



HAL
open science

Étude et modélisation du fonctionnement et du vieillissement des “ Lithium-Ion Capacitors ” (LiC)

Nagham El Ghossein

► **To cite this version:**

Nagham El Ghossein. Étude et modélisation du fonctionnement et du vieillissement des “ Lithium-Ion Capacitors ” (LiC). Energie électrique. Université de Lyon, 2018. Français. NNT : 2018LYSE1258 . tel-02275806

HAL Id: tel-02275806

<https://theses.hal.science/tel-02275806>

Submitted on 2 Sep 2019

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

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



N° d'ordre NNT : 2018LYSE1258

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale N° 160
EEA
Spécialité de doctorat :
Discipline : Génie Electrique

Soutenue publiquement le 06/12/2018, par :
Nagham EL GHOSSEIN

Étude et modélisation du fonctionnement et du vieillissement des
« Lithium-Ion Capacitors » (LiC)

Devant le jury composé de :

BOULON Loïc, Professeur, Université du Québec à Trois-Rivières
HINAJE Melika, Professeur, Université de Lorraine
AZAÏS Philippe, Ingénieur de Recherche CEA
GENIES Sylvie, Chef de Projet CEA
RAULET Marie-Ange, Maître de conférences, Université Lyon 1
VINASSA Jean-Michel, Professeur, INP de Bordeaux
SARI Ali, Professeur, Université Lyon 1
VENET Pascal, Professeur, Université Lyon 1

Rapporteur
Rapporteuse
Examineur
Examinatrice
Examinatrice
Examineur
Co-directeur de thèse
Directeur de thèse

*À mes parents, pour l'amour qu'ils m'ont toujours donné, leurs encouragements et
leurs supports tout au long de ma vie...*

*À mes sœurs, mes idoles, pour leurs soutiens, leurs encouragements et leur bonne
humeur...*

À mes neveux et nièces, pour la joie qu'ils ont apportée à notre famille...

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été effectués au laboratoire AMPERE (UMR CNRS 5005) dans la priorité “Systèmes et Energies Sûrs”. Je tiens à remercier particulièrement Monsieur Pascal VENET, le directeur de cette thèse, d’avoir assuré un encadrement ‘idéal’ tout au long de ces trois ans. Je le remercie pour son soutien, son encouragement, ses conseils et sa disponibilité. Les connaissances et les compétences qu’il m’a transmises à travers nos diverses discussions scientifiques sont à l’origine de ma passion actuelle pour la recherche sur les systèmes de stockage de l’énergie électrique. Je le remercie d’avoir soutenu mes idées et mes initiatives et j’apprécie ses grandes qualités humaines et professionnelles.

Mes sincères remerciements vont aussi à Monsieur Ali SARI, le co-directeur de cette thèse. J’apprécie la gentillesse et la patience qu’il a manifestées à mon égard durant ces trois ans. Je le remercie pour son soutien, surtout pour résoudre les problèmes scientifiques et techniques. Ses connaissances ont bien favorisé le déroulement de ma thèse. Je le remercie également pour son aide, son implication et sa bonne humeur.

Ma gratitude va à ces deux personnes qui m’ont fait confiance et m’ont offert l’opportunité de venir en France afin de réaliser cette thèse. Je leur en suis très reconnaissante d’avoir toujours assuré que le travail soit effectué dans les meilleures conditions.

Je remercie Madame Sylvie GENIES et Monsieur Philippe AZAÏS pour l’hospitalité dont ils ont fait preuve envers nous lors de nos visites au laboratoire LITEN au CEA à Grenoble. Je les remercie d’avoir effectué les mesures post-mortem sur nos composants et de nous avoir accordé le temps pour discuter les aspects électrochimiques. Cette collaboration était très enrichissante. Je leur suis également très reconnaissante d’avoir examiné mon travail de thèse.

Un grand merci à Monsieur Loïc BOULON et Madame Melika HINAJE d’avoir accepté d’être les rapporteurs de ce travail.

Je remercie Monsieur Jean-Michel VINASSA pour l’honneur qu’il m’a fait de présider le jury de soutenance.

Je tiens à remercier également Madame Marie-Ange RAULET, membre du laboratoire AMPERE, d’avoir accepté de participer au jury. J’apprécie énormément sa gentillesse et son soutien, non seulement durant la soutenance mais tout au long des trois années de thèse.

Le travail de cette thèse était agréable grâce à la bonne ambiance au laboratoire AMPERE. Je remercie tous mes collègues pour leur bonne humeur et pour l’amitié qu’on a pu construire.

Enfin, un GRAND merci à ma famille, mes proches et mes amis dont l’affection, l’amour, le soutien et l’encouragement constants étaient ma source de motivation et ont contribué à l’aboutissement de ce travail.

Sommaire

Introduction générale	7
Chapitre 1 : Introduction aux « Lithium-ion Capacitors (LiC) ».....	9
1.1. Les systèmes de stockage de l'énergie électrique	9
1.1.1 Les différents types de systèmes de stockage de l'énergie électrique	9
1.1.2 Les batteries lithium-ion	9
1.1.3 Les supercondensateurs	11
1.1.4 Les supercondensateurs hybrides.....	13
1.1.5 Récapitulatif.....	16
1.2. Les Lithium-ion Capacitors (LiC).....	17
1.2.1. Structure et mécanismes électrochimiques.....	17
1.2.2. L'électrode positive	21
1.2.3. L'électrode négative	22
1.2.4. L'électrolyte et le séparateur	25
1.2.5. Les applications	25
1.3. Etat de l'art sur le vieillissement des systèmes de stockage de l'énergie électrique.	26
1.3.1. Les différents types d'essais de vieillissement accéléré.....	26
1.3.2. Le vieillissement des batteries lithium-ion.....	27
1.3.3. Le vieillissement des supercondensateurs	31
1.3.4. Le vieillissement des LiC	34
Chapitre 2 : Caractérisations et modélisations.....	37
2.1. Présentation des composants testés	37
2.1.1. Les caractéristiques « constructeur »	37
2.1.2. Les caractéristiques métrique et massique.....	37
2.1.3 La caractérisation temporelle classique	38
2.1.4 La caractérisation fréquentielle.....	40
2.2. Evolution de la capacité en fonction de la tension	43
2.2.1 Présentation de la capacité calculée par les mesures fréquentielles	43
2.2.2 Présentation de la capacité calculée par les mesures temporelles.....	44
2.2.3 Développement d'un nouveau protocole pour caractérisation temporelle des LiC	47
2.2.4 Modélisation de la capacité en fonction de la tension par le modèle de Stern ..	50
2.3 Etude des effets de la température sur la capacité et la tension en circuit ouvert	51
2.4 Modélisations fréquentielles	53
2.4.1 Le modèle simple pore (SP).....	53

2.4.2	Le modèle SP avec un élément à phase constante (CPE)	55
2.4.3	Le modèle SP avec CPE en série avec un circuit R CPE	59
2.4.4	Le modèle CPE en série avec un circuit R CPE.....	62
Chapitre 3 : Effets du vieillissement calendaire sur les LiC		68
3.1	Présentation des conditions de vieillissement	68
3.1.1	Présentations des conditions de vieillissement en tension et en température	68
3.1.2	Application d'une méthode statistique pour la répartition des échantillons	68
3.1.3	Présentation du protocole suivi durant le vieillissement.....	70
3.2	Évolution des paramètres durant le vieillissement.....	71
3.2.1	Évolutions des caractéristiques métrique et massique	71
3.2.2	Évolutions des diagrammes de Nyquist de l'impédance	72
3.2.3	Évolutions des capacités et des résistances mesurées à 100 mHz	73
3.2.4	Évolution des paramètres des caractérisations temporelles	76
3.3	Lois de vieillissement calendaire	79
3.3.1	Loi d'Arrhenius.....	79
3.3.2	Approche par isotherme de Langmuir	83
3.4	Suivi du vieillissement à l'aide du modèle CPE en série avec un circuit R CPE.....	87
3.5	Comparaison de l'évolution de la capacité en fonction de la tension	91
3.6	Analyses post-mortem.....	96
3.6.1	Procédure de démontage des cellules	96
3.6.2	Les électrolytes	98
3.6.3	Les électrodes négatives	101
3.6.4	Les électrodes positives	104
3.6.5	Analyses électrochimiques.....	105
3.7	Synthèse sur les mécanismes de vieillissement mis en jeu	109
3.8	Conclusion sur les conditions optimales pour le stockage des LiC	111
Chapitre 4 : Effets du vieillissement par cyclage sur les LiC		112
4.1	Introduction sur le vieillissement par cyclage des LiC	112
4.2	Présentation des conditions de vieillissement	113
4.2.1	Présentation de la méthode suivie pour le choix des profils de courant	113
4.2.2	Banc d'essai	115
4.2.3	Présentation du protocole de suivi du vieillissement par cyclage.....	117
4.3	Interprétation des caractérisations périodiques fréquentielles	118
4.3.1	Évolutions des capacités et des résistances mesurées à 100 mHz	118
4.3.2	Suivi à l'aide du modèle CPE en série avec un circuit R CPE.....	122
4.3.3	Suivi de l'évolution de la capacité en fonction de la tension.....	124
4.4	Interprétation des caractérisations fréquentielles finales	127

4.4.1	Comparaison de l'évolution des diagrammes de Nyquist	127
4.4.2	Comparaison de l'évolution de la capacité en fonction de la tension.....	128
4.5	Loi de vieillissement par cyclage	129
4.6	Conclusion sur le vieillissement des LiC par cyclage.....	131
Conclusion Générale		132
Références.....		135
Liste des illustrations		144
Liste des tableaux.....		150
Annexe 1 Répartition des échantillons provenant de deux lots différents sur les conditions de vieillissement en FC et CO. Les capacités sont mesurées à la tension de vieillissement et à 10 mHz.....		151
Annexe 2 Évolutions des paramètres du modèle CPE en série avec un circuit R CPE au cours du vieillissement à 60°C et 2.2 V en mode FC.....		152
Annexe 3 Évolutions des paramètres du modèle CPE en série avec un circuit R CPE au cours du vieillissement à 60°C et 3 V en mode FC.....		153
Annexe 4 Évolutions des paramètres du modèle CPE en série avec un circuit R CPE au cours du vieillissement à 60°C et 3.8 V en mode FC.....		154
Annexe 5 Organigramme des caractérisations fréquentielles périodiques durant le vieillissement par cyclage.....		155
Annexe 6 Évolutions des tensions durant le cyclage à plusieurs stades de vieillissement sur : (a) F ₁ , (b) F ₂ , (c) F ₃		156

Introduction générale

Les systèmes de stockage de l'énergie électrique sont très utilisés de nos jours dans diverses applications en raison de la mobilité qu'ils permettent et dans certains cas de la prise de conscience environnementale. Ils font ainsi partie des éléments clés qui peuvent résoudre certaines problématiques liées au réchauffement climatique. Par exemple, ils peuvent être utilisés pour stocker et améliorer la qualité de l'énergie générée par les sources d'énergie renouvelable, qui visent à remplacer les techniques classiques de production de l'électricité. Dans les moyens de transport, qui contribuent fortement à l'augmentation de la pollution, ils peuvent être utilisés dans des véhicules électriques ou hybrides pour limiter les émissions nocives locales. Plusieurs technologies de stockage d'énergie électrique ont été développées au cours de l'histoire pour satisfaire les différents besoins qui sont apparus. Avec le développement de l'électronique et notamment de l'électronique de puissance, des condensateurs de diverses compositions ont vu le jour permettant de stocker de l'énergie tout en générant une puissance élevée. Cependant, le principal inconvénient de ces derniers concerne leur très faible densité d'énergie. De l'autre côté, les batteries sont apparues comme des dispositifs de stockage pouvant fournir une énergie élevée mais avec des puissances limitées. Les batteries lithium-ion sont, de nos jours, les plus utilisées en raison de leur densité de puissance relativement élevée par rapport aux autres types de batteries. Les supercondensateurs, plus récemment introduits, permettent de combler certaines lacunes des anciens systèmes de stockage de l'énergie électrique en proposant une densité d'énergie supérieure à celle des condensateurs et une densité de puissance supérieure à celle des batteries.

Comme la densité d'énergie des supercondensateurs reste encore limitée, de nombreuses recherches de systèmes hybrides combinant batteries lithium-ion et supercondensateurs ont été menées au cours de ces deux dernières décennies. Plusieurs stratégies de gestion de l'énergie pour associer les supercondensateurs aux batteries lithium-ion dans un même système ont été réalisées. Le rôle de la batterie consiste à délivrer la puissance moyenne pendant que les supercondensateurs répondent aux variations de puissance. Cette stratégie, permet ainsi d'augmenter la durée de vie de la batterie et peut diminuer le coût du cycle de vie du système. Dans un objectif d'améliorer la compacité des systèmes de stockage, au lieu d'utiliser deux systèmes distincts, une nouvelle technologie de supercondensateur hybride a été développée récemment permettant de fournir une énergie acceptable et une puissance relativement élevée tout en assurant une durée de vie longue. Cette technologie est connue sous le nom de « Lithium-ion Capacitor » (LiC). Vu que son nom en anglais est le plus répandu, nous l'utiliserons tout au long de ce manuscrit. Sa composition chimique est inspirée de celle des supercondensateurs et des batteries lithium-ion. Ainsi, les LiC fournissent des fonctionnalités intermédiaires entre ces deux systèmes.

Comme les systèmes de stockage de l'énergie électrique sont des dispositifs électrochimiques, leur comportement et leur durée de vie dépendent de leurs conditions d'utilisation tels que la température, la tension et le courant. Avant leur intégration dans une application, l'évaluation de leur durée de vie est particulièrement importante. Afin d'évaluer ce critère, des essais de vieillissement accéléré peuvent être réalisés en utilisant des contraintes qui induisent la dégradation du système de stockage dans des conditions analogues à celle de l'application. Deux types de vieillissement sont identifiés : le vieillissement calendaire et celui par cyclage. Les essais de vieillissement calendaire permettent d'étudier les effets d'une température et d'un état de charge donné ou d'une tension constante sur les performances du composant considéré. Ainsi, son comportement au repos est révélé. Les essais de vieillissement

par cyclage fournissent des informations sur la détérioration du composant en utilisation. Des profils de courant spécifiques peuvent être appliqués afin que la perte de performances résultante puisse être analysée. Plusieurs recherches antérieures ont déjà étudié les effets de ces deux types d'essais de vieillissement sur les batteries lithium-ion et les supercondensateurs. Par contre, compte tenu de la jeunesse des LiC, leur durée de vie est encore très peu étudiée dans la littérature. Ce mémoire de thèse est consacré à l'étude du vieillissement des LiC. Les conditions des essais de vieillissements calendaire et par cyclage ont été choisies en se basant sur le principe de fonctionnement électrochimique de ce nouveau dispositif hybride. Les LiC testés sont des composants commercialisés qui se composent d'une électrode positive en charbon actif, d'une électrode négative en carbone pré-lithié et d'un électrolyte formé par un sel de lithium dissous dans un mélange de carbonates. Cette composition chimique est la plus commune aujourd'hui.

Le chapitre 1 introduit les différents types de batteries lithium-ion et de supercondensateurs conventionnels et hybrides. Il expose aussi en détail la constitution et le principe de fonctionnement des LiC. Afin de pouvoir étudier le vieillissement de cette nouvelle technologie, les mécanismes de vieillissement présents dans les systèmes de stockage de l'énergie électrique et étudiés dans la littérature sont résumés.

Le chapitre 2 présente les méthodes de caractérisations appliquées aux LiC. La particularité de la variation de la capacité en fonction de la tension de ce composant est analysée. Un nouveau protocole de caractérisation spécifique aux LiC a été développé afin de mieux identifier leurs caractéristiques électriques. En outre, plusieurs modèles électriques de l'impédance des LiC sont étudiés dans ce chapitre.

Les résultats des essais de vieillissement calendaire sur les LiC sont présentés dans le chapitre 3. Les évolutions des impédances pendant le vieillissement sont dévoilées et des lois de vieillissement calendaire sont développées. Les mécanismes de vieillissement sont ensuite analysés à partir des évolutions des caractéristiques électriques et des paramètres du modèle de l'impédance durant le vieillissement. Des analyses post-mortem ont été effectuées afin de valider nos hypothèses. La condition optimale pour prolonger la durée de vie d'un LiC durant sa vie calendaire est également exposée.

Les essais de vieillissement par cyclage sont discutés dans le chapitre 4. Le choix des cycles considérés se base sur le principe de fonctionnement des LiC. Les évolutions des impédances des cellules sont comparées et interprétées. De même, les évolutions des capacités en fonction de la tension sont suivies durant la période des essais. Les mécanismes de vieillissement durant le cyclage continu sont évalués. La fenêtre de tension optimale sur laquelle le LiC fonctionne tout en assurant une longue durée de vie est également dévoilée.

Le mémoire se termine par une partie conclusion et présente les perspectives de recherche à envisager pour continuer à comprendre au mieux le vieillissement de ce composant.

Chapitre 1

Introduction aux « Lithium-ion Capacitors (LiC) »

1.1. Les systèmes de stockage de l'énergie électrique

1.1.1 Les différents types de systèmes de stockage de l'énergie électrique

Vu l'augmentation de la pollution, la protection de l'environnement est devenue une des cibles principales de la recherche entre autres grâce au développement de nouvelles technologies. La production de l'électricité par des centrales thermiques et l'utilisation de véhicules thermiques sont à l'origine d'une partie importante des émissions nocives. Afin de limiter ces émissions, les systèmes de stockage de l'énergie électrique sont de plus en plus intégrés par exemple avec les systèmes de production d'énergie renouvelable ou dans les véhicules électriques. Le choix du type de systèmes à utiliser dépend de sa capacité à répondre aux besoins de l'application visée.

Les systèmes de stockage de l'énergie électrique peuvent être classés suivant la nature de l'énergie qu'ils stockent [1]. Ainsi, les systèmes électrochimiques, comme les batteries, transforment l'énergie électrique en énergie chimique et vice versa. Leur fonctionnement est basé sur un processus réversible ayant une efficacité énergétique importante avec de faibles changements physiques. Plusieurs technologies de batterie ont été développées : sodium-soufre, plomb-acide, nickel-cadmium, nickel-métal-hydrure, lithium-ion, etc...[2]. Chacune possède ses propres avantages et inconvénients. D'autre part, les supercondensateurs, qui peuvent aussi être considérés dans la famille des systèmes électrochimiques, même s'ils fonctionnent sur un principe de stockage électrostatique, ont une structure similaire à un condensateur électrolytique, mais avec une capacité qui peut être très élevée (de l'ordre du kiloFarad) [3]. Ils sont caractérisés par une densité de puissance plus importante que celle des batteries grâce à leur processus de stockage de l'énergie basé sur des mécanismes électrostatiques et non pas sur des réactions chimiques lentes [4]. Par contre, ils ne sont pas en mesure de stocker la même quantité de charge que les batteries, puisqu'elle est généralement 3 à 30 fois plus faible [5]. C'est notamment pour cette raison que les supercondensateurs sont plus adaptés aux applications dans lesquelles les pics de puissance sont nécessaires. La capacité d'une batterie est normalement exprimée en Ampère-heure (Ah), tandis que celle d'un supercondensateur est exprimée en Farad (F). Pour trouver la capacité équivalente d'un supercondensateur en Ah, C_{SC-Ah} , on peut utiliser l'équation suivante [6] :

$$C_{SC-Ah} = C_{SC-F} \times \frac{\Delta V}{3600} \quad (1.1)$$

où C_{SC-F} est la capacité considérée constante en F et ΔV la différence entre la tension maximale et la tension minimale du supercondensateur en V.

Comme nos travaux concernent des composants hybrides, à savoir des « Lithium-ion Capacitors (LiC) » qui combinent la constitution et le principe des batteries lithium-ion et des supercondensateurs, nous allons exposer tout d'abord ces deux systèmes de stockage de l'énergie électrique.

1.1.2 Les batteries lithium-ion

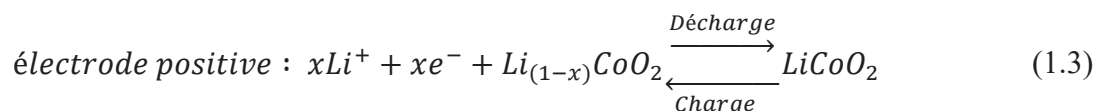
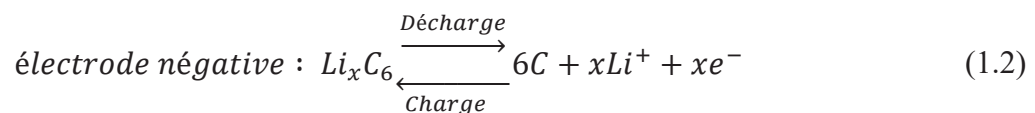
Par rapport aux autres types de batteries, les batteries lithium-ion se démarquent par des propriétés intéressantes telles qu'une énergie spécifique et une densité de puissance élevées [7]. Ce sont les plus utilisées dans les systèmes portables en raison de leur durabilité, leur forte énergie spécifique et leur relative rapidité de charge/décharge [8]. Outre leur utilisation dans le

domaine de l'électronique, les batteries lithium-ion se sont aussi imposées dans le marché automobile, notamment dans les véhicules électriques et hybrides, en raison de leur puissance relativement élevée, de leur forte densité d'énergie, ainsi que leur faible taux d'autodécharge [9]–[12]. En outre, grâce à leur grande capacité de stockage et leur bonne efficacité, elles peuvent aussi être employées dans des applications de stockage stationnaire [8], [13].

Une batterie lithium-ion est constituée de deux électrodes séparées par un électrolyte qui assure le transfert des ions entre celles-ci. Le stockage de l'énergie est basé sur des réactions d'oxydoréduction. En décharge, des réactions d'oxydation se passent à l'électrode négative, nommée anode dans ce cas (perte des électrons). À l'électrode positive, dans ce cas la cathode, des réactions de réduction se manifestent (réception des électrons). L'électron libéré de l'électrode négative est transféré à l'électrode positive à travers le circuit externe. Simultanément, un cation Li^+ provenant d'un sel dissout dans l'électrolyte s'intercale dans l'électrode positive, et un autre cation Li^+ se désintercale de l'électrode négative pour conserver l'électro-neutralité de l'électrolyte. En charge, le processus inverse régit le fonctionnement de la batterie [14]. Ces batteries sont nommées « lithium-ion » puisque les deux électrodes sont composées de matériaux d'insertion pour permettre l'insertion et la désinsertion des ions lithium pendant la charge et la décharge.

Plusieurs technologies de batterie lithium-ion existent sur le marché. La plupart de celles-ci possèdent une électrode négative en carbone (graphite). Dans ce cas, c'est l'électrode positive qui indique la chimie à laquelle appartient la batterie lithium-ion considérée. Le choix de la technologie à utiliser dépend des exigences de l'application visée. L'électrode positive peut être basée sur un dioxyde d'un métal ou de plusieurs (dioxyde de cobalt et de lithium $LiCoO_2$, dioxyde mixte d'aluminium, de nickel et de cobalt $LiNi_{0.85}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ par exemple), les matériaux de structure spinelle (oxyde de nickel et de manganèse $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ par exemple) et les métaux de transition de phosphate (phosphate de fer $LiFePO_4$) [15]. L'électrolyte le plus employé est formé de solvants organiques comme les carbonates d'alkyles. Le mélange de plusieurs carbonates permet de bénéficier des paramètres utiles de chacun. Par exemple, l'Éthylène Carbonate (EC) est capable de garantir une dissociation efficace du sel utilisé grâce à sa constante diélectrique importante. Cependant, il est impossible de l'utiliser seul dans les batteries à cause de son point de fusion élevé ($39^\circ C$). C'est pour cette raison qu'il est mélangé avec le Propylène Carbonate (PC) ou le Diméthyle Carbonate (DMC) [16]. Le sel dissout dans les solvants est souvent l'hexafluorophosphate de lithium $LiPF_6$ compte tenu de sa conductivité élevée.

Pour une batterie lithium-ion ayant une électrode négative de carbone et une électrode positive de $LiCoO_2$, les réactions chimiques qui se déroulent sont les suivantes [17] :



La figure 1.1 résume le principe de fonctionnement d'une batterie lithium-ion durant la charge et la décharge [9].

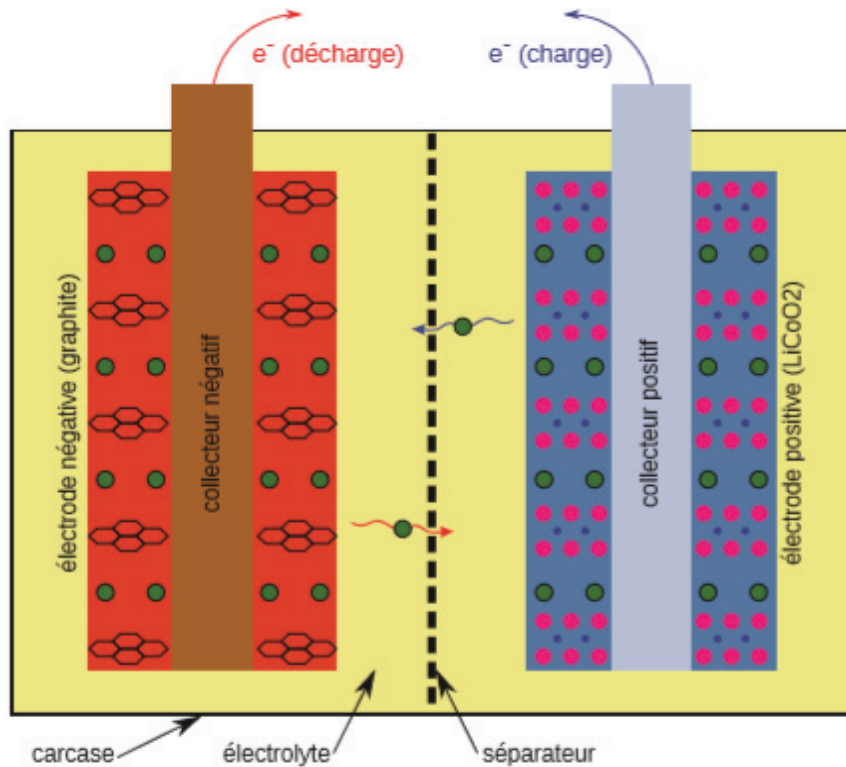


Figure 1.1 Principe de fonctionnement d'une batterie lithium-ion durant la charge et la décharge [9].

1.1.3 Les supercondensateurs

Contrairement au comportement des batteries, le stockage de l'énergie dans les supercondensateurs ne dépend pas de réactions d'oxydoréduction mais d'un phénomène électrostatique dû à la mise en face à face de charges opposées. Ceci lui offre l'avantage d'être un dispositif capable de se charger et se décharger rapidement avec des courants forts tout en conservant une longue durée de vie [18]. De plus, les supercondensateurs peuvent fonctionner sur une plage de température plus grande que celle des batteries, particulièrement pour des températures négatives [19]. Par conséquent, ils conviennent bien à des applications qui nécessitent une puissance élevée sur une large plage de température. Par exemple, leur utilisation dans les véhicules hybrides a fait l'objet de plusieurs recherches. Ils sont alors utilisés pour récupérer l'énergie de freinage du véhicule et la restituer pendant l'accélération rapide ou le démarrage [1], [4], [20]. D'autre part, grâce à leur relativement bonne durée de vie et par conséquent à la non nécessité d'une maintenance préventive systématique, ils peuvent servir pour des applications de type alimentation sans interruption [21]. Leur implémentation avec les sources d'énergie renouvelable est aussi bénéfique pour améliorer la qualité de l'énergie générée [13].

Un supercondensateur est constitué de deux électrodes identiques composées de matériaux tels que le charbon actif qui adsorbe les ions présents dans l'électrolyte. La charge est ensuite stockée par un processus électrostatique et non pas faradique. Pendant la charge d'un supercondensateur, les ions négatifs dans l'électrolyte s'accumulent à la surface de l'électrode positive, tandis que les ions positifs sont attirés par l'électrode négative. Ce processus engendre la naissance d'une capacité de double couche électrochimique à l'interface électrode-électrolyte qui fut découverte par Helmholtz en 1853 [22]. Celle-ci décrit l'excès de charges électroniques à l'électrode et le rassemblement des ions de l'électrolyte à sa surface.

D'autre part, lors de la décharge, les ions migrent vers l'électrolyte. La figure 1.2 résume le principe de fonctionnement d'un supercondensateur durant la charge.

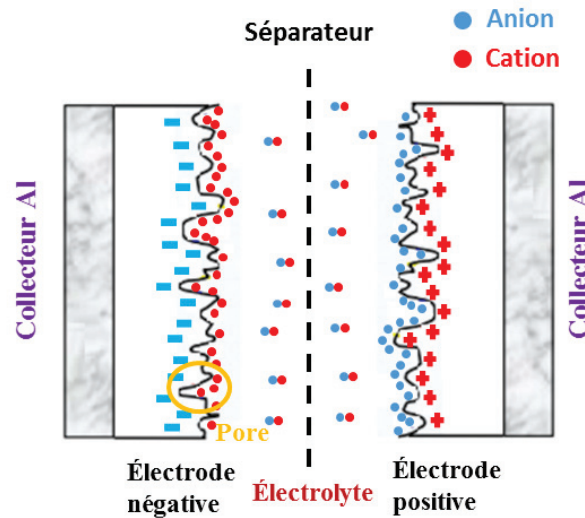
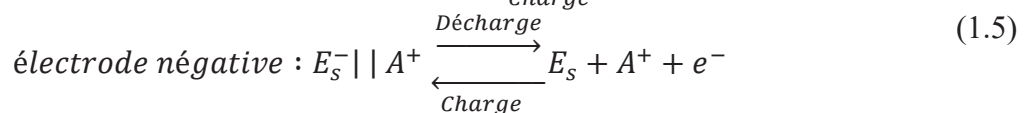
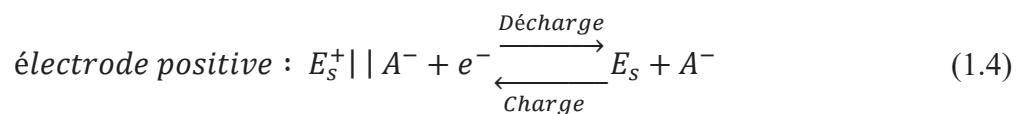


Figure 1.2 Principe de fonctionnement d'un supercondensateur durant la charge.

Les électrodes poreuses en carbone d'un supercondensateur possèdent des avantages physiques et chimiques telles qu'une haute conductivité, une surface importante, une bonne résistance à la corrosion, une stabilité à haute température et un faible coût [23]. Le charbon actif est le matériau le plus utilisé dans les supercondensateurs en raison de sa structure poreuse assurant une grande surface. Il peut être obtenu à partir de produits organiques riches en carbone qui proviennent de sources renouvelables naturelles telles que les coquilles de noix de coco [5]. Un traitement thermique sous atmosphère inerte (carbonisation) est appliqué à ce matériau suivi d'une activation qui engendre la structure poreuse. Les pores peuvent être décomposés selon leurs tailles, en micropores (< 2 nm), mésopores (2-50 nm) ou macropores (>50 nm) [4]. Les carbones dérivés de carbures métalliques, le graphène et les nanotubes de carbone sont aussi des candidats pour la composition des électrodes des supercondensateurs [5]. L'électrolyte le plus fréquemment utilisé dans ces composants est le sel Et_4NBF_4 dilué dans un solvant organique qui est souvent l'acétonitrile.

Les mécanismes globaux qui se produisent aux deux électrodes peuvent être résumés par les équations suivantes [17] :



où, E_s représente une électrode en charbon actif, A^+ et A^- sont les ions positifs et négatifs respectivement, et $||$ symbolise la double couche où les charges sont rassemblées. De plus, e^- représente les électrons qui circulent dans le circuit externe de l'électrode négative vers l'électrode positive durant la décharge et de l'électrode positive vers l'électrode négative durant la charge.

Comparée aux batteries lithium-ion, les avantages principaux des supercondensateurs sont leur longue durée de vie, leur faible résistance interne et leur densité de puissance élevée. Leurs points faibles sont leur faible tension nominale, leur taux d'autodécharge élevé et leur

densité d'énergie limitée. Afin d'améliorer leurs caractéristiques, une des électrodes peut être remplacée par une électrode qui est normalement utilisée dans les batteries lithium-ion pour former les supercondensateurs hybrides.

1.1.4 Les supercondensateurs hybrides

Cette nouvelle technologie de système de stockage permet d'améliorer la densité d'énergie des supercondensateurs conventionnels, grâce à la plus grande capacité de l'électrode de type « batterie ». De plus, la densité de puissance des batteries est accrue en raison de la présence d'une électrode capacitive propre aux supercondensateurs. La densité d'énergie est améliorée grâce à :

1. L'amélioration de la capacité globale en raison de la capacité de l'électrode de type « batterie » qui est plusieurs fois supérieure à celle d'une électrode capacitive ; la capacité des dispositifs hybrides peut généralement être améliorée d'environ deux fois par rapport à celle des supercondensateurs symétriques [24].
2. L'augmentation de la tension maximale d'utilisation [25].

Pour les supercondensateurs conventionnels, en considérant les deux électrodes comme deux condensateurs en série, la capacité maximale stockée, C_{SC_m} , est exprimée par l'équation suivante :

$$\frac{1}{C_{SC_m}} = \frac{1}{C^+} + \frac{1}{C^-} \quad (1.6)$$

où, C^+ est la capacité de l'électrode positive et C^- la capacité de l'électrode négative. Pour un supercondensateur symétrique, les deux capacités peuvent être considérées comme égales [26]. De ce fait, la capacité stockée dans une cellule chargée est seulement la moitié de celle d'une de ses électrodes :

$$C_{SC_m} = \frac{C^+}{2} \quad (1.7)$$

Pour un composant hybride qui utilise une des deux électrodes de type « batterie », qui fonctionne sur une plage de potentiel différente, la capacité totale est proche de celle de l'électrode capacitive [26]. En effet, en considérant pour le supercondensateur hybride deux condensateurs en série, la capacité maximale stockée, C_{SCH} , peut s'exprimer par l'équation suivante :

$$\frac{1}{C_{SCH}} = \frac{1}{C_{bat}} + \frac{1}{C_{SC}} \quad (1.8)$$

or, la capacité C_{bat} de l'électrode de type « batterie » est beaucoup plus grande que la capacité C_{SC} de l'électrode de type supercondensateur [6]. On peut donc écrire que :

$$C_{SCH} \cong C_{SC} \cong C^+ \quad (1.9)$$

Ceci est lié à la conception basée sur une électrode négative beaucoup plus forte que l'électrode positive [27].

La tension de fonctionnement de la cellule complète d'un supercondensateur conventionnel ne peut pas généralement dépasser la plage de potentiel de fonctionnement maximale de son électrode. Par contre, dans les supercondensateurs hybrides, la tension maximale d'utilisation peut être amplifiée [6], [26], [28]. Par exemple, pour un

supercondensateur symétrique, les évolutions des potentiels de l'électrode positive (courbe rouge), de l'électrode négative (courbe bleue) et de la cellule complète (courbe verte) pendant la charge et la décharge sont présentées sur la figure 1.3 [6]. E_0 représente la tension initiale d'une électrode en charbon actif et U_1 et U_2 représentent respectivement les tensions totales minimale et maximale du composant.

