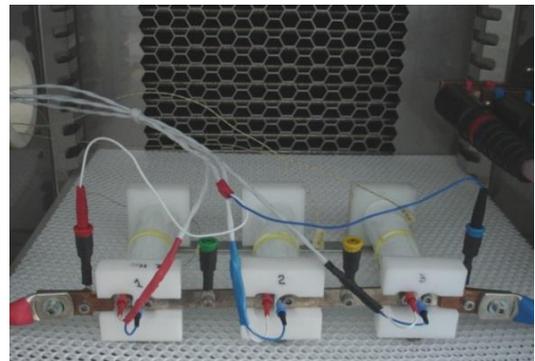
4.3.1 Spécificités et mise en œuvre des essais

Dans le cas du cyclage actif, les principaux facteurs de vieillissement sont l'état de charge moyen (\overline{SOC}), la plage d'état de charge balayée (ΔSOC), les niveaux de courant en charge et en décharge (I_c et I_d), la température et la quantité de charge échangée (*Charge Throughput*). Ces facteurs sont utilisés pour définir la matrice du plan d'expériences. Pour des raisons de coût et de disponibilité des voies de test, deux valeurs pour chaque facteur ont été choisies. Ce plan d'expérience a ensuite été réduit à 12 essais pour ne retenir que les conditions a priori les plus sévères.

Le principe du cyclage actif est basé sur la définition d'un profil de sollicitation en courant comme illustré sur la figure 4.2(a). Ce profil est composé d'une succession de macrocycles constitués de microcycles eux-mêmes composés de pulses de charge et de décharge séparés par des phases de pause. Les niveaux de courant I_c et I_d sont ajustés pour obtenir des microcycles chargeant ou déchargeant à l'intérieur de la fenêtre ΔSOC définie. La dérive inévitable du \overline{SOC} conduit à procéder à une recharge complète et à un recalage à la fin de la période de cyclage.



(a) Profil de cyclage actif – Définition des micro- et macrocycles



(b) Module de 3 éléments NCA 7Ah en série

Figure 4.2 – Mise en œuvre d'essais de cyclage actif sur des éléments lithium-ion

Les essais de cyclage actif sont réalisés sur des assemblages de 3 éléments en série, instrumentés de manière individuelle en tension et en température, comme illustré sur la figure 4.2(b) pour des éléments NCA 7Ah.

L'évolution des performances et la quantification de l'état de santé des éléments sont basées sur des caractérisations dans le domaine temporel et fréquentiel (EIS) réalisées périodiquement tout au long des tests de cyclage actif [98].

4.3.2 Synthèse des résultats pour une technologie NCA

Les caractérisations temporelles réalisées sur des éléments NCA 7Ah comprennent une mesure de la capacité en décharge à 1C et des mesures de résistance interne à différents niveaux de courant et différentes valeurs de SOC. Les résultats de ces caractérisations périodiques à 25°C pour un élément vieilli en cyclage actif à 45°C sont représentés sur la figure 4.3(a).

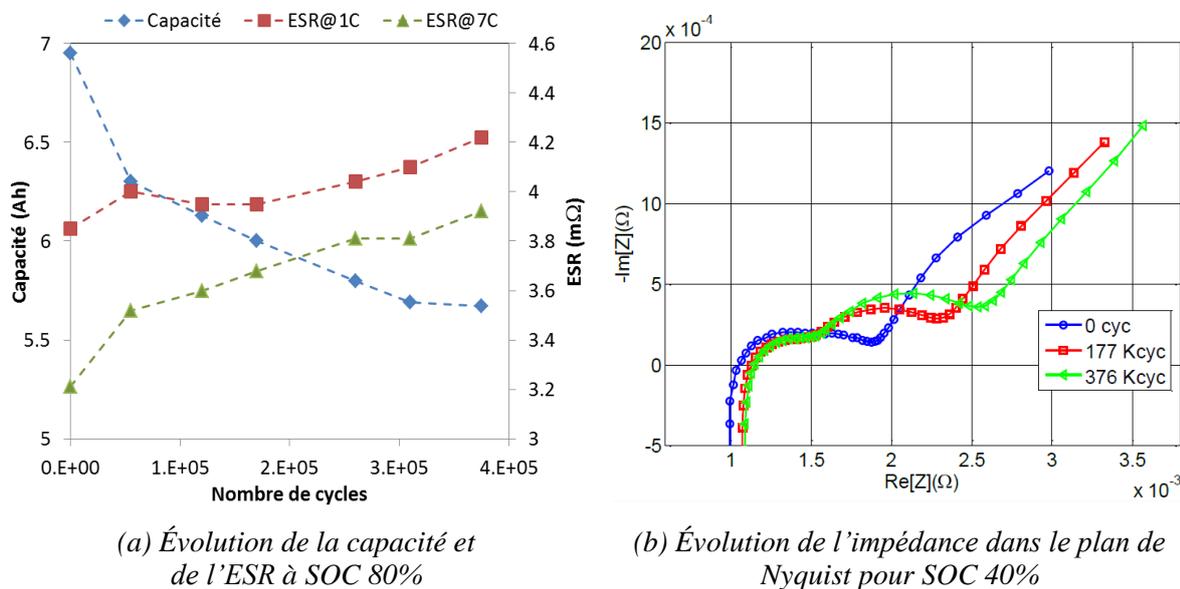


Figure 4.3 – Résultats des caractérisations temporelles et fréquentielles à 25°C pour un élément NCA 7Ah en vieillissement en cyclage actif à 45°C

Au bout de 376000 micro-cycles, soit environ 5000h de cyclage, la diminution de la capacité atteint 18.7%. Cette perte de capacité est essentiellement due à la consommation continue et irréversible du lithium et à la croissance de la SEI [99]. L'augmentation de la résistance interne atteint 21.4% à 7C et 10.1% à 1C. Elle est principalement due à la baisse de conductivité de l'électrolyte causée par sa décomposition au cours du vieillissement [100]. L'influence du niveau de courant (C_{rate}) sur la valeur de résistance interne semble indiquer une limitation de la densité de courant due à des phénomènes de transfert de charges ou de diffusion.

Les résultats des caractérisations temporelles sont complétés par des mesures par spectroscopie d'impédance réalisées à 25°C à différents SOC sur une plage de fréquences [10mHz, 10kHz], comme illustré sur la figure 4.3(b) pour un SOC de 40%. Ces résultats mettent en évidence l'apparition d'un deuxième arc de cercle dans la gamme des moyennes fréquences dont la largeur augmente avec le vieillissement. Ce comportement traduit une augmentation de la résistance de transfert de charges due principalement à la croissance de la SEI. En revanche, les mécanismes à cinétique lente telle que la diffusion sont peu affectés par le vieillissement. Il en est de même pour la partie réelle de l'impédance à imaginaire nul, associée à la résistance de contact électrodes-collecteurs de courant et à la conduction ionique au niveau du séparateur.

L'exploitation des résultats de caractérisation périodique EIS pour l'identification des paramètres d'un modèle d'impédance met en évidence la dépendance des résistances de transfert de charges avec le vieillissement, comme représenté sur la figure 4.4.

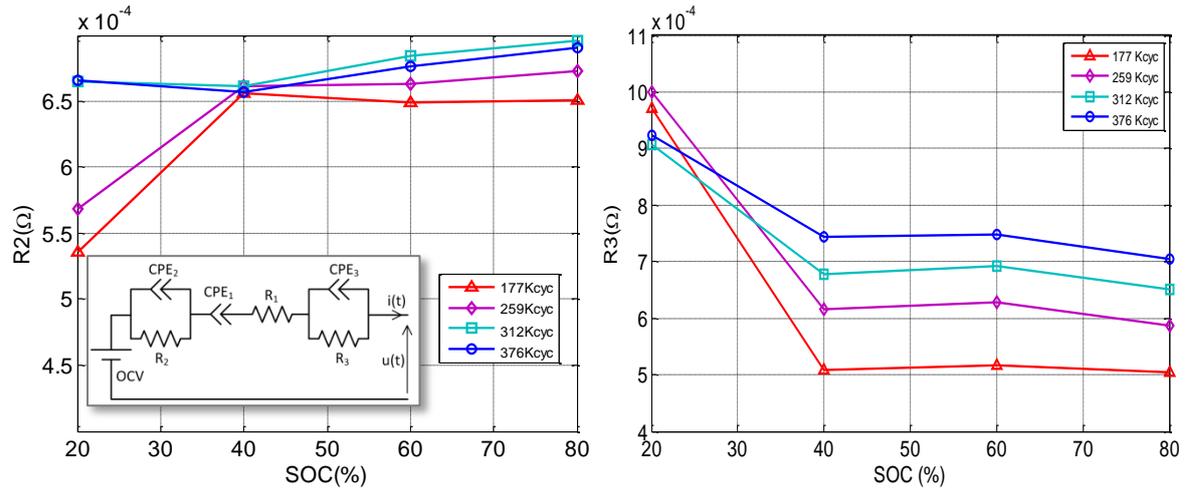


Figure 4.4 – Évolution des résistances de transfert de charges en fonction du vieillissement

Ces résultats montrent qu'une des deux résistances de transfert de charges (R_3) augmente de manière significative et monotone avec le vieillissement, en particulier sur la plage de SOC [40%,80%]. Ce comportement traduit des modifications au niveau de la SEI (augmentation de l'épaisseur, baisse de la conductivité) qui limitent le processus de transfert de charges aux interfaces électrodes–électrolyte.

4.4 Vieillessement calendaire

Dans cette partie, on propose une synthèse de quelques résultats de vieillissement calendaire d'éléments lithium-ion. Dans ce mode particulier de vieillissement, les échanges énergétiques entre les échantillons et l'environnement de test sont réduits au minimum. Dans le cadre d'applications VE et VEH, la prise en compte de ce mode dans l'estimation de la durée de vie de la batterie est particulièrement importante car, dans le cas d'un véhicule particulier, les durées d'immobilisation représentent une part importante de la vie du véhicule. Le vieillissement calendaire intervient de manière implicite sur toute la durée de vie de la batterie, que celle-ci soit sollicitée ou non.

Les essais ont été menés sur des éléments NMC 12Ah, NCA 7Ah, LMO 5.3Ah et LFP 8Ah. Cependant, dans cette partie, seuls les résultats obtenus sur les éléments NCA sont présentés afin de pouvoir comparer avec les résultats de cyclage actif présentés au §4.3, p. 99 pour cette même technologie.

4.4.1 Spécificités et mise en œuvre des essais

En vieillissement calendaire, les éléments sont placés à un certain niveau de SOC et à température fixe puis laissés en circuit ouvert. À cause de l'autodécharge et pour éviter des dérives, des recalages du niveau de SOC sont nécessaires et sont généralement faits à l'occasion des caractérisations périodiques. Le plan d'expérience mis en œuvre comprend 3 températures (30°C, 45°C et 60°C) et 3 niveaux de SOC (30%, 65% et 100%).

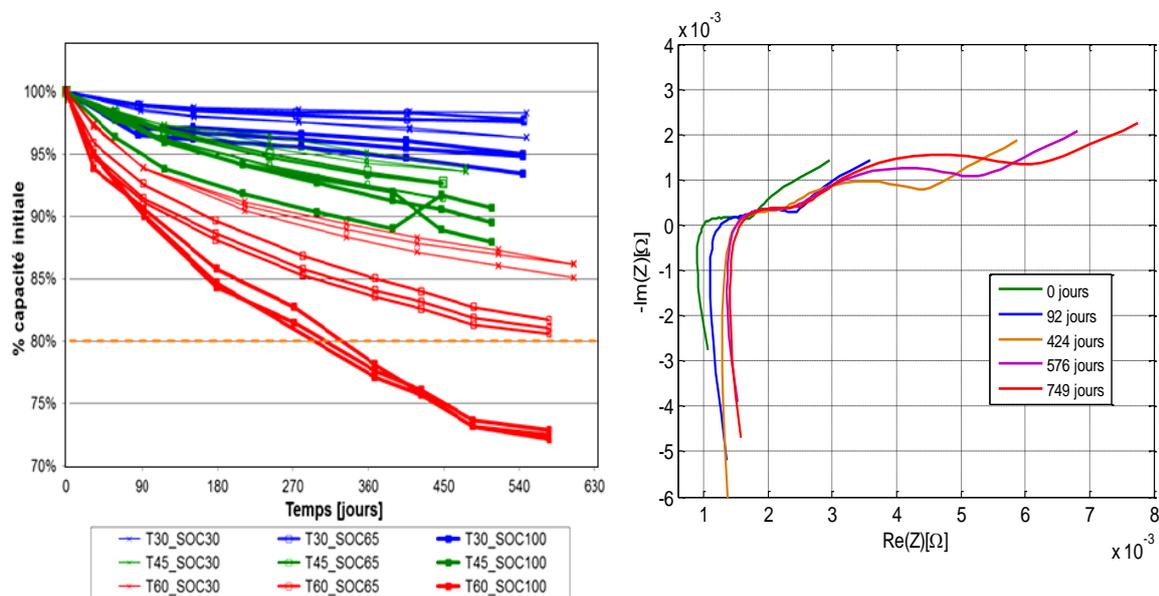
Le suivi de l'état de santé des éléments repose sur des caractérisations périodiques temporelles et fréquentielles, réalisées à 25°C. De plus, ces caractérisations permettent de déterminer la capacité résiduelle à l'issue de chaque période de vieillissement qui servira au recalage du SOC et à assurer ainsi un taux d'insertion du lithium constant.