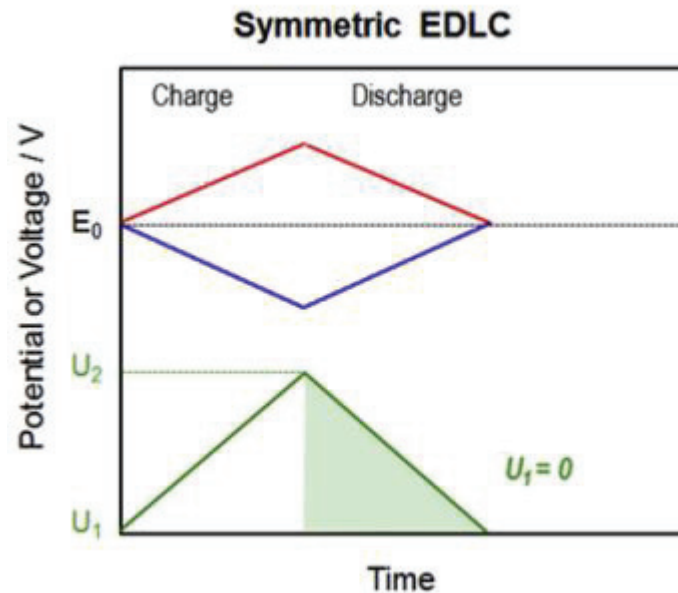


Figure 1.3 Variations des potentiels des électrodes positive (courbe rouge) et négative (courbe bleue) et de la cellule complète (courbe verte) d'un supercondensateur conventionnel pendant la charge et la décharge [6].

En remplaçant l'électrode négative, en charbon actif, du supercondensateur par une électrode qui est normalement utilisée dans les batteries lithium-ion comme une en graphite pré-lithié, une tension maximale plus importante peut être atteinte. Cela provient du potentiel très bas de l'électrode négative qui reste presque constant pendant la charge et la décharge comme montré sur la figure 1.4. En effet, l'intercalation des ions lithium dans les couches de graphite permet de stabiliser son potentiel durant la charge et la décharge à un potentiel bas. Cette forte tension maximale permet aux supercondensateurs hybrides de stocker une énergie plus importante que celle des supercondensateurs conventionnels. En effet, l'énergie E dépend de la capacité C (en Farad) et de la tension de la cellule et peut être calculée (si la capacité considérée est constante) par l'équation suivante :

$$E = \frac{1}{2} C (U_2^2 - U_1^2) \quad (1.10)$$

La densité d'énergie spécifique, E_d (en Wh/kg), qui exprime l'énergie stockable par unité de masse m (en kg) du composant est définie par :

$$E_d = \frac{E}{3600 \times m} \quad (1.11)$$

La densité de puissance maximale P_m dépend de la tension maximale U_2 , de la résistance interne R du composant et de sa masse suivant l'équation [29] :

$$P_m = \frac{U_2^2}{4 \times R \times m} \quad (1.12)$$

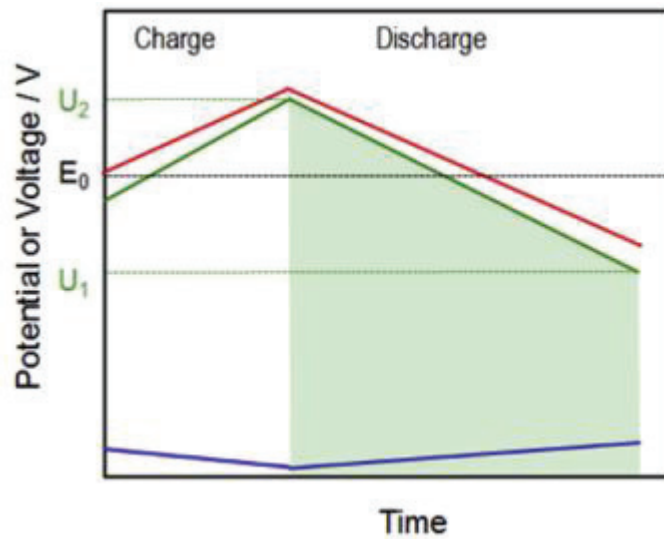


Figure 1.4 Variations des potentiels des électrodes positive (courbe rouge) et négative (courbe bleue) et de la cellule complète (courbe verte) d'un supercondensateur hybride pendant la charge et la décharge [6].

Comme les batteries lithium-ion sont largement utilisées dans différentes applications et possèdent un grand nombre d'avantages, il n'est donc pas surprenant que l'un des premiers supercondensateurs hybrides soit basé sur l'assemblage d'une électrode de type « batterie lithium-ion » avec une électrode de type « supercondensateur ». Cette catégorie de composants hybrides est connue sous le nom de « Lithium-ion Capacitors (LiC) ». En 2001, Amatucci et al. ont breveté un LiC combinant une électrode négative de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ avec une électrode positive en charbon actif [30], [31]. Leur but était de concevoir un dispositif qui peut combler l'écart entre les batteries lithium-ion et les supercondensateurs. Cette invention a attiré l'attention et plusieurs travaux de recherche ont suivi. Outre le charbon actif seul, des électrodes positives formées d'un mélange de charbon actif avec $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [32] et LiMn_2O_4 [33] ont été testées. Des électrodes négatives de matériaux basés sur l'oxyde de titane tels que le TiO_2 [34] et le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [35]–[37], le silicium [38], le Fe_3O_4 [39], le Nb_2O_5 [40], le MnO [41], ont aussi été étudiées. Les électrodes négatives composées d'un matériau de carbone pré-intercalé avec du lithium sont des candidates très populaires. Cette technologie de LiC commercialisée est détaillée dans le paragraphe suivant.

La solution électrolytique la plus employée dans ces composants est constituée du sel de lithium LiPF_6 dissous dans un solvant organique identique à celui utilisé dans les batteries lithium-ion. Plusieurs combinaisons des électrodes et des électrolytes existent et sont décrites dans la littérature. Par exemple, dans [42], des microbilles de mésocarbonate et du carbone dur ont été mélangés à la matière active de l'électrode négative et du charbon actif a été utilisé à l'électrode positive. La solution électrolytique est constituée de sel de lithium LiPF_6 dissous dans un solvant organique qui est composé de quantités égales d'éthylène carbonate (EC) et de carbonate de diéthyle (1:1 EC/DEC). Le LiC résultant a une densité d'énergie de 89,3 Wh/kg et une densité de puissance de 7,1 kW/kg. Lors d'un test de vieillissement, sa capacité a diminué de 6,1% après 5000 cycles à un régime de charge/décharge de 10C. Une autre étude a analysé la combinaison d'une électrode positive en charbon actif et d'une électrode négative en carbone dur sur laquelle une poudre de métal stabilisée au lithium a été appliquée [43]. Le solvant de l'électrolyte était un mélange d'EC et de diméthyle carbonate (DMC). Ce LiC est capable de fournir une densité d'énergie de 30 Wh/kg et une densité de puissance de 1,5 kW/kg [43]. Un composant avec une électrode positive de charbon actif assemblée avec une électrode

négative de $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ et un électrolyte identique à celui-ci-dessus a également été étudié [44]. La densité d'énergie de cette combinaison atteint 54 Wh/kg tandis que la densité de puissance est égale à 150 W/kg.

D'autres structures d'hybridation combinant les supercondensateurs avec les batteries au plomb, au sodium-ion et au nickel-cadmium ont aussi été développées [26]. Toutefois, les LiC sont les composants matures actuellement. La composition chimique et le principe de fonctionnement de la plupart des cellules commercialisées seront expliqués ultérieurement.

1.1.5 Récapitulatif

En raison des avantages montrés par les LiC, divers fabricants, tels que Yunasko, Fuji Heavy Industries, Taiyo Yuden, JM Energy, Cornell Dubilier, Samwha Capacitor et General Capacitor fabriquent des cellules en utilisant différentes conceptions. La figure 1.5 montre différents exemples de ces cellules : prismatique, cylindrique et sous forme de poche (« pouch » en anglais).



Figure 1.5. Différents types de cellules de LiC présents sur le marché.

Dans le but de comparer les spécifications de ces produits aux autres systèmes de stockage de l'énergie, en particulier aux batteries lithium-ion et aux supercondensateurs, présents sur le marché, le diagramme de Ragone de la figure 1.6 illustre leurs densités d'énergie et de puissance.

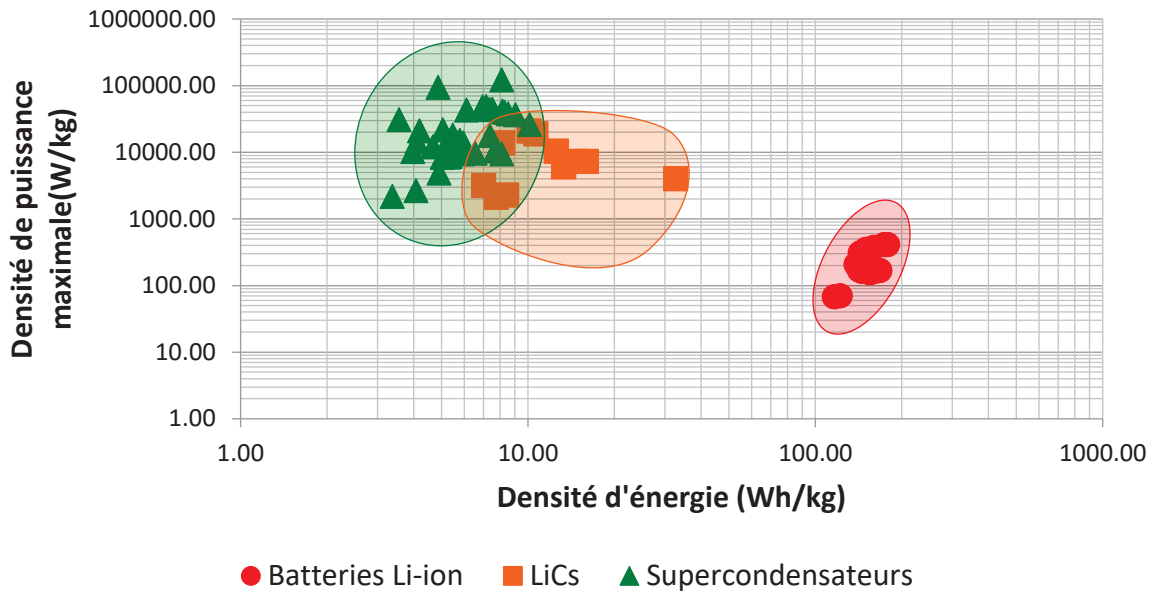


Figure 1.6. Diagramme de Ragone des différents systèmes de stockage de l'énergie électrique.

On peut voir que les LiC possèdent des caractéristiques plus proches que celles des supercondensateurs. Cependant, leur densité d'énergie est plus élevée puisque leur tension maximale (3.8 V) est supérieure à celle des supercondensateurs conventionnels (généralement 2.7 V ou 2.8 V). La densité d'énergie des cellules commerciales varie de 5 à 32 Wh/kg et leur densité de puissance de 2 à 20 kW/kg.

Le paragraphe suivant s'intéresse plus précisément à la composition chimique la plus répandue des LiC.

1.2. Les Lithium-ion Capacitors (LiC)

1.2.1. Structure et mécanismes électrochimiques

La plupart des LiC commerciaux sont composés d'une électrode négative en carbone pré-intercalé avec du lithium et d'une électrode positive en charbon actif [45]–[49]. On peut citer par exemple les cellules fabriquées par JSR Micro, Tayio Yuden et General Capacitor. L'électrolyte consiste généralement en une combinaison de carbonate d'alkyle, y compris des solvants organiques comme EC, PC, DMC, DEC, de carbonate d'éthyle et de méthyle (EMC), etc... [50]. Le sel dissout dans les solvants est l'hexafluorophosphate de lithium LiPF_6 . Ce type d'électrolyte est couramment utilisé dans les batteries lithium-ion. Des additifs sont ajoutés à l'électrolyte pour améliorer sa performance comme par exemple du carbonate de vinylène (VC) [50]. Habituellement, la quantité d'un additif dans l'électrolyte ne dépasse pas 5%, que ce soit en poids ou en volume, mais sa présence améliore significativement la cellule [50]. En outre, les collecteurs de courant qui assurent le transfert des charges électroniques sont différents entre les côtés positif et négatif. Le collecteur de courant à l'électrode négative est en cuivre, comme dans les batteries lithium-ion, tandis que le collecteur à l'électrode positive est en aluminium, comme dans les supercondensateurs. Rappelons que l'utilisation de l'aluminium comme collecteur de courant lié aux électrodes négatives qui fonctionnent à un très bas potentiel (<1 V vs. Li/Li^+) est à éviter puisqu'il s'oxyde et forme une couche de passivation [51], [52]. Pour éviter le court-circuit entre les deux électrodes, un séparateur est présent dans les cellules pour fournir une isolation électrique tout en laissant les ions circuler à travers sa structure poreuse [17]. La figure 1.7 résume la composition d'une cellule de LiC.

Le principe de fonctionnement des LiC est basé sur des réactions d'oxydoréductions au niveau de l'électrode négative, de la même manière que dans le cas d'une batterie lithium-ion, tandis que l'adsorption électrostatique et la désorption des ions se produisent au niveau de l'électrode positive, de la même façon que dans un supercondensateur. La fenêtre de potentiel nominale de ces composants s'étale de 2.2 à 3.8 V. La tension de la cellule est principalement affectée par les changements de potentiel de l'électrode positive. En fait, la pré-lithiation du carbone permet de diminuer le potentiel de l'électrode négative afin d'augmenter la tension globale de la cellule. Par exemple, dans [28], la tension de l'électrode négative en graphite pré-lithié ne dépasse pas 0.1 V vs. Li/Li^+ et reste presque constante pendant la charge et la décharge du LiC. Dans ce cas, la tension en circuit ouvert (Open Circuit Voltage ou OCV) de la cellule est égale à 3 V. Cette tension est le potentiel initial de la cellule juste après son assemblage, avant la première charge. En effet, la tension totale de la cellule V_{cell} peut être exprimée par :

$$V_{cell} = V^+ - V^- \quad (1.13)$$

où, V^+ est le potentiel de l'électrode positive en charbon actif et V^- est le potentiel de l'électrode négative en carbone lithié.

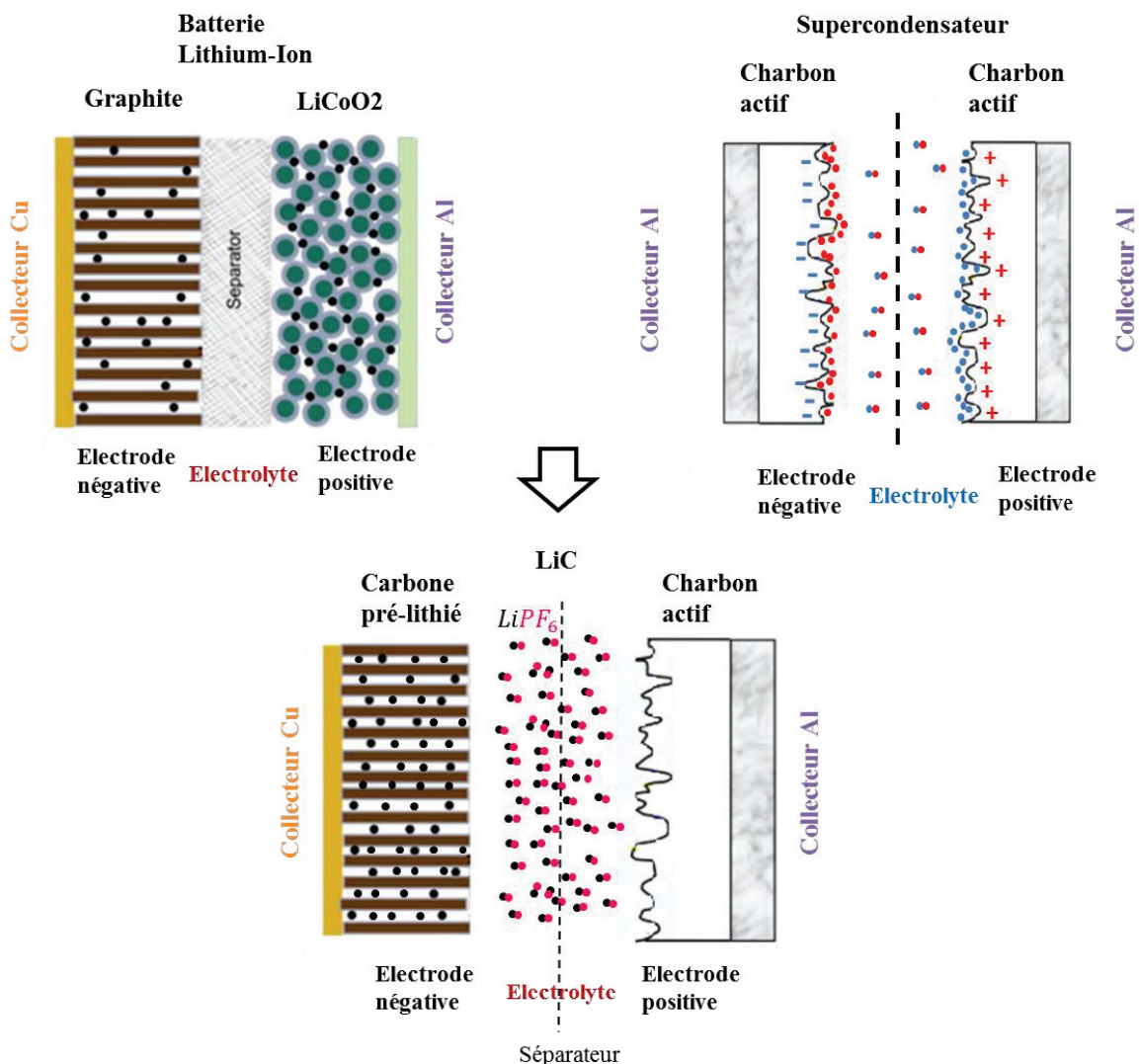


Figure 1.7. Composition chimique d'un LiC (figure en bas) dérivée de celle d'une batterie lithium-ion (figure à gauche) et d'un supercondensateur (figure à droite).

Comme signalé précédemment, la tension de l'électrode négative est :

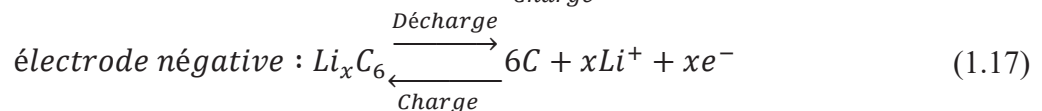
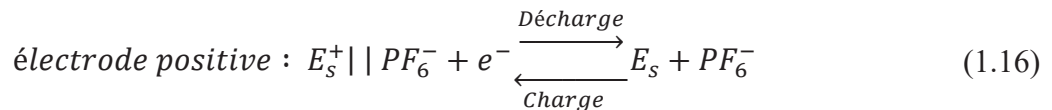
$$V^- = 0.1 \text{ V vs. Li/Li}^+ \quad (1.14)$$

De plus, la tension de l'électrode positive en charbon actif à l'état neutre dans l'électrolyte est égale à [53] :

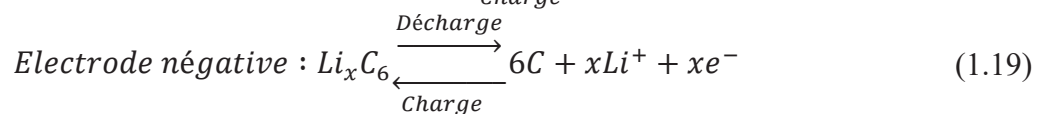
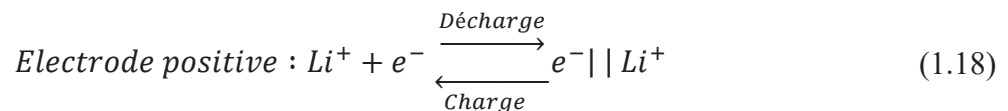
$$V^+ = 3.1 \text{ V vs. Li/Li}^+ \quad (1.15)$$

En appliquant l'équation (1.13), nous retrouvons une tension OCV de 3 V, qui correspond au potentiel neutre de la cellule. Cette tension peut varier suivant le degré de lithiation de l'électrode négative qui influence directement son potentiel [54].

Durant la charge du LiC, du potentiel neutre à la tension maximale de 3.8 V, les anions PF_6^- de l'électrolyte s'accumulent à la surface de l'électrode positive en charbon actif tandis que des cations Li^+ de l'électrolyte s'intercalent dans l'électrode négative en carbone [17]. Par conséquent, sur cette plage de tension, le sel de l'électrolyte est décomposé afin d'interagir avec les deux électrodes. Pendant la décharge de 3.8 V au potentiel neutre, le processus inverse se déroule. Ceci peut être illustré par les équations suivantes montrant les phénomènes non faradiques et faradiques respectivement à l'électrode positive et négative :



où, E_s représente une électrode en charbon actif. En outre, pendant la décharge, du potentiel neutre à la tension minimale de 2.2 V, les cations Li^+ de l'électrode négative sont désintercalés et transférés à travers l'électrolyte à l'électrode positive où ils s'accumulent à la surface du charbon actif. En charge, ils sont désorbés de la surface des pores du charbon actif pour être intercalés de nouveau dans le matériau en carbone de l'électrode négative. Le principe de fonctionnement sur cette plage de tension peut être exprimé par les équations suivantes :



où, $e^- || Li^+$ représente la double couche formée par les ions lithium de l'électrolyte et les charges électroniques négatives (électrons) à l'électrode positive. De 2.2 V au potentiel neutre, les mécanismes sont basés sur un transfert des ions entre les deux électrodes. Du potentiel neutre à 3.8 V, le stockage de l'énergie consiste en une interaction entre les électrodes et le sel de l'électrolyte. La figure 1.8 montre les potentiels d'une électrode positive en charbon actif et d'une électrode négative en carbone dur chargée de poudre de lithium métal stabilisée [55]. Les différents mouvements des anions et des cations de l'électrolyte et des cations intercalés dans l'électrode négative sont illustrés sur cette figure.

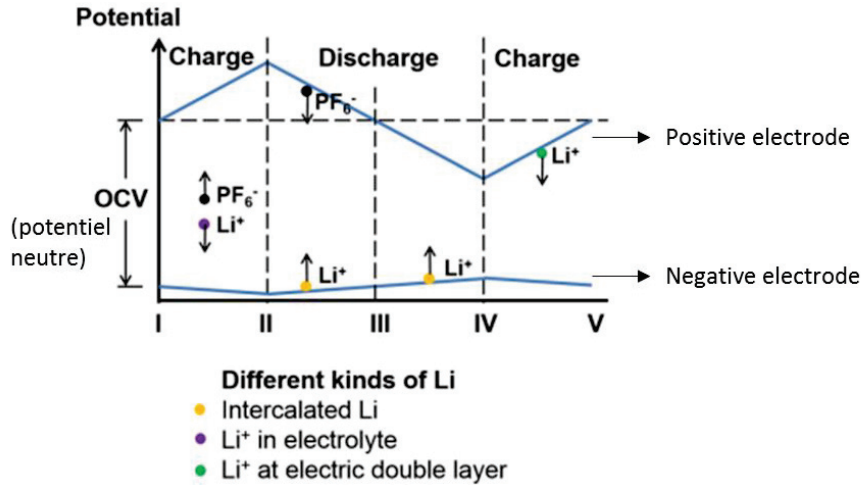


Figure 1.8. Mécanismes se produisant dans les LiC et variation de potentiels pendant les cycles de charge/décharge. I, II, III et IV correspondent aux limites d'étape qui représentent le mouvement des ions pendant les phases de charge et de décharge à différents potentiels [55].

Vu la composition hybride du LiC, les différentes tensions représentent des états chimiques distincts. La figure 1.9 récapitule les états physicochimiques d'un LiC ayant un potentiel neutre de 3 V, aux trois tensions caractéristiques 2.2 V, 3 V et 3.8 V.

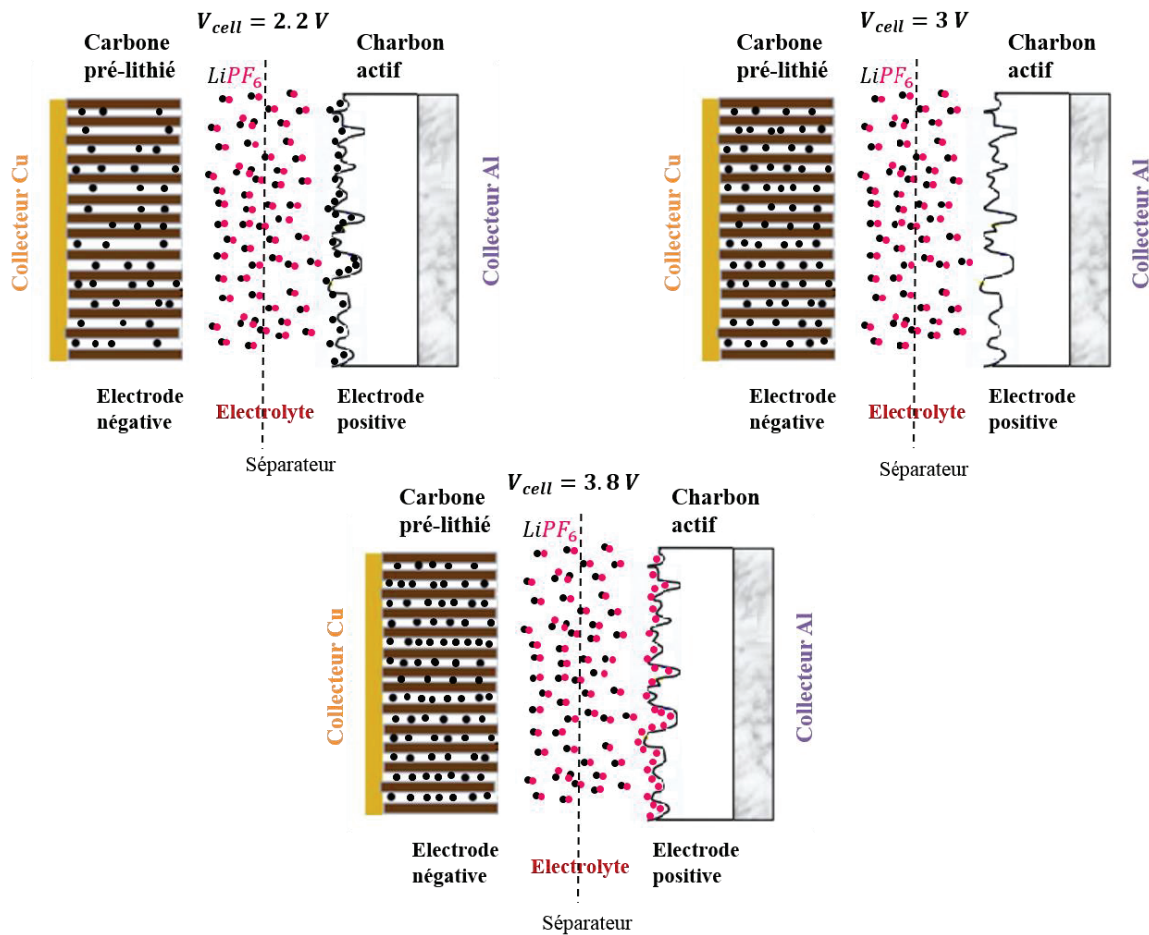


Figure 1.9. Compositions physicochimiques d'un LiC aux trois tensions caractéristiques de 2.2 V (figure à gauche), 3 V (figure à droite) et 3.8 V (figure en bas).

Les propriétés des matériaux qui constituent les électrodes positive et négative ainsi que les phénomènes physicochimiques associés sont exposés dans ce qui suit.

1.2.2. L'électrode positive

Le charbon actif est le matériau le plus utilisé dans les LiC du côté positif. Le stockage d'énergie pour cette électrode est de type capacitif par utilisation de la présence de la double couche électrique. L'adsorption et la désorption des ions à la surface des pores du charbon actif résulte en une capacité équivalente plus petite que celle générée par des réactions d'oxydoréduction. Or, d'après l'équation (1.10), la capacité est un facteur important lié à la valeur de la densité d'énergie du composant. De ce fait, la capacité de l'électrode positive est améliorée en augmentant sa surface par emploi d'une structure poreuse [56], [57]. Cette dernière est obtenue par utilisation de carbone qui subit des traitements comme une carbonisation, une activation physique et chimique, ce qui peut engendrer des espèces résiduelles à l'intérieur des pores. Par la suite, ces résidus forment des groupes fonctionnels, en majorité oxygénés, qui sont liés chimiquement avec le carbone [4], [58].

Le phénomène de double couche électrique à l'interface électrolyte/électrode se manifeste par le couplage entre les ions et les charges électroniques opposées. Le premier et le plus simple modèle de la double couche, créé en 1879 par Helmholtz [59], est basé sur l'hypothèse que l'électrode maintient une densité d'électrons en excès ou en déficit à sa surface, sa charge étant équilibrée par une redistribution des ions dans la solution avec une quantité égale mais de charge opposée. Il en résulte deux couches de charges opposées séparées par une distance d limitée par le diamètre de l'ion attiré avec sa potentielle couche de solvation. Le modèle de la capacité de double couche développé par Helmholtz est alors exprimé par l'expression suivante :

$$C_{dl_H} = \frac{\varepsilon \times S}{d} \quad (1.20)$$

où, ε est la permittivité diélectrique du solvant et S est la surface de l'interface électrolyte/électrode.

En revanche, ce modèle ne tient pas compte de la dépendance de la capacité mesurée avec le potentiel ou la concentration de l'électrolyte. Un autre inconvénient est la négligence des interactions qui se produisent loin de la distance d de la double couche compacte. Par suite, Gouy et Chapman [60], [61] ont été les premiers à considérer le mouvement thermique des ions près d'une surface chargée. Ils ont imaginé une double couche diffuse constituée d'ions et de contre-ions (c'est-à-dire des ions de charge opposée à la surface). Les ions sont attirés à la surface et les contre-ions repoussés suivant l'équation de Poisson-Boltzmann (PB). Le modèle de la capacité diffuse est représenté par l'équation suivante [4] :

$$C_{dl_{GC}} = z \times \sqrt{\frac{2 \times q \times n_0 \times \varepsilon}{U_T}} \times \cosh\left(\frac{z \times \Psi_0}{2 \times U_T}\right) \quad (1.21)$$

où, z est la valence des ions, n_0 la concentration des anions ou des cations dans la solution, q la charge élémentaire, Ψ_0 le potentiel surfacique entre l'électrode et l'électrolyte et U_T le potentiel thermodynamique.

L'approche de Gouy-Chapman ne prend pas en considération la taille des ions. Elle les considère comme des points statistiques sans leur attribuer une dimension physique. Par conséquent, une surestimation de la capacité est engendrée surtout pour les électrolytes ayant une faible concentration d'ions. En 1924, Stern [62] a développé la théorie de la double couche

électrique d'une manière plus réaliste en décrivant la situation physique à l'interface. Il a combiné les deux modèles précédents en considérant la couche compacte d'ions utilisée par Helmholtz et à côté la couche diffuse de Gouy-Chapman s'étendant dans la solution de l'électrolyte. Il a pris en compte la taille des ions en considérant que la capacité de la couche compacte varie avec leur rayon. La capacité différentielle de la double couche est alors équivalente à deux condensateurs en série :

$$\frac{1}{C_{dl_diff}} = \frac{1}{C_{dl_H}} + \frac{1}{C_{dl_GC}} \quad (1.22)$$

La figure 1.10 compare l'allure de la capacité de double couche calculée par les trois modèles en fonction du potentiel de l'électrode. Le potentiel qui correspond à l'état neutre de l'électrode, c'est-à-dire quand aucun ion est adsorbé à sa surface, peut-être dénommé par E_{pzc} ('potential of zero charge'). Quand le potentiel de l'électrode diminue et donc devient plus petit que E_{pzc} , les cations se rassemblent à la surface de l'électrode. Au contraire, quand son potentiel augmente et devient plus grand que E_{pzc} , les anions s'accumulent à sa surface. En considérant une taille unique des ions, la capacité de Helmholtz est invariante avec le potentiel de l'électrode.

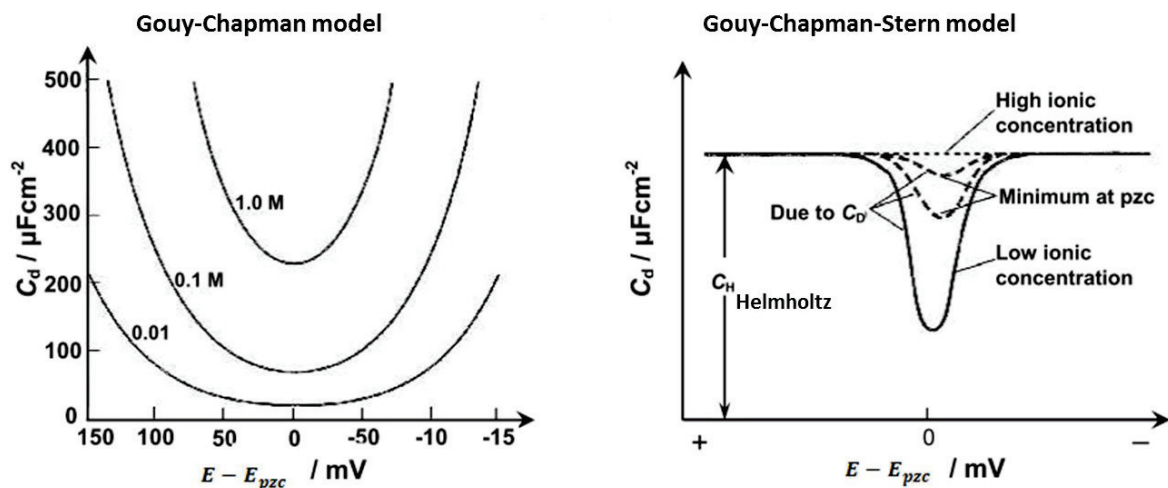


Figure 1.10. Comparaison entre les différents modèles historiques de la capacité de double couche [63].

Par contre, la capacité de Gouy-Chapman dépend du potentiel de l'électrode et possède une forme parabolique symétrique par rapport à p_{zc} . Cette capacité ne prend pas en compte la taille des ions. La capacité de Stern combine les deux allures précédentes.

La structure poreuse de l'électrode positive contient des pores de tailles différentes. Trois types de pores existent : les micropores ayant un diamètre plus petit que 2 nm, les mésopores ayant un diamètre entre 2 nm et 50 nm et les macropores ayant un diamètre plus grand que 50 nm [4], [64].

1.2.3. L'électrode négative

Un matériel d'insertion est utilisé à l'électrode négative d'un LiC comme le graphite, le graphène, le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, etc...[54], [65]–[68]. Le stockage de l'énergie dans cette électrode est basé sur des réactions d'oxydoréductions comme dans les batteries lithium-ion. En charge, les ions lithium s'intercalent dans les couches de l'électrode tandis qu'en décharge ils se

désintercalent. Cependant, la cinétique de diffusion dans la solution affecte la vitesse de la réaction d'oxydoréduction. Ceci est un obstacle pour fournir une densité de puissance élevée [57]. Il a été démontré que des particules avec des tailles nanométriques (<10 nm) sont performantes pour résoudre les limitations de cinétique de diffusion (plus grande surface externe et plus courte longueur de diffusion des ions) [69]. Avec ce type de matériaux pour l'électrode négative, la densité de puissance est améliorée [57].

Des ions lithium sont pré-intercalés afin de diminuer le potentiel de l'électrode négative et par conséquent augmenter la tension de la cellule complète. Plusieurs méthodes de pré-lithiation existent et sont présentées dans la littérature. Une électrode de sacrifice en métal de lithium peut être utilisée pour la lithiation de l'électrode en carbone en appliquant une méthode électrochimique (Electrochemical, EC) ou de court-circuit externe (External Short Circuit, ESC) [70]. La méthode électrochimique consiste à immerger avec l'électrode négative de carbone, une électrode positive de lithium métal dans un électrolyte convenable tout en utilisant un séparateur et à charger la cellule avec un chargeur jusqu'à ce qu'un taux suffisant d'ions lithium s'intercale dans l'électrode négative [28], [54], [71]. La méthode de court-circuit externe consiste à utiliser un fil conducteur entre l'électrode négative et une électrode de lithium métal. Cette méthode est utilisée par JSR Micro. Les cellules prismatiques qui appartiennent à la série Ultimo, possèdent la composition physique de la figure 1.11.