4.4.2 Synthèse des résultats pour une technologie NCA

Les résultats de vieillissement calendaire, sur des durées d'essai allant jusqu'à 600 jours environ, ont montré l'influence significative du SOC et de la température sur la diminution des performances, sur les 4 technologies testées (NCA, LMO, NMC et LFP).

Ainsi, la figure 4.5(a) illustre, à titre d'exemple, l'évolution relative de la capacité pour des groupes de 3 éléments NCA 7Ah testés dans différentes conditions. Ces résultats mettent en évidence que l'augmentation de la température accroît l'influence du SOC sur l'accélération du vieillissement. En effet, on constate sur la figure 4.5(a) que le faisceau de courbes correspondant à 60°C (en rouge) est plus large que celui à 30°C (en bleu).

Pour une température de 60°C et un SOC de 100%, la limite de 20% de perte de capacité est atteinte au bout de 320 jours environ alors qu'à 30°C et SOC 100% cette perte est inférieure à 5% pour une même durée.



(a) Évolution relative de la capacité pour différentes conditions de vieillissement

(b) Évolution de l'impédance (vieillissement à SOC100%, 60°C)

Figure 4.5 – Résultats des caractérisations temporelles et fréquentielles à 25°C pour un élément NCA 7Ah en vieillissement calendaire

Les résultats d'impédance, illustrés sur la figure 4.5(b), pour un vieillissement à un SOC de 100% et une température de 60°C, montrent l'apparition et l'élargissement d'un deuxième arc de cercle au cours du temps. Ce phénomène, qui intervient dans une gamme de moyenne fréquence est attribué principalement à la croissance de la SEI et a également été observé sur les spectres d'impédance relevés au cours des essais de cyclage actif (cf. figure 4.3(b), p. 100). En revanche, pour les technologies NMC et LFP testées dans des conditions identiques, un seul arc de cercle est présent [76].

La figure 4.5(b) montre également une légère augmentation de la partie réelle de l'impédance à imaginaire nul qui peut être attribuée à une augmentation de la résistance de contact entre les matériaux d'électrodes et les collecteurs de courant.

4.5 Vieillissement combiné cyclage-calendaire

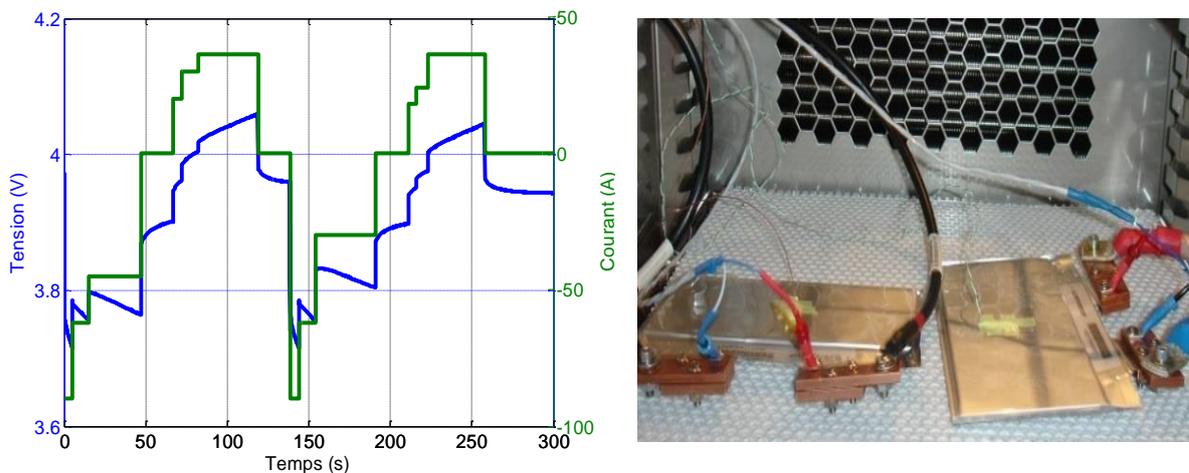
L'objectif principal d'un mode de vieillissement combiné cyclage-calendaire est de déterminer le couplage de ces deux modes et de proposer une loi de vieillissement mieux adaptée aux conditions d'usage réel d'une batterie. Il s'agit également de confirmer ou non si le phénomène de régénération des performances ralentit le vieillissement global par rapport à un cyclage actif continu. La campagne d'essais de vieillissement combiné a été réalisée sur des éléments NMC 12Ah sur une durée avoisinant les 500 jours.

4.5.1 Spécificités et mise en œuvre des essais

Le plan d'expérience des essais de vieillissement combiné s'appuie sur la définition de deux scénarios d'usage hebdomadaire répétés jusqu'à atteindre les critères d'arrêt classiques (-20% de capacité et +100% d'ESR).

Le premier scénario comprend un cyclage sur 5 jours puis une phase calendaire de 2 jours pendant laquelle les éléments sont dans un état déchargé (SOC=0%). Le second scénario correspond à un cyclage continu. Le profil de cyclage utilisé correspond à une succession de microcycles composés de créneaux de charge-décharge à des niveaux de courant allant de 1.5C à 3C en charge et de 1.5C à 7.5C en décharge. Ces niveaux sont ajustés pour obtenir des microcycles chargeant ou déchargeant.

À titre d'exemple, la réponse en tension d'un élément à un microcycle déchargeant est illustrée sur la figure 4.6(a). Au final, la plage de SOC balayée s'étend de 30% à 80%, (Δ SOC=50%).



(a) Profil de cyclage (microcycle déchargeant)

(b) Éléments NMC 12Ah (type pouch)

Figure 4.6 – Mise en œuvre des essais de vieillissement combiné cyclage-calendaire sur la plateforme CaCySSÉE

Pour évaluer l'influence de la température, chaque scénario a été réalisé à 45°C et 55°C. La figure 4.6(b) illustre deux échantillons sous test dans leur enceinte climatique.

4.5.2 Synthèse des résultats

Le suivi de l'évolution de la capacité et de l'ESR est réalisé par une méthode de caractérisation en ligne au cours des phases de cyclage. Les résultats expérimentaux pour les deux scénarios, aux deux températures, sont représentés sur la figure 4.7.

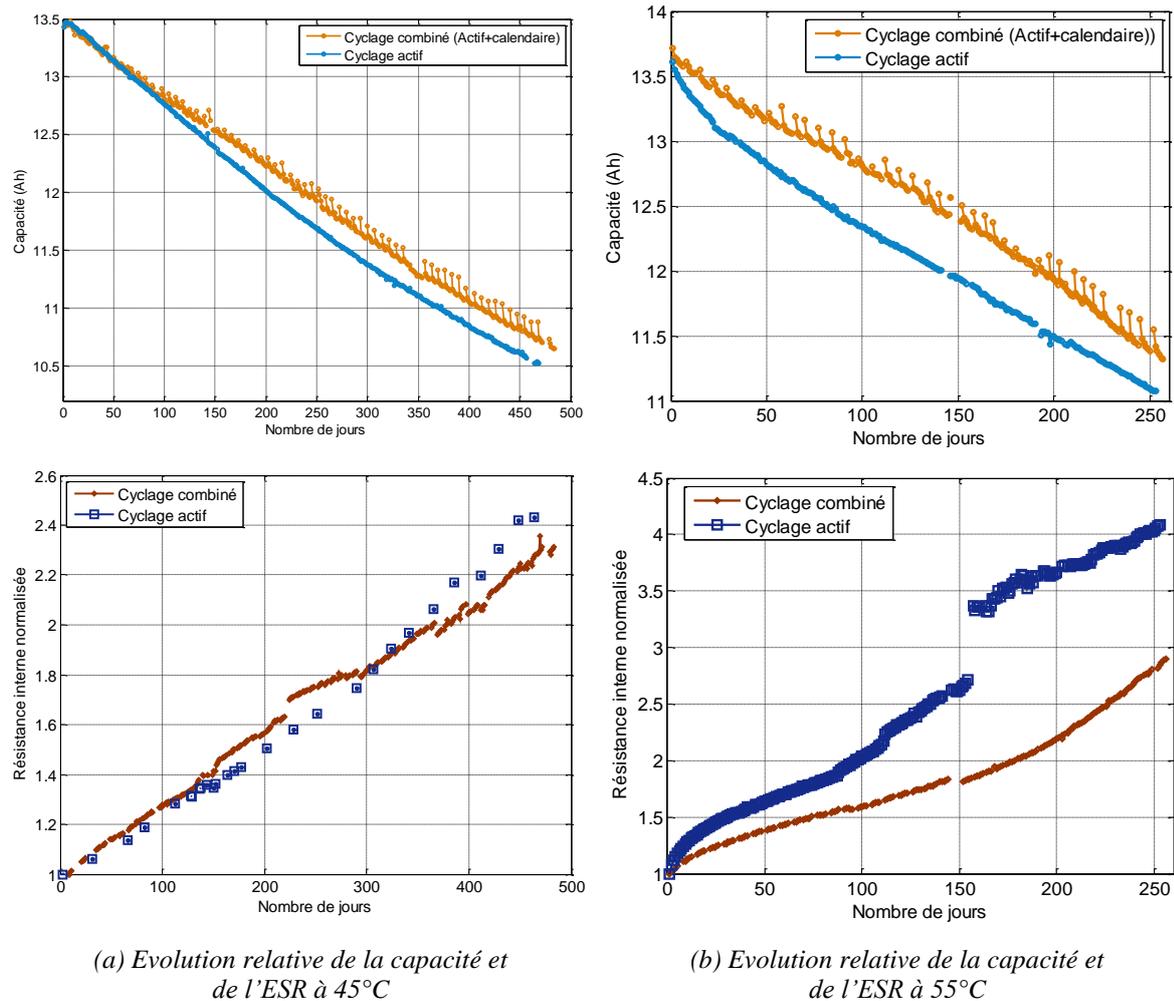


Figure 4.7 – Résultats de caractérisation temporelle pour des essais de vieillissement en cyclage continu et en mode combiné cyclage-calendaire (NMC 12Ah, 45°C et 55°C)

Outre l'accélération du vieillissement engendré par l'augmentation de température, dans le cas du mode combiné cyclage-calendaire, ces résultats mettent en évidence la présence d'un phénomène de régénération de la capacité pendant les phases de pause. Ce phénomène, également observé sur les SC (cf. §3.2.4, p. 73), est engendré principalement par une redistribution de charges au niveau des électrodes, notamment à la négative qui est constituée de graphite.

D'autre part, dans le cas du cyclage actif en continu, on peut observer une rupture de pente sur l'évolution de la capacité qui intervient plus ou moins tôt selon la température. En revanche, dans le cas du mode combiné, la perte globale de capacité suit une évolution quasi-linéaire. Ainsi, après une phase de début de vie, les vitesses de perte de capacité pour les deux modes sont sensiblement identiques.

La sévérité du cyclage actif continu par rapport au mode combiné est mise en évidence de manière significative sur l'évolution de l'ESR à 55°C, représenté au bas de la figure 4.7(b). Pour un état de vieillissement avancé ($\Delta\text{ESR}=+300\%$), les résultats de l'essai de cyclage continu, montrent une augmentation soudaine au bout de 160 jours qui traduit une rupture du contact entre les matériaux d'électrode et les collecteurs de courant.

4.6 Modélisation du vieillissement accéléré

Dans cette partie, on s'intéresse à la modélisation du vieillissement accéléré des batteries lithium-ion. Une première approche, dite directe, conduit à un modèle d'évolution de la capacité en fonction de la racine carrée du temps. Ce modèle est ensuite complété pour prendre en compte le phénomène de régénération observé lors des arrêts de cyclage. Une deuxième approche, dite différentielle, est également présentée.

4.6.1 Modèles basés sur la croissance de la SEI

D'après la littérature, la SEI représente la cause principale du vieillissement des accumulateurs lithium-ion. L'épaisseur de cette couche a pour effet de limiter l'efficacité du mécanisme d'insertion et de désinsertion des ions dans les structures d'électrodes, ce qui conduit à la perte de capacité. En considérant que le transport des ions au travers de la SEI est assimilable à un phénomène diffusif, la plupart des modèles de perte de capacité basés sur cette hypothèse sont de la forme de l'équation (4.1), [101][102][103].

$$\Delta Q(t) = A \cdot \sqrt{t} + B \quad (4.1)$$

où ΔQ est la perte de capacité (en Ah) et A et B sont des paramètres d'ajustement.

La validation de cette loi en racine carrée du temps dans le cas d'un vieillissement en cyclage actif continu est illustrée sur la figure 4.8(a).

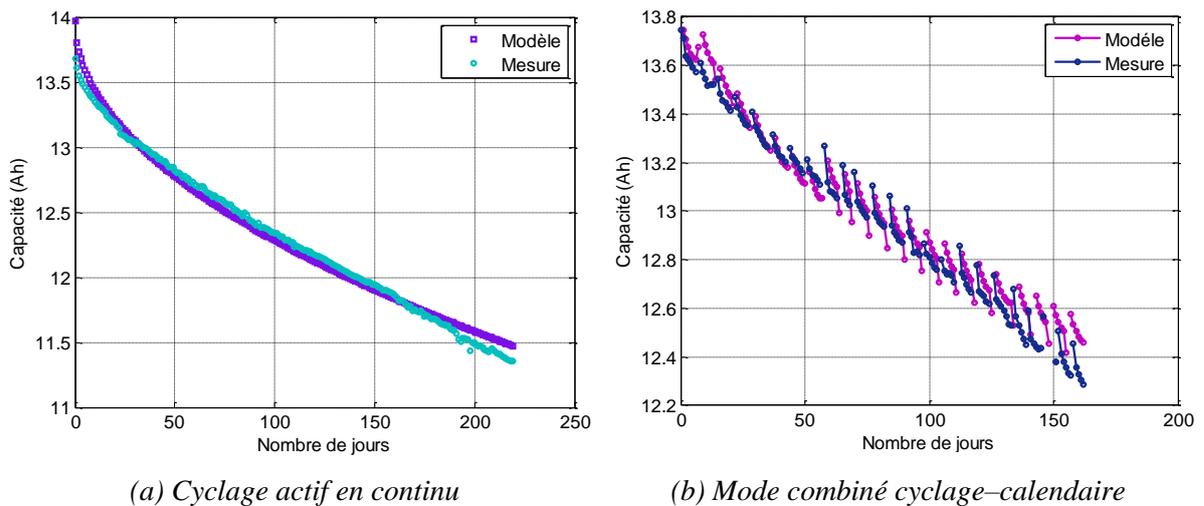


Figure 4.8 – Comparaison expérience/simulation de l'évolution de la capacité en mode cyclage continu et en mode combiné cyclage–calendaire (NMC 12Ah, 55°C)

Pour modéliser l'évolution de la capacité en vieillissement combiné, le modèle précédent est couplé à un modèle de régénération qui calcule la capacité récupérée en fonction du temps de pause et du SOC à l'arrêt du cyclage. La validation de ce modèle est présentée sur la figure 4.8(b) sur une durée de 160 jours.

Une approche similaire de modélisation semi-empirique du vieillissement a été proposée par Smith et al. du NREL (*National Renewable Energy Laboratory*) [104]. Elle conduit à une loi d'évolution de perte de capacité dans laquelle on distingue la part de dégradation liée au cyclage (fonction du nombre de cycles) et celle liée au vieillissement calendaire (fonction du temps).

Le modèle est défini par le système d'équations suivant :

$$Q = \min(Q_{Li}, Q_{active}) \quad (4.2)$$

avec :

$$Q_{Li} = b_0 + b_1 \cdot t^z + b_2 \cdot N \quad (4.3)$$

$$Q_{active} = c_0 + c_1 \cdot N \quad (4.4)$$

Q est la capacité disponible à un état de santé donné, Q_{Li} la capacité liée à la quantité de lithium cyclable, Q_{active} la capacité liée à la quantité de matière active présente au niveau des électrodes et N le nombre de cycles de sollicitation électrique, thermique ou mécanique. L'identification des paramètres du modèle pour différentes technologies conduit la plupart du temps à choisir $z = 0.5$, ce qui correspond au modèle classique de croissance de la SEI. Enfin, ce modèle permet de reproduire le phénomène de rupture de pente observé sur l'évolution de la capacité sur certaines technologies, comme illustré sur la figure 4.9 pour un élément de type LMO en cyclage actif continu.

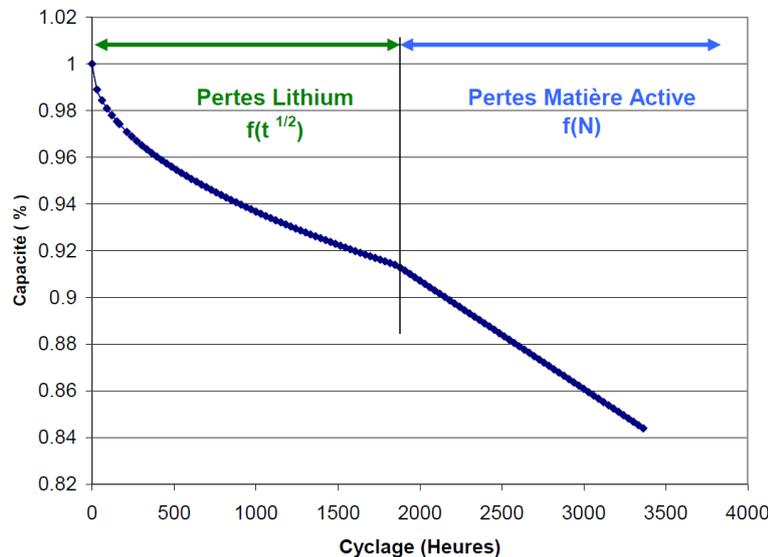


Figure 4.9 – Modèle de vieillissement semi-empirique (NREL) appliqué à un élément LMO en cyclage actif continu

La principale limitation de ce type de modèle réside dans le fait que les facteurs de vieillissement sont considérés constants. Dans l'état, ce modèle ne permet pas de simuler l'évolution de la capacité pour un mode de vieillissement combiné cyclage–calendaire ou en présence de variations de température.

4.6.2 Modèles basés sur une approche différentielle

Dans l'approche différentielle, on considère que chaque facteur de vieillissement appliqué à l'instant t conduit à une évolution des indicateurs (par exemple la capacité) à l'instant $t+\Delta t$. Par conséquent, il s'agit de déterminer une relation univoque entre vitesse de dégradation et facteurs de vieillissement. Cette approche, qui repose sur la notion de cumul de dommages, est identique à celle mise en œuvre pour modéliser la vitesse de dégradation des supercondensateurs et décrite au §3.6.1, p. 88.

L'évolution de la capacité liée à la perte de lithium cyclable peut être modélisée par le système d'équations suivant :

$$\frac{dQ_{Li}}{d\sqrt{t}} = a \quad (4.5)$$

$$a = a_{00} + a_{01} \cdot X_1 + a_{02} \cdot X_2 + a_{03} \cdot X_3 + a_{04} \cdot X_4 \quad (4.6)$$

où X_1 , X_2 , X_3 et X_4 correspondent aux différents facteurs de vieillissement, comme par exemple le courant I , la température T , la quantité de charge échangée CT (*Charge Throughput*) et la fenêtre d'état de charge ΔSOC . Le terme n'est pas nécessairement une application linéaire des différents facteurs. La contribution au vieillissement de chaque facteur peut être prise en compte au travers d'une loi spécifique, comme par exemple la loi d'Arrhenius pour la température.

Une combinaison des approches « NREL » et différentielle conduit à une nouvelle forme de modèle de perte de lithium cyclable, correspondant au système suivant :

$$Q = \min(Q_{Li}, Q_{active}) \quad (4.7)$$

$$\frac{dQ_{Li}}{dt} = d_0 + \frac{d_1}{t^{1/2}} \quad (4.8)$$

$$Q_{active} = e_0 + e_1 \cdot t \quad (4.9)$$

Ce modèle a été validé sur plusieurs technologies et pour différentes conditions de vieillissement. Les évolutions relatives de capacité mesurées et simulées pour des éléments NCA et LMO sont représentées sur la figure 4.10(a) et la figure 4.10(b) respectivement.

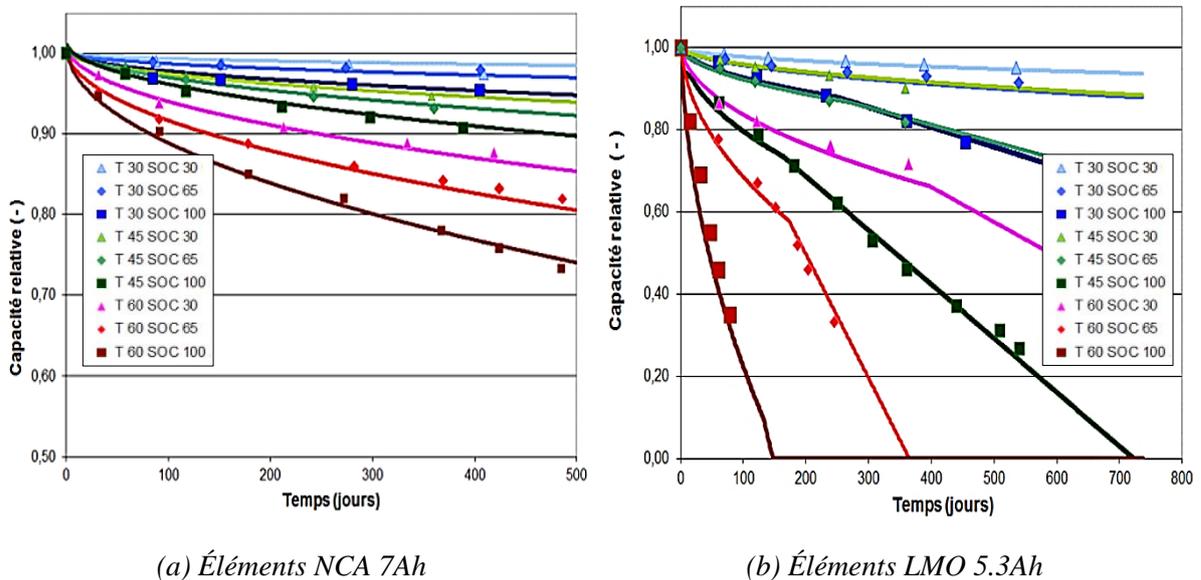


Figure 4.10 – Comparaison expérience/simulation de l'évolution de la capacité en vieillissement calendaire avec un modèle de type différentiel appliqué à deux technologies

Les travaux sur la modélisation du vieillissement de batteries lithium-ion basée sur une approche différentielle se poursuivent actuellement dans le cadre du projet MOBICUS et de la thèse d'Issam Baghdadi. Ils ont donné lieu à un article récent dans la revue *Journal of Power Sources* [105].

4.7 Estimation du SOH à partir de la phase de recharge à tension constante

Les résultats des essais de vieillissement présentés dans ce chapitre ont confirmé que l'état de santé ou SOH (*State Of Health*) d'un accumulateur lithium-ion peut être déduit des caractérisations temporelles ou par EIS. Dans la littérature, plusieurs travaux traitent de méthodes de détermination du SOH basées sur le suivi de la capacité, de la résistance ou des paramètres d'un modèle d'impédance [106][107][108]. La plupart du temps, ces méthodes plus ou moins robustes vis-à-vis des contraintes d'usage réel nécessitent la mise en œuvre d'algorithmes de traitement en temps réel ou de post-traitement complexes (filtrage de Kalman, réseaux de neurones, logique floue...), particulièrement difficiles à implémenter dans un BMS et coûteuses [109][110].