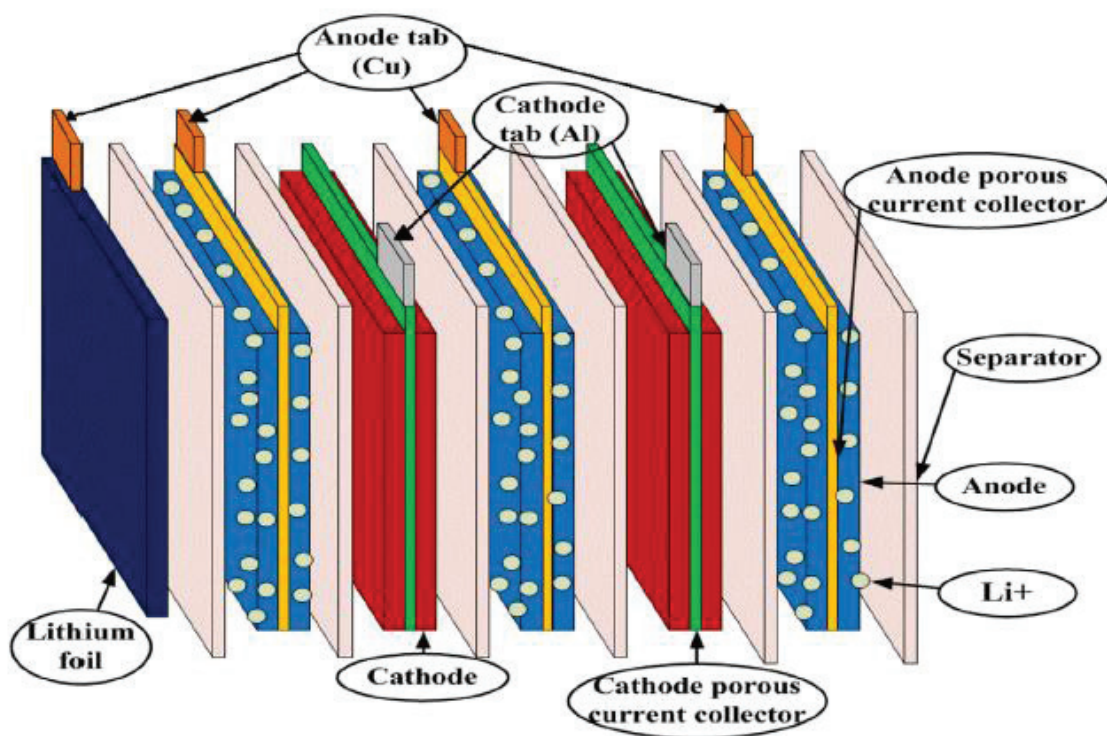


Figure 1.11. Structure physique des cellules prismatiques Ultimo [72].

Une électrode de sacrifice en lithium métal (« lithium foil » sur la figure 1.11) est donc insérée dans la cellule de LiC et connectée à travers les collecteurs de courant en cuivre à l'électrode négative [72]. Ce court-circuit externe entre l'électrode négative et l'électrode de sacrifice provoque la migration des ions lithium dans l'électrolyte à travers le séparateur vers l'électrode négative dans laquelle ils s'intercalent. Par conséquent, le lithium métal de l'électrode sacrificielle disparaît à terme de la cellule [73]. Une troisième méthode connue comme la technique de court-circuit interne (Internal Short circuit, IS) consiste à établir un contact direct

entre le lithium métal et l'électrode négative [70]. Pour celle-ci, aucun séparateur n'est inclus entre l'électrode négative et le lithium métal ce qui engendre un court-circuit interne. Les ions lithium ont alors des distances de déplacement très courtes en raison du contact direct entre le lithium métal et l'électrode de carbone. Ainsi, la méthode IS peut fournir un taux de pré-dopage beaucoup plus rapide que les méthodes EC et ESC [70]. Par contre, les techniques utilisées pour cette méthode peuvent produire des gaz dans la cellule ou contribuer au craquage de l'électrode [74]. La figure 1.12 compare les schémas de ces 3 techniques.

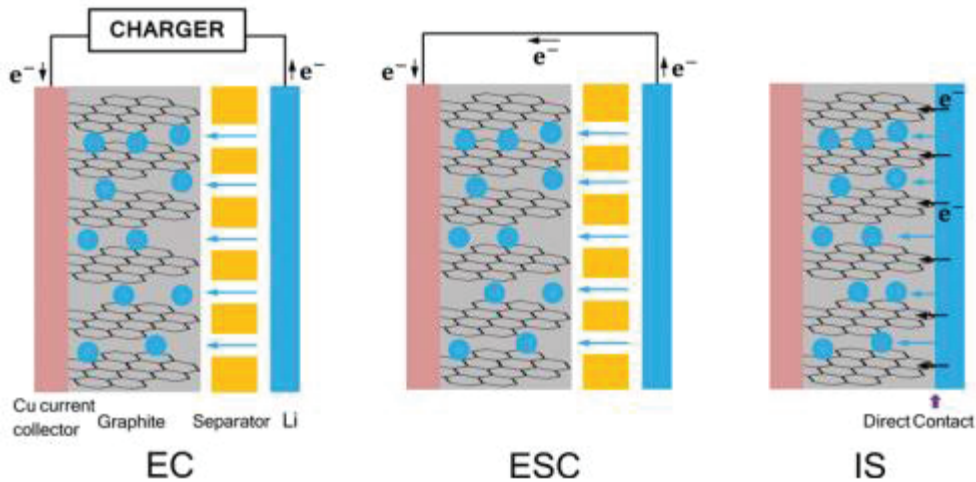


Figure 1.12. Les trois techniques de pré-lithiation utilisant une électrode de sacrifice de lithium métal [70].

Le type et la méthode d'ajout de la source de lithium, la quantité de lithium dopée et le type de carbone affectent énormément la performance du LiC [75], [76]. On peut par exemple citer plusieurs sources de lithium qui peuvent être appliquées à l'électrode négative comme la poudre métallique de lithium stabilisée [34], [43], des bandes épaisses de lithium, une feuille mince de lithium avec ou sans trous [76]. Par exemple, les cellules laminaires de LiC fabriquées par General Capacitor utilisent des bandes épaisses de lithium pour la pré-lithiation de l'électrode négative en carbone comme montré sur la figure 1.13 [48], [49]. La lithiation complète de l'électrode s'effectue après 18 heures de contact direct. Cette méthode permet de contrôler avec précision la quantité de lithium intercalée, de produire moins de gaz que les autres techniques et de s'adapter à la production de masse de ces produits [48].

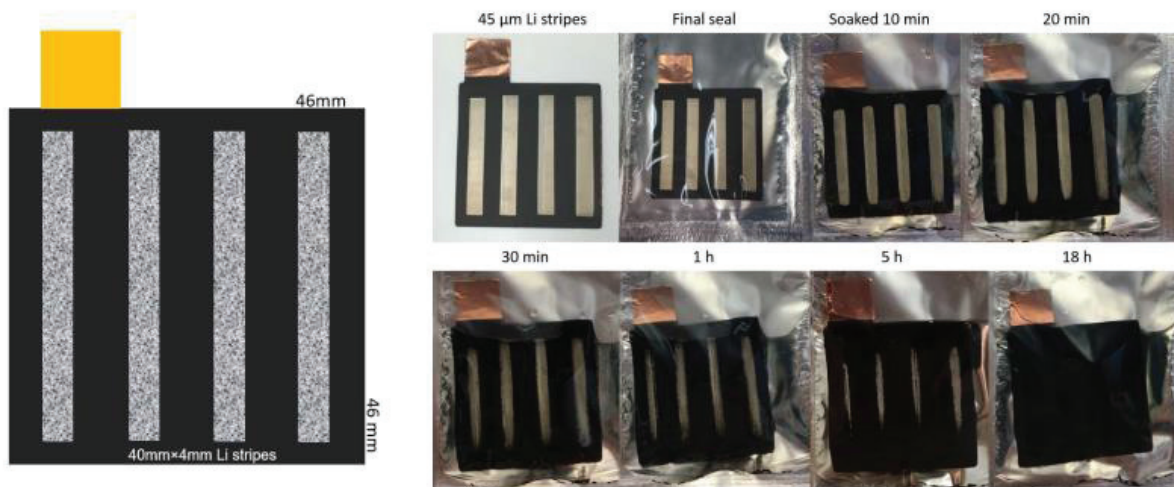


Figure 1.13. Méthode de pré-lithiation par court-circuit interne entre une électrode en carbone et des bandes de lithium [48].

1.2.4. L'électrolyte et le séparateur

Comme indiqué précédemment, l'électrolyte organique utilisé dans un LiC est similaire à celui utilisé dans les batteries lithium-ion. Les solvants organiques employés ont des plages de température et de tension plus grandes que les solvants aqueux [4]. Pour un bon fonctionnement de la cellule, les solvants doivent avoir une constante diélectrique élevée de manière à pouvoir dissoudre les sels en gardant une faible viscosité pour faciliter le transport des ions. De plus, ils doivent rester inertes avec tous les composants de la cellule, en particulier les surfaces chargées des électrodes. Une température d'ébullition élevée, une température de fusion faible et un point d'éclair élevé sont aussi des propriétés fondamentales du solvant [50]. En outre, le sel présent dans l'électrolyte doit être capable de se dissoudre complètement et de se dissocier dans les milieux non aqueux, et les ions solvatés (en particulier les cations lithium) doivent pouvoir se déplacer facilement dans la solution. D'autre part, les anions doivent être inertes aux solvants électrolytiques. Enfin, les anions et les cations doivent rester inertes vis-à-vis des autres composants de la cellule, tels que le séparateur, le substrat des électrodes et les matériaux d'emballage des cellules [77].

Les électrolytes employés dans la plupart des cellules commercialisées incluent un sel $LiPF_6$ dans une combinaison de carbonates d'alkyle comme solvants [49], [73]. Comme dans un LiC, le stockage de l'énergie à l'électrode positive est basé sur le principe de la double couche formée par les anions (du potentiel neutre à 3.8 V) et par les cations (du potentiel neutre à 2.2 V), la taille des ions peut influencer la capacité de l'électrode sur ces deux fenêtres de potentiel. En effet, les ions ont intérêt à avoir la taille la plus petite possible pour pouvoir pénétrer dans les micropores. Après dissociation d'un sel dans un solvant, la solvation des ions par les molécules des solvants s'initie [4]. La taille de l'ion solvaté dépend du type de solvants. Le diamètre d'un cation Li^+ est de 0.152 nm, plus petit que celui de l'anion PF_6^- de 0.508 nm [78]. Par contre, le coefficient de diffusion des anions, qui décrit le mouvement d'un ion d'une région de grande concentration vers une région de concentration plus basse, est plus élevé que celui des cations parce que le diamètre hydrodynamique des cations solvatés est très supérieur à celui des anions [79]. Ce coefficient dépend fortement de la concentration du sel dans l'électrolyte et de la température. Par exemple, pour 1 mol de $LiPF_6$ dans EC/DMC à 30°C, les coefficients de diffusion de l'anion PF_6^- et du cation Li^+ sont respectivement $3.65 \times 10^{-10} \frac{m^2}{s}$ et $2.37 \times 10^{-10} \frac{m^2}{s}$ [79]. L'association de l'anion PF_6^- avec les molécules du solvant est donc beaucoup plus faible par rapport à l'interaction entre Li^+ et le solvant ce qui rend les cations Li^+ plus solvatés que les anions PF_6^- . C'est pour cette raison que le taux de transfert des anions qui décrit leur mobilité dans l'électrolyte est plus grand que celui des cations malgré le plus petit rayon ionique de ces derniers [80], [81].

Le séparateur qui est utilisé dans les LiC est aussi similaire à celui utilisé dans les batteries lithium-ion. Il est généralement constitué d'un matériau semblable à un film isolant électrique, comme la cellulose, le polyéthylène ou le polypropylène [73]. Ainsi, il empêche les électrons de passer directement de l'électrode positive à l'électrode négative qui circulent ainsi à travers le circuit extérieur. De plus, le séparateur est poreux pour permettre le passage des ions. Le défi en matière de conception de séparateurs est le compromis entre la robustesse mécanique et les propriétés de transport des charges [82]. L'épaisseur du séparateur est habituellement entre 20 et 50 μm [73]. La rupture de cette membrane séparatrice peut causer un emballement thermique [17].

1.2.5. Les applications

Compte tenu de leurs caractéristiques, les LiC sont utilisés dans plusieurs applications telles que les systèmes de transport, de sauvegarde et d'automatisation [83], [84]. Dans [85], la

performance d'un module combinant 36 cellules de LiC en série a été évaluée dans des véhicules ferroviaires légers. Une stratégie de gestion de l'énergie a été développée en se basant sur une estimation en temps réel de l'état de charge des LiC. Le système global a permis une économie d'énergie importante. Cette stratégie a ensuite été appliquée à un réseau de tramway dans la ville de Naples [86]. Les LiC ont aussi été mis en œuvre dans un bus hybride avec une motorisation diesel [87]. Le rôle des LiC était de fournir les appels de puissance pendant les phases d'accélération tout en récupérant l'énergie pendant les phases de freinage. Les LiC ont été également intégrés avec des sources d'énergie renouvelables afin de compenser les fluctuations de puissance [88]–[90]. Leur densité énergétique élevée confirme leur aptitude à fonctionner dans les systèmes d'alimentation sans coupure (Uninterruptible Power Supply UPS). En effet, du fait de leur plage de tension d'utilisation, le nombre de cellules nécessaires pour satisfaire la demande est moins important que dans le cas des supercondensateurs conventionnels [83]. Par ailleurs, ils ont montré une meilleure durée de vie que les batteries lithium-ion dans un système d'alimentation d'un vaisseau spatial [91]. Compte tenu de la bonne sécurité de ces composants ils peuvent être implémentés dans les équipements médicaux, aérospatiaux, robotiques, industriels, etc. En effet, des essais abusifs appliqués sur des cellules commerciales ont montré leur sécurité plus importante que celle des batteries lithium-ion. Malgré un gonflement, aucun emballement thermique n'a été constaté sur des cellules à des très hautes températures, notamment 175°C pour les cellules prismatiques Ultimo de JSR Micro [92] et 150°C pour les cellules de 200 F fabriquées par General Capacitor [93].

Ces composants possèdent un comportement et une durée de vie qui dépendent de leurs conditions de travail telles que la température, la tension et le courant. Par conséquent, avant leur intégration dans une application donnée, l'évaluation de leur durée de vie dans les conditions correspondantes est souvent à réaliser. Cela peut permettre d'éviter une défaillance future, de prévoir la maintenance préventive et de réduire le coût de l'ensemble du système. Afin d'évaluer ce critère, des essais de vieillissement accéléré doivent être effectués en utilisant des contraintes représentatives. Dans ce qui suit, les différents types d'essais de vieillissement utilisés dans la littérature sont exposés, ainsi que les mécanismes de vieillissement rencontrés dans les batteries lithium-ion, dans les supercondensateurs et dans les LiC.

1.3. Etat de l'art sur le vieillissement des systèmes de stockage de l'énergie électrique

1.3.1. Les différents types d'essais de vieillissement accéléré

Suivant les contraintes utilisées dans les essais de vieillissement, ceux-ci peuvent être classés en deux catégories : le vieillissement calendaire et le vieillissement par cyclage. Dans un processus de vieillissement calendaire, le comportement des systèmes de stockage est évalué indépendamment de leurs applications. Les dégradations de leurs paramètres sont principalement influencées par la tension et la température au repos [4]. En raison du taux élevé d'autodécharge des supercondensateurs, ils peuvent être maintenus à une tension constante pendant le vieillissement. Les batteries lithium-ion qui ont un faible taux d'autodécharge sont usuellement chargées à la tension de vieillissement puis laissées en circuit-ouvert [9], [14]. Pour étudier les effets des différentes applications sur la durée de vie d'un composant de stockage, des tests de vieillissement par cyclage sont appliqués. L'impact du courant sur la durée de vie du système est alors examiné. Des profils représentatifs de l'usage réel du système de stockage permettent d'accélérer leur vieillissement. Par exemple, dans [19], un profil représentant le cycle de conduite d'un véhicule hybride a été testé sur des supercondensateurs alors que dans [94] c'est un profil décrivant le fonctionnement de supercondensateurs dans les systèmes ferroviaires qui a été analysé. Pour les batteries lithium-ion, [14] présente un exemple

d'essai concernant un profil de courant propre aux véhicules électriques, l'impact de l'augmentation de la température est aussi analysé. Pour comprendre au mieux le comportement des systèmes tout au long de leur vie, des essais qui combinent le vieillissement calendaire et par cyclage ont également été testés [9].

Le vieillissement engendre une diminution de la performance des systèmes de stockage de l'énergie qui se manifeste par une décroissance de la capacité et une augmentation de la résistance équivalente série des cellules. Les critères de fin de vie fixés couramment correspondent à une diminution de la capacité de 20 % ou à une augmentation de la résistance de 100 %. Ces dégradations sont causées par des réactions parasites et des modifications de la composition chimique des composants. Les mécanismes de vieillissement, issus des contraintes appliquées durant les tests, provoquent la détérioration du comportement de systèmes de stockage et la diminution de leur capacité à stocker de l'énergie. Les mécanismes décrits dans la littérature sur les batteries lithium-ion et les supercondensateurs sont exposées ci-dessous.

1.3.2. Le vieillissement des batteries lithium-ion

Les mécanismes de dégradation des électrodes positive et négative sont différents [95]. Ils peuvent être d'origine chimique ou mécanique et sont fortement dépendants de la composition des électrodes. Au cours du vieillissement, les composants de la cellule se dégradent, ce qui peut induire, par exemple, une modification des propriétés structurales, un changement de la composition chimique de l'électrolyte ou une perte de matière active par sa dissolution dans l'électrolyte. Ainsi, les principaux phénomènes de vieillissement proviennent de la dégradation des électrodes [96].

Les mécanismes de vieillissement de l'électrode positive dépendent de la famille de l'électrode utilisée. Durant le vieillissement par cyclage, un changement du volume moléculaire du matériau peut être provoqué à cause de l'insertion et l'extraction continues des ions lithium. Des contraintes mécaniques sont induites sur les particules de l'oxyde métallique. En outre, les transitions de phase au cours de l'insertion/désinsertion du lithium peuvent causer une distorsion de la structure cristalline avec des contraintes mécaniques supplémentaires [97]. La décomposition de l'électrolyte, surtout à haute tension (>4.2 V vs. Li/Li^+) et haute température ($>55^\circ\text{C}$), peut également être déclenchée à la surface électrode/électrolyte causant le dégagement du gaz CO_2 [77], [98], [99]. Par conséquent, l'oxyde métallique de l'électrode positive, qui est considéré comme une source d'oxygène, peut contribuer aux réactions d'oxydation, ce qui engendre le développement de la couche de passivation à l'interface électrode/électrolyte (Solid Electrolyte Interface, SEI) [97]. La SEI est principalement composée de sels très stables qui induisent l'isolation de l'électrode. Les ions lithium doivent alors migrer par la SEI pour arriver aux matériaux de l'électrode positive. Ceci provoque l'augmentation de la résistance ionique de l'électrode [95]. De plus, à haute température, le métal de l'électrode positive peut se dissocier dans l'électrolyte. Ce phénomène est fréquemment observé dans le cas des électrodes à base de manganèse [95], [97], [100]. Une perte de matières actives est alors trouvée avec pour conséquence une diminution de la capacité de l'électrode. Les ions manganèses qui sont dissous à l'interface électrode positive/électrolyte migrent vers l'électrode négative où ils fusionnent dans la SEI correspondante sous la forme d'un dépôt de Mn ou créent des précipités dans l'électrolyte. Ce mécanisme accélère la décomposition de l'électrolyte et aggrave l'autodécharge de l'électrode négative puisque la présence de ces produits de réactions sur la surface de l'électrode négative retarde l'intercalation des ions lithium [97].

Le mécanisme de vieillissement qui affecte le plus la performance des batteries lithium-ion est la croissance de la SEI à l'interface électrode négative/électrolyte. Cette couche est

formée lors de la première charge de la batterie lithium-ion. En effet, l'électrolyte subit une réduction à la surface du graphite polarisé négativement puisqu'il n'est pas stable thermodynamiquement à bas et très hauts potentiels par rapport au potentiel de Li/Li^+ . Les produits organiques et inorganiques de la décomposition de l'électrolyte forment une couche de passivation à la surface de l'électrode. Nécessaire pour le fonctionnement, cette couche protectrice empêche une dégradation supplémentaire de l'électrolyte au contact de l'électrode tout en permettant aux ions lithium de la traverser pendant le cyclage. Elle empêche également la co-intercalation du solvant et donc l'exfoliation du graphite [101]. Le potentiel d'apparition de la formation de SEI n'est pas défini à une valeur fixe, mais 0.8 V vs. Li/Li^+ est la valeur pratique la plus largement adoptée [102]. Il dépend du type d'électrode et des solvants utilisés. Les composants de la SEI les plus fréquemment trouvés sont illustrés sur la figure 1.14 [103].

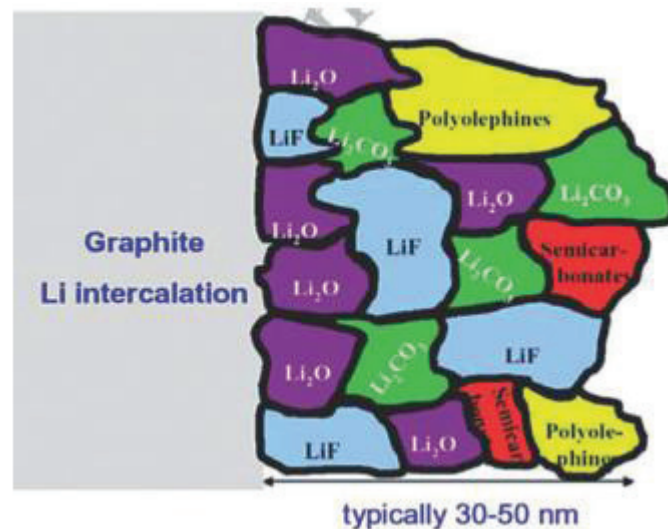


Figure 1.14. Les composants de la SEI à la surface d'une électrode négative en graphite [103].

La composition et l'épaisseur de la SEI ne restent pas constantes tout au long du cyclage ou du stockage de la batterie lithium-ion. En effet, son épaisseur peut varier pendant le cyclage. La SEI est censée être plus épaisse à faibles potentiels (état lithié du carbone) et plus mince à des potentiels plus élevés (état délithié) [101]. Cependant, les changements apparaissant dans la SEI sont plus prononcés à des températures élevées. Deux réactions principales se produisent suite à l'élévation de la température de la batterie. En premier lieu, une transformation de la SEI se produit. Des composants stables comme le Li_2CO_3 apparaissent. La température à laquelle cela se produit dépend fortement du sel et du solvant de l'électrolyte, du type de matériau carboné et de sa surface spécifique. Pour 1 mol de $LiPF_6$ dans EC/DEC (éthylène carbonate/carbonate de diéthyle), la température de début de la transformation est de $105^\circ C$ [104]. En deuxième lieu, une réaction peut se passer entre le matériau actif et la SEI, ou entre la SEI et l'électrolyte, ou entre le matériau actif et l'électrolyte. Les caractéristiques de la SEI affectent de manière significative la performance de la batterie. On peut citer sa composition, son épaisseur, sa morphologie et sa compacité. Une perte de matière active irréversible durant les premiers cycles se produit en raison de la formation de la SEI. Lors du stockage de la batterie, le taux d'autodécharge dépend également de la capacité de la SEI à passiver la surface du matériau actif. Par conséquent, la durée de conservation de la batterie dépend également de sa SEI [105]. En opposition, la croissance de la SEI diminue la performance de la batterie lithium-ion puisque, pour cette dernière, sa capacité décroît et sa résistance équivalente série augmente.

D'autres mécanismes de vieillissement peuvent se manifester à l'électrode négative. L'intercalation des ions lithium solvatés dans les couches de graphite provoquent l'exfoliation du graphite. Les molécules du solvant, surtout le propylène, qui entourent les ions contribuent à cet effet [101]. Une SEI qui est bien formée empêche l'intercalation dans les couches de graphite de ces molécules par la désolvatation des ions lithium. De plus, un dépôt de lithium métallique (lithium plating) sur la surface de l'électrode négative est susceptible de se former à cause de son bas potentiel proche de celui du Li/Li^+ . Ceci est surtout observé à basse température (température négative) et/ou à un taux de charge élevé. Si ce dépôt continue à croître entre le séparateur et l'électrode négative, un court-circuit peut être créé, ce qui peut conduire à un emballement thermique et une destruction de la batterie [97]. La figure 1.15 résume les mécanismes de vieillissement attribués à l'électrode négative.

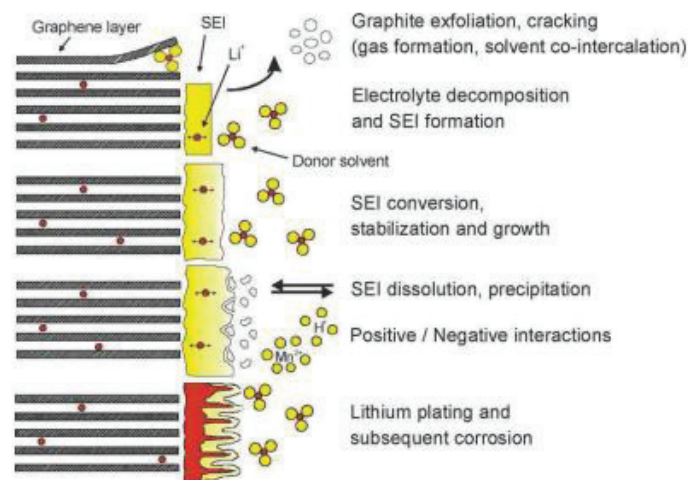


Figure 1.15. Les mécanismes de vieillissement de l'électrode négative en graphite d'une batterie lithium-ion [95].

Le vieillissement calendaire des batteries lithium-ion dépend principalement de son électrode négative, usuellement en graphite [106]. Les bas potentiels de l'électrode sont le principal facteur engendrant la diminution de la capacité pendant les périodes de stockage. L'état de charge (State of Charge, SoC) élevé de la batterie est équivalent à une lithiation du graphite supérieure à 50 %. Le faible potentiel de l'électrode négative accélère la perte de lithium cyclable provoquant le décalage des potentiels des électrodes et la diminution de la capacité de la batterie. La figure 1.16 compare le potentiel de l'électrode négative (anode en décharge) en fonction du SoC de la batterie et l'évolution correspondante de la capacité de la batterie pour des vieillissements à différents SoC et températures [106]. Trois batteries lithium-ion ayant des électrodes positives différentes ont été testées : Nickel Cobalt Aluminium (NCA), Nickel Manganèse Cobalt (NMC) et Lithium Fer Phosphate (LFP).

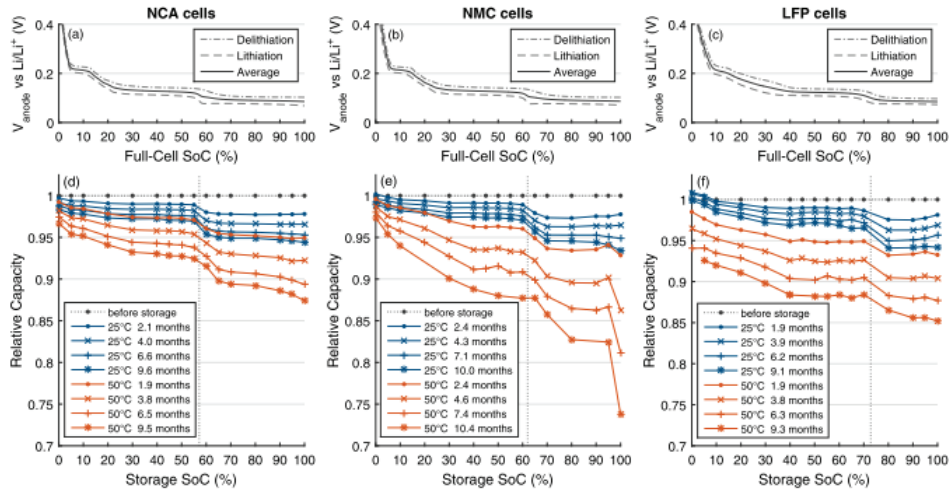


Figure 1.16. (a-c) Potentiel de l'anode en fonction du SoC à partir de mesures en demi-cellules; (d-f) Capacité normalisée en fonction du SoC pour différentes conditions de stockage et de température [106].

La dégradation due au faible potentiel de l'électrode négative peut être attribuée à la réduction des composants de l'électrolyte et la croissance de la SEI. En somme, pour maximiser la durée de vie de la batterie lithium-ion, il est conseillé de les stocker à bas potentiel où l'électrode négative est lithiée à moins de 50 % [106]. Durant le vieillissement par cyclage, l'électrode négative en graphite souffre aussi de l'augmentation de l'épaisseur de la SEI. Les composants de la SEI varient tout au long du vieillissement. Ils dépendent du sel utilisé, des solvants et des additifs de l'électrolyte. Par exemple, la figure 1.17 montre l'évolution des éléments de la SEI après un cyclage continu à 45°C pour deux électrolytes ayant deux additifs différents (carbonate de vinylène, VC, et carbonate de fluoroéthylène, FEC) [107]. L'ajout de petites quantités de VC ou de FEC comme additifs aux électrolytes est une approche intéressante pour modifier les propriétés de passivation de la couche SEI et réduire les produits de décomposition et les réactions secondaires parasites dans l'électrolyte. Par exemple, une décomposition réduite du sel conducteur peut être mise en évidence par une quantité réduite de LiF dans la SEI après vieillissement grâce à l'addition de VC dans l'électrolyte. Par contre, l'ajout de FEC engendre une plus grande quantité de LiF qui empêche la décomposition des collecteurs de courant en aluminium grâce à leurs effets de passivation [107].

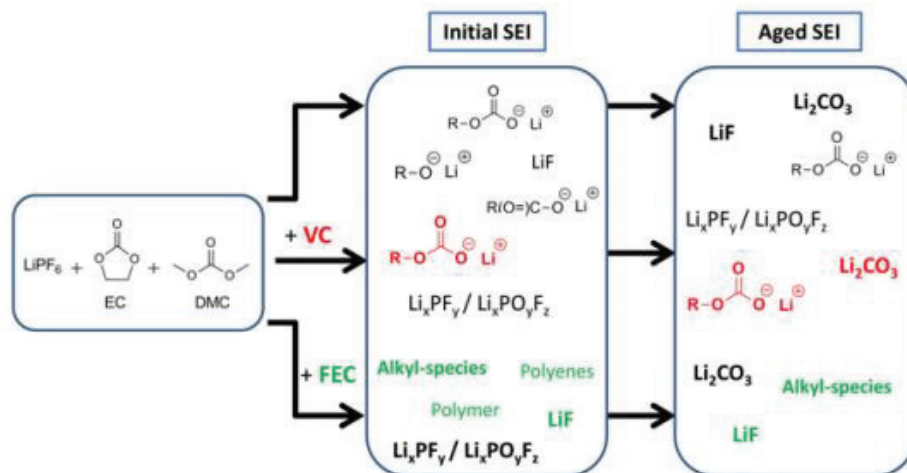


Figure 1.17. Evolution des composants de la SEI à la surface d'une électrode en graphite suite à un cyclage continu à 45°C pour deux additifs de l'électrolyte différents [107].

1.3.3. Le vieillissement des supercondensateurs

La cause principale du vieillissement des supercondensateurs est liée aux groupes fonctionnels présents à la surface de ses électrodes en charbon actif. Ces groupes parasites sont des résidus des traitements chimique et thermique des électrodes en charbon. Ces traitements sont appliqués pour produire la structure poreuse de l'électrode et ainsi améliorer la capacité de stockage [4]. Ces résidus sont usuellement des groupes phénol, carboxyle et carbonyle oxygénés [108]. À des températures et des tensions élevées, des réactions d'oxydoréduction peuvent se produire entre eux et les composants de l'électrolyte. La figure 1.18 résume les principaux mécanismes de vieillissement qui en résultent [4]. Des produits solides de ces réactions peuvent être déposés à la surface du charbon actif provoquant le blocage des pores ((1) sur la figure 1.18). Ce mécanisme initie la diminution de la capacité totale de la cellule. Des produits gazeux peuvent également être générés. Cela peut augmenter la pression dans la cellule entre autres quand les gaz diffusent dans la zone libre (2). Par conséquent, un gonflement du boîtier est un des risques à prévoir. Le charbon actif peut aussi adsorber des molécules gazeuses générées dans la structure poreuse (3). De même, le séparateur a tendance à adsorber ce type de molécules conduisant à l'augmentation de la résistance de la cellule à cause de la diminution de la conductivité ionique (4). De plus, la pression engendrée dans la cellule peut causer des fissures dans les électrodes (5) ou la destruction des collecteurs de courant (6) [4], [109]. Ces derniers mécanismes engendrent une augmentation de la résistance équivalente de la cellule.

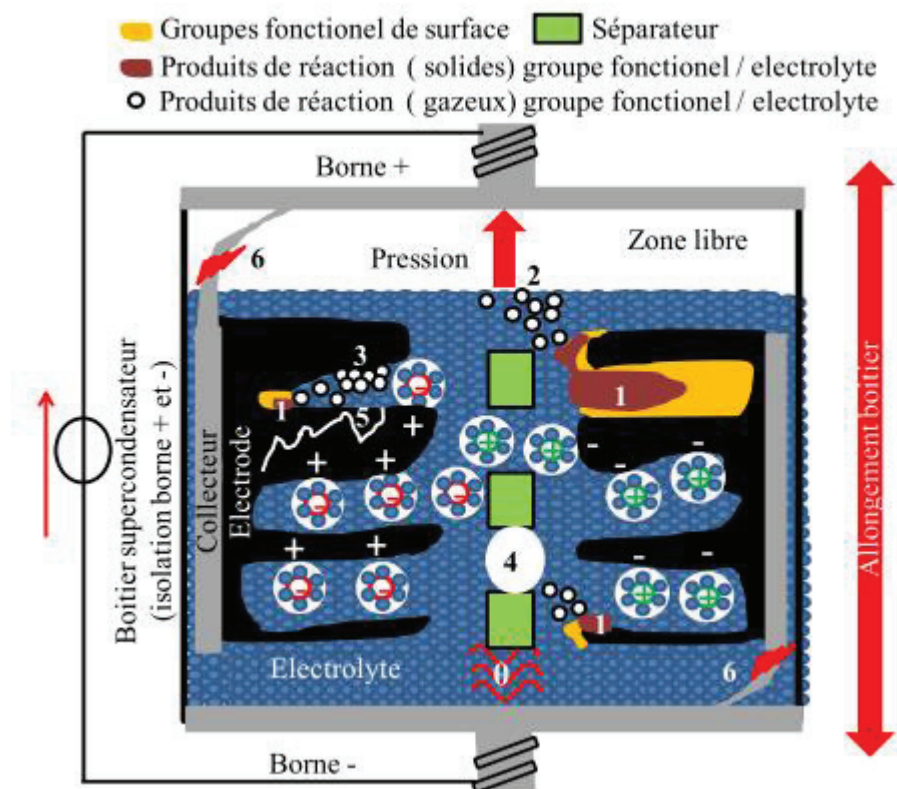


Figure 1.18. Mécanismes de vieillissement dans un supercondensateur conventionnel soumis à des contraintes de tension et de température [4].