Pour répondre de manière pertinente à la problématique d'estimation du SOH, il est indispensable de développer et valider des méthodes moins lourdes et moins gourmandes en ressources de calcul. C'est dans cet objectif que s'inscrit la méthode présentée dans la suite de cette partie. Elle est basée sur l'exploitation de la phase de recharge à tension constante et correspond à une partie importante du travail de thèse de A. Eddahech. Cette méthode innovante a conduit à un article de revue et un brevet d'invention [111][112].

4.7.1 Principe de recharge et durée des phases CC et CV

La recharge des batteries lithium est généralement faite selon un protocole de type CC-CV (*Constant Current-Constant Voltage*). À l'issue de cette recharge, la batterie est considérée comme totalement chargée. Cette opération est donc à distinguer des charges partielles qui correspondent par exemple au freinage récupératif sur un véhicule électrique.

Le principe de recharge, illustré sur la figure 4.11(a), est basé sur une première phase de recharge à courant constant pendant laquelle la tension augmente jusqu'à atteindre une valeur limite, puis sur une deuxième phase où la tension est maintenue constante jusqu'à ce que le courant, alors décroissant, atteigne une valeur limite basse. Les valeurs limites de tension et de courant sont propres à la technologie et sont restituées par le constructeur batterie à sa manière.

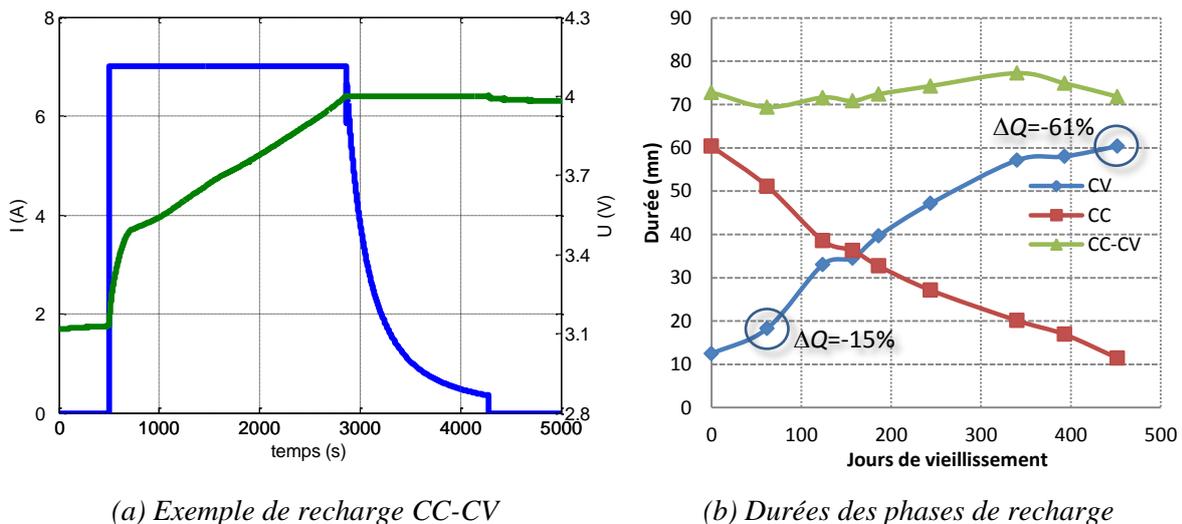


Figure 4.11 – Principe d'une recharge et évolution des durées des phases CC et CV en fonction du vieillissement

D'un point de vue électrochimique, lorsque la recharge débute en mode courant constant (CC), celui-ci force le mouvement des sels LiPF_6 de l'anode vers la cathode, ce qui conduit à un gradient négatif de concentration au sein de la cathode, du séparateur et de l'anode [113]. Le lithium réversible est donc transporté de l'interface cathode/électrolyte à l'interface anode/électrolyte. Le gradient de concentration augmente progressivement et atteint son maximum en début de la phase à tension constante (CV). Pendant cette phase CV, le courant décroît, ce qui entraîne une diminution du gradient de concentration de LiPF_6 . Le système regagne donc un état d'équilibre après avoir intercalé la majeure partie du lithium cyclable dans l'anode [114].

La cinétique de ce processus d'intercalation est étroitement liée à l'épaisseur de la SEI. Ainsi, la durée de la phase CV, notée τ_{CV} , augmente au cours du vieillissement comme illustré sur la figure 4.11(b) pour un élément NMC 12Ah. Ce comportement a été observé sur d'autres technologies d'éléments lithium-ion (LMO et NCA).

De plus, l'augmentation de τ_{CV} est directement liée à la perte de capacité comme le montrent les valeurs de ΔQ reportées sur la figure 4.11(b). Cette durée τ_{CV} représente donc un indicateur du vieillissement. Cependant, la relation entre τ_{CV} et l'état de santé est non linéaire et non bijective pour certains états de vieillissement.

4.7.2 Exploitation du courant en phase CV

En plus de la durée de recharge à tension constante, l'analyse de l'évolution du courant pendant cette phase représente un intérêt pour identifier un indicateur robuste du SOH d'une batterie. L'évolution de ce courant, pour plusieurs états de vieillissement (calendaire) et deux technologies (NCA et NMC) est représentée sur la figure 4.12.

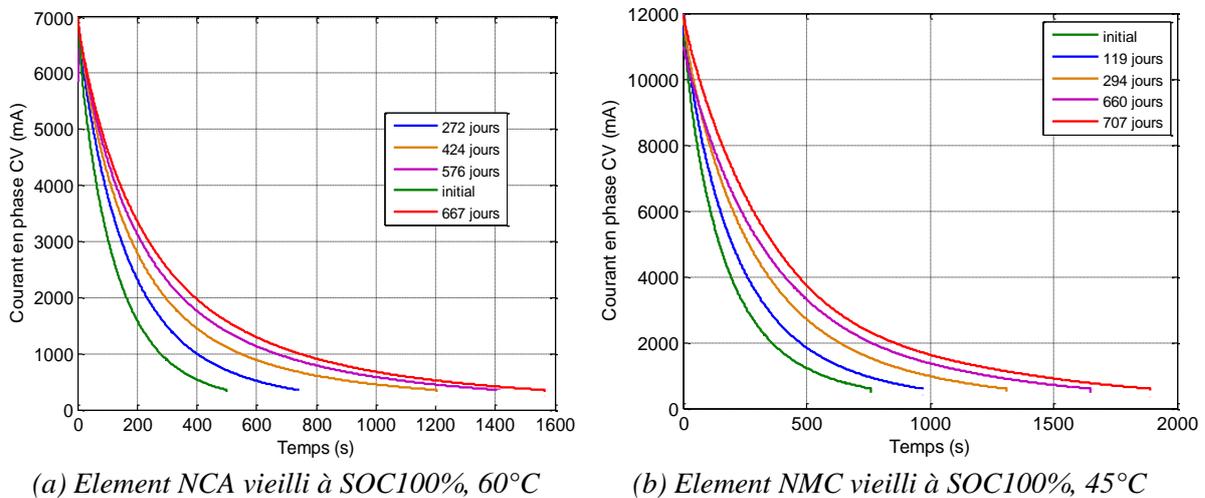


Figure 4.12 – Évolution du courant pendant la phase de recharge en mode CV pour différents états de santé (technologies NCA et NMC)

Ces résultats mettent en évidence une décroissance d'allure exponentielle qui se ralentit avec le vieillissement. L'évolution de ce courant peut donc être modélisée par la relation (4.10) suivante :

$$i(t) = Ae^{-Bt} + C \quad (4.10)$$

où A , B et C sont des paramètres d'ajustement.

Cette loi d'évolution du courant de recharge en phase CV a été validée sur trois technologies, NCA, LMO, NMC. L'identification des paramètres A , B et C en fonction du vieillissement a montré un lien direct avec la perte de capacité, en particulier, le paramètre B qui peut être relié de manière proportionnelle à la perte de capacité, comme illustré par la figure 4.13, pour un élément NCA et NMC.

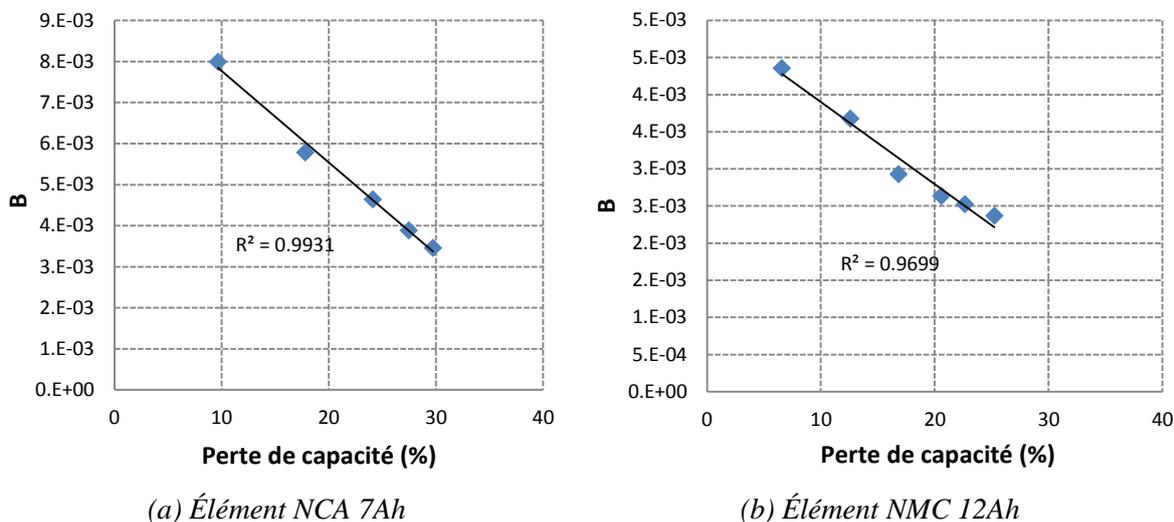


Figure 4.13 – Régression linéaire du paramètre B du modèle de courant de recharge en phase CV en fonction de la perte de capacité pour deux technologies

Ces résultats montrent que le paramètre B est représentatif de la cinétique du processus d'intercalation en fin de recharge et peut être considéré comme un indicateur du SOH de la batterie. Pour implémenter cette méthode dans un BMS, il faut prévoir une phase d'étalonnage basée sur une méthode de référence de détermination de l'état de santé. Cette méthode peut être, par exemple, une mesure de capacité réalisée lors d'une décharge complète de la batterie.

D'autre part, pour que la détermination de l'état de santé soit fiable, on suppose que la recharge est effectuée à une température contrôlée (par exemple 25°C) ou au moins connue. Dans ce dernier cas, l'étalonnage doit permettre de tenir compte de l'effet de la température sur la relation $B(SOH)$.

L'exploitation des données expérimentales de recharge sur plusieurs technologies a également permis de mettre en évidence une relation linéaire entre l'énergie cumulée en phase CV et l'état de santé de la batterie. Il s'agit donc d'une méthode complémentaire qui s'affranchit de l'identification d'une loi d'évolution du courant en phase CV [111].

4.8 Conclusion

Ce chapitre a porté sur l'étude du vieillissement d'accumulateurs lithium-ion. Dans la première partie, une synthèse des mécanismes de dégradation des performances a mis en évidence que la croissance de la couche de passivation (SEI) à la surface de l'électrode négative et la perte de lithium cyclable représentent les principaux mécanismes, de dégradation et entraînent la perte de capacité et l'augmentation de résistance interne.

Ensuite, dans le but de quantifier l'évolution des performances, plusieurs essais de vieillissement accéléré en mode cyclage actif, calendaire et combiné cyclage-calendaire ont été réalisés sur différentes technologies. Ces essais correspondent en grande partie aux travaux menés dans les projets collaboratifs et dans la thèse de A. Eddahech.

Concernant le vieillissement en cyclage actif, traité dans la deuxième partie, la définition du profil de sollicitation basé sur la succession de micro-cycles chargeants et déchargeants a été explicitée. Les niveaux de courant en charge et en décharge, l'état de charge moyen et sa plage de variation, le cumul de la quantité d'électricité échangée et la température ont constitué les facteurs du plan d'expériences qui a été appliqué à plusieurs technologies. En s'appuyant sur un modèle comportemental de type circuit électrique équivalent, l'exploitation des résultats de caractérisation périodique par spectroscopie d'impédance a mis en évidence une augmentation des résistances de transfert de charges, attribuée à la croissance de la SEI et à la perte de lithium cyclable.