Des études post-mortems appliquées sur un supercondensateur qui a subi un vieillissement calendaire à haute tension et haute température (2.7 V et 85°C) ont démontré que la structure cristalline de l'électrode positive change [110]. La figure 1.19 montre les images obtenues par un microscope électronique à balayage à effet de champ (MEBFEG) avant et après

vieillessement. Une modification notable de la morphologie de la surface des électrodes est remarquée : de plus grands cristaux sont formés, la surface de l'électrode devenant moins rugueuse. La porosité de l'électrode positive a diminué, très probablement par le comblement des pores par les produits de dégradation des électrolytes [110].

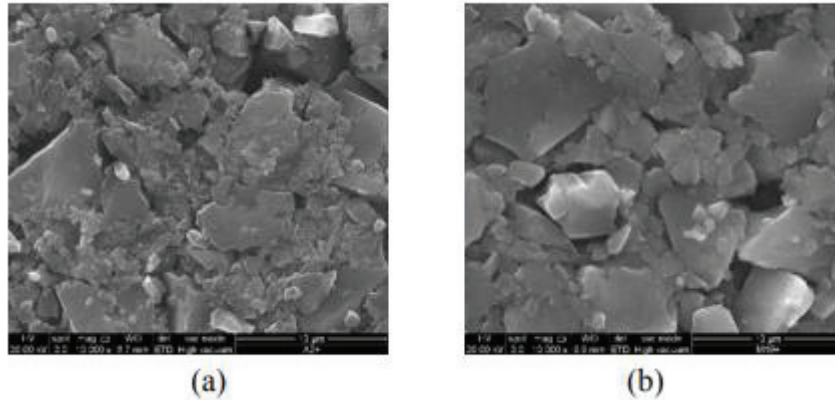


Figure 1.19. Résultats de l'analyse MEBFEG avec agrandissement de 10 000x : électrode positive (a) neuve, (b) vieillie à 2.7 V 85°C [110].

Le vieillissement calendaire de supercondensateurs provenant de deux fabricants A et B a été évalué à 60 °C et 2.8 V dans [111]. Les variations de la capacité et de la résistance sont données par la figure 1.20. La diminution de la capacité atteint 20 % après environ 1500 heures de vieillissement pour les cellules du fabricant A et 3100 heures pour les cellules du fabricant B. Quant à l'augmentation de la résistance, le critère de fin de vie (augmentation de 100 %) n'a pas été atteint. Cependant, les variations ne sont pas négligeables. En appliquant des tensions et/ou des températures plus basses, les dégradations sont moins importantes [4]. Les effets de ce type de vieillissement sont irréversibles. Par contre, le vieillissement par cyclage provoque des dégradations réversibles. En effet, des phénomènes de régénération prennent naissance durant les phases de pause.

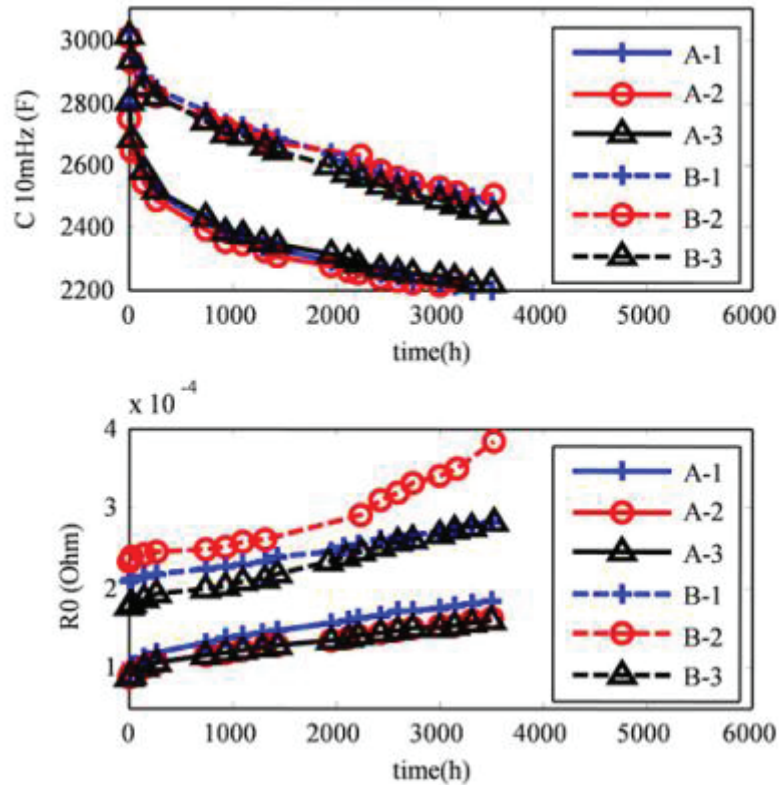


Figure 1.20. Evolution de la capacité et de la résistance équivalente série de supercondensateurs durant un vieillissement calendaire à 2.8 V et 60°C [111].

Par exemple, dans [112], une augmentation de la capacité a été trouvée après des arrêts réguliers d'un cyclage continue avec un niveau de courant important. La figure 1.21 illustre l'évolution de la capacité avec le nombre de cycles effectués. La régénération de la capacité augmente avec l'accentuation du vieillissement par cyclage.

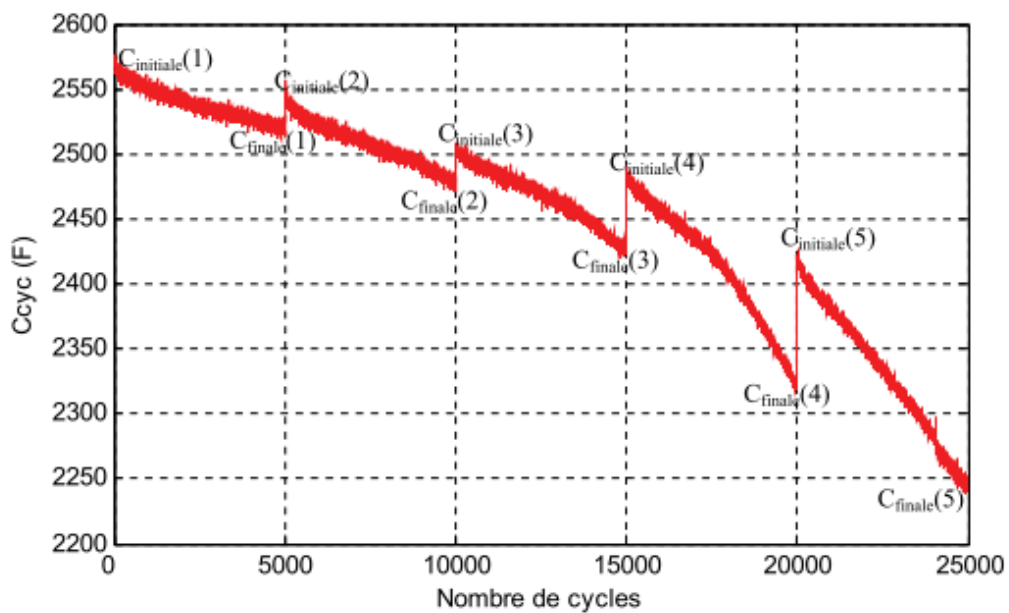


Figure 1.21. Régénération de la capacité durant le vieillissement par cyclage d'un supercondensateur [112].

1.3.4. Le vieillissement des LiC

Comme les LiC concernent une nouvelle technologie de composant, un nombre limité de publications a étudié leur vieillissement. Comme vu précédemment (voir § 1.1.4), la masse de l'électrode négative d'un supercondensateur hybride est supérieure à celle de l'électrode positive. Ceci est bénéfique pour augmenter la capacité de l'électrode négative et par conséquent pouvoir bénéficier de la capacité totale de l'électrode positive suivant les équations (1.8) et (1.9). Un autre avantage de ce surdimensionnement de l'électrode négative est de diminuer l'effet de la SEI à l'électrode négative. En effet, dans [27] plusieurs dimensionnements ont été testés pour trouver le rapport optimal entre les masses de l'électrode positive et de l'électrode négative. Quand le rapport est important (masse de l'électrode positive plus grande que celle de l'électrode négative), la charge complète de l'électrode positive est suffisamment longue pour que l'électrode négative fonctionne sur une large fenêtre de potentiel. Le potentiel de l'électrode négative entre alors dans une région où la décomposition de l'électrolyte se produit. Dans ce cas, une importante couche SEI est formée sur sa surface, ce qui induit une augmentation de la résistance. Par contre, un rapport inférieur à 1 (masse de l'électrode négative plus grande que celle de l'électrode positive) conduit à une plus faible épaisseur de l'électrode positive et par conséquent à une résistance de transfert de charge plus faible. La charge de l'électrode positive est alors plus rapide conduisant l'électrode négative à fonctionner sur une plus petite fenêtre de potentiel. De cette façon, l'électrode négative intercale une plus petite quantité de lithium dans sa structure. Par ailleurs, plus l'électrode négative est surdimensionnée, plus l'état de charge durant le stockage peut être élevé sans atteindre le régime qui provoque une forte dégradation de la capacité [106].

Les comportements des deux électrodes d'un LiC durant un cyclage continu sont étudiés dans [113]. Dans ces travaux, le LiC comportait une électrode positive en charbon actif et une électrode négative en carbone dur pré-lithié, toutes les deux imbibées dans un électrolyte de 1 mol de LiPF_6 dissout dans un solvant de constitution 1:1:1 EC/DMC/DEC. Une dérive des potentiels a été observée au cours du cyclage, accompagnée d'une diminution de la capacité et d'une augmentation de la résistance équivalente série. La figure 1.22 montre l'évolution des potentiels des électrodes par rapport au potentiel d'une électrode de référence en lithium métal.

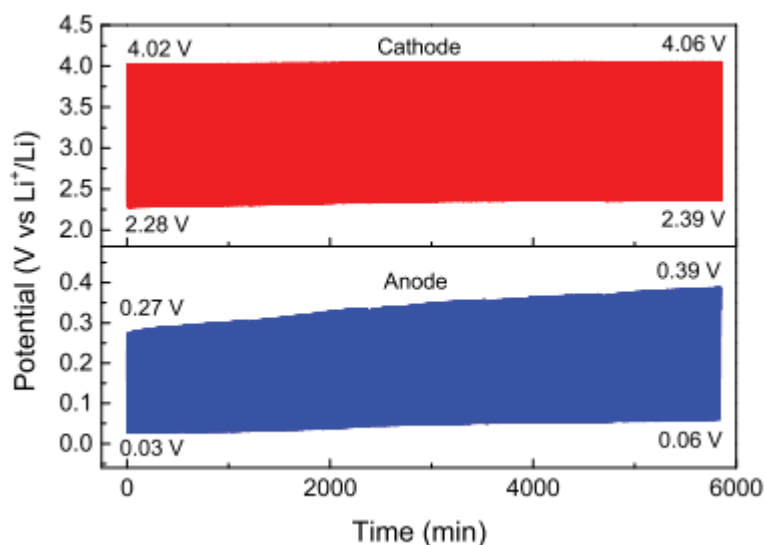


Figure 1.22. Évolution des potentiels des électrodes positive (cathode) et négative (anode) lors du cyclage [113].

La décroissance de la capacité est attribuée à l'électrode négative de carbone dur. En effet, l'augmentation de la résistance interne et la consommation des ions lithium cyclables sont les causes de la décroissance de la capacité lors du cyclage. Les résistances dues à la SEI et à la diffusion dans l'électrode négative augmentent progressivement, conduisant à l'augmentation de la polarisation de l'électrode et à la réduction de sa capacité. Dans ce cas, l'électrode négative ne peut plus être complètement chargée (lithiée) et la capacité du LiC diminue. D'autre part, la consommation des ions lithium entraîne une dérive positive du potentiel de l'électrode négative et réduit la plage de potentiel cathodique utilisable. De plus, l'élévation du potentiel de l'électrode positive accélère le vieillissement des LiC [114]. Normalement, son potentiel ne doit pas dépasser 4 V vs. Li/Li^+ [65]. Sinon, l'électrode négative se dégrade plus rapidement comme illustré sur la figure 1.23 qui représente l'évolution de la capacité des électrodes négatives en carbone en fonction du nombre de cycles pour différents potentiels maximaux des électrodes positives. Plus le potentiel de l'électrode positive augmente, plus la capacité de l'électrode négative diminue. Ceci est attribué à une génération de fluorure de lithium (LiF) lorsque l'électrode positive en charbon actif est fortement polarisée [65]. Les groupes fonctionnels de l'électrode positive peuvent aussi réagir dans ce processus en fournissant des ions H^+ . La figure 1.24 résume les réactifs et les produits des réactions probables qui peuvent être à l'origine de la génération du LiF.

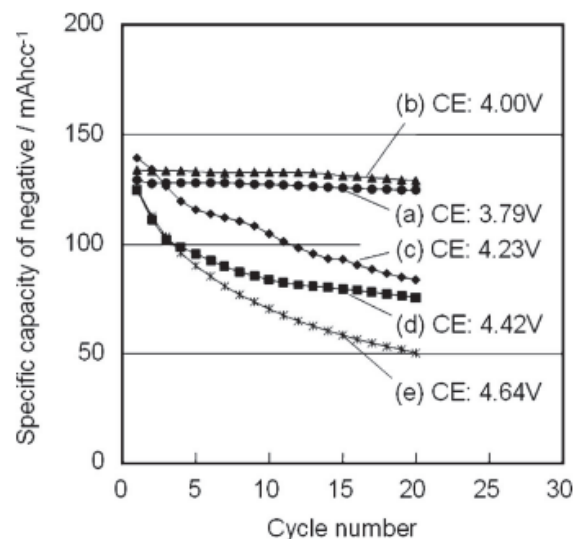


Figure 1.23. Évolution des capacités spécifiques des électrodes négatives en carbone par rapport aux différents potentiels maximaux des électrodes positives (CE) [65].

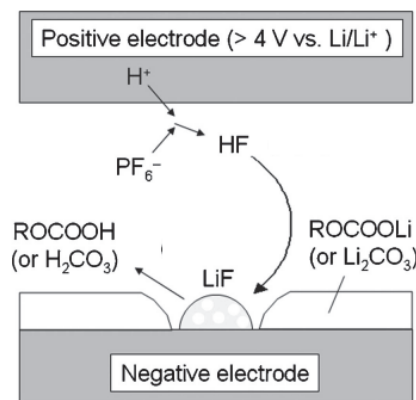


Figure 1.24. Diagramme probable de production de LiF dans un LiC ayant une électrode positive hautement polarisée [65].

Des essais de vieillissement accéléré ont été appliqués dans [115] sur des LiC commerciaux provenant de 3 fabricants différents. Comme attendu, plus la température est élevée plus la dégradation est importante. Par exemple, un essai calendaire à 60°C et 3.8 V a abouti à une diminution de la capacité de 10 % après 5000 heures alors qu'un autre à 0°C et 3.8 V a provoqué une diminution de moins de 2 %. Par contre, les effets des tensions basses sur le vieillissement des LiC n'ont pas été évalués. De plus, des essais de vieillissement par cyclage ont montré que la profondeur de décharge n'affecte pas la dégradation de la capacité. Cette étude a aussi démontré que les performances des LiC durant le cyclage sont largement supérieures à celles des batteries lithium-ion pourtant soumises à une faible profondeur de décharge de 20 %. Les critères de fin de vie des batteries lithium-ion cyclées par le même profil de courant ont été atteints après 4800 cycles à 25°C par rapport à plus de 500000 cycles pour les LiC. D'après leurs analyses, les LiC sont plus comparables aux supercondensateurs conventionnels mais semblent moins dépendants de la température. Pour des températures inférieures à environ 40°C, les LiC possèdent une durée de vie plus longue que les supercondensateurs [115].

Chapitre 2

Caractérisations et modélisations

2.1. Présentation des composants testés

2.1.1. Les caractéristiques « constructeur »

Les LiC, support de notre étude, sont des composants commercialisés qui peuvent être employés dans plusieurs applications comme les véhicules électriques et hybrides, les installations d'énergie renouvelable, les alimentations sans interruption (UPS) et les équipements industriels [45]. Le tableau 2.1 résume leurs principales propriétés données par le constructeur.

Tableau 2.1. Les caractéristiques « constructeur » des LiC testés.

Fenêtre de tension nominale (V)	2.2 – 3.8
Capacité (F)	3300
Plage de température nominale (°C)	-30 – 70
Densité d'énergie massique (Wh/kg)	13
Résistance série mesurée à 1 kHz (mΩ)	0.7
Résistance série DC (mΩ)	1
Courant de charge maximal (A)	125
Courant de décharge maximal (A)	360

La constitution de ces composants est basée sur une électrode positive en charbon actif, une électrode négative en carbone pré-intercalé avec du lithium et un électrolyte comprenant du sel LiPF_6 dissous dans un mélange de carbonates. Une électrode sacrificielle en lithium est présente dans la cellule pour assurer la pré-lithiation de l'électrode négative (voir § 1.2.3). Nous avons choisi ces cellules en raison de leur densité d'énergie relativement élevée et de leur capacité comparable aux supercondensateurs conventionnels (3000 F) dont le vieillissement a déjà été étudié dans [4]. D'autres cellules commercialisées utilisent le même principe d'hybridation (voir § 1.2). Par conséquent, les résultats des essais de vieillissement effectués dans notre étude pourront être généralisés pour couvrir les autres cellules commercialisées utilisant une électrode positive en charbon actif et une électrode négative en carbone pré-lithié.

2.1.2. Les caractéristiques métrique et massique

Selon des recherches antérieures sur les supercondensateurs, le vieillissement peut induire des changements dimensionnels liés à la pression produite par les dégagements gazeux qui résultent des réactions parasites. De plus, une fuite d'électrolyte peut se produire à cause du vieillissement et provoquer une perte de masse [116]. Par conséquent, les caractérisations métrique et massique sont intéressantes et effectuées par des mesures des dimensions et de la masse des composants avant et après vieillissement pour identifier les modifications physiques provoquées par celui-ci. La figure 2.1 montre les points de mesure de la hauteur, de la largeur et de la longueur sur le boîtier du LiC. Les mesures d'une cellule neuve sont synthétisées dans le tableau 2.2. Notons que les hauteurs h_1 et h_3 sont différentes car celles-ci incluent les bornes de connexion qui n'ont pas la même épaisseur pour la négative et la positive.

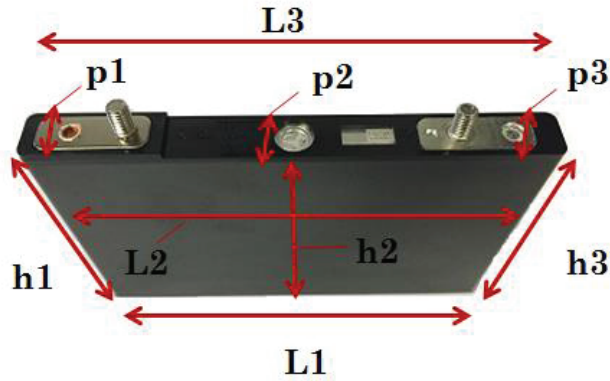


Figure 2.1. Mesures des dimensions d'un LiC neuf.

Tableau 2.2. Masse et dimensions moyennes d'un LiC neuf.

Masse (g)	p1 (mm)	p2 (mm)	p3 (mm)	L1 (mm)	L2 (mm)	L3 (mm)	h1 (mm)	h2 (mm)	h3 (mm)
348.1	15.61	15.67	15.64	150.32	150.39	150.29	96.02	93.56	93.86

2.1.3 La caractérisation temporelle classique

La caractérisation temporelle permet de calculer la capacité et la résistance série des LiC. La capacité est calculée pendant une décharge à un courant nominal et la résistance pendant une décharge à un courant très fort. Nous avons défini cette caractérisation comme « classique » vu qu'elle est inspirée de la norme IEC 62391 qui a été développée initialement pour les supercondensateurs conventionnels [117]. Pour le calcul de la capacité, le LiC est maintenu à une tension constante (Constant Voltage, CV) de 2.2 V pendant 30 minutes, ensuite chargé avec un courant constant (CC) de 10 A, puis maintenu à une tension constante de 3.8 V pendant 30 min, enfin déchargé avec un CC de 10 A. La figure 2.2 montre le protocole utilisé pour déterminer la capacité totale du LiC. La capacité, en Farad, est calculée en utilisant l'équation suivante [4] :

$$C = \frac{I_d \times t_d}{V_1 - V_2} \quad (2.1)$$

où, I_d et t_d sont respectivement le courant et le temps de décharge et V_2 la tension du LiC à la fin de la décharge. V_1 est l'intersection entre la ligne de régression, définie par les tensions mesurées après 1 et 3 secondes de décharge, et la ligne verticale passant par le point (t_0, V_0) qui détermine le début de la décharge (cf. figure 2.2).

Pour calculer la résistance série du LiC, nous avons suivi le protocole de mesure décrit sur la figure 2.3. Elle est définie par l'équation suivante :

$$R = \frac{V_0' - V_1}{I_d} \quad (2.2)$$

où, V_0' est la tension du LiC après une phase de repos de 6 minutes qui succède la phase CV à 3.8 V et V_1 est l'intersection entre la ligne de régression, définie par les tensions mesurées après 1 et 3 secondes de décharge et la ligne verticale passant par le point (t_0, V_0') qui détermine le début de la décharge (cf. figure 2.3). Le tableau 2.3 présente les résultats du calcul de la capacité et de la résistance série des LiC appartenant à trois lots de production différents.

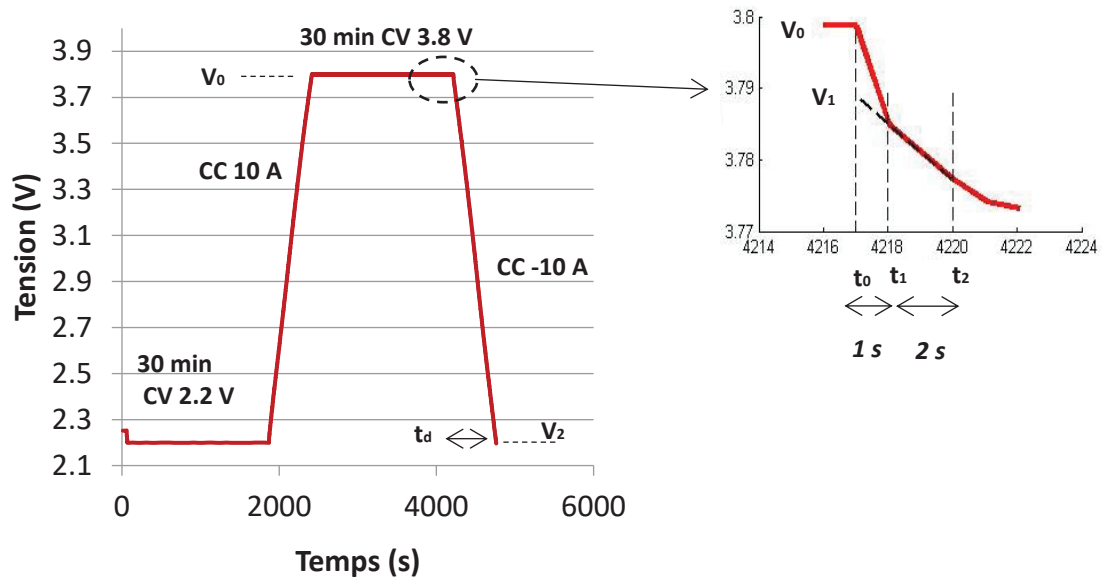


Figure 2.2. Protocole de mesure de la capacité suite à une caractérisation temporelle.

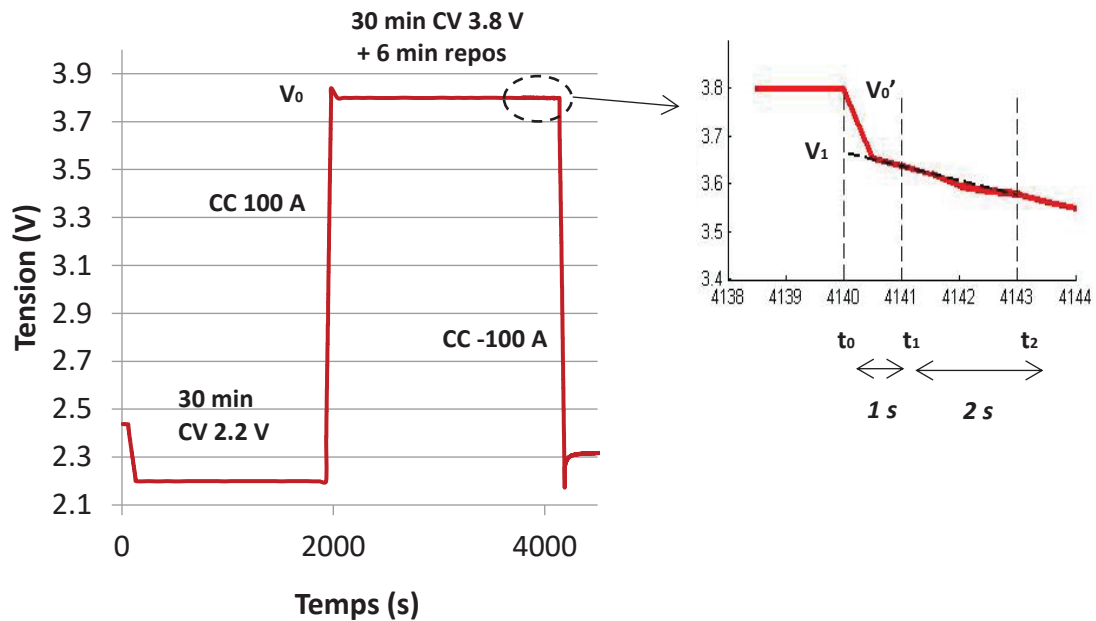


Figure 2.3. Protocole de mesure de la résistance série suite à une caractérisation temporelle.

Tableau 2.3. Capacité et résistance série de LiC qui proviennent de trois lots différents.

	Nombre de cellules	Capacité (F)			Résistance série (mΩ)		
		Maximale	Minimale	Moyenne	Maximale	Minimale	Moyenne
Lot 1	10	3438	3333	3420	1.7	1.0	1.28
Lot 2	20	3390	3333	3350	1.5	1.0	1.17
Lot 3	20	3420	3381	3400	1.3	1.0	1.1

2.1.4 La caractérisation fréquentielle

La caractérisation fréquentielle permet de mesurer l'impédance du LiC à une tension donnée sur une large bande de fréquence. La méthode de mesure utilisée est la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) en mode galvanostatique. Elle est basée sur l'application à la cellule d'un courant sinusoïdal à différentes fréquences. Le choix de l'amplitude du courant est critique car il faut éviter des oscillations importantes de la tension du LiC, notamment aux basses fréquences. Une amplitude de 5 A a été choisie après plusieurs essais de précision de mesure. Pour garantir des mesures reproductibles, un protocole de mesure bien défini permettant de caractériser la cellule pour 5 tensions est suivi, comme montré sur la figure 2.4. Le potentiel de la cellule est maintenu à une tension constante (CV) pendant 30 min avant de commencer la mesure. Pour atteindre les tensions de mesure, la charge du LiC est effectuée en utilisant un courant constant (CC) de 10 A.

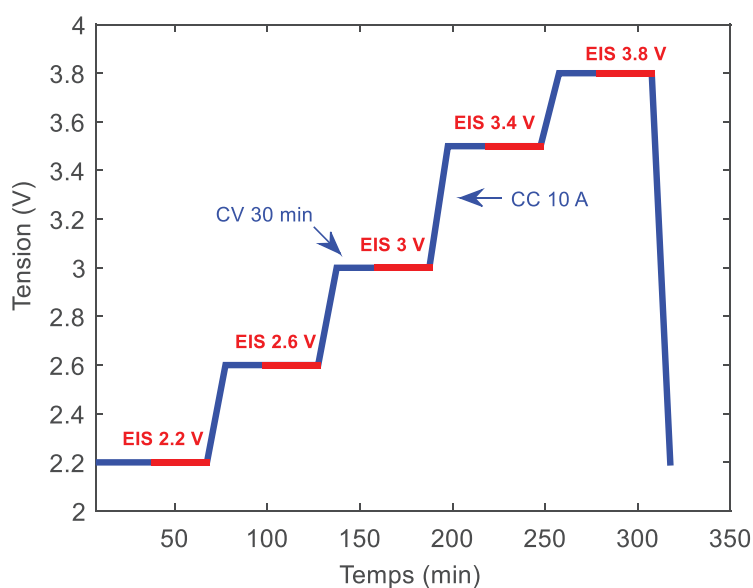


Figure 2.4. Protocole de mesure pour la caractérisation fréquentielle.

Le spectre d'impédance est illustré par le diagramme de Nyquist qui donne l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de sa partie réelle. La figure 2.5 montre les spectres d'impédance d'un LiC aux cinq tensions de mesure sur une plage de fréquence allant de 10 mHz à 100 kHz. Notons que les diagrammes de Nyquist sont fournis dans un repère non orthonormé pour une meilleure visibilité de ses caractéristiques.

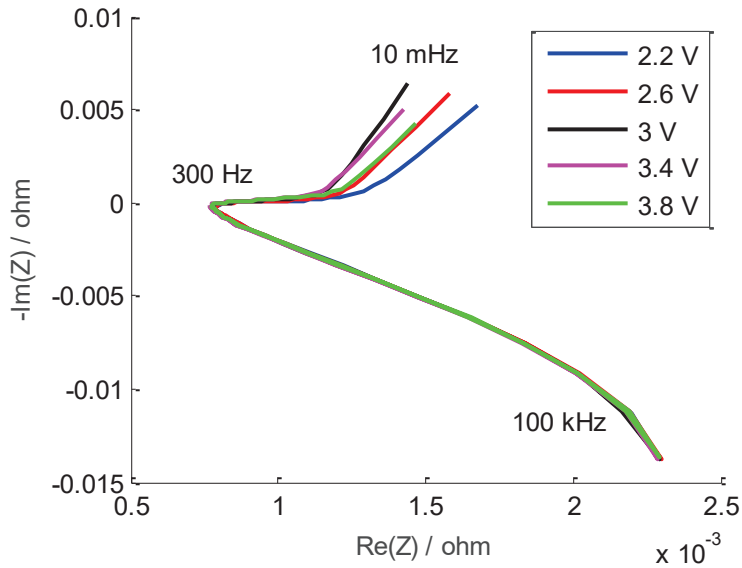


Figure 2.5. Diagrammes de Nyquist pour cinq valeurs de tension du LiC.

En comparant le spectre d'impédance d'un LiC à celui d'une batterie lithium-ion (voir la figure 2.6 a), on peut remarquer que les demi-cercles du diagramme de Nyquist d'une batterie lithium-ion ne se sont pas présents dans le cas d'un LiC. Par contre, la forme du tracé de Nyquist d'un supercondensateur (voir la figure 2.6 b) ressemble à celle d'un LiC mais une différence très importante entre les deux doit être mise en évidence. En effet, la partie réelle de l'impédance, qui correspond à la résistance du composant, est plus élevée dans le cas d'un LiC. Ceci est principalement lié à son électrode négative composée de carbone intercalé avec des ions lithium.

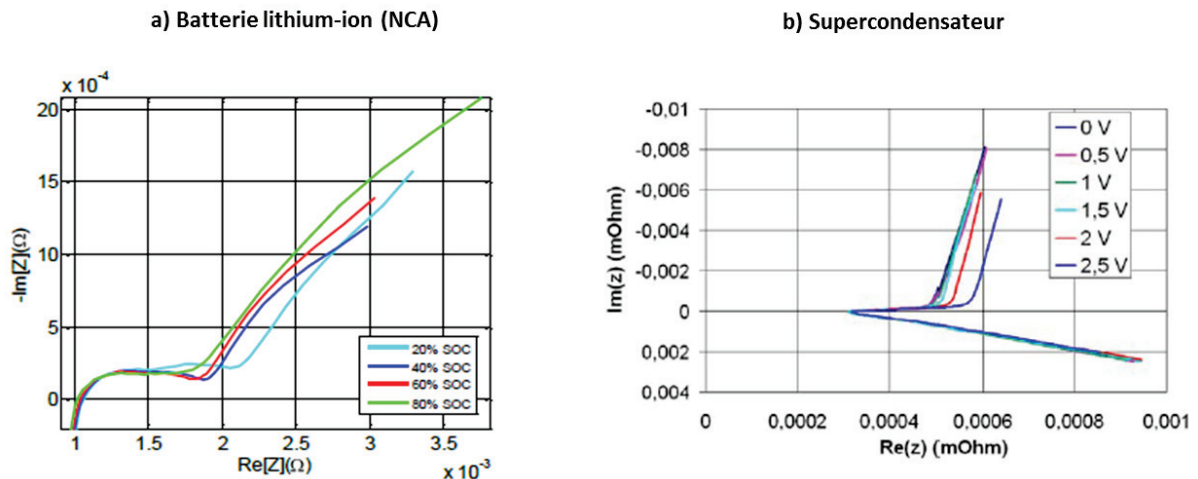


Figure 2.6. Diagrammes de Nyquist : a) d'une batterie lithium-ion [14] et b) d'un supercondensateur [118].

En hautes fréquences, la valeur de la tension n'a pas une influence remarquable sur la valeur de l'impédance. Par contre, aux basses fréquences, les parties imaginaires et réelles de l'impédance dépendent fortement de la tension. Afin d'analyser les caractéristiques d'un LiC à partir de son impédance, des caractérisations fréquentielles supplémentaires ont été réalisées à 17 valeurs de tensions du LiC allant de 2.2 à 3.8 V avec un pas de 0.1 V. La figure 2.7 représente les résultats des mesures de l'impédance de 10 mHz à 1 Hz.

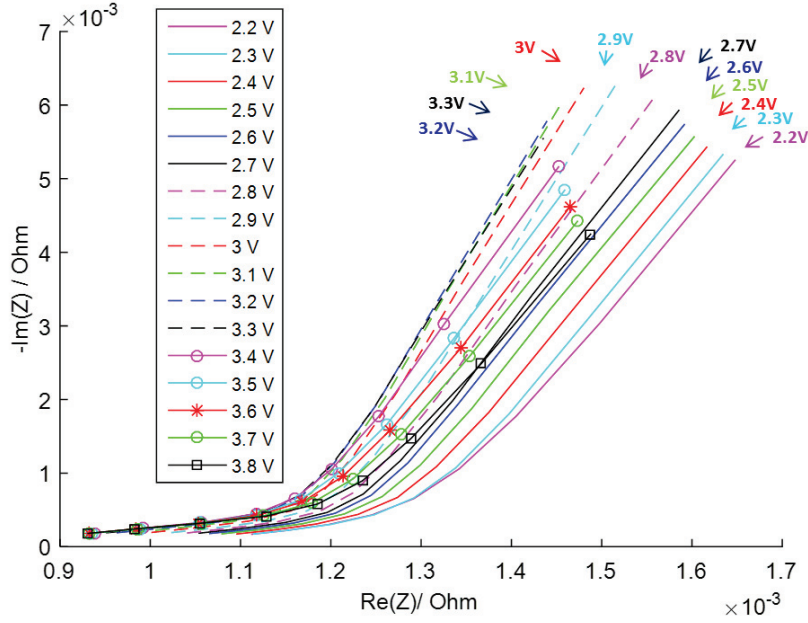


Figure 2.7. Comparaison des diagrammes de Nyquist d'un LiC pour 17 valeurs de tension pour des caractérisations aux basses fréquences.

À partir de ces mesures d'impédance, un simple circuit électrique RC (voir la figure 2.8), développé initialement pour les supercondensateurs conventionnels, permet d'extraire les valeurs de la capacité et de la résistance. En effet, l'impédance du LiC, $Z_{LiC}(f, V_{LiC})$, dépend de la fréquence f du courant sinusoïdal $I_{LiC}(f)$ traversant la cellule et de la tension V_{LiC} aux bornes de la cellule. L'impédance est alors décrite par l'équation suivante :

$$Z_{LiC}(f, V_{LiC}) = R_i(f, V_{LiC}) + \frac{1}{j \times 2 \times \pi \times f \times C(f, V_{LiC})} \quad (2.3)$$

où, $R_i(f, V_{LiC})$ et $C(f, V_{LiC})$ sont la résistance interne et la capacité du LiC en fonction respectivement de la fréquence et de la tension.