Dans le cas du vieillissement calendaire, les éléments sont maintenus autour d'un état de charge donné et à température fixe. Les étapes de caractérisation périodiques sont mises à profit pour effectuer le recalage du niveau d'état de charge. L'exploitation des résultats a montré que les évolutions des spectres d'impédance sont similaires à celles observées en cyclage actif et traduisent des modifications structurelles de la SEI.

Ensuite, des essais en mode combiné cyclage-calendaire ont mis en évidence le phénomène de régénération de la capacité pendant les phases calendaires. D'autre part, comparativement avec des essais de cyclage actif continu, ces résultats ont montré que le cyclage était responsable d'une accélération du vieillissement en début de vie.

Sur la base de ces résultats, deux approches de modélisation du vieillissement ont été développées. Un modèle basé sur la croissance de la SEI a été proposé et validé pour des facteurs de vieillissement constants. Le deuxième modèle repose sur une approche différentielle pour décrire l'évolution de la capacité en fonction des différents facteurs. Ce modèle a été validé pour du vieillissement calendaire sur deux technologies d'éléments. Cette approche a été reprise dans le but de développer et de valider de nouveaux modèles pour des modes de vieillissement combiné, proches de l'usage réel. Ce travail représente un des objectifs du projet MOBICUS dans lequel l'IMS est impliqué et de la thèse de Issam Baghdadi, actuellement en cours dans l'équipe.

Enfin, la dernière partie du chapitre est consacrée à une méthode innovante de détermination de l'état de santé d'un accumulateur lithium-ion à partir de l'exploitation de la phase de recharge à tension constante (phase CV). Une première étape a montré que la durée de la phase CV augmente avec le vieillissement. Ensuite, ce résultat a été complété par la modélisation de la décroissance du courant de charge pendant cette phase CV. Une relation linéaire entre un des paramètres de ce modèle et l'état de santé a été mise en évidence pour plusieurs technologies. Ce travail, réalisé dans le cadre de la thèse de A. Eddahech a conduit à un article dans la revue *Journal of Power Sources* [111] et à un brevet d'invention déposé le 1^{er} octobre 2015 [112].

Conclusion générale

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire scientifique portent sur l'étude des performances et de la fiabilité du stockage d'énergie pour le véhicule électrique et hybride et ont été menés au laboratoire IMS, dans l'équipe Puissance. D'un point de vue du positionnement sur le plan national, ces travaux s'inscrivent dans le périmètre du thème de recherche majeur « Stockage de l'Énergie », récemment déclaré Axe Stratégique d'Innovation (ASI) par le CNRS. De plus, la création récente du groupe de travail sur le stockage électrochimique au sein du GdR SEEDS témoigne de l'intérêt de la communauté scientifique pour cette thématique.

Dans le cadre des applications de transport automobile, la problématique du stockage de l'énergie intervient à différents niveaux, du système au composant, voire jusqu'au niveau matériaux. Cependant, l'amélioration de l'efficacité du stockage et de sa fiabilité représente le dénominateur commun de nos recherches.

Dans le premier chapitre, l'objectif principal a été d'étudier la faisabilité et l'intérêt du principe d'hybridation source de puissance – source d'énergie pour un camion électrique destiné à la collecte urbaine. Des mesures sur véhicule ont montré que les profils de mission très discontinus, composés d'une succession de démarrage-freinage avec peu de roulage, conduisaient au niveau de la batterie à un rapport puissance crête sur moyenne élevé. La solution qui a été proposée repose sur l'association d'un Accumulateur Cinétique d'Énergie (ACE) et d'une batterie. L'étude de cette source hybride ACE-batterie a d'abord été faite en simulation à partir d'une modélisation systémique. Ensuite, un banc de test à échelle réduite des puissances a été conçu et réalisé. Dans un premier temps, cet outil expérimental a permis de reproduire le comportement dynamique du véhicule en prenant en compte les rendements réels des différentes parties de la chaîne de traction. Ensuite, ce banc a été complété par le module ACE associé à une stratégie d'hybridation permettant le découplage du besoin en puissance et en énergie au niveau de la batterie. Une campagne d'essais a été réalisée pour comparer deux stratégies d'hybridation sur un nombre de cycles de collecte représentatif d'une mission complète. Pour la première stratégie, la récupération de l'énergie au freinage du véhicule est faite sur l'ACE, pour la seconde, cette énergie est renvoyée à la batterie. Un bilan énergétique a montré que la récupération d'énergie par la batterie est plus intéressante du fait d'une meilleure acceptation de charge lorsque l'état de charge est plus faible. Finalement, ces résultats permettent d'envisager des perspectives pour développer des stratégies d'hybridation adaptatives prenant en compte, entre autres, l'état de charge de la batterie et son état de santé.

Le principe d'hybridation des sources a également été étudié dans le cadre d'un projet portant sur un système de stockage d'énergie à supercondensateurs (SC) pour un véhicule hybride. L'objectif principal était de disposer, au sein de l'architecture électrique du véhicule, d'un bus de puissance performant permettant d'accéder aux fonctionnalités d'assistance de couple et de récupération d'énergie au freinage. Le système, composé d'un module SC, d'un convertisseur DC/DC et de la batterie classique de démarrage a été modélisé puis simulé, sur un profil de sollicitation représentatif du besoin côté alterno-démarrreur. Ensuite, un banc de test a été conçu et réalisé pour réaliser la validation fonctionnelle du système de stockage. En parallèle, des tests de vieillissement en cyclage

actif de plusieurs modules SC ont été réalisés avec différents niveaux de contraintes. Ces tests ont permis de quantifier l'évolution des performances des modules SC et de mettre en évidence l'impact d'une défaillance du circuit d'équilibrage.

Le deuxième chapitre correspond à une synthèse de la technologie, du principe de fonctionnement, des méthodes de caractérisation électrique et thermique et des différentes approches de modélisation des supercondensateurs et des accumulateurs lithium-ion. Les moyens expérimentaux de la plate-forme CaCySSÉE de l'IMS ont permis de réaliser et de valider des caractérisations électriques de ces éléments à la fois dans le domaine temporel et dans le domaine fréquentiel. Des tests de caractérisation thermique ont également été réalisés. Ensuite, la modélisation comportementale de ces éléments, basée essentiellement sur des circuits électriques équivalents, a été présentée. Les modèles proposés ont été validés pour différentes technologies.

L'étude du vieillissement des supercondensateurs (SC) a fait l'objet du troisième chapitre en s'appuyant sur une approche combinée expérimentation-modélisation, mettant en œuvre à la fois les outils expérimentaux disponibles sur la plateforme CaCySSÉE et les modèles présentés dans le deuxième chapitre. Les éléments SC considérés sont de forte capacité et principalement dédiés à des applications transport. Les résultats expérimentaux issus de tests de vieillissement accéléré en mode cyclage actif, calendaire et combiné ont été présentés et discutés.

Pour le cyclage actif, les résultats ont permis de quantifier l'influence des deux facteurs de vieillissement, tension et température, sur l'évolution de la capacité et de la résistance série. Ces résultats ont également permis de mettre en évidence et de caractériser le phénomène de régénération lors des phases d'arrêt du cyclage, principalement au niveau de la capacité. Dans le cas du vieillissement calendaire à tension et température fixes, les caractérisations périodiques sur plusieurs technologies ont été exploitées pour identifier les paramètres de deux modèles comportementaux. Le suivi de l'évolution de ces paramètres au cours du vieillissement a confirmé l'hypothèse que la dégradation des performances est liée à une altération de la porosité des électrodes. Des tests de vieillissement calendaire combiné avec du cyclage thermique lent et des phases de cyclage actif ont également été réalisés dans le but d'évaluer et de quantifier le principe d'additivité des contraintes. Ces tests combinés ont confirmé notamment que l'accélération du vieillissement est liée de façon non linéaire à la température.

Enfin, deux modèles de vieillissement permettant de reproduire la diminution de la capacité ont été proposés en se basant sur des hypothèses relatives aux mécanismes de dégradation. Le premier modèle est basé sur l'isotherme d'adsorption de Langmuir qui traduit la formation de molécules de gaz aux interfaces électrodes-électrolyte. Le second est un modèle de croissance de couche qui rend compte de la modification de la porosité des électrodes.

Le dernier chapitre a porté sur l'étude du vieillissement d'accumulateurs lithium-ion. Parmi les mécanismes de dégradation identifiés à partir d'une étude bibliographique et de premiers résultats expérimentaux sur le sujet, la croissance de la couche de passivation (SEI) à la surface de l'électrode négative et la perte de lithium cyclable ont été considérés comme les phénomènes de premier ordre, responsables de la diminution de capacité et de l'augmentation de résistance. Plusieurs tests de vieillissement accéléré en mode cyclage

actif, calendaire et combiné cyclage-calendaire ont été réalisés sur différentes technologies. Dans le cas du cyclage actif, en s'appuyant sur un modèle comportemental de type circuit électrique équivalent, l'exploitation des résultats de caractérisation périodique a mis en évidence une augmentation des résistances de transfert de charges, attribuée à la croissance de la SEI et à la perte de lithium cyclable. En vieillissement calendaire, les résultats ont également permis d'établir un lien entre la diminution de la capacité et la croissance de la SEI. Les tests en mode combiné cyclage-calendaire ont mis en évidence la présence d'un phénomène de régénération de la capacité, similaire à celui observé sur les SC. L'exploitation de cette régénération pour proposer des stratégies de prolongation de la durée de vie des batteries lithium-ion reste un point important à approfondir.

Pour modéliser le vieillissement des accumulateurs lithium-ion, la mise en œuvre d'une approche différentielle a permis de développer et de valider un modèle d'évolution de la capacité pour des facteurs de vieillissement multiples, éventuellement variables. Ces résultats très encourageants laissent entrevoir la possibilité de développer et valider des modèles de vieillissement génériques, compatibles avec des conditions d'usage réel d'un véhicule. C'est d'ailleurs un des objectifs du projet MOBICUS dans lequel nous sommes impliqués et la voie que nous suivons dans le cadre de la thèse de Issam Baghdadi, actuellement en cours dans l'équipe.

Enfin, dans la dernière partie du chapitre 4, une méthode de détermination de l'état de santé d'un accumulateur lithium-ion à partir de l'exploitation de la phase de recharge à tension constante a été proposée et a conduit à un brevet d'invention.

Perspectives de recherche

Cette partie présente les principales perspectives de recherche que nous envisageons de suivre dans le domaine de la fiabilité du stockage de l'énergie électrique. Les actions proposées couvrent à la fois les aspects composants et les aspects systèmes en s'appuyant sur l'expérimentation, la modélisation et les partenariats industriels (constructeurs et équipementiers du domaine de l'automobile ou de l'aéronautique, fabricants de batteries, de BMS et de dispositifs de recharge).

L'objectif principal de nos travaux de recherche est de prédire la durée de vie d'un dispositif de stockage (élément seul ou en module) pour un usage donné. La méthodologie mise en œuvre pour y parvenir est principalement basée sur des essais de vieillissement accéléré en laboratoire, sur des caractérisations des performances des dispositifs de stockage à l'état neuf et vieilli et sur la modélisation. En s'appuyant sur les travaux déjà réalisés ou en cours et sur l'expertise acquise au travers des différents projets, les actions envisagées sont les suivantes :

➤ Développer et valider de nouvelles méthodes de caractérisation ayant un impact négligeable sur le vieillissement de l'élément. Ces méthodes devront être adaptées aux toutes dernières générations d'éléments de stockage comme par exemple les LiC (Lithium-ion Capacitors).

- Renforcer l'apport de la simulation pour la détermination de la durée de vie. Pour cela il est nécessaire d'affiner les modèles comportementaux électriques et thermiques disponibles en se basant entre autres sur l'identification des principaux mécanismes de dégradation des performances. Ce renforcement doit permettre de minimiser la durée et le coût des essais de vieillissement accéléré réalisés en laboratoire.
- Proposer et valider de nouvelles lois de vieillissement permettant de transposer les résultats de vieillissement accéléré à l'usage réel. Pour être génériques, ces lois pourraient être, par exemple, basées sur des « cartographies » établies à partir des résultats de tests de vieillissement en mode calendaire et cyclage actif.
- Développer des méthodes de détermination de l'état de santé basées sur le suivi d'indicateurs robustes vis-à-vis des contraintes d'usage réel. Des travaux récents sur l'exploitation de la phase de recharge à tension constante des batteries lithium ont donné des résultats encourageant. Une poursuite de ces travaux est nécessaire pour envisager une implémentation de ces méthodes dans des calculateurs embarqués ou au sein des dispositifs de recharge.
- Proposer des dispositifs d'équilibrage et de protection des cellules au sein d'un module ou d'un pack. Les objectifs sont de proposer des méthodes de diagnostic sur des assemblages de cellules et des stratégies d'équilibrage qui prennent en compte l'état de santé de chaque cellule.

Table des illustrations

Figure 1.1 – Caractéristiques du véhicule et relevés de vitesse, puissance et tension.....	11
Figure 1.2 – Plan de Ragone des principaux éléments de stockage d'énergie	12
Figure 1.3 – Principe d'hybridation d'une source d'énergie et d'une source de puissance	12
Figure 1.4 – Schéma de principe d'un accumulateur cinétique d'énergie	14
Figure 1.5 – Représentation et bilan des forces appliquées au véhicule	15
Figure 1.6 – Modèle de la batterie d'accumulateurs	16
Figure 1.7 – Modèle Simulink complet de la chaîne de traction initiale.....	17
Figure 1.8 – Synthèse des consommations du VE initial en mode collecte	18
Figure 1.9 – Détails de l'architecture du banc VE	19
Figure 1.10 – Principe du contrôle-commande du banc VE	19
Figure 1.11 – Validation de la similitude banc-véhicule et de la reproductibilité	20
Figure 1.12 – Système ACE intégré à une architecture VE et commande d'hybridation	21
Figure 1.13 – Schéma équivalent de la MSAP et relations correspondantes	22
Figure 1.14 – Schéma bloc simplifié de l'association onduleur–MSAP–inertie.....	22
Figure 1.15 – Schéma de principe du sous-système stratégie d'hybridation	23
Figure 1.16 – Intégration de la source hybride ACE–batterie au banc VE.....	24
Figure 1.17 – Évolution des vitesses et des puissances au nœud du bus continu sur 2 cycles.....	25
Figure 1.18 – Comparaison des bilans énergétiques pour les 3 configurations de sources.....	26
Figure 1.19 – Architecture électrique envisagée pour un véhicule micro-hybride	27
Figure 1.20 – Modèle du système dans Matlab/Simulink	28
Figure 1.21 – Profil en courant de la partie alterno-démarrreur	29
Figure 1.22 – Tension et courant d'un élément SC neuf et vieilli, pour deux consommations des auxiliaires sur le réseau 14V	29
Figure 1.23 – Module SC et banc de test pour la validation de l'hybridation.....	30
Figure 1.24 – Exemple de résultats expérimentaux pour un module SC neuf	30
Figure 1.25 – Évolution des tensions individuelles au sein d'un module SC au cours d'un essai de vieillissement en cyclage actif.....	31
Figure 1.26 – Aperçu des principaux équipements de la plateforme CaCySSÉE.....	32
Figure 2.1 – Exemples d'éléments et de modules SC des principaux fabricants	36
Figure 2.2 – Structure d'un élément supercondensateur à électrodes de carbone.....	37
Figure 2.3 – Distribution et classification des tailles de pores de carbone activé et adéquation avec la taille des ions de l'électrolyte.....	38
Figure 2.4 – Principe de caractérisation par chronopotentiométrie à courant constant.....	40
Figure 2.5 – Résultats de voltampérométrie cyclique sur un élément 2600F–2.7V avec une vitesse de balayage de 10mV/s à 20°C	41

Figure 2.6 – Spectres d’impédance mesurés sur un élément 2000F–2.7V en mode galvanostatique pour différentes tensions de polarisation et températures	42
Figure 2.7 – Résultats de caractérisation thermique d’un élément 2600F–2.7V	43
Figure 2.8 – Modèles de double couche électrique à l’interface électrode plane-électrolyte [31] ...	44
Figure 2.9 – Capacité surfacique en fonction de la porosité et configuration ionique à l’intérieur des pores d’une électrode de carbone [32].....	45
Figure 2.10 – Modélisation 1D d’une cellule avec des électrodes poreuses	46
Figure 2.11 – Principe de la modélisation simple pore	48
Figure 2.12 – Circuit électrique équivalent pour le modèle simple pore	49
Figure 2.13 – Influence du nombre de cellules RC sur les paramètres d’impédance par rapport au modèle simple pore TLM sous forme analytique.....	49
Figure 2.14 – Paramètres d’impédance du modèle CPE pour différentes valeurs de γ	50
Figure 2.15 – Circuit électrique équivalent du modèle CPE	51
Figure 2.16 – Validation du modèle CPE sur deux technologies de supercondensateurs.....	51
Figure 2.17 – Principe de la modélisation multi-pores.....	52
Figure 2.18 – Diagramme de Nyquist de l’impédance d’un élément 3000F–2.7V	52
Figure 2.19 – Validation du modèle d’ordre non entier sur un profil de courant discontinu	54
Figure 2.20 – Exemples de cellules, modules et packs lithium-ion	55
Figure 2.21 – Intégration des cellules en module et pack (Nissan Leaf).....	55
Figure 2.22 – Types de format possible d’un élément lithium [46]	56
Figure 2.23 – Principe de fonctionnement d’un élément lithium-ion.....	58
Figure 2.24 – Exemple de méthodes spécifiques de caractérisation électrique.....	59
Figure 2.25 – Banc calorimétrique pour la caractérisation thermique des éléments de stockage	60
Figure 2.26 – Résultats de caractérisation thermique par méthode calorimétrique et potentiométrique.....	61
Figure 2.27 – Modèles électrochimiques de type P2D et « Single Particle Model » [67].....	62
Figure 2.28 – Modèle de type circuit équivalent d’un élément lithium-ion	63
Figure 3.1 – Profil en courant et assemblages des échantillons pour les tests de vieillissement en cyclage actif.....	69
Figure 3.2 – Résultats de caractérisation périodique par spectroscopie d’impédance d’un élément 2000F-2.7V en cyclage actif à 60°C/2.7V	70
Figure 3.3 – Résultats de caractérisation en ligne et périodiques pour un essai de cyclage actif 60°C/2.7V sur un élément 2000F–2.7V	71
Figure 3.4 – Influence de la tension caractéristique du cycle sur les performances de deux échantillons 2000F–2.7V à 60°C.....	71
Figure 3.5 – Influence de la température sur les performances de deux échantillons 2000F–2.7V testés avec une tension caractéristique de cycle de 2.5V	72
Figure 3.6 – Diminution de la capacité et augmentation de la résistance en cyclage actif pour deux technologies de supercondensateurs 2000F–2.7V–AN	72
Figure 3.7 – Régénération de capacité en cyclage actif à 50°C pour un élément 650F–2.7V	73

Figure 3.8 – Influence de la tension d’arrêt et de la température de repos sur la régénération de la capacité.....	74
Figure 3.9 – Dispositif expérimental mis en œuvre pour les essais de vieillissement calendaire sur la plateforme CaCySSÉE	75
Figure 3.10 – Évolution de la capacité et de la partie réelle de l’impédance au cours du vieillissement calendaire d’un élément 2000F–2.7V	76
Figure 3.11 – Évolution relative de $C@10\text{mHz}$ et de $\text{ESR}@100\text{mHz}$ pour un élément 2000F–2.7V en vieillissement calendaire à 2.8V, 65°C.....	76
Figure 3.12 – Évolution relative de $C@100\text{mHz}$ et $\text{ESR}@100\text{mHz}$ en calendaire simple à 2.8V, 60°C pour trois technologies.....	77
Figure 3.13 – Courant de fuite mesuré sur un élément 2600F–2.5V en vieillissement calendaire à 2.6V, 65°C.....	78
Figure 3.14 – Résultats de vieillissement calendaire pour un élément 2000F–2.7V pour 4 combinaisons tension–température	79
Figure 3.15 – Impact de la température sur l’évolution de $C@100\text{mHz}$ et de l’ $\text{ESR}@100\text{mHz}$ pour plusieurs tensions de polarisation en vieillissement calendaire simple.....	80
Figure 3.16 – Évolution relative des paramètres du modèle CPE pour un vieillissement calendaire simple à 2.8V, 60°C	81
Figure 3.17 – Évolution des paramètres du modèle multi-pores pour deux technologies.....	83
Figure 3.18 – Évolution relative de la capacité et de l’ESR d’un élément 3000F–2.7V en vieillissement calendaire à 2.8V, 60°C avec ondulations de courant.....	84
Figure 3.19 – Évolution relative de la capacité et de l’ESR d’un élément 3000F–2.7V en vieillissement calendaire à 2.8V avec cyclage thermique lent	85
Figure 3.20 – Évolution relative de la capacité et de l’ESR d’un élément 3000F–2.7V en vieillissement combiné cyclage-calendaire à 50°C, 2.7V	86
Figure 3.21 – Illustrations de la défaillance d’éléments supercondensateurs	86
Figure 3.22 – Mise en évidence de la production de gaz en fonction du niveau de tension pour trois types d’électrolytes [84].....	87
Figure 3.23 – Détermination de la vitesse de perte de capacité pour un élément 3000F–2.7V en vieillissement calendaire	88
Figure 3.24 – Comparaison modèle de Langmuir/expérience – Évolution relative de la capacité d’un élément 3000F–2.7V en vieillissement en cyclage actif et en calendaire.....	91
Figure 3.25 – Comparaison modèle de croissance de couche/expérience – Évolution relative de la capacité et de l’ESR d’un élément 3000F–2.7V en vieillissement calendaire	92
Figure 4.1 – Illustration des principaux mécanismes de dégradation au sein d’un accumulateur lithium-ion [87]	97
Figure 4.2 – Mise en œuvre d’essais de cyclage actif sur des éléments lithium-ion.....	99
Figure 4.3 – Résultats des caractérisations temporelles et fréquentielles à 25°C pour un élément NCA 7Ah en vieillissement en cyclage actif à 45°C.....	100
Figure 4.4 – Évolution des résistances de transfert de charges en fonction du vieillissement.....	101
Figure 4.5 – Résultats des caractérisations temporelles et fréquentielles à 25°C pour un élément NCA 7Ah en vieillissement calendaire	102
Figure 4.6 – Mise en œuvre des essais de vieillissement combiné cyclage–calendaire sur la plateforme CaCySSÉE	103

Figure 4.7 – Résultats de caractérisation temporelle pour des essais de vieillissement en cyclage continu et en mode combiné cyclage–calendaire (NMC 12Ah, 45°C et 55°C)	104
Figure 4.8 – Comparaison expérience/simulation de l'évolution de la capacité en mode cyclage continu et en mode combiné cyclage calendaire (NMC 12Ah, 55°C)	105
Figure 4.9 – Modèle de vieillissement semi-empirique (NREL) appliqué à un élément LMO en cyclage actif continu.....	106
Figure 4.10 – Comparaison expérience/simulation de l'évolution de la capacité en vieillissement calendaire avec un modèle de type différentiel appliqué à deux technologies.....	107
Figure 4.11 – Principe d'une recharge et évolution des durées des phases CC et CV en fonction du vieillissement.....	108
Figure 4.12 – Évolution du courant pendant la phase de recharge en mode CV pour différents état de santé (technologies NCA et NMC).....	109
Figure 4.13 – Régression linéaire du paramètre B du modèle de courant de recharge en phase CV en fonction de la perte de capacité pour deux technologies	110