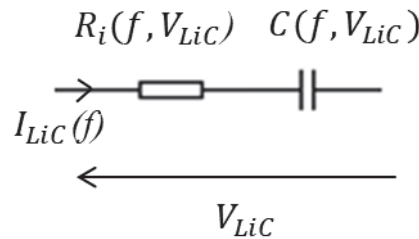


Figure 2.8. Simple modèle RC de l'impédance d'un LiC.

À partir des mesures de spectroscopie d'impédance illustrées sur la figure 2.7, on peut extraire les paramètres $R_i(f, V_{LiC})$ et $C(f, V_{LiC})$ pour différentes fréquences et tensions en utilisant les équations suivantes :

$$R_i(f, V_{LiC}) = Re(Z_{LiC}(f, V_{LiC})) \quad (2.4)$$

$$C(f, V_{LiC}) = \frac{-1}{2 \times \pi \times f \times Im(Z_{LiC}(f, V_{LiC}))} \quad (2.5)$$

où, $Re(Z_{LiC}(f, V_{LiC}))$ et $Im(Z_{LiC}(f, V_{LiC}))$ sont respectivement les parties réelles et imaginaires de l'impédance $Z_{LiC}(f, V_{LiC})$.

La variation de la capacité d'un LiC mesurée à 3.8 V en fonction de la fréquence est représentée sur la figure 2.9. La capacité en basse fréquence varie légèrement puisque les ions ont un temps suffisant pour parcourir la structure poreuse de l'électrode positive et s'accumuler dans les zones accessibles. Par contre, en haute fréquence, la capacité diminue brusquement en raison de la difficulté pour les ions d'aller en profondeur dans les pores de l'électrode [4]. Par ailleurs, la variation de la capacité en fonction de la tension du LiC est particulière et sera analysée dans le paragraphe suivant.

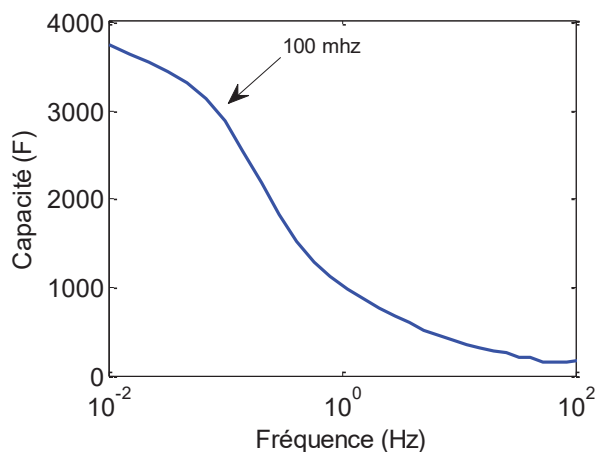


Figure 2.9. Évolution de la capacité du LiC calculée à 3.8 V en fonction de la fréquence.

2.2. Evolution de la capacité en fonction de la tension

2.2.1 Présentation de la capacité calculée par les mesures fréquentielles

À la valeur de fréquence la plus basse, le comportement du LiC est le plus proche de son fonctionnement dans un usage réel. Par conséquent, dans notre cas, la capacité a été calculée pour une valeur de fréquence de 10 mHz en utilisant la partie imaginaire de l'impédance (voir l'équation (2.5)). L'évolution de cette capacité avec le changement du potentiel de la cellule est montrée sur la figure 2.10.

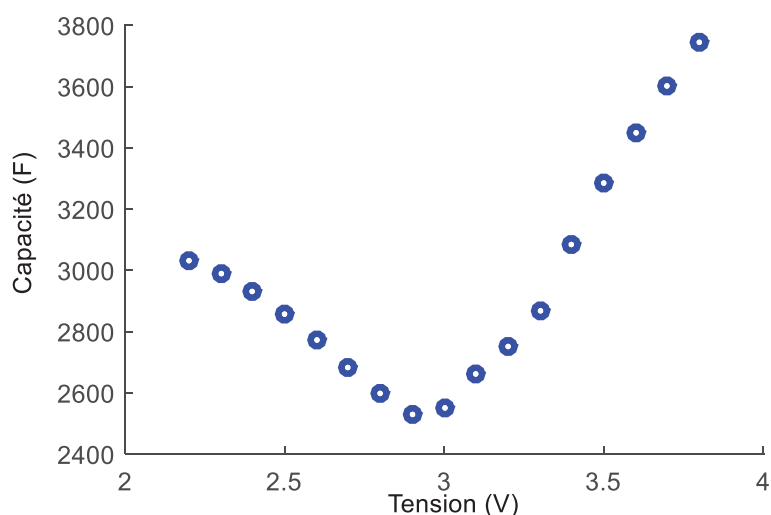


Figure 2.10. Évolution de la capacité calculée à 10 mHz en fonction de la tension du LiC.

Le chapitre précédent (voir § 1.2.1) a révélé les différents comportements électrochimiques du LiC de 2.2 V au potentiel neutre et de celui-ci à 3.8 V. Comme le potentiel neutre à l'état neuf du LiC étudié est de 3 V, on peut voir que l'évolution de la capacité en fonction de la tension est différente sur les deux fenêtres de potentiel, de 2.2 à 3 V et de 3 à

3.8 V. Cette différence se manifeste par une diminution de la capacité dans la première fenêtre de tension et une augmentation de la capacité dans la deuxième. Cette évolution de la capacité a été également trouvée pour des cellules laminaires de 1100 F et 2200 F [119]. En général, la capacité d'un supercondensateur conventionnel augmente d'une façon monotone avec la tension comme le montre la figure 2.11 [120]. Cette forme de la courbe de la capacité en fonction de la tension est alors spécifique aux LiC. En se basant sur le principe de fonctionnement d'un supercondensateur hybride (voir § 1.1.4 et l'équation (1.9)), rappelons que la capacité de la cellule est presque égale à celle de l'électrode positive. Par conséquent, pour comprendre les mécanismes responsables de cette variation de la capacité, nous avons étudié les phénomènes physicochimiques qui se passent à l'électrode positive durant la charge du LiC. À 2.2 V, les cations Li^+ sont accumulés à la surface de l'électrode positive. Durant la charge de 2.2 à 3 V, ces ions quittent la surface du charbon actif pour s'intercaler dans l'électrode négative. Ce phénomène provoque la diminution de la capacité sur cette fenêtre de potentiel. Lors de la charge de 3 à 3.8 V, les anions PF_6^- s'accumulent sur la surface de l'électrode positive et induisent l'augmentation de la capacité de la cellule [121]. Puisque les anions, qui ne sont pas fréquemment solvatés par les molécules de l'électrolyte [122], ont une taille plus petite que les cations, la capacité à 3.8 V est plus élevée qu'à 2.2 V. En effet, plus les ions ont une taille petite, plus ils peuvent rentrer dans des pores ayant un petit diamètre (les micropores) et donner ainsi une capacité plus importante [4].

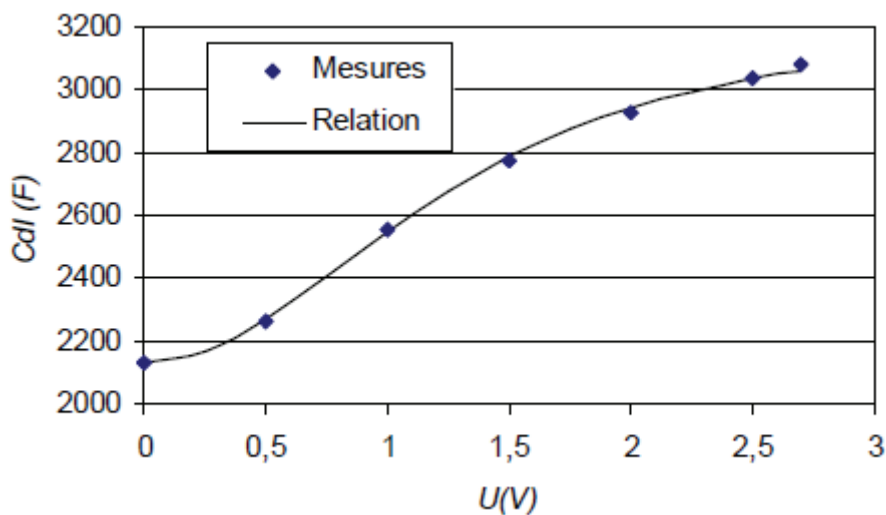


Figure 2.11. Évolution de la capacité d'un supercondensateur conventionnel en fonction de la tension [120].

La capacité d'un LiC peut être également déterminée en utilisant des mesures dans le domaine temporel. Comme la capacité possède cette évolution particulière en forme de V dans le domaine fréquentiel, nous avons vérifié si cette allure était aussi observée par les mesures temporelles.

2.2.2 Présentation de la capacité calculée par les mesures temporelles

En utilisant le protocole de mesure de la figure 2.2, la capacité (en farad) du LiC à une tension donnée peut être calculée par l'équation suivante :

$$C = I \times \frac{\Delta t}{\Delta V_{diff}} \quad (2.7)$$

où, ΔV_{diff} est la variation de la tension induite par le passage d'un courant I dans la cellule pendant une période Δt . La capacité du LiC est alors déterminée pour 16 tensions allant de 2.2 à 3.7 V avec un pas 0.1 V à partir des résultats de la caractérisation temporelle. Plusieurs valeurs de ΔV_{diff} ont été testées pour trouver la valeur de capacité la plus précise. Nous avons trouvé une valeur optimale de 50 mV. La figure 2.12 présente la capacité calculée durant la charge du LiC.

En comparant les figures 2.10 et 2.12, on peut constater que les capacités calculées pendant la charge du LiC avec un courant continu ne varient pas en fonction de la tension de la même façon que pour celles calculées dans le domaine fréquentiel. Les capacités pendant la décharge de 3.8 V à 2.3 V ont été calculées en utilisant la même méthode pour 16 potentiels. Les résultats sont représentés sur la figure 2.13.

La comparaison des figures 2.12 et 2.13 permet de conclure que le comportement d'un LiC n'est pas le même durant la charge et la décharge, en particulier à basses tensions. Comme sur cette plage de tension (2.2 V – 3 V), le fonctionnement en charge de l'électrode positive se base sur une répulsion des ions lithium de la surface du charbon actif et en décharge sur leur attraction, on peut conclure que les deux phénomènes n'ont pas des effets équivalents sur la capacité du LiC. Par ailleurs, on peut constater sur la figure 2.13, que la capacité à 3.8 V est inférieure à la capacité à 3.7 V. Ceci est probablement dû à la période CV précédant le début de la décharge à 3.8 V.

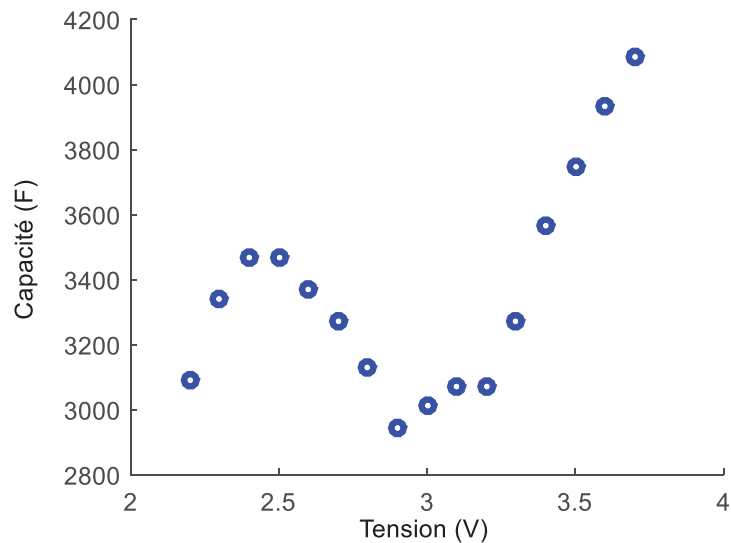


Figure 2.12. Évolution de la capacité calculée pendant la charge du LiC en fonction de sa tension.

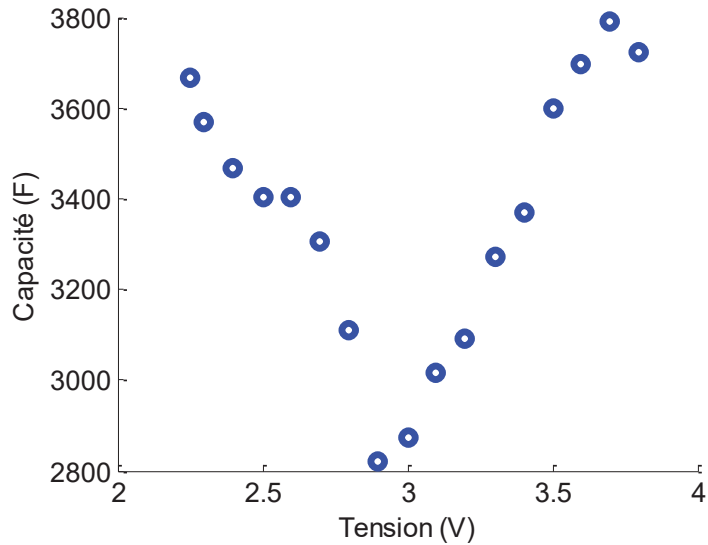


Figure 2.13. Évolution de la capacité calculée pendant la décharge du LiC en fonction de sa tension.

Afin d'expliquer la diminution de la capacité qui apparaît en dessous de 2.5 V sur la figure 2.12, nous pouvons exploiter les recherches qui ont succédé les travaux de Gouy-Chapman et de Stern et qui se focalisent sur les différents aspects de la double couche électrique. Quand les ions s'approchent d'une surface soumise à une tension qui dépasse une tension seuil, un encombrement stérique peut se passer. Un champ électrique suffisamment important peut attirer un grand nombre d'ions à la surface pour créer une solution concentrée dans la couche diffuse [123]. L'encombrement ionique contre la surface développe la double couche diffuse et diminue ainsi la capacité différentielle. Le schéma de la figure 2.14 montre l'évolution de la double couche électrique en fonction du potentiel appliqué. Les contre-ions solvatés (les cations) sont représentés par des grosses sphères vertes et les co-ions (les anions) par des sphères plus petites oranges près d'une surface (électrode) polarisée. Aux faibles tensions, le volume neutre d'électrolyte n'est que légèrement perturbé par la couche diffuse de contre-ions (a). Aux tensions modérées, la couche diffuse se contracte, comme décrit par Gouy et Chapman (b). Aux tensions qui dépassent une tension seuil, les contre-ions deviennent inévitablement très nombreux (surpopulation), provoquant l'expansion de la couche diffuse par rapport aux prédictions du modèle classique de Stern (c).

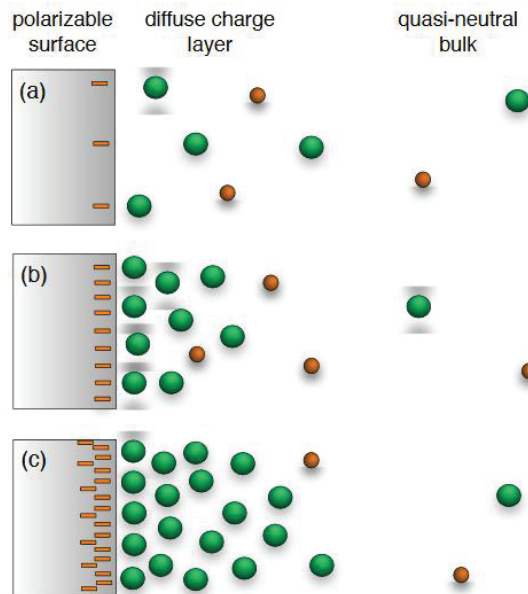


Figure 2.14. Schéma de l'évolution de la double couche électrique en tenant en compte de la saturation de la couche diffuse [123].

Le phénomène de saturation de la couche diffuse intervient seulement durant la caractérisation temporelle du LiC basée sur une charge par un courant constant. Durant la répulsion des ions lithium de 2.2 à 2.5 V, la capacité augmente au lieu de diminuer montrant probablement une diminution de la saturation de la couche diffuse. Au-delà de 2.5 V, quand le phénomène de saturation disparaît grâce à la diminution d'ions accumulés à la surface du charbon actif, la répulsion continue des ions lithium provoque la diminution de la capacité jusqu'à 3 V. Durant la charge de 3 à 3.8 V, aucune saturation ne peut être détectée grâce à la plus petite taille des anions qui s'accumulent à la surface du charbon actif. Par ailleurs, si les protocoles de mesure des caractérisations temporelle et fréquentielle sont comparés (figures 2.2 et 2.4), on peut constater l'absence de phases CV dans les caractérisations temporelles. Nous proposons donc l'utilisation d'un nouveau protocole comprenant des phases CV pour caractériser temporellement les LiC [124].

2.2.3 Développement d'un nouveau protocole pour caractérisation temporelle des LiC

Le protocole de caractérisation temporelle de la figure 2.15 a été développé pour permettre entre autres d'étudier l'influence des phases CV sur les valeurs de la capacité à chaque potentiel de la cellule. L'équation (2.7) est utilisée pour calculer la capacité après chaque période de phase CV lorsque le LiC se charge avec un courant constant de 10 A en considérant une variation de tension de 50 mV. Les valeurs résultantes de la capacité sont reportées sur le graphique de la figure 2.15. Les phases CV, qui visent à maintenir la tension de la cellule constante en utilisant un courant très faible, influencent clairement la capacité du LiC. Les valeurs de la capacité sont plus faibles, ce qui peut être liées à la redistribution des ions au cours de ces phases. De plus, nous pouvons constater que l'évolution de la capacité sur la figure 2.16 ne correspond pas à celle de la figure 2.12, en particulier aux basses tensions. La capacité du LiC diminue de 2.2 à 3 V (excepté pour le premier point) puis augmente de 3 à 3.8 V. Ainsi, les effets de la saturation de la double couche électrique sont éliminés par les phases CV. La redistribution des ions générée durant ces phases permet de former une couche diffuse plus stable.

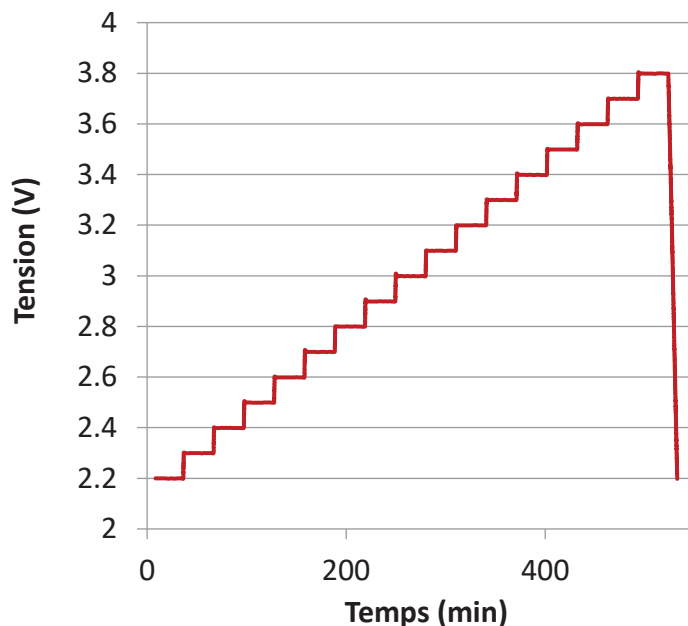


Figure 2.15. Nouveau protocole de caractérisation temporelle incluant des phases CV, de 30 minutes, durant la charge.

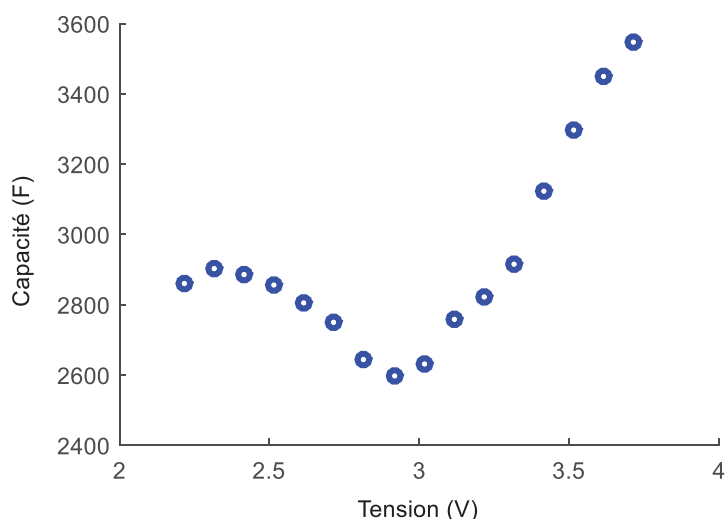


Figure 2.16. Évolution de la capacité pendant la charge en fonction de la tension de la cellule, déduite des caractérisations temporelles incluant des phases CV.

Pour la décharge du LiC, le même type de protocole a été testé pour valider les effets des phases CV (voir la figure 2.17). Dans ce cas, 16 valeurs de potentiel allant de 3.8 V à 2.3 V sont prises en compte. L'évolution de la capacité résultante est représentée sur la figure 2.18. Cette nouvelle variation de la capacité en fonction de la tension du LiC confirme l'effet des phases CV sur les valeurs de capacité mesurée. Ainsi, nous pouvons conclure que le protocole utilisé traditionnellement pour les supercondensateurs n'est pas transposables aux LiC. Le protocole développé dans notre étude permet de représenter avec plus de fidélité la variation non linéaire de la capacité en fonction de la tension.

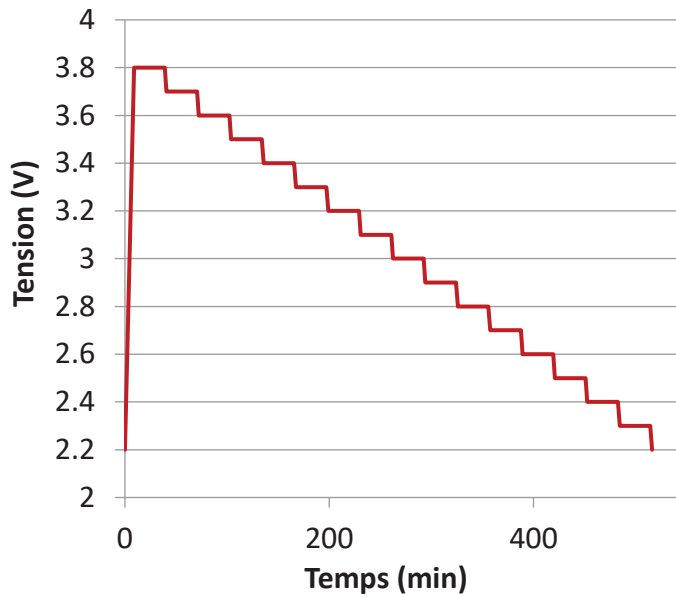


Figure 2.17. Nouveau protocole de caractérisation temporelle incluant des phases CV durant la décharge.

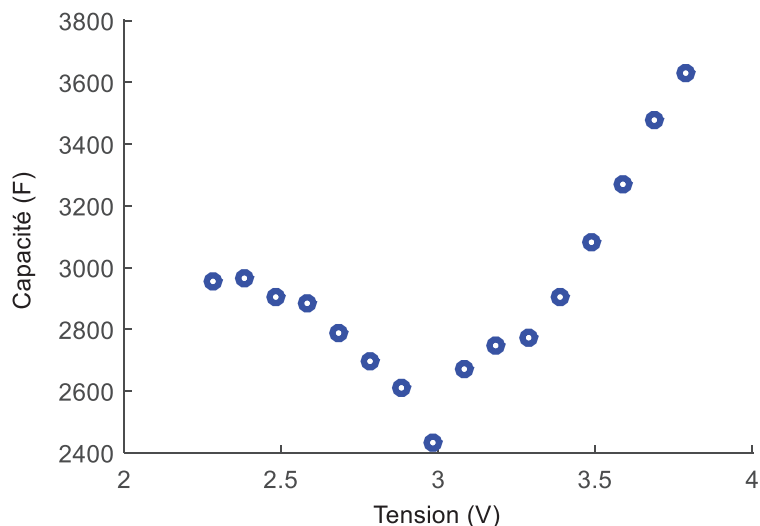


Figure 2.18. Évolution de la capacité pendant la décharge en fonction de la tension de la cellule, déduite des caractérisations temporelles incluant des phases CV.

Les techniques de mesures conventionnelles utilisées pour les supercondensateurs ne peuvent donc pas être appliquées à ces nouveaux composants sous peine d'obtenir des variations de la capacité en fonction de la tension différentes dans les domaines temporel et fréquentiel. Le développement d'un nouveau protocole de caractérisation temporelle était donc inévitable pour une interprétation précise du comportement des LiC. Le protocole mis en place comprend des phases CV qui ont un effet significatif sur la capacité. Cela montre que la capacité d'un LiC ne dépend pas seulement de la tension mais aussi de la présence ou non des phases CV. L'évolution non linéaire de la capacité en fonction de la tension doit être prise en compte lors de la conception d'un système reposant sur un module de LiC. C'est pour cette raison qu'un modèle décrivant la variation de la capacité en fonction de la tension est développé dans le paragraphe suivant.

2.2.4 Modélisation de la capacité en fonction de la tension par le modèle de Stern

D'après le principe de fonctionnement d'un LiC (voir § 1.2.1), sa capacité totale est surtout influencée par celle de son électrode positive. Le stockage de l'énergie à l'électrode positive de charbon actif se base sur la formation de la double couche électrique (voir § 1.2.2). Par conséquent, les modèles de cette couche peuvent être utilisés pour décrire la capacité du LiC. Le modèle de Stern de l'équation (1.22) combine les couches décrites par la couche compacte d'Helmholtz et celle de la couche diffuse de Gouy-Chapman. Le modèle de Gouy-Chapman de l'équation (1.21) (couche diffuse) contient une fonction cosinus hyperbolique et peut être exprimé par des fonctions exponentielles comme suit :

$$C_{SC} = a_1 \frac{(e^{a_2 \Delta V} + e^{-a_2 \Delta V})}{2} \quad (2.8)$$

$$\text{avec : } a_1 = z \times \sqrt{\frac{2 \times q \times n_0 \times \epsilon}{U_T}} \text{ et } a_2 = \frac{z}{2 \times U_T}$$

Rappelons que z est la valence des ions, n_0 la concentration des anions ou des cations dans la solution, q la charge élémentaire et U_T le potentiel thermodynamique.

C_{SC} est une courbe symétrique par rapport à ΔV qui décrit la différence de potentiel :

$$\Delta V = E - E_{pzc} \quad (2.9)$$

où E est le potentiel de l'électrode et E_{pzc} est son potentiel à l'état neutre. Comme nous ne possédons pas des mesures à 3 électrodes pour suivre la tension de l'électrode positive individuellement, nous considérons que E_{pzc} correspond à la tension de la cellule à laquelle la capacité est minimale (3 V dans notre cas) et que E représente la tension totale de la cellule.

Quand ΔV est négative ($E < E_{pzc}$), la double couche est formée par les cations en face des charges électroniques négatives à la surface du charbon actif. Quand ΔV est positive ($E > E_{pzc}$), la double couche est formée par les anions en face des charges électroniques positives à la surface du charbon actif. Une courbe symétrique considère une taille unique et identique des ions positifs et négatifs. Pour inclure l'effet de la taille des ions sur la valeur de la capacité, sachant que les cations Li^+ ont une taille plus importante que les anions PF_6^- , une courbe asymétrique par rapport à ΔV doit être considérée. Nous avons donc modifié le modèle de Gouy-Chapman pour décrire une courbe asymétrique par rapport à ΔV comme suit :

$$C_{SC_m} = a_1 \frac{(e^{a_2 \Delta V} + e^{-a_3 \Delta V})}{2} \quad (2.10)$$

En considérant la capacité de Helmholtz (couche compacte) comme une capacité constante (a_H) qui ne dépend pas de la tension, la capacité différentielle de la double couche électrique basée sur le modèle de Stern de l'équation (1.22) peut s'exprimer par l'équation suivante :

$$\frac{1}{C_{dl_diff_m}} = \frac{1}{a_H} + \frac{1}{a_1 \frac{(e^{a_2 \Delta V} + e^{-a_3 \Delta V})}{2}} \quad (2.11)$$

Les paramètres de cette équation peuvent être identifiés par « fitting » en minimisant l'erreur quadratique entre le modèle et les données de la figure 2.10. Le tableau 2.4 affiche les valeurs des paramètres identifiées. La figure 2.19 compare les mesures expérimentales et les capacités estimées dont la méthode de prédiction produit une erreur de 1.3 %.

Tableau 2.3. Paramètres identifiés du modèle de la variation de la capacité en fonction de la tension, basé sur le modèle de Stern.

a_H (F)	a_1 (F)	a_2 (V^{-1})	a_3 (V^{-1})
4475	6211	2.4	1.5

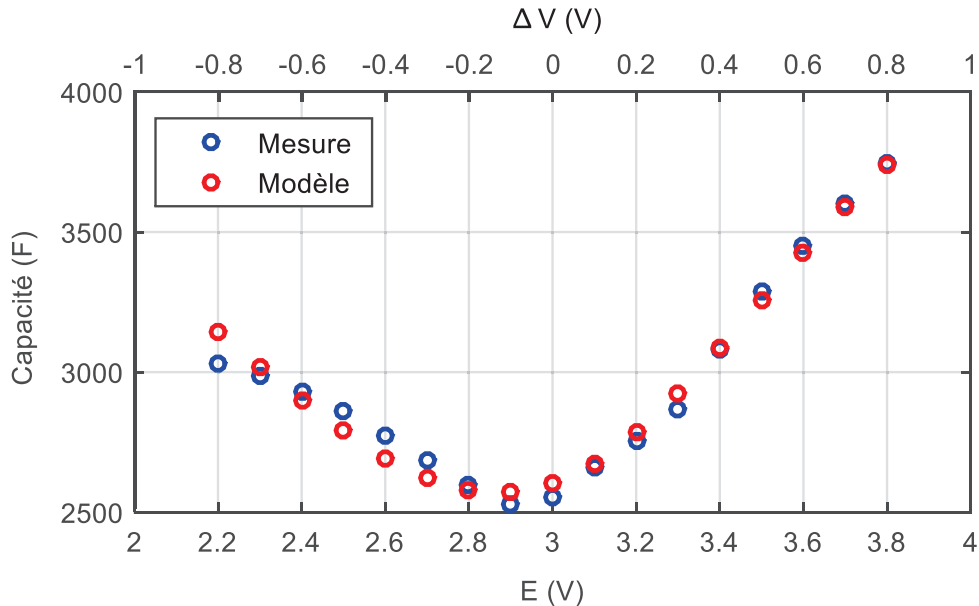


Figure 2.19. Comparaison entre les données expérimentales et les valeurs estimées en se basant sur le modèle de Stern.

Outre la tension, la température possède des effets importants sur le comportement du LiC. Le paragraphe suivant s'intéresse à l'impact de la température sur la capacité et la tension en circuit-ouvert.

2.3 Etude des effets de la température sur la capacité et la tension en circuit ouvert

Les cellules prismatiques étudiées peuvent fonctionner sur une large plage de température, ce qui favorise leur utilisation dans diverses applications. Cependant, leur performance peut changer en fonction de la température ambiante. Par conséquent, il est intéressant d'évaluer les changements de leur comportement à des températures élevées liés à un auto-échauffement potentiel sur une courte période de temps.

Afin d'étudier les effets des températures élevées sur la relation entre la capacité et la tension du LiC, des mesures EIS ont été effectuées à 40°C et 60°C pour les cinq valeurs de tension utilisées précédemment (voir le protocole de la figure 2.4). Le LiC testé a été placé dans une enceinte climatique pendant 4 heures à la température de test avant le début des mesures. Les résultats de la capacité mesurée à 10 mHz ont été comparés aux valeurs trouvées auparavant à 25°C comme le montre la figure 2.20. La capacité du LiC à 2.2 V diminue avec l'augmentation de la température tandis qu'à 3 et 3.8 V, une augmentation de la valeur de capacité est détectée. Ceci confirme la particularité du comportement du LiC, notamment aux basses tensions. En effet, dans le cas des supercondensateurs conventionnels, les températures élevées induisent une légère augmentation de la capacité à tous les potentiels de la cellule [118].

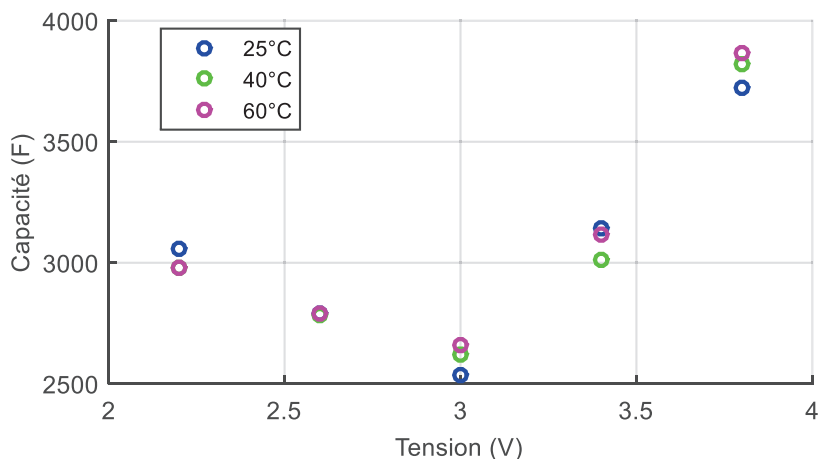


Figure 2.20. Comparaison des capacités mesurées à 10 mHz à trois températures différentes.

Un autre effet de la température a été observé sur la tension des cellules. 6 LiC ont été placés équitablement dans deux chambres climatiques à 60°C et 70°C pendant une semaine. Chaque LiC a été chargé à une tension différente (2.2 V, 3 V ou 3.8 V) dans chaque chambre climatique respectivement. Ils ont ensuite été laissés en circuit-ouvert et leur tension a été mesurée périodiquement. La variation des tensions des cellules est représentée sur la figure 2.21.

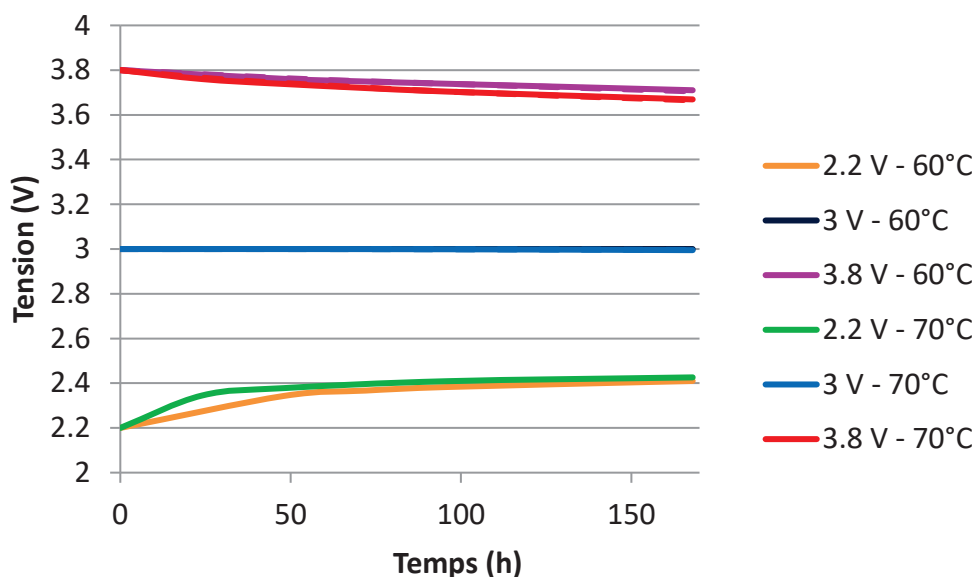


Figure 2.21. Évolution de la tension en circuit-ouvert à hautes températures.