Références bibliographiques

- [1] O. Briat, “Contribution à la conception et à l’intégration d’un accumulateur cinétique d’énergie dans une plate-forme de test pour véhicules électriques à source hybride,” Thèse de Doctorat, Spécialité Electronique, Université Bordeaux 1, 2002.
- [2] G. Papazov and D. Pavlov, “Influence of cycling current and power profiles on the cycle life of lead/acid batteries,” *Journal of Power Sources*, vol. 62, no. 2, pp. 193–199, Oct. 1996.
- [3] M. Thele, S. Buller, D. U. Sauer, R. W. De Doncker, and E. Karden, “Hybrid modeling of lead – acid batteries in frequency and time domain,” *Journal of Power Sources*, vol. 144, pp. 461–466, 2005.
- [4] B. Multon and J. Peter, “Le stockage de l’énergie électrique. Moyens et applications,” *Rev. 3EI*, 1996.
- [5] T. Christen and M. W. Carlen, “Theory of Ragone plots,” *Journal of Power Sources*, vol. 91, pp. 210–216, 2000.
- [6] Z. Zhou, M. Benbouzid, J.-F. Charpentier, F. Sculler, and T. Tang, “A review of energy storage technologies for marine current energy systems,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 18, pp. 390–400, 2013.
- [7] G. Heidelberg and G. Reiner, “The magnetodynamic storage unit - test results of an electrical flywheel storage system in a local public transport bus with a diesel-electrical drive,” in *Proc. of 23rd Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, Denver (Colorado)*, 1988.
- [8] P. Ehrhart, M. Heeg, G. Heidelberg, G. Reiner, and W. Weck, “The magnet-motor energy supply system for EML together with a new coil-accelerator concept,” *IEEE Trans. Magn.*, vol. 29, no. 1, pp. 661–666, 1993.
- [9] S. Butterbach, B. Vulturescu, G. Coquery, C. Forgez, and G. Friedrich, “Design of a Supercapacitor-Battery Storage System for a Waste Collection Vehicle,” in *Proc. of IEEE-Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*, 2010.
- [10] P. P. Acamley, B. C. Mecrow, J. S. Burdess, J. N. Fawcett, J. G. Kelly, and P. G. Dickinson, “Design principles for a flywheel energy store for road vehicles,” in *Proc. of 30th IEEE Industry Application Society Annual Meeting, Orlando (Florida)*, 1995, pp. 672–678.
- [11] R. F. Post, T. K. Fowler, and S. F. Post, “A High-Efficiency Electromechanical Battery,” *Proc. IEEE*, vol. 81, no. 3, pp. 462–474, 1993.
- [12] Z. M. Salameh, M. A. Casacca, and W. A. Lynch, “A mathematical model for lead-acid batteries,” *IEEE Trans. Energy Conversion*, vol. 7, no. 1, pp. 93–98, 1992.
- [13] J. Bonal, *Entraînements électriques à vitesse variable*. Editions Tech&Doc, vol.1 ISBN 2-7430- 0185-2, vol.2 ISBN 2-7430-0138-0.
- [14] H. Bühler, *Réglage de systèmes d’électronique de puissance*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Collection électricité, vol.1 : Théorie, ISBN 2-88074-341-9, 1996, vol.2 : Entraînements réglés ISBN 2-88074-342-7, 1997.

- [15] C. M. Ong, *Dynamic simulation of Electric Machinery using Matlab/Simulink*. Prentice-Hall, EnglewoodCliffs, NY, USA, 1998.
- [16] E. Karden, B. Fricke, T. Miller, and K. Snyder, “Energy storage devices for future hybrid electric vehicles,” *Journal of Power Sources*, vol. 168, pp. 2–11, 2007.
- [17] A. Khaligh and Z. Li, “Battery, Ultracapacitor, Fuel Cell , and Hybrid Energy Storage Systems for Electric, Hybrid Electric, Fuel Cell, and Plug-In Hybrid Electric Vehicles : State of the Art,” *IEEE Trans. Vehicular Technology*, vol. 59, no. 6, pp. 2806–2814, 2010.
- [18] A. Burke, “R & D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors,” *Electrochimica Acta*, vol. 53, pp. 1083–1091, 2007.
- [19] A. G. Pandolfo and A. F. Hollenkamp, “Carbon properties and their role in supercapacitors,” *Journal of Power Sources*, vol. 157, no. 1, pp. 11–27, 2006.
- [20] P. J. Grbovic, P. Delarue, and P. Le Moigne, “Selection and Design of Ultra-Capacitor Modules for Power Conversion Applications: From Theory to Practice,” in *Proc. of IEEE International Power Electronics and Motion Control Conference*, 2012, pp. 771–777.
- [21] D. Linzen, S. Buller, E. Karden, and R. W. De Doncker, “Analysis and Evaluation of Charge-Balancing Circuits on Performance , Reliability , and Lifetime of Supercapacitor Systems,” *IEEE Trans. Ind. Appl.*, vol. 41, no. 5, pp. 1135–1141, 2005.
- [22] J. Lewis, “Supercapacitors Applications Transportation,” in *Proc. of Applied Power Electronics Conference, IEEE-APEC*, 2015.
- [23] A. Burke, “Ultracapacitors : why , how , and where is the technology,” *Journal of Power Sources*, vol. 91, pp. 37–50, 2000.
- [24] M. Ue, K. Ida, and S. Mori, “Electrochemical Properties of Organic Liquid Electrolytes Based on Quaternary Onium Salts for Electrical Double-Layer Capacitors,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 141, no. 11, pp. 2989–2996, 1994.
- [25] F. Béguin and E. Raymundo-Piñero, “Nouveaux développements dans le domaine des supercondensateurs,” *Techniques de l’Ingénieur*, vol. RE92. EDITIONS T.I ©, 2008.
- [26] EUCAR Traction Battery Working Group, “Specification of Test Procedures for Supercapacitors in Electric Vehicle Application.” EUCAR European Council for Automotive R&D, 2004.
- [27] IEC 62391-1, “Fixed electric double-layer capacitors for use in electronic equipment – Part 1: Generic specification.” Norme IEC, 2006.
- [28] IEC 62391-2, “Fixed electric double-layer capacitors for use in electronic equipment – Part 2: Sectional specification – Electric double-layer capacitors for power application.” Norme IEC, 2006.
- [29] IEC 62576, “Electric double-layer capacitors for use in hybrid electric vehicles – Test methods for electrical characteristics.” Norme IEC, 2009.
- [30] W. Lajnef, J.-M. Vinassa, O. Briat, S. Azzopardi, and E. Woïrgard, “Characterization methods and modelling of ultracapacitors for use as peak power sources,” *Journal of Power Sources*, vol. 168, pp. 553–560, 2007.

- [31] R. Burt, G. Birkett, and X. S. Zhao, "A review of molecular modelling of electric double layer capacitors," *Phys Chem Chem Phys*, vol. 16, pp. 6519–6538, 2014.
- [32] J. Huang, B. G. Sumpter, and V. Meunier, "A Universal Model for Nanoporous Carbon Supercapacitors Applicable to Diverse Pore Regimes , Carbon Materials , and Electrolytes," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 14, pp. 6614–6626, 2008.
- [33] N. Bertrand, "Caractérisation électrique, mise en évidence des phénomènes physico-chimiques et modélisation fractionnaire des supercondensateurs à électrodes à base de carbone activé," Thèse de Doctorat, Spécialité Electronique, Université Bordeaux 1, 2011.
- [34] P. Björnbom, "Charge / discharge of an electrochemical supercapacitor electrode pore ; non-uniqueness of mathematical models," *Electrochem. commun.*, vol. 9, pp. 211–215, 2007.
- [35] J. Lim, J. Whitcomb, J. Boyd, and J. Varghese, "Transient finite element analysis of electric double layer using Nernst – Planck – Poisson equations with a modified Stern layer," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 305, pp. 159–174, 2007.
- [36] L. Cai and R. E. White, "Mathematical modeling of a lithium ion battery with thermal effects in COMSOL Inc . Multiphysics (MP) software," *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 14, pp. 5985–5989, 2011.
- [37] C. Lin, J. A. Ritter, B. N. Popov, and R. E. White, "A Mathematical Model of an Electrochemical Capacitor with Double-Layer and Faradaic Processes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, no. 9, pp. 3168–3175, 1999.
- [38] L. Zubieta and R. Bonert, "Characterization of Double-Layer Capacitors for Power Electronics Applications," *IEEE Trans. Ind. Appl.*, vol. 36, no. 1, pp. 199–205, 2000.
- [39] A. Hammar, "Modélisation du supercondensateur et étude de son vieillissement. Utilisation dans les applications de transport ferroviaire," Thèse de Doctorat, Université Lyon 1, 2006.
- [40] F. Belhachemi, "Modélisation et caractérisation des supercondensateurs à couche double électrique utilisés en électronique de puissance," Thèse de Doctorat, Institut Polytechnique de Lorraine, 2001.
- [41] R. De Levi, "Electrochemical response of porous and rough electrodes, advances in electrochemistry and electrochemical engineering," *Wiley Intersci.*, vol. 6, pp. 329–397, 1967.
- [42] Y. Tsvividis and J. Milios, "A detailed look at electrical equivalents of uniform electrochemical diffusion using nonuniform resistance – capacitance ladders," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 707, pp. 156–165, 2013.
- [43] H. Song, Y. Jung, K. Lee, and L. H. Dao, "Electrochemical impedance spectroscopy of porous electrodes : the effect of pore size distribution," *Electrochimica Acta*, vol. 44, pp. 3513–3519, 1999.
- [44] N. Bertrand, J. Sabatier, O. Briat, and J.-M. Vinassa, "Embedded Fractional Nonlinear Supercapacitor Model and Its Parametric Estimation Method," *IEEE Trans. Ind. Electron.*, vol. 57, no. 12, pp. 3991–4000, 2010.
- [45] Kokam, "Kokam Li-ion / Polymer Cell - Superior Lithium Polymer Battery (SLPB)," 2016.

- [46] Idaho National Laboratory, “2011 Nissan Leaf – VIN 0356, Advanced Vehicle Testing - Beginning of Test Battery Testing Results,” Department of Energy, US-DOE, 2011.
- [47] J. W. Choi and D. Aurbach, “Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities,” *Nature Reviews Materials*, vol. 1, pp. 1–15, 2016.
- [48] A. Pesaran, G.-H. Kim, and M. Keyser, “Integration of cells into battery packs for plug-in and hybrid electric vehicles,” in *Proc. of 24th Electric Vehicle Symposium, EVS24*, 2009.
- [49] C. Wang, A. J. Appleby, and F. E. Little, “Charge – discharge stability of graphite anodes for lithium-ion batteries,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 497, pp. 33–46, 2001.
- [50] C. W. Wang, Y. B. Yi, A. M. Sastry, J. Shim, and K. A. Striebel, “Particle Compression and Conductivity in Li-Ion Anodes with Graphite Additives,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, pp. 1–10, 2004.
- [51] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, and G. Yushin, “Li-ion battery materials : present and future,” *Mater. Today*, vol. 18, no. 5, pp. 252–264, 2015.
- [52] G. E. Blomgren, “Liquid electrolytes for lithium and lithium-ion batteries,” *Journal of Power Sources*, vol. 121, pp. 326–329, 2003.
- [53] S. Y. Xiao, Y. Q. Yang, M. X. Li, F. X. Wang, Z. Chang, Y. P. Wu, and X. Liu, “A composite membrane based on a biocompatible cellulose as a host of gel polymer electrolyte for lithium ion batteries,” *Journal of Power Sources*, vol. 270, pp. 53–58, 2014.
- [54] S. S. Zhang, “A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries,” *Journal of Power Sources*, vol. 164, pp. 351–364, 2007.
- [55] J. B. Goodenough, H. D. Abruña, and M. V. Buchanan, “Basic Research Needs for Electrical Energy Storage,” Office of Basic Energy Sciences, Washington, D.C., 2007.
- [56] G. Liu, M. Ouyang, L. Lu, J. Li, and X. Han, “Online estimation of lithium-ion battery remaining discharge capacity through differential voltage analysis,” *Journal of Power Sources*, vol. 274, pp. 971–989, 2015.
- [57] IEC 62660-1, “Secondary lithium-ion cells for the propulsion of electric road vehicles – Part 1: Performance testing.” Norme IEC, 2011.
- [58] R. A. Huggins, “Supercapacitors and electrochemical pulse sources,” *Solid State Ionics*, vol. 134, pp. 179–195, 2000.
- [59] K. Tang, X. Yu, J. Sun, H. Li, and X. Huang, “Electrochimica Acta Kinetic analysis on LiFePO₄ thin films by CV , GITT , and EIS,” *Electrochimica Acta*, vol. 56, no. 13, pp. 4869–4875, 2011.
- [60] E. Markevich, M. D. Levi, and D. Aurbach, “Comparison between potentiostatic and galvanostatic intermittent titration techniques for determination of chemical diffusion coefficients in ion-insertion electrodes,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 580, pp. 231–237, 2005.

- [61] N. Damay, C. Forgez, M. Bichat, and G. Friedrich, "Thermal modeling of large prismatic LiFePO₄ / graphite battery . Coupled thermal and heat generation models for characterization and simulation," *Journal of Power Sources*, vol. 283, pp. 37–45, 2015.
- [62] U. Seong, J. Yi, C. Burm, T. Han, and S. Park, "Modelling the thermal behaviour of a lithium-ion battery during charge," *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 11, pp. 5115–5121, 2011.
- [63] Q. Huang, M. Yan, and Z. Jiang, "Thermal study on single electrodes in lithium-ion battery," *Journal of Power Sources*, vol. 156, pp. 541–546, 2006.
- [64] W. Wu, X. Xiao, and X. Huang, "The effect of battery design parameters on heat generation and utilization in a Li-ion cell," *Electrochimica Acta*, vol. 83, pp. 227–240, 2012.
- [65] N. Damay, C. Forgez, M. Bichat, G. Friedrich, and A. Ospina, "Thermal Modeling and Experimental Validation of a Large Prismatic Li-ion Battery," in *Proc. of 39th IEEE Annual Conference on Industrial Electronics Society (IECON)*, 2013.
- [66] A. Eddahech, O. Briat, and J.-M. Vinassa, "Thermal characterization of a high-power lithium-ion battery : Potentiometric and calorimetric measurement of entropy changes," *Energy*, vol. 61, pp. 432–439, 2013.
- [67] M. Doyle, T. F. Fuller, and J. Newman, "Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium / Polymer / Insertion Cell," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, no. 6, pp. 1526–1533, 1993.
- [68] V. Ramadesigan, P. W. C. Northrop, S. De, S. Santhanagopalan, R. D. Braatz, and V. R. Subramanian, "Modeling and Simulation of Lithium-Ion Batteries from a Systems Engineering Perspective," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, no. 3, 2012.
- [69] T. R. Tanim, C. D. Rahn, and C. Wang, "State of charge estimation of a lithium ion cell based on a temperature dependent and electrolyte enhanced single particle model," *Energy*, vol. 80, pp. 731–739, 2015.
- [70] W. Luo, C. Lyu, L. Wang, and L. Zhang, "A new extension of physics-based single particle model for higher charge-discharge rates," *Journal of Power Sources*, vol. 241, pp. 295–310, 2013.
- [71] A. Fotouhi, D. J. Auger, K. Propp, S. Longo, and M. Wild, "A review on electric vehicle battery modelling : From Lithium-ion toward Lithium – Sulphur," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 56, pp. 1008–1021, 2016.
- [72] K. S. Hariharan and V. S. Kumar, "A nonlinear equivalent circuit model for lithium ion cells," *Journal of Power Sources*, vol. 222, pp. 210–217, 2013.
- [73] X. Hu, S. Li, and H. Peng, "A comparative study of equivalent circuit models for Li-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 198, pp. 359–367, 2012.
- [74] S. Nejad, D. T. Gladwin, and D. A. Stone, "Review article A systematic review of lumped-parameter equivalent circuit models for real-time estimation of lithium-ion battery states," *Journal of Power Sources*, vol. 316, pp. 183–196, 2016.
- [75] T. Osaka, T. Momma, D. Mukoyama, and H. Nara, "Proposal of novel equivalent circuit for electrochemical impedance analysis of commercially available lithium ion battery," *Journal of Power Sources*, vol. 205, pp. 483–486, 2012.

- [76] A. Eddahech, “Modélisation du vieillissement et détermination de l’état de santé de batteries Lithium-ion pour application véhicule électrique et hybride,” Thèse de Doctorat, Spécialité Electronique, Université Bordeaux 1, 2013.
- [77] N. Rizoug, P. Bartholomeus, and P. Le Moigne, “Study of the Ageing Process of a Supercapacitor Module Using Direct Method of Characterization,” *IEEE Trans. Energy Conversion*, vol. 27, no. 2, pp. 220–228, Jun. 2012.
- [78] R. Chaari, “Évaluation et modélisation du vieillissement des supercondensateurs dans le cadre d’une application véhicule hybride,” Thèse de Doctorat, Spécialité Electronique, Université Bordeaux 1, 2013.
- [79] R. Chaari, O. Briat, and J. Vinassa, “Capacitance recovery analysis and modelling of supercapacitors during cycling ageing tests,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 82, pp. 37–45, 2014.
- [80] H. El Brouji, “Prise en compte du vieillissement dans la modélisation des supercondensateurs,” Thèse de Doctorat, Spécialité Electronique, Université Bordeaux 1, 2009.
- [81] R. German, “Contribution à la modélisation du vieillissement calendaire des supercondensateurs et étude de l’influence d’ondulations de tension sur la durée de vie,” Thèse de Doctorat, Université de Lyon, 2013.
- [82] M. Ayadi, “Évaluation et modélisation du vieillissement calendaire des supercondensateurs et prise en compte de cyclage thermique lent pour des applications véhicules hybrides,” Thèse de Doctorat, Spécialité Electronique, Université de Bordeaux, 2015.
- [83] R. Kötz, P. W. Ruch, and D. Cericola, “Aging and failure mode of electrochemical double layer capacitors during accelerated constant load tests,” *Journal of Power Sources*, vol. 195, no. 3, pp. 923–928, Feb. 2010.
- [84] A. Lewandowski, P. Jakobczyk, M. Galinski, and M. Biegun, “Self-discharge of electrochemical double layer capacitors,” *Phys Chem Chem Phys*, vol. 15, pp. 8692–8699, 2013.
- [85] E. H. El Brouji, O. Briat, J.-M. Vinassa, N. Bertrand, and E. Woiregard, “Impact of Calendar Life and Cycling Ageing on Supercapacitor Performance,” *IEEE Trans. Vehicular Technology*, vol. 58, no. 8, pp. 3917–3929, 2009.
- [86] R. German, P. Venet, A. Sari, O. Briat, and J.-M. Vinassa, “Improved Supercapacitor Floating Ageing Interpretation Through Multipore Impedance Model Parameters Evolution,” *IEEE Trans. Power Electron.*, vol. 29, no. 7, pp. 3669–3678, 2014.
- [87] M. Ayadi, O. Briat, R. Lallemand, A. Eddahech, R. German, G. Coquery, and J. M. Vinassa, “Microelectronics Reliability Description of supercapacitor performance degradation rate during thermal cycling under constant voltage ageing test,” *Microelectron. Reliab.*, vol. 54, no. 9–10, pp. 1944–1948, 2014.
- [88] R. Kötz, M. Hahn, P. Ruch, and R. Gallay, “Comparison of pressure evolution in supercapacitor devices using different aprotic solvents,” *Electrochem. commun.*, vol. 10, pp. 359–362, 2008.
- [89] P. Cygan and J. R. Laghari, “Models for Insulation Aging under Electrical and Thermal Multistress,” *IEEE Trans. Electr. Insul.*, vol. 25, pp. 923–934, 1990.

- [90] M. B. Srinivas and T. S. Ramu, "Multifactor Aging of HV Generator Stator Insulation Including Mechanical Vibrations," *IEEE Trans. Electr. Insul.*, vol. 27, no. 5, pp. 1009–1021, 1992.
- [91] Y. Merla, B. Wu, V. Yu, N. P. Brandon, R. F. Martinez-botas, and G. J. Offer, "Novel application of differential thermal voltammetry as an in-depth state-of-health diagnosis method for lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 307, pp. 308–319, 2016.
- [92] V. Agubra and J. Fergus, "Lithium Ion Battery Anode Aging Mechanisms," *Materials*, vol. 6, pp. 1310–1325, 2013.
- [93] M. D. Levi, C. Wang, J. S. Gnanaraj, and D. Aurbach, "Electrochemical behavior of graphite anode at elevated temperatures in organic carbonate solutions," *Journal of Power Sources*, vol. 119–121, pp. 538–542, 2003.
- [94] P. L. Moss, G. Au, E. J. Plichta, and J. P. Zheng, "Study of Capacity Fade of Lithium-Ion Polymer Rechargeable," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, pp. 1–7, 2010.
- [95] R. Kosteckı, J. Lei, F. McLarnon, J. Shim, and K. Striebel, "Diagnostic Evaluation of Detrimental Phenomena in High-Power Lithium-Ion Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, pp. 669–672, 2006.
- [96] H. Schranzhofer, J. Bugajski, H. J. Santner, C. Korepp, J. O. Besenhard, M. Winter, and W. Sitte, "Electrochemical impedance spectroscopy study of the SEI formation on graphite and metal electrodes," *Journal of Power Sources*, vol. 153, pp. 391–395, 2006.
- [97] J. Vetter, P. Novak, M. R. Wagner, C. Veit, K.-C. Möller, J. O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, and A. Hammouche, "Ageing mechanisms in lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 147, pp. 269–281, 2005.
- [98] A. Eddahech, O. Briat, N. Bertrand, J.-Y. Delétage, and J.-M. Vinassa, "Electrical Power and Energy Systems Behavior and state-of-health monitoring of Li-ion batteries using impedance spectroscopy and recurrent neural networks," *Int. J. Electr. Power Energy Syst.*, vol. 42, no. 1, pp. 487–494, 2012.
- [99] M. Broussely, P. Biensan, F. Bonhomme, and P. Blanchard, "Main aging mechanisms in Li ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 146, pp. 90–96, 2005.
- [100] T. Sasaki, T. Nonaka, H. Oka, C. Okuda, K. Tatsumi, and S. Muto, "Capacity-Fading Mechanisms of LiNiO₂ -Based Lithium-Ion Batteries I . Analysis by Electrochemical and Spectroscopic Examination," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, pp. 289–293, 2009.
- [101] Q. Zhuang, T. Wei, L. Du, Y. Cui, L. Fang, and S. Sun, "An Electrochemical Impedance Spectroscopic Study of the Electronic and Ionic Transport Properties of Spinel LiMn₂O₄," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, pp. 8614–8621, 2010.
- [102] S. Sankarasubramanian and B. Krishnamurthy, "Electrochimica Acta A capacity fade model for lithium-ion batteries including diffusion and kinetics," *Electrochimica Acta*, vol. 70, pp. 248–254, 2012.

- [103] R. B. Wright, C. G. Motloch, J. R. Belt, J. P. Christophersen, C. D. Ho, R. A. Richardson, I. Bloom, S. A. Jones, V. S. Battaglia, G. L. Henriksen, T. Unkelhaeuser, D. Ingersoll, H. L. Case, S. A. Rogers, and R. A. Sutula, “Calendar- and cycle-life studies of advanced technology development program generation 1 lithium-ion batteries,” *J. Power*, vol. 110, pp. 445–470, 2002.
- [104] K. Smith, E. Wood, S. Santhanagopalan, G. Kim, and A. Pesaran, “Extension of Battery Lifetime NREL Electrochemical / Thermal / Life Models,” *Advanced Automotive Battery Conference, AABC*. Atlanta, USA, 2014.
- [105] I. Baghdadi, O. Briat, J.-Y. Delétage, P. Gyan, and J.-M. Vinassa, “Lithium battery aging model based on Dakin ’ s degradation approach,” *Journal of Power Sources*, vol. 325, pp. 273–285, 2016.
- [106] B. Y. Liaw, R. G. Jungst, G. Nagasubramanian, H. L. Case, and D. H. Doughty, “Modeling capacity fade in lithium-ion cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 140, pp. 157–161, 2005.
- [107] M. A. Roscher, S. Member, J. Assfalg, and O. S. Bohlen, “Detection of Utilizable Capacity Deterioration in Battery Systems,” *IEEE Trans. Vehicular Technology*, vol. 60, no. 1, pp. 98–103, 2011.
- [108] J. Remmlinger, M. Buchholz, T. Soczka-guth, and K. Dietmayer, “On-board state-of-health monitoring of lithium-ion batteries using linear parameter-varying models,” *Journal of Power Sources*, vol. 239, pp. 689–695, 2013.
- [109] S. Wang, M. Verbrugge, J. S. Wang, and P. Liu, “Multi-parameter battery state estimator based on the adaptive and direct solution of the governing differential equations,” *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 8735–8741, 2011.
- [110] W. X. Shen, C. C. Chan, E. W. C. Lo, and K. T. Chau, “A new battery available capacity indicator for electric vehicles using neural network,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 43, pp. 817–826, 2002.
- [111] A. Eddahech, O. Briat, and J.-M. Vinassa, “Determination of lithium-ion battery state-of-health based on constant-voltage charge phase,” *Journal of Power Sources*, vol. 258, pp. 218–227, 2014.
- [112] J.-M. Vinassa, A. Eddahech, and O. Briat, “Procédé et appareil d’évaluation de l’état de santé d’une batterie lithium,” Brevet d’invention, WO 2015/049300 A1, 2015.
- [113] S. Bashash, S. J. Moura, J. C. Forman, and H. K. Fathy, “Plug-in hybrid electric vehicle charge pattern optimization for energy cost and battery longevity,” *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 541–549, 2011.
- [114] G. Ning, R. E. White, and B. N. Popov, “A generalized cycle life model of rechargeable Li-ion batteries,” *Electrochimica Acta*, vol. 51, pp. 2012–2022, 2006.