À 3.8 V, la tension de la cellule diminue avec l'augmentation de la température. Cela est causé par une perte des anions PF_6^- à la surface de l'électrode de charbon actif à des températures élevées. Quand la cellule est chargée à 3.8 V, un excès d'ions PF_6^- s'accumule à la surface de l'électrode positive. Les impuretés présentes à la surface du charbon actif peuvent réagir avec ces ions, surtout à haute température qui accélère les réactions d'oxydoréduction [125]. En conséquence, une dépolarisation liée à ces réactions provoque l'autodécharge du LiC. À 3 V, la tension de la cellule reste stable en raison de la quasi absence d'ions sur l'électrode de charbon actif. À 2.2 V, la tension augmente du fait de la perte d'une partie des cations Li^+ accumulés à la surface de l'électrode positive causée par des réactions parasites surtout à haute température.

Par conséquent, les effets de la température sur un LiC dépendent aussi de la tension de la cellule.

Après la modélisation de la variation de la capacité des LiC, nous avons modélisé leur impédance totale à l'aide d'un circuit électrique équivalent afin de faciliter la surveillance de leur performance. La compatibilité de plusieurs modèles, qui sont appliqués habituellement aux supercondensateurs et aux batteries lithium-ion, avec un modèle d'impédance des LiC est analysée dans le paragraphe suivant.

2.4 Modélisations fréquentielles

2.4.1 Le modèle simple pore (SP)

Le modèle simple pore (SP) est fréquemment utilisé pour modéliser l'impédance des supercondensateurs [4], [94]. Il se base sur la théorie de De Levie de l'impédance d'une électrode poreuse. Les pores de l'électrode sont considérés cylindriques, ayant une taille unique avec une longueur beaucoup plus grande que leur diamètre. De plus, les ions sont supposés être distribués d'une façon homogène dans ces pores. L'impédance de l'électrode poreuse peut alors s'exprimer par l'équation suivante :

$$Z_p = \sqrt{\frac{R_{el}}{j\omega C_{dl}}} \times \coth(\sqrt{j\omega C_{dl} R_{el}}) \quad (2.12)$$

où R_{el} est la résistance d'accessibilité des ions de l'électrolyte aux pores, C_{dl} la capacité de double couche et ω la pulsation électrique. La fréquence de coupure de la structure poreuse est définie par [4] :

$$f_c = \frac{1}{2\pi \times R_{el} \times C_{dl}} \quad (2.13)$$

Ce modèle d'impédance peut être appliqué aux supercondensateurs puisqu'ils sont composés de deux électrodes poreuses en charbon actif dont le stockage de l'énergie est basé sur la formation de doubles couches électriques. Une résistance série R_0 doit être ajoutée au modèle pour tenir compte de la résistivité des collecteurs, de la résistance de contact ainsi que de la viscosité ionique de l'électrolyte [4], [94]. L'impédance globale du modèle SP (Z_{SP}) peut donc s'écrire ainsi :

$$Z_{SP} = R_0 + \sqrt{\frac{R_{el}}{j\omega C_{dl}}} \times \coth(\sqrt{j\omega C_{dl} R_{el}}) \quad (2.14)$$

Cette impédance peut être modélisée par le circuit électrique équivalent de la figure 2.22 qui néglige l'inductance des enroulements et des connexions.

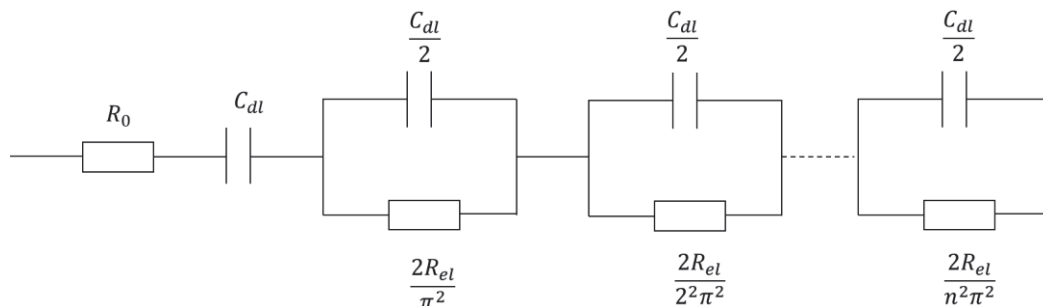


Figure 2.22. Circuit électrique du modèle simple pore (SP).

Comme le LiC est composé d'une électrode positive en charbon actif qui est l'acteur majeur définissant la capacité de la cellule, nous avons modélisé l'impédance de la cellule avec ce modèle. Les effets de l'électrode négative seront alors surtout visibles dans les valeurs de la résistance série. Pour identifier les paramètres de ce modèle à une tension fixe du LiC, le diagramme de Nyquist de l'impédance est utilisé. En haute fréquence, quand ω tend vers l'infini, l'impédance est équivalente à [4] :

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} Z_{SP} = R_0 + \frac{\sqrt{2}}{2} \sqrt{\frac{R_{el}}{\omega C_{dl}}} - j \frac{\sqrt{2}}{2} \sqrt{\frac{R_{el}}{\omega C_{dl}}} \quad (2.15)$$

Ceci implique que l'asymptote en haute fréquence sur le diagramme de Nyquist possède une pente unitaire, équivalente à un segment de droite faisant un angle de 45° avec l'axe des réels et le coupant à la valeur R_0 . En basse fréquence, quand ω tend vers 0, l'impédance est équivalente à [4] :

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} Z_{SP} = R_0 + \frac{R_{el}}{3} + \frac{1}{j\omega C_{dl}} \quad (2.16)$$

Par conséquent, l'asymptote sur le diagramme de Nyquist en basse fréquence coupe l'axe des réels à $R_0 + \frac{R_{el}}{3}$. La figure 2.23 montre les asymptotes décrites sur le diagramme de Nyquist d'un LiC qui permettent l'identification des paramètres du modèle SP de l'impédance mesurée à 3.8 V. Notons que l'asymptote basse fréquence devrait être verticale pour l'impédance du modèle SP.

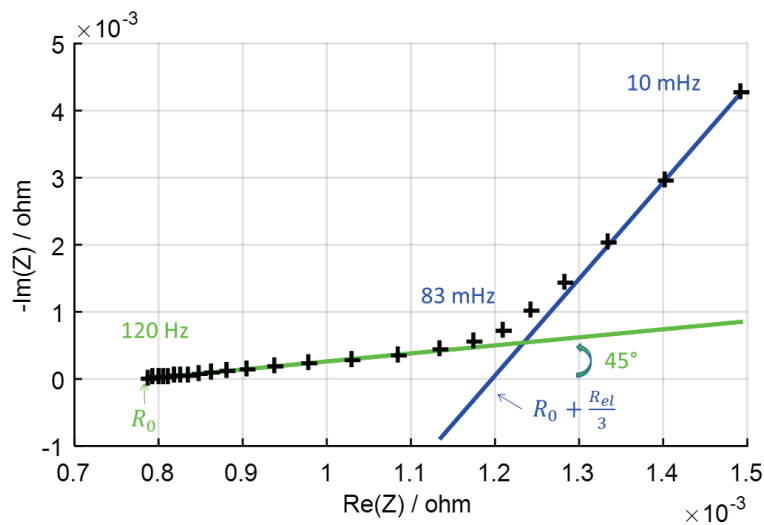


Figure 2.23. Méthode graphique de l'identification des paramètres du modèle SP à partir des asymptotes en haute fréquence (droite en vert) et basse fréquence (droite en bleu).

La figure 2.24 représente l'impédance mesurée et estimée par le modèle SP.

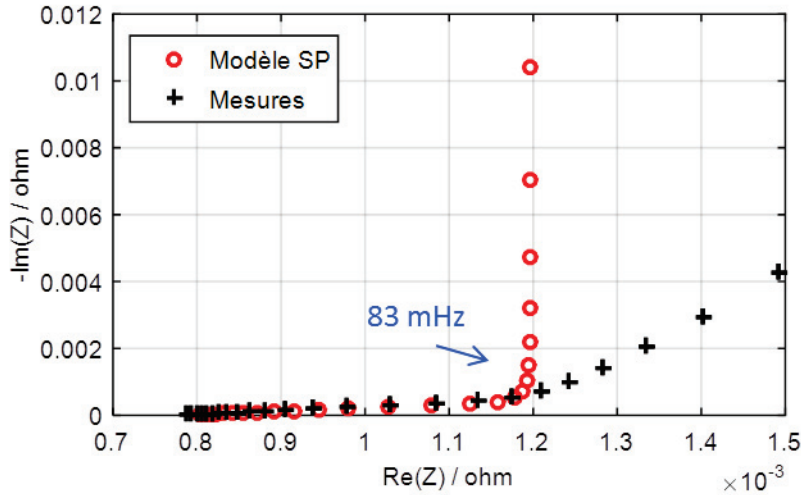


Figure 2.24. Comparaison entre les valeurs expérimentales de l'impédance à 3.8 V et les valeurs simulées par le modèle SP avec $R_0 = 0.78 \text{ m}\Omega$, $R_{el} = 1.2 \text{ m}\Omega$ et $C_{dl} = 2950 \text{ F}$.

Nous pouvons déduire qu'en dessous de la fréquence de coupure de 83 mHz, qui correspond à la fréquence du point d'intersection entre l'asymptote en basse fréquence et l'axe des réels, le modèle n'est pas capable de prédire les valeurs de l'impédance. Des résultats similaires sur l'accord entre le modèle SP et l'impédance d'un LiC ont été publiés dans [126]. En effet, aux basses fréquences, la dispersion de la taille des pores qui n'est pas prise en considération dans le modèle SP affecte la valeur de l'impédance [127], [128]. Les ions ont une capacité de pénétration plus importante dans les micropores sur cette plage de fréquence et influence donc les valeurs des parties réelle et imaginaire de l'impédance. Par conséquent, pour prendre en compte ce phénomène lié à la dispersion de la taille des pores d'une électrode, nous proposons de considérer un modèle SP avec un élément à phase constante (CPE pour « constant phase element »). Ce modèle a été initialement développé pour les supercondensateurs conventionnels [4], [127].

2.4.2 Le modèle SP avec un élément à phase constante (CPE)

L'impédance Z d'un CPE est exprimée par l'équation suivante :

$$Z = \frac{1}{(j\omega)^{1-\gamma} C_{dl}} \quad (2.17)$$

γ (entre 0 et 1) étant un facteur représentant la dispersion de la taille des pores et C_{dl} une constante en $\text{F} \cdot \text{s}^{-\gamma}$ qui représente la « capacité » de double couche quand γ est égal à 1. Ce facteur γ permet de décrire précisément la pente en basse fréquence de l'impédance sur le diagramme de Nyquist d'un LiC qui n'est pas verticale. Le modèle de l'impédance du modèle SP avec un CPE (Z_{SP-CPE}) est alors obtenu en remplaçant l'impédance de la capacité pure C_{dl} dans l'équation (2.14) par l'impédance d'un CPE [129] :

$$Z_{SP-CPE} = R_0 + \sqrt{\frac{R_{el}}{(j\omega)^{1-\gamma} C_{dl}}} \times \coth(\sqrt{(j\omega)^{1-\gamma} C_{dl} R_{el}}) \quad (2.18)$$

Lorsque γ est égal à 0, le modèle est équivalent au modèle SP. Par contre, lorsque γ s'éloigne de 0, l'influence de la dispersion de la taille des pores sur le stockage de l'énergie en basse fréquence est visible en affectant considérablement l'impédance du LiC.

De la même façon que pour l'équation (2.16), aux basses fréquences, Z_{SP-CPE} peut être exprimée par l'équation suivante [127] :

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} Z_{SP-CPE} = R_0 + \frac{R_{el}}{3} + \frac{1}{(j\omega)^{1-\gamma} C_{dl}} \quad (2.19)$$

En développant la partie imaginaire de cette impédance, on obtient :

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} Z_{SP-CPE} = R_0 + \frac{R_{el}}{3} + \frac{\sin(\gamma \frac{\pi}{2})}{(\omega)^{1-\gamma} C_{dl}} - j \frac{\cos(\gamma \frac{\pi}{2})}{(\omega)^{1-\gamma} C_{dl}} \quad (2.20)$$

Donc, en utilisant la pente δ_{BF} de l'asymptote aux basses fréquences, on peut extraire la valeur du facteur de dispersion γ grâce à cette équation :

$$\delta_{BF} = \left[\tan(\gamma \frac{\pi}{2}) \right]^{-1} \quad (2.21)$$

C_{dl} peut être calculée à partir du facteur de dispersion γ et de la partie imaginaire de l'impédance à la fréquence la plus basse mesurée (10 mHz dans notre cas) pour une tension donnée :

$$C_{dl} = \left| \frac{-1}{\text{Im}(Z_{LiC}(f, V_{LiC})) * (2\pi f)^{1-\gamma}} \right|_{f=10 \text{ mHz}} \quad (2.22)$$

La procédure d'identification de R_0 et R_{el} est la même que celle suivie pour le modèle SP. Nous avons estimé les impédances d'un LiC aux trois tensions caractéristiques : 2.2, 3 et 3.8 V. Ce modèle permet de prédire les valeurs des impédances sur une plage de fréquence allant de 10 mHz à 100 Hz. La figure 2.25 montre la comparaison entre les diagrammes de Nyquist des impédances mesurées et estimées par le modèle SP avec CPE aux trois tensions.

La précision de la modélisation a évidemment augmenté avec l'application du nouveau modèle, notamment aux basses fréquences [130]. Le tableau 2.4 synthétise les paramètres trouvés pour le modèle SP avec CPE aux différentes valeurs de tension pour une plage de fonctionnement de 10 mHz à 100 Hz.

Tableau 2.4. Paramètres identifiés du modèle SP avec CPE aux trois tensions caractéristiques.

Tension (V)	R_0 (m Ω)	R_{el} (m Ω)	C_{dl} (F. s $^{-\gamma}$)	γ
2.2	0.92	1.0	2700	0.0425
3	0.81	0.95	2320	0.0344
3.8	0.78	1.2	3300	0.0441

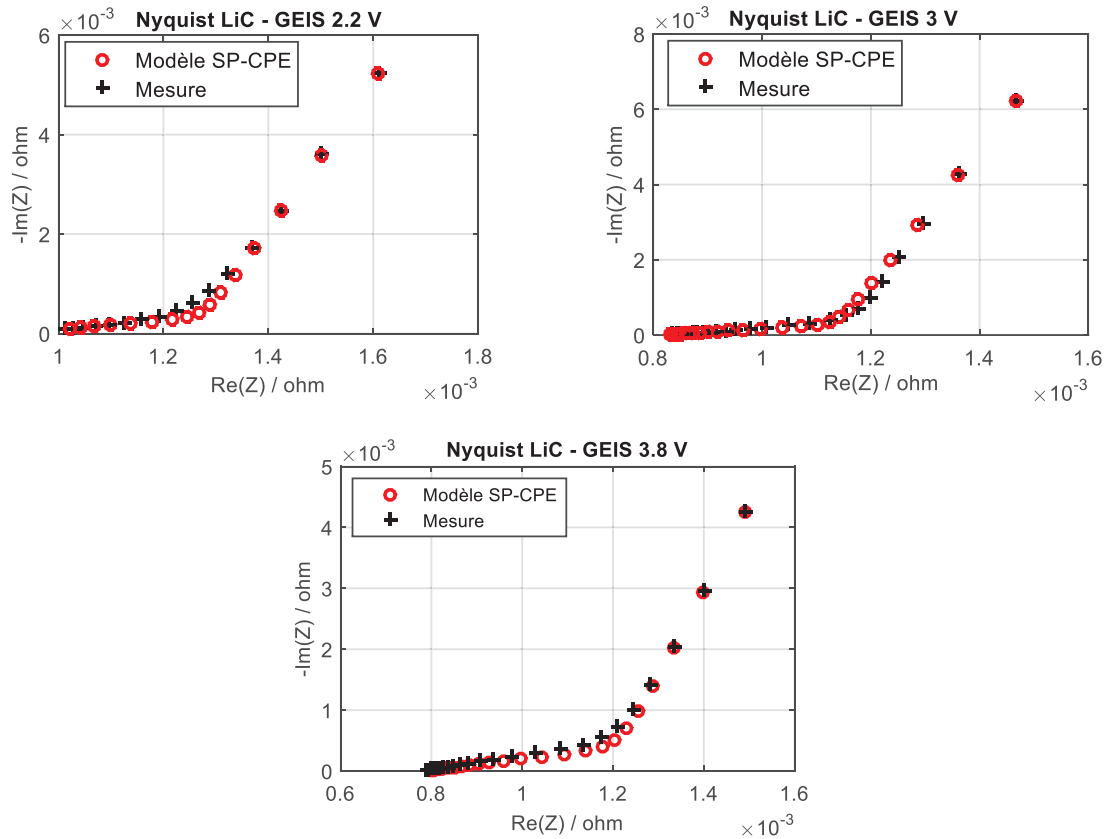
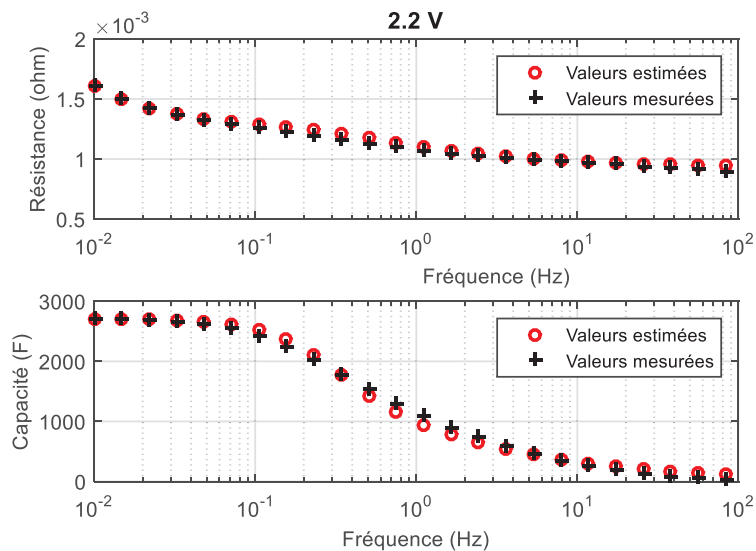


Figure 2.25. Comparaison des impédances expérimentales du LiC et des résultats de simulation par le modèle SP avec CPE aux trois tensions caractéristiques.

La capacité et la résistance d'un LiC peuvent être extraites des valeurs de l'impédance à chaque fréquence en utilisant les équations (2.4) et (2.5). La figure 2.26 représente des graphiques semi-logarithmiques qui comparent ces paramètres estimés et mesurés à 2.2, 3 et 3.8 V par rapport aux différentes fréquences.



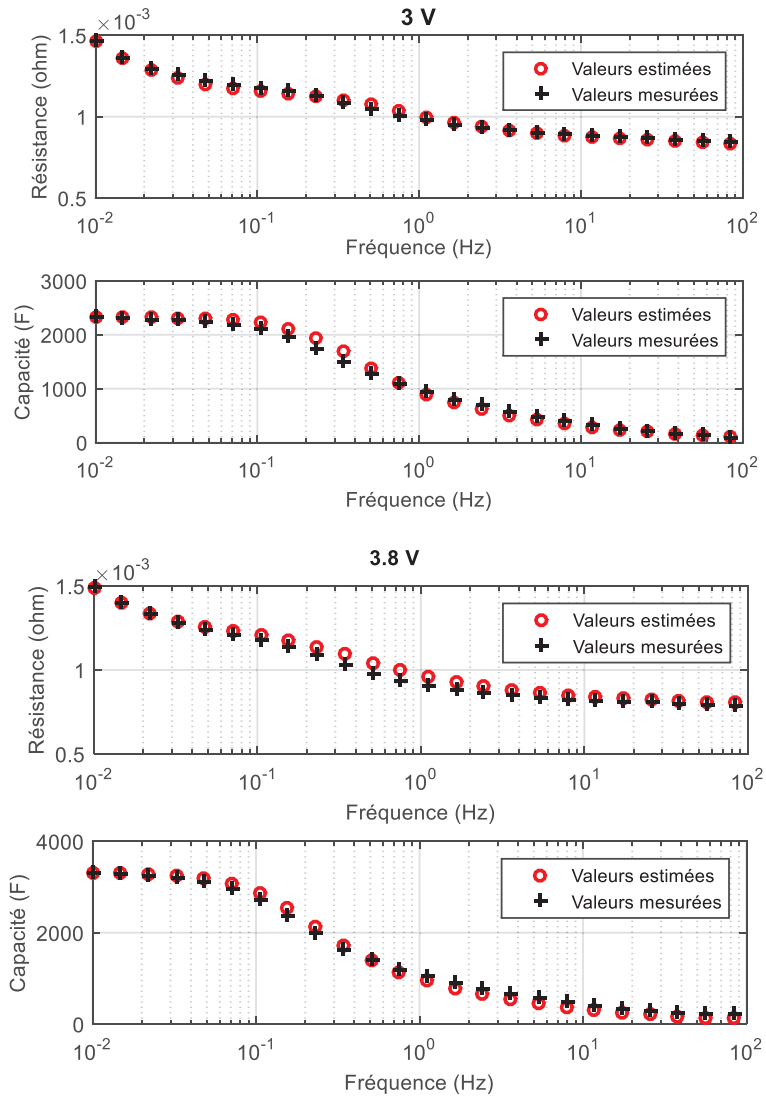


Figure 2.26. Comparaison entre la capacité et la résistance mesurées et estimées par le modèle SP avec CPE aux trois tensions caractéristiques.

Aux très basses fréquences, une bonne correspondance est obtenue entre les valeurs mesurées et estimées. À des fréquences plus élevées, entre 100 mHz et 1 Hz, l'erreur augmente légèrement. La précision du modèle peut être évaluée par le calcul des coefficients de détermination, R_r^2 pour la résistance et R_c^2 pour la capacité, décrits par les équations suivantes :

$$R_r^2 = 1 - \sum_{f=10 \text{ mHz}}^{f=100 \text{ Hz}} \frac{(R_{mes}(f) - R_{est}(f))^2}{(R_{mes}(f) - R_{moy})^2} \quad (2.23)$$

$$R_c^2 = 1 - \sum_{f=10 \text{ mHz}}^{f=100 \text{ Hz}} \frac{(C_{mes}(f) - C_{est}(f))^2}{(C_{mes}(f) - C_{moy})^2} \quad (2.24)$$

où $R_{mes}(f)$ et $C_{mes}(f)$ sont les résistances et capacités mesurées, $R_{est}(f)$ et $C_{est}(f)$ les résistances et capacités estimées et R_{moy} et C_{moy} les résistances et capacités moyennes mesurées. Le tableau 2.5 montre ces coefficients calculés aux trois valeurs de tension.

Tableau 2.5. Coefficients de détermination du modèle SP avec CPE.

Tension (V)	R_r^2	R_c^2
2.2	0.97	0.99
3	0.98	0.98
3.8	0.96	0.99

La diminution de la précision sur les moyennes fréquences peut être liée à l'effet de la structure hybride d'un LiC. L'électrode négative en carbone intercalé avec du lithium n'est pas présente dans les supercondensateurs conventionnels dont le comportement est très bien décrit par le modèle SP avec CPE. La prise en compte de l'ajout de ce type d'électrode lors de la modélisation permettrait certainement de diminuer l'erreur dans cette gamme de fréquences. Avant de passer au paragraphe suivant qui s'intéresse à cette problématique, les valeurs de quelques paramètres du modèle SP avec CPE (voir le tableau 2.4) qui diffèrent d'une tension à l'autre sont discutées.

Les phénomènes électrochimiques qui contribuent au stockage de l'énergie dans un LiC varient en fonction de la tension (voir § 1.2.1). La variation de la capacité C_{dl} en fonction de la tension a été expliquée en détails dans le paragraphe 2.2.1. En résumé, C_{dl} possède la valeur la plus basse à 3 V car à cette valeur de tension, l'électrode positive en charbon actif est proche de l'état neutre. À 2.2 V, la double couche est formée par les cations lithium accumulés à la surface du charbon actif, tandis qu'à 3.8 V, elle est formée par les anions. Ces derniers qui ont une taille plus petite que les cations induisent une capacité C_{dl} plus grande à 3.8 V. Cela peut aussi expliquer l'évolution du facteur de dispersion γ avec la tension. Les anions peuvent avoir accès à des pores de diamètre réduit en raison de leur petite taille, ce qui génère un facteur de dispersion plus élevé (0.0441) à 3.8V.

2.4.3 Le modèle SP avec CPE en série avec un circuit $R||CPE$

Afin d'augmenter la précision de notre modèle et d'inclure les effets de l'hybridation dans un LiC, nous avons ajouté une résistance R_1 en parallèle avec un CPE, ayant une capacité C_1 et un facteur de dispersion γ_1 , au modèle SP avec CPE. Le but de cet ajout est d'inclure les impacts de l'électrode négative en carbone pré-intercalé avec du lithium sur l'impédance totale du LiC. La figure 2.27 représente le circuit complet du modèle décrivant alors le comportement capacitif du LiC.

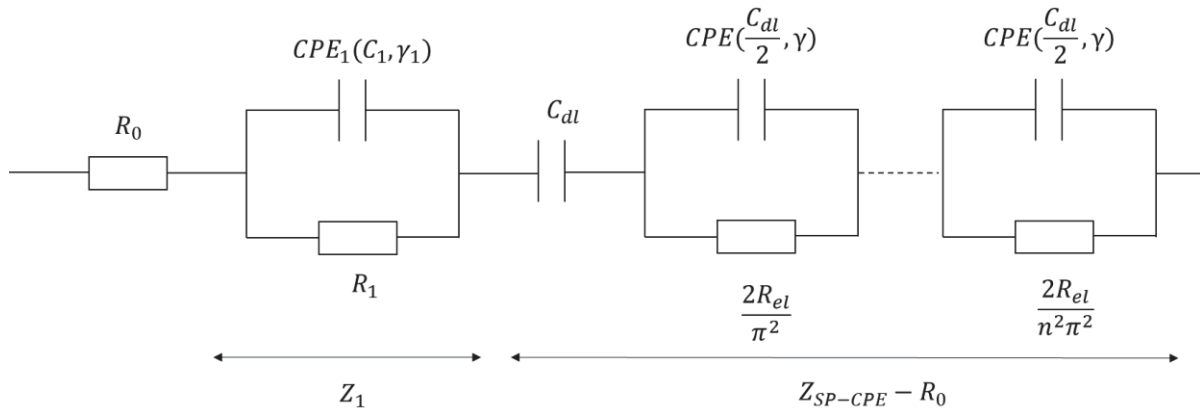


Figure 2.27. Circuit électrique du modèle SP avec CPE en série avec un circuit $R||CPE$.

L'impédance équivalente, Z_{SP-CPE_m} de ce circuit est exprimée par l'équation suivante :

$$Z_{SP-CPE_m} = R_0 + \frac{R_1}{1 + (j\omega)^{1-\gamma_1} \times R_1 \times C_1} + \sqrt{\frac{R_{el}}{(j\omega)^{1-\gamma} C_{dl}}} \times \coth(\sqrt{(j\omega)^{1-\gamma} C_{dl} R_{el}}) \quad (2.25)$$

Pour identifier les paramètres de ce modèle, nous avons appliqué tout d'abord les équations (2.21) et (2.22) pour calculer γ et C_{dl} . Ensuite, nous avons étudié les limites en haute et basse fréquence comme suit :

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} Z_{SP-CPE_m} = R_0 + \frac{\sqrt{2}}{2} \sqrt{\frac{R_{el}}{\omega C_{dl}}} - j \frac{\sqrt{2}}{2} \sqrt{\frac{R_{el}}{\omega C_{dl}}} \quad (2.26)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} Z_{SP-CPE_m} = R_0 + R_1 + \frac{R_{el}}{3} + \frac{1}{(j\omega)^{1-\gamma} C_{dl}} \quad (2.27)$$

Le point d'intersection entre l'asymptote en haute fréquence et l'axe des réels donne la valeur de R_0 comme pour le modèle SP avec CPE. L'asymptote en basse fréquence coupe l'axe des réels à $R_0 + R_1 + \frac{R_{el}}{3}$ qui correspond à la fréquence de coupure f_c de la structure poreuse. L'expression de cette fréquence peut être dérivée de l'équation (2.13) et de la fréquence de coupure d'un circuit R||CPE [131] :

$$f_c = \frac{1}{2 \times \pi \times (R_{el} \times C_{dl})^{\frac{1}{1-\gamma}}} \quad (2.28)$$

Par conséquent, la valeur de R_{el} est déduite des valeurs de la fréquence de coupure, de C_{dl} et de γ . Quant à R_1 , il est calculé à partir du point d'intersection entre l'asymptote en basse fréquence et l'axe des réels, de R_0 et de $\frac{R_{el}}{3}$. La figure 2.28 résume les 5 étapes de la méthode graphique pour identifier les paramètres de ce modèle.

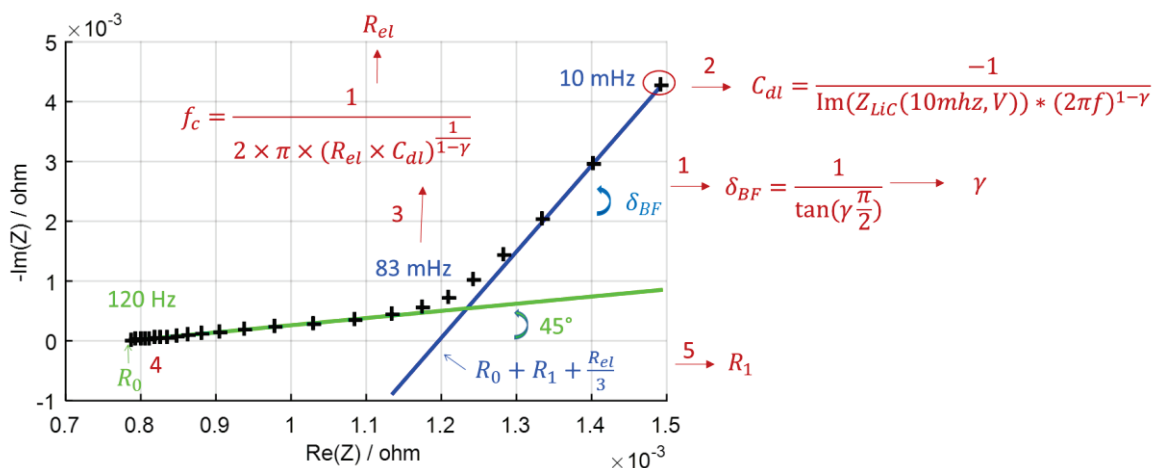


Figure 2.28. Les 5 étapes à suivre pour l'identification graphique des paramètres du modèle SP avec CPE en série avec un circuit R||CPE.

Les paramètres identifiés permettent le calcul de la nouvelle impédance Z_{SP-CPE} (voir la figure 2.27). Pour trouver les paramètres de l'impédance additionnelle Z_1 (voir la figure 2.27) et en particulier de C_1 et γ_1 , on soustrait les valeurs estimées de $Z_{SP-CPE} - R_0$ aux valeurs expérimentales de l'impédance du LiC. L'impédance trouvée ressemble sur le diagramme de

Nyquist à un demi-cercle dont le maximum correspond à sa fréquence de coupure f_{c1} [131]. La partie imaginaire du point maximal, $Img_{max}(Z_1(f_{c1}))$, dépend de γ_1 et de R_1 :

$$Img_{max}(Z_1(f_{c1})) = R_1 \times \frac{\sin((1 - \gamma_1) \frac{\pi}{2})}{2(1 + \cos((1 - \gamma_1) \frac{\pi}{2}))} \quad (2.29)$$

Par conséquent, γ_1 peut-être identifié. La capacité C_1 est extraite de la fréquence de coupure, de la résistance R_1 et de γ_1 à travers cette équation [131] :

$$f_{c1} = \frac{1}{2 \times \pi \times (R_1 \times C_1)^{\frac{1}{1-\gamma_1}}} \quad (2.30)$$

La figure 2.29 compare les impédances simulées par le modèle SP avec CPE en série avec un circuit R||CPE et les impédances mesurées aux différentes tensions. Les coefficients de détermination sont de 0.99 pour les capacités et les résistances à toutes les valeurs de tension sur une plage de fréquence allant de 10 mHz à 100 Hz. Ce nouveau modèle estime donc les valeurs de l'impédance avec une grande précision.

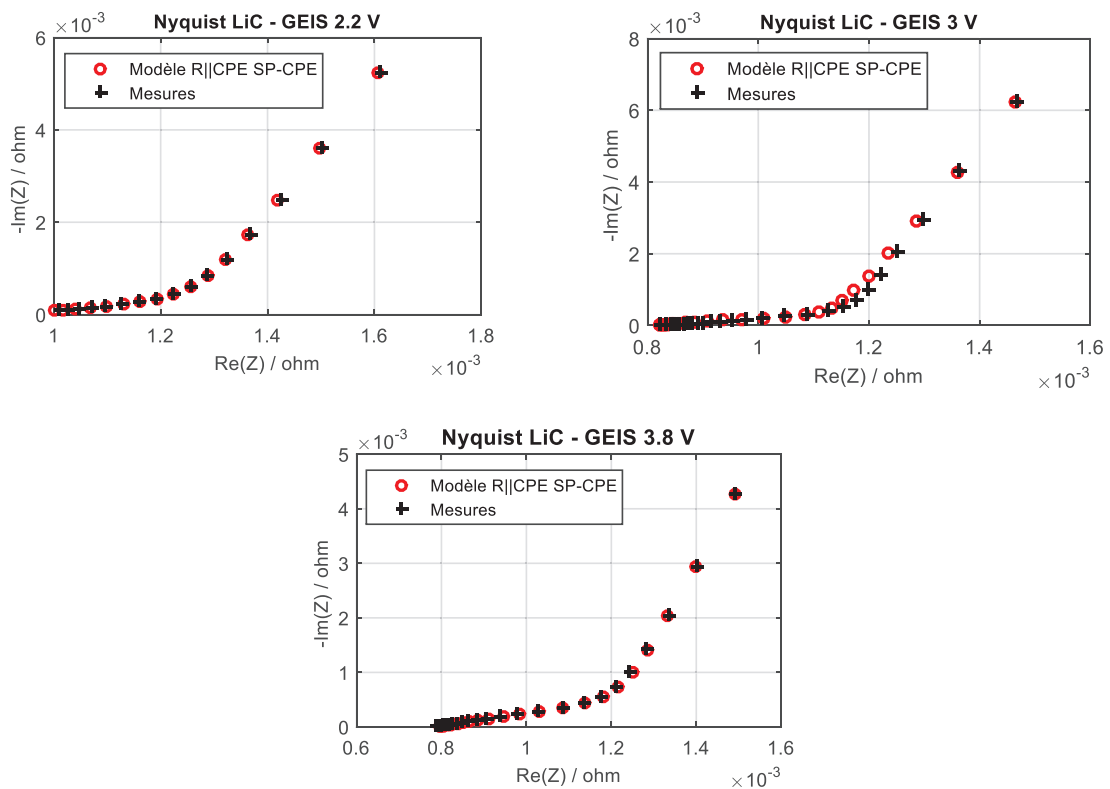


Figure 2.29. Comparaison des impédances expérimentale du LiC et simulée à l'aide du modèle SP avec CPE en série avec un circuit R||CPE aux trois tensions caractéristiques.

La figure 2.30 compare les impédances prédites par le modèle utilisé pour les supercondensateurs conventionnels, c'est-à-dire SP avec CPE, et le modèle spécifique au LiC, soit SP avec CPE en série avec un circuit R||CPE. Ce dernier améliore la modélisation de l'impédance surtout aux moyennes fréquences.

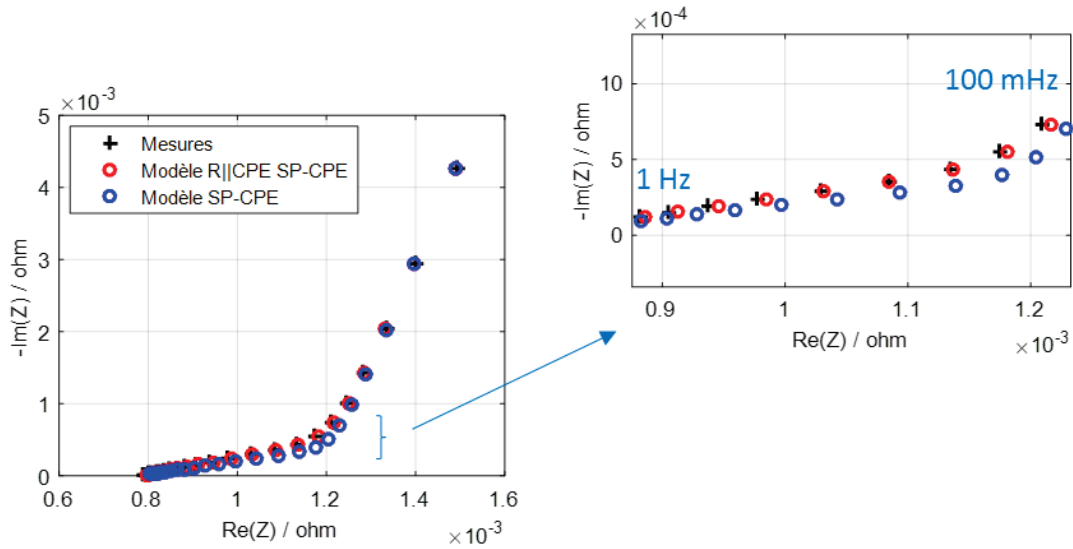


Figure 2.30. Comparaison entre les impédances estimées à 3.8 V par les deux modèles, SP avec CPE et SP avec CPE en série avec un circuit R||CPE, avec un agrandissement sur la partie de 100 mHz à 1 Hz.

Les paramètres du modèle aux tensions caractéristiques se trouvent dans le tableau 2.6.

Tableau 2.6. Paramètres du modèle SP avec CPE en série avec un circuit R||CPE.

Tension (V)	R_0 (m Ω)	R_l (m Ω)	C_l (F. s $^{-\gamma_1}$)	γ_1	R_{el} (m Ω)	C_{dl} (F. s $^{-\gamma}$)	γ
2.2	0.92	0.14	5419	0.12	0.58	2700	0.0425
3	0.81	0.211	1295	0.08	0.3	2320	0.0344
3.8	0.78	0.22	3122	0.019	0.56	3300	0.0441

La pente en haute fréquence qui est considérée unitaire dans ce modèle limite la plage de fréquence sur laquelle le modèle peut être appliqué. Pour cette raison, un quatrième modèle qui vise à évaluer l'impédance complète du LiC en mode capacitif (partie imaginaire négative de l'impédance) a été développé.

2.4.4 Le modèle CPE en série avec un circuit R||CPE

Vu que le LiC possède des propriétés intermédiaires entre les batteries lithium-ion et les supercondensateurs, nous avons aussi étudié un modèle qui est couramment appliqué aux batteries lithium-ion [131]. Le comportement ohmique de l'impédance est représenté principalement par une résistance R_s qui décrit la résistance de l'électrolyte, des contacts et des collecteurs. Une résistance R_l branchée en parallèle avec un CPE ayant une capacité C_1 et un facteur de dispersion γ_1 s'ajoute à la résistance R_s en série pour prendre en compte les phénomènes de double couche et de transfert de charge. Aux basses fréquences, le processus de diffusion est modélisé par un CPE qui a une capacité C_2 et un facteur de dispersion γ_2 . La figure 2.31 représente le circuit électrique du modèle considéré.

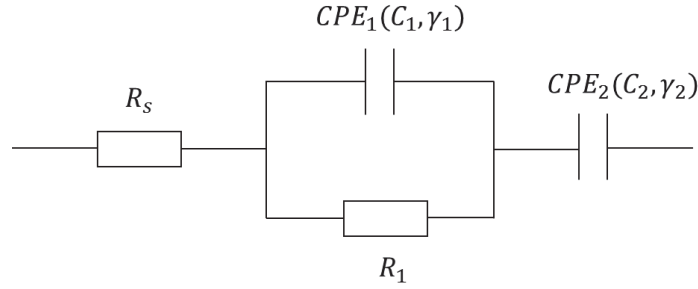


Figure 2.31. Le circuit électrique du modèle CPE en série avec un circuit $R||CPE$.

L'impédance équivalente du modèle peut s'exprimer par :

$$Z_{Lic} = R_s + \frac{R_1}{1 + (j \times \omega)^{1-\gamma_1} \times R_1 \times C_1} + \frac{1}{(j \times \omega)^{1-\gamma_2} \times C_2} \quad (2.31)$$

Pour identifier les paramètres du modèle, les limites en haute et basse fréquences sont étudiées :

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} Z_{Lic} = R_s \quad (2.32)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} Z_{Lic} = R_s + R_1 + \frac{1}{(j\omega)^{1-\gamma_2} \times C_2} = R_s + R_1 + \frac{\sin(\gamma_2 \frac{\pi}{2})}{(\omega)^{1-\gamma_2} \times C_2} - j \frac{\cos(\gamma_2 \frac{\pi}{2})}{(\omega)^{1-\gamma_2} \times C_2} \quad (2.33)$$

En haute fréquence, le comportement de l'impédance est purement résistif. Par conséquent, sur le diagramme de Nyquist, R_s peut être lu au point d'intersection de la courbe d'impédance avec l'axe des réels, où la partie imaginaire de l'impédance est nulle. De plus, l'asymptote en basse fréquence coupe l'axe des réels en $R_s + R_1$ et possède une pente qui permet de trouver la valeur de γ_2 comme décrit par l'équation (2.21). La capacité C_2 peut être extraite de la partie imaginaire de l'impédance à la plus basse fréquence mesurée comme dans l'équation (2.22). La capacité C_1 et le facteur de dispersion γ_1 sont déduits du demi-cercle qui résulte de la soustraction entre l'impédance expérimentale mesurée Z_{Lic} et l'impédance estimée Z_{CPE_2} du CPE_2 , (voir la figure 2.31). Les équations (2.29) et (2.30) permettent de trouver ces deux paramètres. La figure 2.32 résume les 6 étapes à suivre pour la méthode graphique permettant d'identifier les paramètres du modèle CPE en série avec un circuit $R||CPE$. Pour augmenter la précision de la modélisation, les paramètres C_1 , γ_1 et C_2 trouvés graphiquement sont utilisés comme valeurs initiales d'un outil d'optimisation qui sert à minimiser l'erreur quadratique entre les impédances mesurée et simulée.

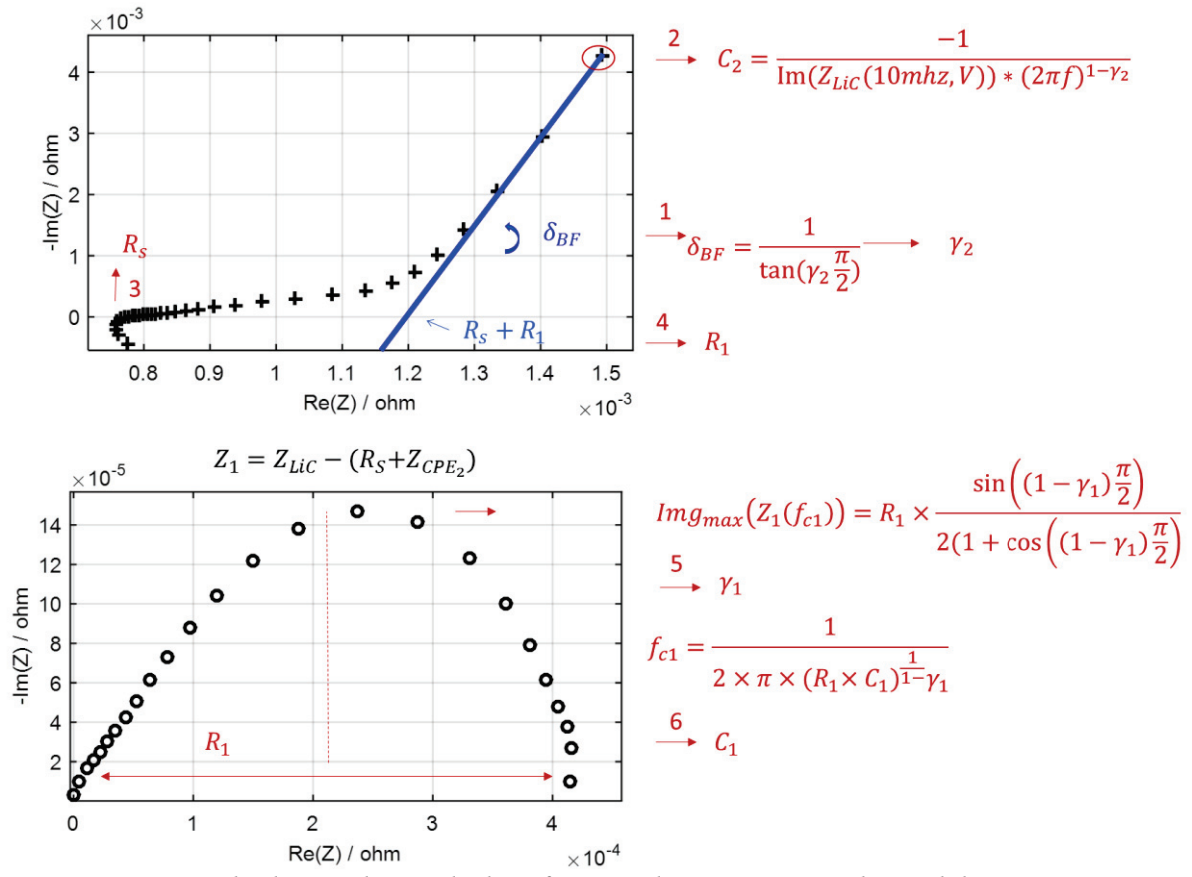
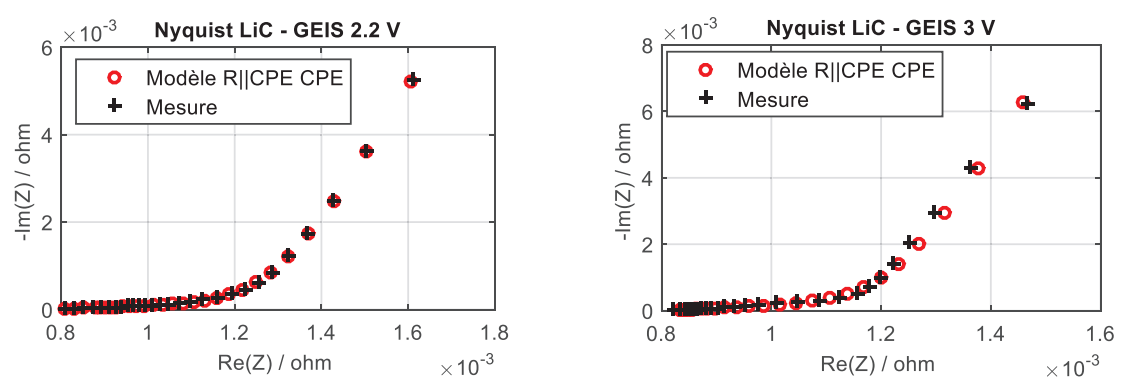


Figure 2.32. Méthode graphique d'identification des paramètres du modèle CPE en série avec un circuit R||CPE.

L'identification des paramètres du modèle a permis d'obtenir les tracés d'impédance de la figure 2.33. Les impédances estimées sont en bonne concordance avec les valeurs expérimentales. Par rapport au modèle précédent, l'avantage de ce modèle est sa simplicité. Il est capable de prédire les valeurs de l'impédance sur une plus grande plage de fréquence allant de la fréquence de résonance, qui correspond à l'impédance ayant la partie imaginaire nulle, à la plus petite fréquence mesurée (10 mHz), tout en assurant un coefficient de détermination de 0.99. La fréquence de résonance diffère d'une tension à l'autre (400 Hz à 2.2 V, 200 Hz à 3 V et 125 Hz à 3.8 V). La figure 2.34 présente des graphiques semi-logarithmiques qui comparent les capacités et résistances estimées et mesurées à 2.2, 3 et 3.8 V en fonction de la plage de fréquence considérée.



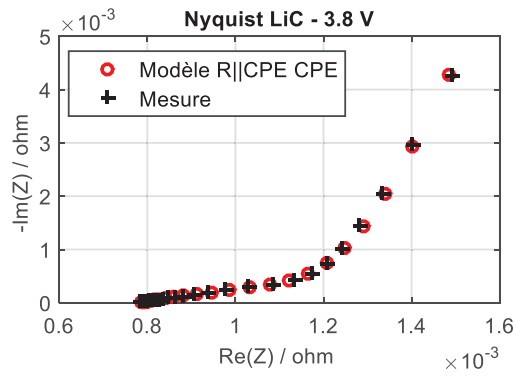
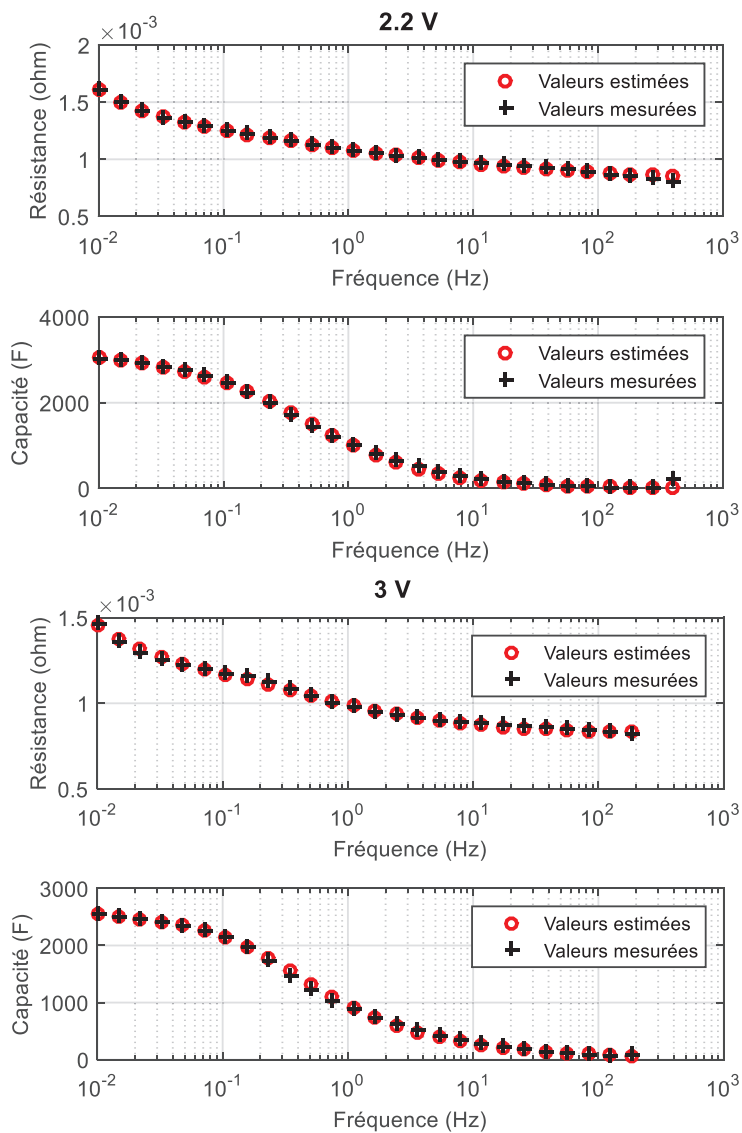


Figure 2.33. Impédances expérimentales du LiC et impédances simulées par le modèle CPE en série avec un circuit R||CPE aux trois tensions caractéristiques.



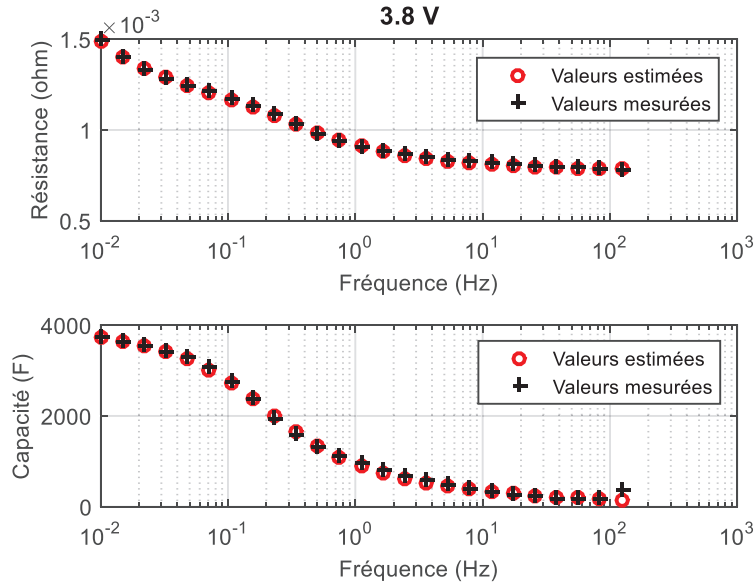


Figure 2.34. Comparaison entre les capacités et les résistances mesurées et estimées par le modèle CPE en série avec un circuit $R||CPE$ aux trois tensions caractéristiques.

Vu le principe de fonctionnement du LiC, qui dépend de sa tension, les paramètres du modèle varient avec celle-ci. La figure 2.35 montre la variation de chaque paramètre du modèle de la figure 2.30 en fonction de la tension. Lorsque la tension de l'électrode poreuse en charbon actif à l'état neutre varie positivement ($\Delta V > 0$ et $E > 3$ V) ou négativement ($\Delta V < 0$ et $E < 3$ V), on peut s'attendre à une augmentation de la capacité de stockage mesurée et à une diminution de la résistance puisque les ions ont pénétré dans un plus grand nombre de pores de l'électrode [132]. Par conséquent, l'augmentation de la capacité C_2 et la diminution de la résistance R_s à 2.2 V et 3.8 V doit être liées au fonctionnement de l'électrode positive en charbon actif. Les tensions élevées provoquent la distorsion de la couche de solvatation des ions qui auront alors plus facilement accès aux micropores. Les anions PF_6^- plus petits que les cations Li^+ [122] produisent alors à 3.8 V la plus petite résistance R_s , la plus grande capacité C_2 et le plus grand facteur de dispersion γ_2 . La légère augmentation de la capacité de double couche C_1 avec la tension peut être liée à l'augmentation du taux d'intercalation des ions lithium dans l'électrode négative durant la charge de 2.2 à 3.8 V. En effet, durant la charge de l'électrode en graphite, l'intercalation des ions lithium provoquent une augmentation de la capacité de double couche et une diminution de la résistance de transfert de charge [133]. La capacité C_1 augmente conformément avec le phénomène décrit. Par contre la résistance R_1 diminue de 2.2 à 3 V mais augmente de 3 V à 3.8 V.

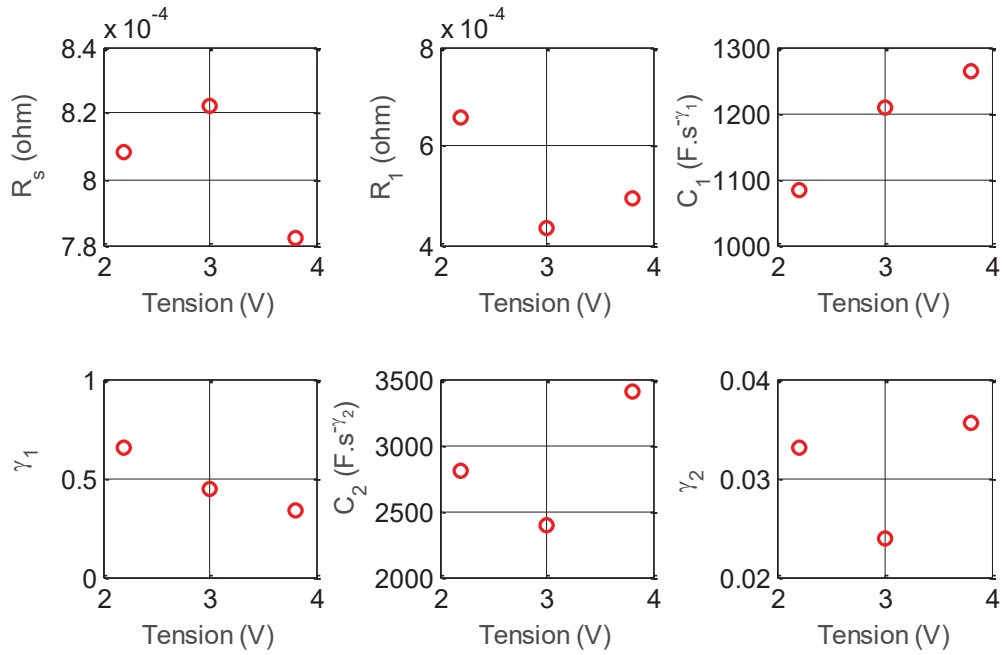


Figure 2.35. Variation des paramètres du modèle CPE en série avec un circuit R||CPE en fonction de la tension du LiC.

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié le comportement électrique d'un LiC neuf aux différentes tensions de fonctionnement. De nouveaux protocoles de caractérisation ont été développés afin de considérer le fonctionnement particulier de cette nouvelle technologie. Plusieurs modèles électriques spécifiques ont été développés également pour décrire l'impédance des LiC. Les modèles SP avec CPE en série avec un circuit R||CPE et CPE en série avec un circuit R||CPE sont d'une grande précision. Le modèle SP avec CPE en série avec un circuit R||CPE repose sur l'hypothèse d'une pente unitaire du diagramme de Nyquist en haute fréquence. Comme nous allons le voir dans le chapitre suivant qui s'intéresse aux effets distincts des tensions caractéristiques sur le vieillissement des LiC à haute température, cette hypothèse n'est plus valable au cours du vieillissement à haute température. Pour cette raison, nous choisissons de suivre le vieillissement calendaire du chapitre suivant avec le modèle CPE en série avec un circuit R||CPE uniquement.

Chapitre 3

Effets du vieillissement calendaire sur les LiC

3.1 Présentation des conditions de vieillissement

3.1.1 Présentations des conditions de vieillissement en tension et en température

Dans un vieillissement calendaire, le comportement du LiC est évalué indépendamment de son utilisation. La dégradation de ses paramètres à cause du vieillissement est alors principalement attribuée aux effets de la tension et de la température. Ce type de vieillissement accéléré a déjà été appliqué aux autres systèmes de stockage de l'énergie électrique. Deux variantes existent suivant les applications visées, le vieillissement dit en « Float-Charging » (FC) où les éléments sont maintenus sous une alimentation continue pendant les essais de vieillissement [4] et le vieillissement dit en circuit ouvert (CO) où les éléments sont chargés à la tension de vieillissement puis laissés en circuit ouvert [9]. Il nous a semblé intéressant d'appliquer ces deux types de vieillissement calendaire (FC et CO) afin de comparer les dégradations associées ainsi qu'au vieillissement calendaire des supercondensateurs et des batteries lithium-ion.

Comme la température maximale pouvant être supportée par ces cellules est de 70°C, cette première valeur a été choisie pour accélérer les vieillissements. Une température supplémentaire de 60°C a également été utilisée pour quantifier l'énergie d'activation des réactions et donc la vitesse de dégradation des éléments. Les tensions caractéristiques d'un LiC, représentées sur la figure 1.9 [124], de 2.2 V, représentative d'un état de charge nul, 3 V, représentative d'un état intermédiaire significatif, et 3.8 V, représentative d'un composant pleinement chargé, ont été adoptées pour le vieillissement. Par conséquent, douze conditions de vieillissement ont été considérées avec trois tensions par température pour deux modes de vieillissement calendaire : FC et OC. La majorité des conditions de vieillissement a été appliquée sur plusieurs échantillons afin de garantir des résultats reproductibles. Le tableau 3.1 présente la répartition des cellules sur les différentes conditions de vieillissement calendaire.

Tableau 3.1. Nombre d'échantillons testés pour chaque condition de vieillissement calendaire.

	Vieillissement Calendaire		
	'Float-Charging' (FC)		Circuit-Ouvert (CO)
Température (°C)	Tension (V)	Nombre de cellules	Nombre de cellules
60	2.2	3	1
	3	3	2
	3.8	3	2
70	2.2	3	1
	3	3	2
	3.8	3	2

Les cellules subissant les mêmes contraintes de vieillissement ont été choisies selon une méthode statistique de classification. Cette méthode sera expliquée dans le paragraphe suivant.

3.1.2 Application d'une méthode statistique pour la répartition des échantillons

Nous avons à notre disposition deux lots de composants, un premier (lot 1) comprenant 10 échantillons et un deuxième (lot 2) comprenant 20 échantillons. Ils ont tous été répartis sur

les différents essais de vieillissement afin de pouvoir comparer les effets du vieillissement sur des cellules appartenant à des lots différents.

Les échantillons ont été classés suivant leurs capacités mesurées à 10 mHz aux cinq tensions : 2.2, 2.6, 3, 3.4 et 3.8 V. Le but de la répartition consiste à avoir pour une même condition de vieillissement des échantillons qui ont des caractéristiques variées.

Considérons 2 échantillons N_i et N_j ayant les capacités respectives (x_1, \dots, x_5) et (y_1, \dots, y_5) comme montré dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2. Variables associées à chaque capacité d'un échantillon donné.

	$C_{10mHz-2.2V}$	$C_{10mHz-2.6V}$	$C_{10mHz-3V}$	$C_{10mHz-3.4V}$	$C_{10mHz-3.8V}$
N_i	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5
N_j	y_1	y_2	y_3	y_4	y_5

La distance entre 2 échantillons peut s'exprimer par :

$$D(N_i, N_j) = \sqrt{\sum_{k=1}^5 (x_k - y_k)^2} \quad \begin{cases} i = 1, \dots, n \\ j = 1, \dots, n \end{cases} \quad (3.1)$$

$$D(N_i, N_i) = 0 \quad i = j$$

où, n est le nombre total d'échantillons et D une matrice symétrique d'ordre n .

Pour le vieillissement en FC, les deux premiers éléments par condition de vieillissement, au total six couples d'échantillons ont été choisis du lot 2 en suivant le processus de l'organigramme de la figure 3.1.

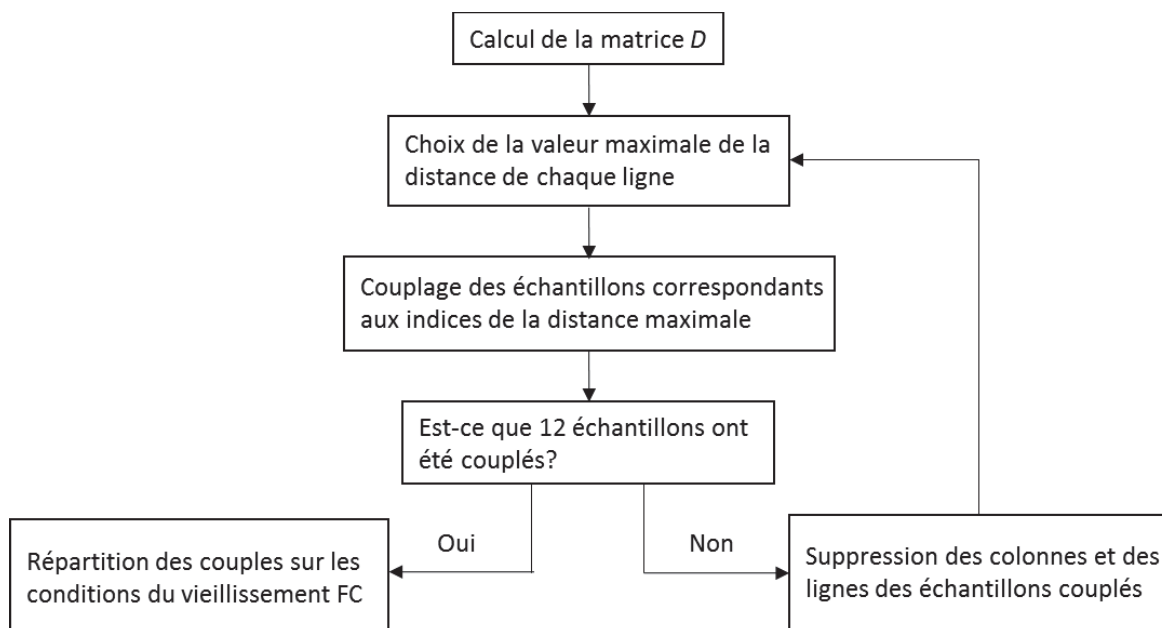


Figure 3.1. Organigramme de la méthode de répartition des échantillons pour le vieillissement en FC.

La tension de vieillissement en mode FC a été attribuée au couple de composants ayant la plus grande différence entre les capacités mesurées à cette même tension. Considérons le tableau 3.3 qui indique les différences (*diff*) pour deux échantillons N_i et N_j . Si $|x_1 - y_1| > |x_3 - y_3|$, le couple d'échantillons (N_i, N_j) est choisi pour le vieillissement à 2.2 V. La température de vieillissement la plus petite, à savoir 60°C, est associée au couple d'échantillons qui a la dissimilarité la plus importante.

Tableau 3.3. Critère de répartition sur la condition de vieillissement FC.

	$C_{10mH-2.2V}$	$C_{10mH-3V}$	$C_{10mH-3.8V}$
<i>diff</i>	$ x_1 - y_1 $	$ x_3 - y_3 $	$ x_5 - y_5 $

Le troisième élément par condition de vieillissement en FC a été choisi du lot 1. La capacité de cet élément à la tension de vieillissement est proche de celle de l'un des échantillons déjà attribués à cette condition.

Pour les vieillissements en CO, nous avons à notre disposition les composants du lot 1 et 2. Afin de comparer entre eux les vieillissements en FC et en CO, les couples d'échantillons pour les conditions en CO ont été choisis au plus proche des couples déjà établis pour le vieillissement en FC. Le tableau qui combine la répartition finale des échantillons provenant des deux lots différents et qui présente leurs capacités mesurées à 10 mHz à la tension de vieillissement considérée se trouve dans l'annexe 1.

Après avoir réparti les composants sur les diverses conditions de vieillissement, un protocole d'essais rigoureux et reproductible a été développé pour garantir des tests de vieillissement précis.

3.1.3 Présentation du protocole suivi durant le vieillissement

Vingt-huit cellules de LiC ont été caractérisées en utilisant les méthodes de caractérisation initiales décrites précédemment (caractérisations métrique et massique, fréquentielle et temporelle, voir § 2.1.2, 2.1.3, 2.1.4). Deux cycles de charge/décharge précèdent les caractérisations fréquentielle et temporelle afin de garantir les mêmes conditions de mesure pour toutes les cellules. Elles sont ensuite installées dans deux chambres climatiques, comme le montre la figure 3.2, tout en étant connectées à des borniers extérieurs qui servent à garantir l'accès aux points de mesure sans démontage.



Figure 3.2. LiC installés dans une enceinte climatique.

Pendant le processus de vieillissement, les cellules en mode FC ont été connectées à des alimentations afin d'assurer leur maintien en charge en compensant leur autodécharge. Les LiC vieillissant à la même valeur de tension ont été connectés en parallèle. Les cellules qui vieillissaient en mode CO ont été chargées à la tension de vieillissement, maintenues à tension constante pendant trois heures, puis laissées en circuit-ouvert. Néanmoins, comme les états de charge de ces dernières dérivent à cause de l'autodécharge, ces cellules ont été rechargées à la tension de vieillissement une fois par semaine.

Ces essais de vieillissement accéléré ont duré 20 mois. Les impédances des cellules ont été mesurées par des caractérisations fréquentielles régulières afin que leurs évolutions puissent être observées à plusieurs stades de vieillissement. L'intervalle de temps entre deux caractérisations fréquentielles périodiques a été défini suivant la cinétique de dégradation. Ces caractérisations ont été effectuées à la tension et à la température de vieillissement (60°C ou 70°C). Une seule caractérisation temporelle à 25°C a été réalisée après 109 jours du lancement des essais. À la fin du vieillissement, les cellules ont été déconnectées des bornes extérieures puis retirées des enceintes. Les trois types de caractérisation (caractérisations métrique et massique, fréquentielle et temporelle, voir § 2.1.2, 2.1.3, 2.1.4) ont alors été appliqués de nouveau aux cellules dans les mêmes conditions de mesure (caractérisations finales).

3.2 Évolution des paramètres durant le vieillissement

3.2.1 Évolutions des caractéristiques métrique et massique

Suite aux essais de vieillissement calendaire, des changements dimensionnels peuvent apparaître sur les boîtiers des LiC. Ces changements varient d'une condition à l'autre. Certaines cellules vieillissant à 3.8 V ont rencontré des problèmes de gonflement. Par conséquent, les tests de vieillissement associés ont été arrêtés après 17 mois. La figure 3.3 montre une photo d'un LiC qui a subi un vieillissement en mode FC à 3.8 V et 70°C.



Figure 3.3. LiC gonflé suite à un vieillissement calendaire de 17 mois à 70°C et 3.8 V en mode FC.

Une mesure des masses et de toutes les dimensions indiquées sur la figure 2.1 sont effectuées après le vieillissement. Les hauteurs et les longueurs des boîtiers n'ont pas subi de changements remarquables. Par contre, les largeurs des boîtiers varient considérablement d'une condition de vieillissement à l'autre. Nous avons regroupé les largeurs mesurées au milieu des boîtiers (grandeur p_2 sur la figure 2.1) dans le tableau 3.4.

Le gonflement des boîtiers est habituellement causé par un dégagement gazeux issu des réactions parasites qui se passent au sein des cellules à cause du vieillissement. Celui-ci augmente la pression à l'intérieur des composants et engendre le gonflement. D'après le tableau 3.4, on peut conclure que le dégagement gazeux augmente avec l'augmentation de la tension et de la température. De plus, le maintien de la tension des cellules en mode FC provoque plus de dégagement gazeux qu'en mode CO. L'exploitation des données sur ces changements

dimensionnels est faite dans la suite du document lors de l'analyse des mécanismes de dégradation.

Tableau 3.4. Effets des vieillissements calendaires sur le gonflement des LiC.

Température (°C)	p2 d'une cellule neuve : (mm)	p2 des cellules vieilles (mm)					
		FC 2.2 V	FC 3 V	FC 3.8 V	CO 2.2 V	CO 3 V	CO 3.8 V
60	15	16	16	21	16	16	20
70		17	19	29	17	19	26

3.2.2 Évolutions des diagrammes de Nyquist de l'impédance

Les effets du vieillissement varient largement d'une condition à l'autre. L'évolution de l'impédance est un indicateur des modifications qui se passent au sein d'une cellule donnée. Pour cette raison, nous avons comparé les diagrammes de Nyquist des impédances aux différentes conditions de vieillissement. La figure 3.4 montre les diagrammes de Nyquist des impédances en mode capacitif de six cellules qui ont vieilli à 70°C pour différentes conditions de tension à des stades de vieillissement calendaire distincts.

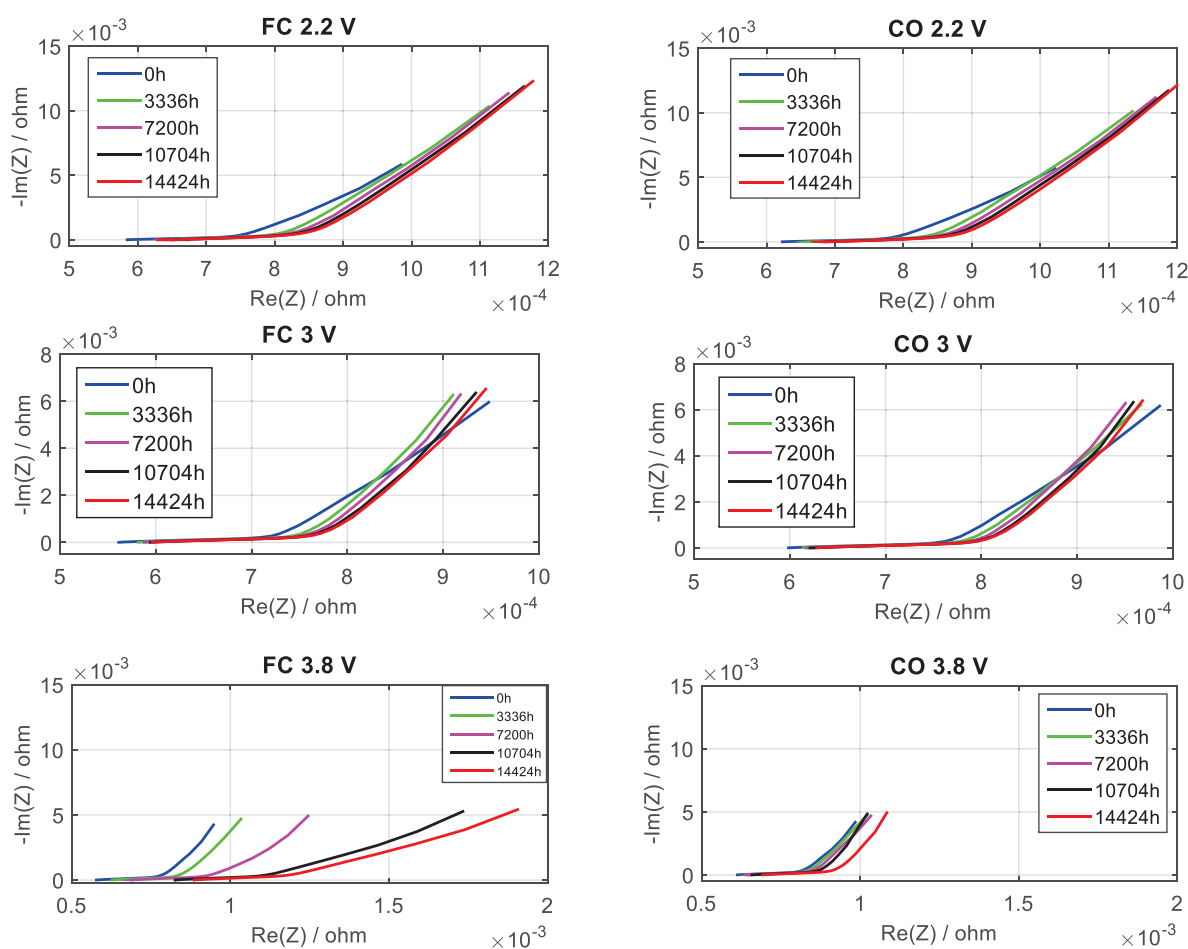


Figure 3.4. Évolutions des diagrammes de Nyquist au cours des différents tests de vieillissement calendaire à 70°C.

Les résistances électroniques des cellules, qui sont représentées par l'intersection des courbes sur le diagramme de Nyquist avec l'axe des réels, augmentent progressivement avec l'évolution du vieillissement calendaire. Ces résistances sont surtout influencées par les contacts entre électrolyte et électrodes, les connexions vers l'extérieur et la viscosité de l'électrolyte. La résistance électronique des cellules qui ont vieilli à 3.8 V en mode FC augmente d'une façon très prononcée par rapport aux autres cellules. Le maintien de la tension à 3.8 V en mode FC est la cause principale de cette forte augmentation de la résistance puisque l'évolution de la résistance électronique des cellules en mode CO à 3.8 V reste limitée. L'évolution de la résistance liée au phénomène de transfert de charges dans un LiC varie aussi d'une condition à l'autre. L'augmentation de celle-ci se manifeste par un étirement horizontal des courbes sur le diagramme de Nyquist liée à l'augmentation de la partie réelle de l'impédance. La cellule ayant subi le vieillissement en mode FC à 3.8 V a également le plus fort accroissement de sa résistance de transfert de charges au cours du vieillissement.

D'après l'équation (2.5), la capacité du LiC peut être extraite de l'inverse de l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance. Par conséquent, plus l'opposé de la partie imaginaire augmente, plus la capacité diminue. Un étirement vertical des courbes sur le diagramme de Nyquist reflète alors une diminution de la capacité. Cela se manifeste surtout pour les cellules qui vieillissent à 2.2 V. En effet, l'opposé de la partie imaginaire augmente de 6 mΩ à presque 12 mΩ après 20 mois de vieillissement calendaire. La capacité est donc divisée par deux suite à ces contraintes de vieillissement. Les effets du vieillissement sur les cellules soumises à 3 V affectent surtout leurs résistances électroniques et de transfert de charges. Les courbes correspondantes sur le diagramme de Nyquist sont décalées vers des valeurs réelles de l'impédance plus élevées au fur et à mesure du vieillissement. À 60°C, une évolution similaire des diagrammes de Nyquist est trouvée pour toutes les conditions de vieillissement mais avec une célérité moindre.

Afin de quantifier d'une façon plus précise l'évolution des dégradations aux différentes conditions de vieillissement calendaire, nous avons analysé les évolutions des capacités et des résistances qui sont extraites des mesures fréquentielles périodiques.

3.2.3 Évolutions des capacités et des résistances mesurées à 100 mHz

Tout au long du vieillissement calendaire, l'impédance de chaque échantillon a été mesurée, grâce à l'utilisation de borniers extérieurs, à plusieurs valeurs de fréquence allant de 10 mHz à 100 kHz. Les mesures des cellules en mode FC ont été effectuées directement à la tension de vieillissement. Les mesures des cellules en mode CO sont précédées d'une phase de recharge CV de 30 minutes à la tension de vieillissement. Comme signalé précédemment, ces manipulations sont réalisées à la température de vieillissement correspondante.

En utilisant les équations (2.4) et (2.5), les capacités et les résistances des LiC sont extraites de leurs impédances à 100 mHz pour la tension du test. Ces deux grandeurs ont été utilisées pour suivre l'évolution du vieillissement des LiC au cours des essais. Elles sont normalisées par rapport aux valeurs initiales trouvées à la température de vieillissement juste avant le lancement des essais à l'aide des équations suivantes :

$$R_t(V)\% = \frac{R_t(V)}{R_0(V)} \Big|_{f=100 \text{ mHz}} \quad (3.2)$$

$$C_t(V)\% = \frac{C_t(V)}{C_0(V)} \Big|_{f=100 \text{ mHz}} \quad (3.3)$$

où $R_t(V)\%$ est la résistance normalisée en %, calculée à un temps de vieillissement t pour une cellule qui vieillit à une tension V , $R_t(V)$ étant la résistance correspondante en Ω et $R_0(V)$ la résistance initiale en Ω . De la même façon, $C_t(V)\%$ est la capacité normalisée en %, calculée à un temps de vieillissement t pour une cellule qui vieillit à une tension V , $C_t(V)$ étant la capacité correspondante en farad et $C_0(V)$ la capacité initiale en farad. La figure 3.5 montre l'évolution de la capacité et de la résistance normalisées en fonction du temps de vieillissement à 60°C. Chaque courbe représente un échantillon.

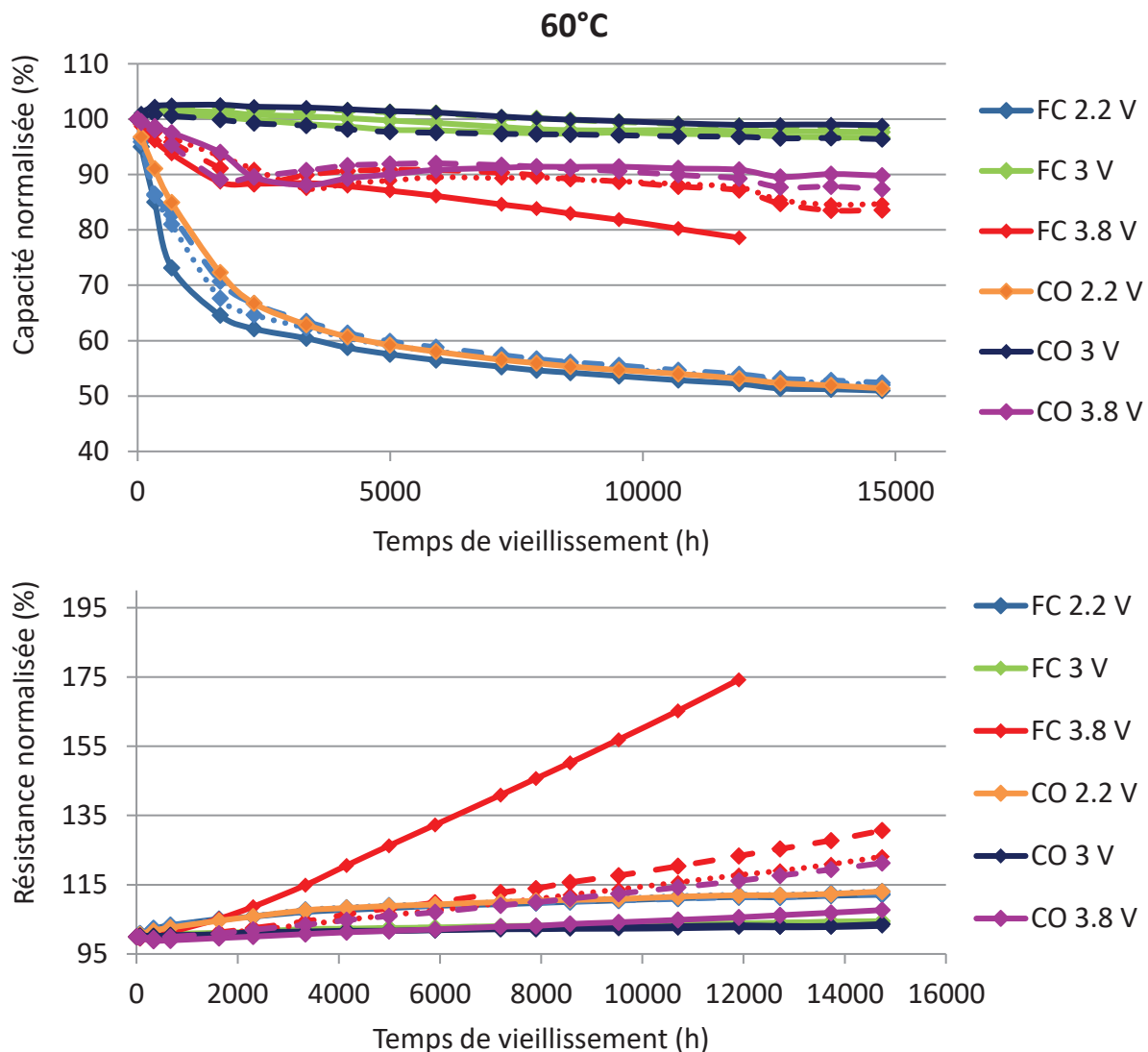


Figure 3.5. Évolutions de la capacité et de la résistance après 20 mois de vieillissement à 60°C. Chaque courbe correspond à un LiC testé (14 pour cette figure).

On peut conclure que pour les cellules vieillissant à 2.2 V et 60°C, la diminution de capacité atteint après 20 mois environ 49% en modes FC et CO tandis que la résistance augmente d'environ 12%. Les cellules vieillissant à 3.8 V ont elles une diminution moindre de leur capacité mais une augmentation plus grande de leur résistance. Le vieillissement d'une des cellules vieillissant en mode FC a été arrêté après 17 mois à cause du gonflement excessif de son boîtier. La diminution de sa capacité était alors de 22% et l'augmentation de sa résistance de 75%. Pour les autres cellules, lorsque les valeurs des échantillons vieillissant dans le même mode sont moyennées, la diminution de la capacité est de 16% en mode FC et 12% en mode CO. Leurs résistances augmentent d'environ 26% en mode FC et 14% en mode CO. Notons

que la cellule ayant subi un gonflement important et un fort accroissement de sa résistance (75%) appartenait à un lot de production différent des autres éléments testés dans les mêmes conditions. Les différences entre les courbes de vieillissement de cellules subissant les mêmes contraintes peuvent être attribuées aux légères différences de leur constitution interne. Les cellules vieillissant à 3 V subissent une faible diminution de leur capacité, puisque celle-ci a diminué d'environ 2.5% en modes FC et CO, ainsi qu'une très faible augmentation de 3% de leur résistance.

À 70°C, les dégradations des cellules sont plus importantes. La figure 3.6 montre les variations de la capacité et la résistance des 14 LiC vieillissés à 70°C.

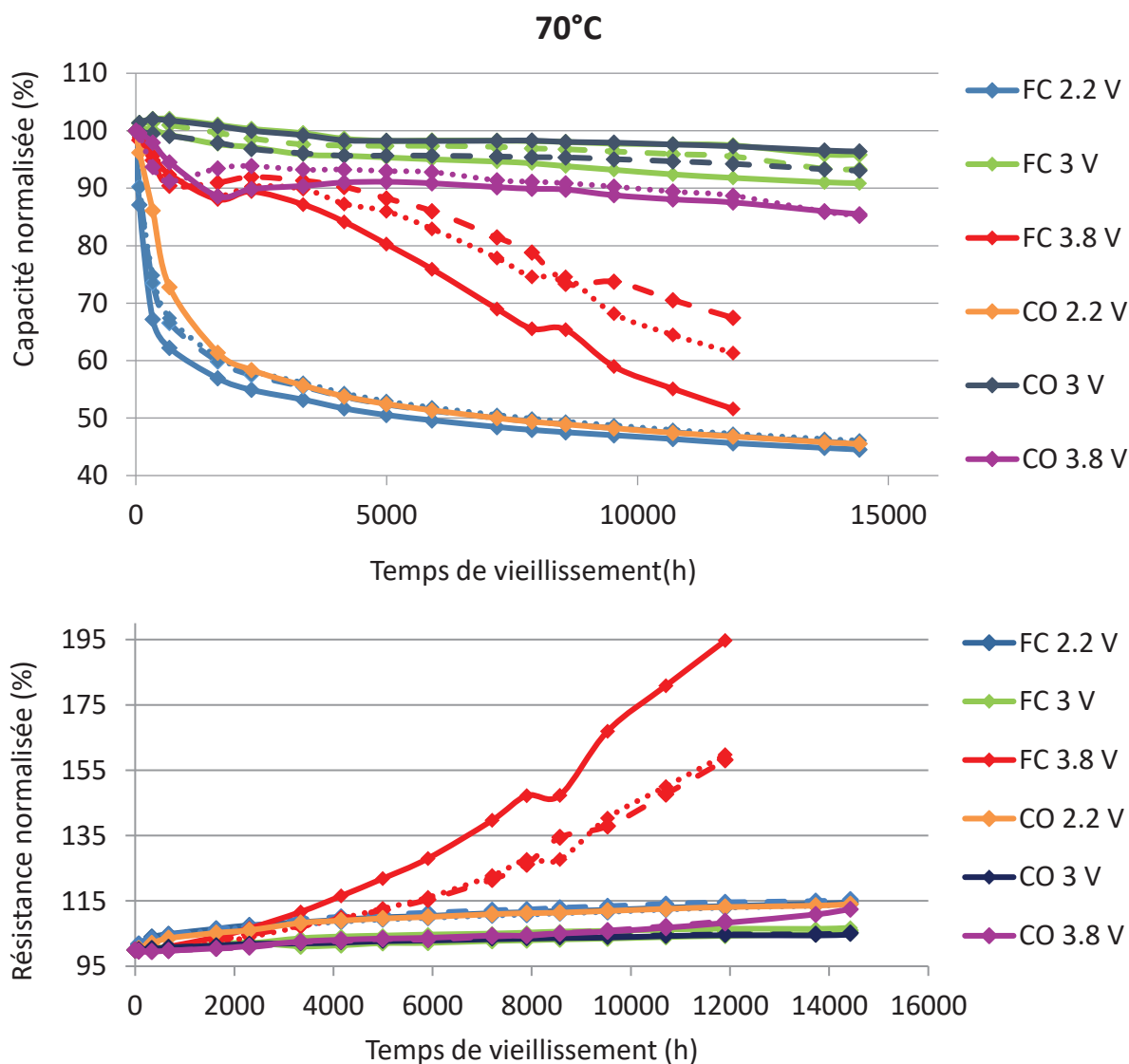


Figure 3.6. Évolutions de la capacité et de la résistance après 20 mois de vieillissement à 70°C. Chaque courbe correspond à un LiC testé (14 pour cette figure).

Les tests de vieillissement accéléré des trois cellules vieillissant en mode FC à 3.8 V et 70°C ont été arrêtés après 17 mois en raison de leur gonflement excessif. Leur résistance a augmenté de façon considérable (95%) surtout pour la cellule appartenant au premier lot. La diminution de la capacité de cette dernière est aussi importante puisqu'elle est d'environ 49%. Le reste des cellules qui appartiennent au deuxième lot ont subi une diminution de leur capacité d'environ 36% et une augmentation de leur résistance d'environ 58%. En outre, les cellules

vieillissant à 2.2 V ont subi une très forte diminution de leur capacité d'environ 55% aussi bien en mode FC que CO. Leur résistance est moins influencée par le vieillissement puisqu'elle a augmenté de 14% au cours après 20 mois. Comme pour les essais à 60°C, les cellules vieillissant à 3 V n'ont pas atteint les critères de fin de vie. Elles ont seulement perdu 7% de capacité en modes FC et CO et subi un accroissement de 6% de leur résistance.

Ces résultats montrent que laisser les LiC à un état de charge faible provoque la détérioration de leur capacité à stocker de l'énergie, tandis qu'une charge complète nuit également à leur capacité mais influence plus leur résistance. Par ailleurs, la meilleure méthode pour prolonger leur durée de vie est de les stocker à un état de charge intermédiaire de 3 V [134], [135].

Des caractérisations temporelles supplémentaires ont été réalisées après 109 jours d'essais de vieillissement calendaire. Les résultats de ces mesures seront présentés dans le paragraphe suivant.

3.2.4 *Évolution des paramètres des caractérisations temporelles*

Les mesures fréquentielles périodiques ont été effectuées à haute température sans extraire les LiC des chambres climatiques. Afin de vérifier si des mesures supplémentaires devraient être effectuées, les LiC ont été retirés des chambres climatiques après 109 jours (3.6 mois) de vieillissement et leurs capacités ont été mesurées par des caractérisations temporelles (voir § 2.1.3) à 25°C. Leur capacité a été calculée à partir de la différence entre les tensions maximale et minimale pendant une décharge complète, le temps de décharge et la valeur du courant (voir l'équation (2.1)). Les capacités normalisées résultantes sont représentées sur la figure 3.7 pour les cellules vieillissant à 60°C et sur la figure 3.8 pour les cellules vieillissant à 70°C.

Les résultats des caractérisations temporelles montrent que les LiC subissant les contraintes à 3.8 V ne vieillissent quasiment pas. Leurs capacités ne diminuent que très faiblement même après 109 jours d'essais. Les diminutions de capacité des cellules vieillissant à 2.2 V sont également beaucoup plus faibles que celles trouvées pendant les caractérisations fréquentielles périodiques faites à haute température. Ceci nous fait penser à des phénomènes de régénération qui généralement ne se produisent pas durant le vieillissement calendaire. Pour cette raison, nous avons effectué des caractérisations fréquentielles à 25°C pour pouvoir comparer les évolutions des paramètres trouvés par ces deux types de caractérisations à la même température. Chaque caractérisation fréquentielle est précédée par deux cycles de charge/décharge et d'une phase de CV de 30 minutes à la tension de vieillissement pour assurer les mêmes conditions de mesure. La figure 3.9 présente les capacités normalisées des LiC vieillissant à 60°C et la figure 3.10 présente celles des LiC vieillissant à 70°C.

Nous pouvons conclure, d'après ces 2 figures, qu'au début du vieillissement (après 109 jours) les modes FC et CO ont des impacts équivalents sur la diminution de la capacité à 3.8 V. Par contre, les caractérisations temporelles et fréquentielles à 25°C nous ramènent à des résultats différents. Par exemple, la caractérisation fréquentielle à 60°C donne une diminution de la capacité des cellules vieillissant à 2.2 V de 36% tandis que la caractérisation temporelle donne une diminution de 11%. La capacité des cellules qui ont vieilli à 3 V ne varient pas suivant les caractérisations fréquentielles à 60°C et 70°C tandis que les caractérisations temporelles à 25°C montrent une diminution très légère de la capacité, d'environ 3%. Pour les cellules ayant vieilli à 3.8 V et 70°C en mode FC, la diminution de la capacité trouvée par la caractérisation fréquentielle est d'environ 12% alors que celle trouvée par la caractérisation temporelle est de 0.5%. Comme les cellules subissant ces caractérisations fréquentielles ont été décâblées des enceintes climatiques et ont subi deux cycles de charge/décharge à la température

de 25°C, on peut donc en déduire que le fait de les décâbler et d'effectuer des caractérisations temporelles n'engendre pas une régénération de leurs performances, les caractérisations fréquentielles montrant la présence de dégradations dans les cellules qui vieillissent par exemple à 3.8 V.

Afin d'expliquer cette différence entre les résultats des deux caractérisations, nous avons calculé la capacité à chaque valeur de tension durant la décharge d'un LiC vieillissant à 3.8 V et 60°C (expliquée au § 2.2.2). Une comparaison entre l'évolution de la capacité par rapport à la tension avant et après vieillissement est présentée sur la figure 3.11.

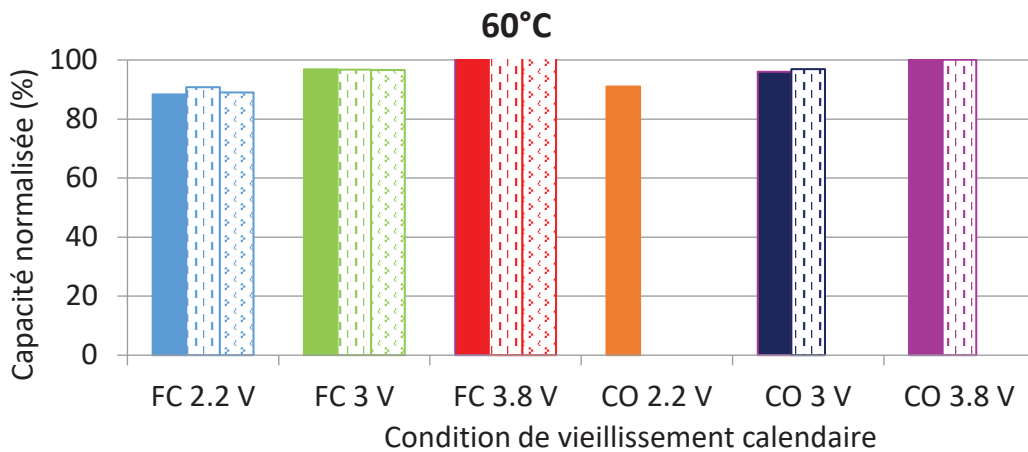


Figure 3.7. Évolutions de la capacité des cellules vieillissant à 60°C après 109 jours de vieillissement calendaire. Les résultats sont obtenus à partir de mesures dans le domaine temporel à 25°C.

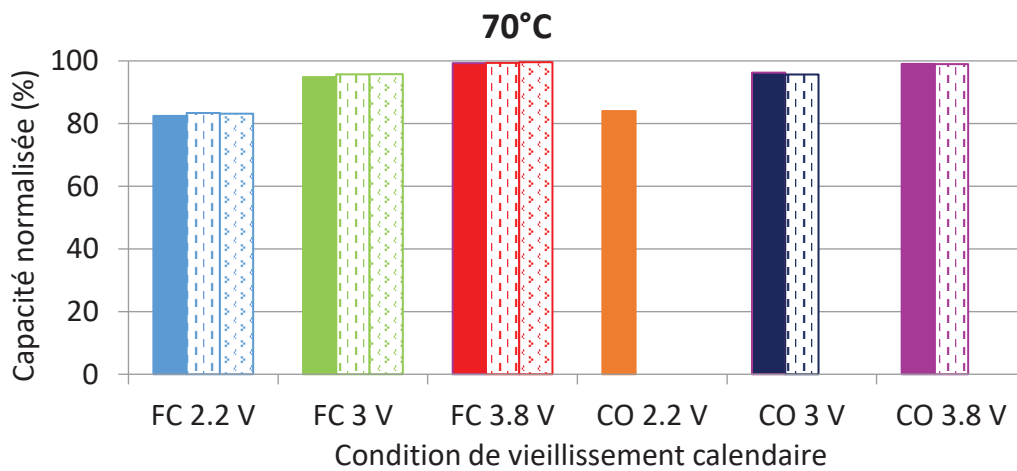


Figure 3.8. Évolutions de la capacité des cellules vieillissant à 70°C après 109 jours de vieillissement calendaire. Les résultats sont obtenus à partir de mesures dans le domaine temporel à 25°C.

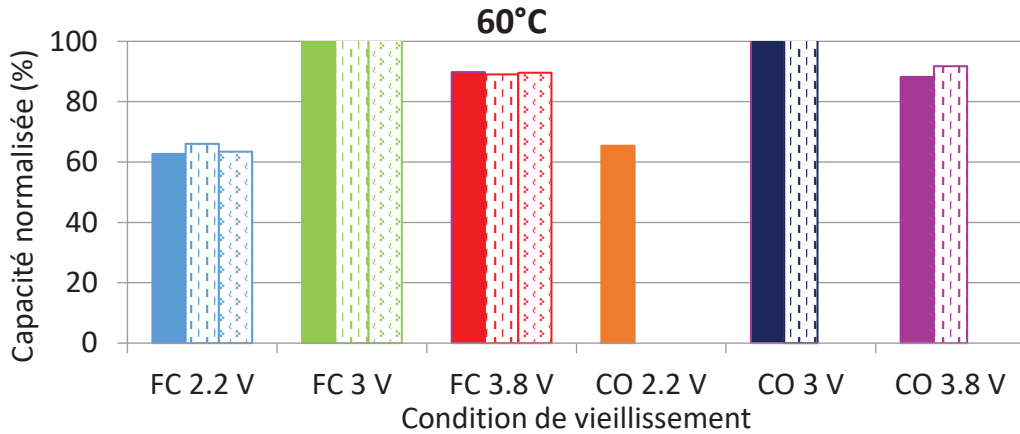


Figure 3.9. Évolutions de la capacité des cellules vieillissant à 60°C après 109 jours de vieillissement calendaire. Les résultats sont obtenus à partir de mesures dans le domaine fréquentiel à 25°C.

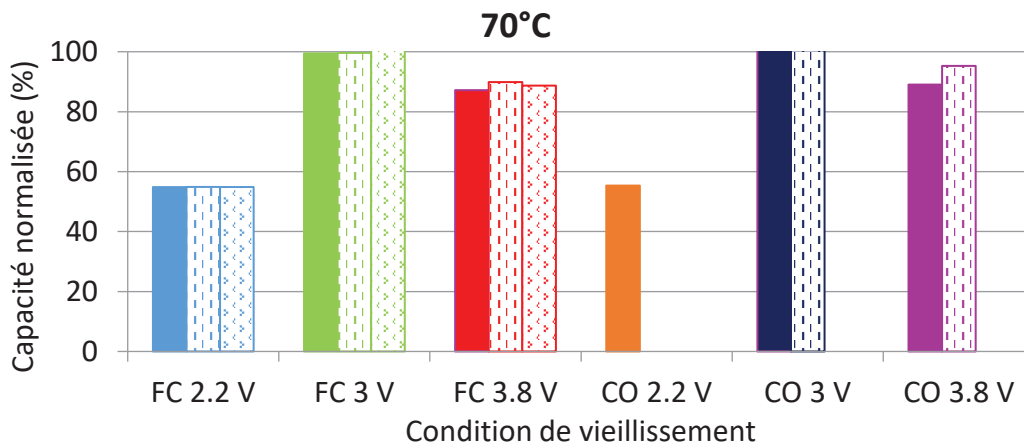


Figure 3.10. Évolutions de la capacité des cellules vieillissant à 70°C après 109 jours de vieillissement calendaire. Les résultats sont obtenus à partir de mesures dans le domaine fréquentiel à 25°C.

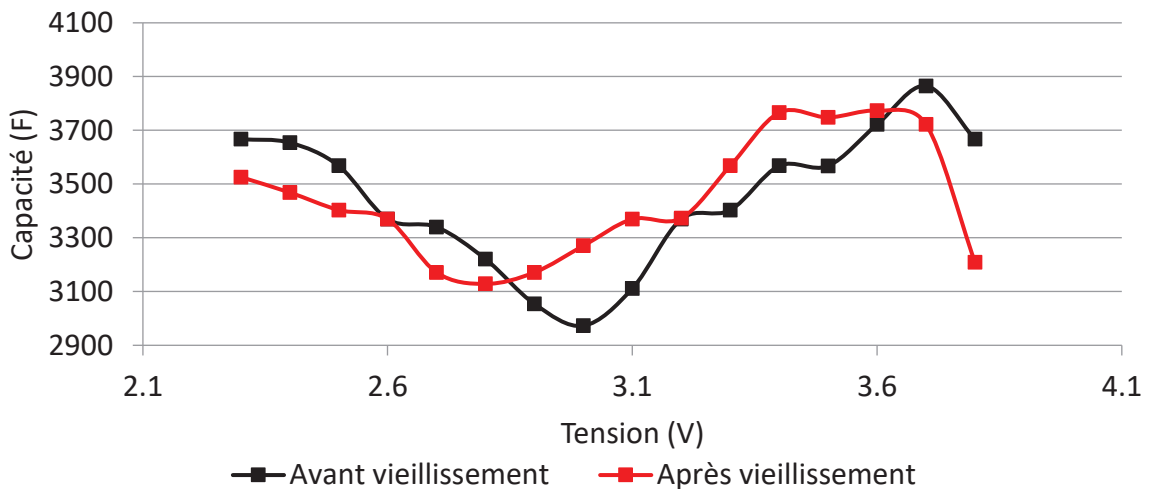


Figure 3.11. Effets du vieillissement à 3.8 V et 60°C après 109 jours sur l'évolution de la capacité en fonction de la tension, déduite d'une caractérisation temporelle à 25°C.

La capacité minimale est généralement un indicateur de l'état neutre de l'électrode positive dont le potentiel est de l'ordre de 3.1 V vs. Li/Li^+ à cet état [28], [124] (voir § 2.2.4). Comme nous pouvons le constater sur la figure 3.11, la valeur de la tension totale correspondante de la cellule passe de 3 à 2.8 V en raison du vieillissement. Cette tension est la différence entre le potentiel de l'électrode positive et le potentiel de l'électrode négative. Par conséquent, puisque le potentiel de l'électrode négative avant vieillissement est d'environ 0.1 V vs. Li/Li^+ lorsque la tension totale est égale à 3 V, on peut conclure que son potentiel dérive vers une valeur plus positive pouvant être de l'ordre de 0.3 V vs. Li/Li^+ lorsque la nouvelle tension totale est égale à 2.8 V. Cela peut être dû à la croissance de la couche SEI à l'électrode négative et à la perte d'ions lithium cyclables [28]. Par conséquent, la fenêtre de potentiel sur laquelle la double couche électrique à l'électrode positive se forme par les anions s'étend de 3-3.8 V (avant vieillissement) à 2.8-3.8 V (après vieillissement). Puisque les anions ont une petite taille par rapport aux cations, la double couche associée génère une capacité plus élevée [122]. En effet, les cations Li^+ ont plus tendance à être solvatés par les molécules du solvant que les anions PF_6^- . Cette couche de solvatation réduite des anions leur donne la possibilité de pénétrer dans les pores de petite taille engendrant une capacité plus élevée. Le LiC peut alors bénéficier de l'augmentation de la capacité produite par l'accumulation des anions au niveau de l'électrode positive sur une fenêtre de tension plus étendue. En conséquence, la capacité totale mesurée sur la fenêtre de tension totale peut ne pas montrer l'état de vieillissement réel de la cellule. Cette stabilité de la capacité totale peut notamment se produire au début du vieillissement lorsque les effets des dégradations affectent uniquement, à la tension de vieillissement, la capacité. Par conséquent, étant donné que les caractérisations temporelles n'ont pas reflétés l'état de vieillissement réel du LiC par rapport aux caractérisations fréquentielles, ces dernières ont été choisies comme le seul outil de mesure pour suivre l'évolution des paramètres tout au long de la période de vieillissement. Afin d'analyser la décroissance de la capacité et l'accroissement de la résistance en fonction du temps de vieillissement calendaire pour toutes les conditions, nous avons étudié plusieurs lois de vieillissement qui sont décrites dans le paragraphe suivant.

3.3 Lois de vieillissement calendaire

3.3.1 Loi d'Arrhenius

L'équation d'Arrhenius est une loi semi-empirique qui exprime la vitesse d'une réaction chimique par rapport à la température de fonctionnement. Puisque les mécanismes de vieillissement des LiC sont liés aux réactions chimiques dans les cellules, ce type de lois peut être appliqué à ces composants. La constante de vitesse d'une réaction chimique est exprimée par l'équation suivante [136] :

$$k_f = A \times e^{\frac{-E_a}{K \times T}} \quad (3.4)$$

où, E_a est l'énergie d'activation en eV, K est la constante de Boltzmann en eV/°K, T est la température en Kelvin et A est un facteur pré-exponentiel. En considérant que cette constante de vitesse est proportionnelle à la diminution de la capacité [115], le taux de dégradation k_d (en %) peut être donné par :

$$k_d = D \times e^{\frac{-E_a}{K \times T}} \quad (3.5)$$

où, D est un facteur pré-exponentiel proportionnel à A .

Afin d'identifier les paramètres de ce modèle, notamment D et E_a , les taux de dégradation des cellules vieillissant dans la même condition de vieillissement sont moyennés

aux deux températures de test T_1 et T_2 . Nommons k_{d1} le taux de dégradation à 60°C et k_{d2} ce taux à 70°C . En appliquant le logarithme népérien aux équations des taux de dégradation dérivés de l'équation (3.5), on se ramène au système suivant :

$$\begin{bmatrix} \ln(k_{d1}) \\ \ln(k_{d2}) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ \frac{1}{K \times T_1} & \frac{1}{K \times T_2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \ln(D) \\ Ea \end{bmatrix} \quad (3.6)$$

Par conséquent, l'énergie d'activation peut être extraite du coefficient directeur de la droite tracée dans un graphique d'Arrhenius représentant la variation de $\ln(k_d)$ en fonction de l'inverse de la température. La figure 3.12 présente ce tracé à différents stades de vieillissement allant de 72 heures à 14736 heures pour les cellules vieillissant en mode FC à 2.2 V. Au début du vieillissement, la pente n'est pas constante. Cependant, après environ 1600 heures de vieillissement, le processus atteint une période stable lorsque la pente des droites devient constante comme le montre l'agrandissement du tracé d'Arrhenius sur la figure 3.13. La phase transitoire peut être liée aux phénomènes électrochimiques indésirables qui sont considérables juste après l'application des contraintes (phase de brulage des éléments parasites en début d'utilisation [4]) avant d'atteindre ensuite un état plus stable après plusieurs jours de vieillissement. Dans cette seconde phase, la dégradation est principalement influencée par le même processus.

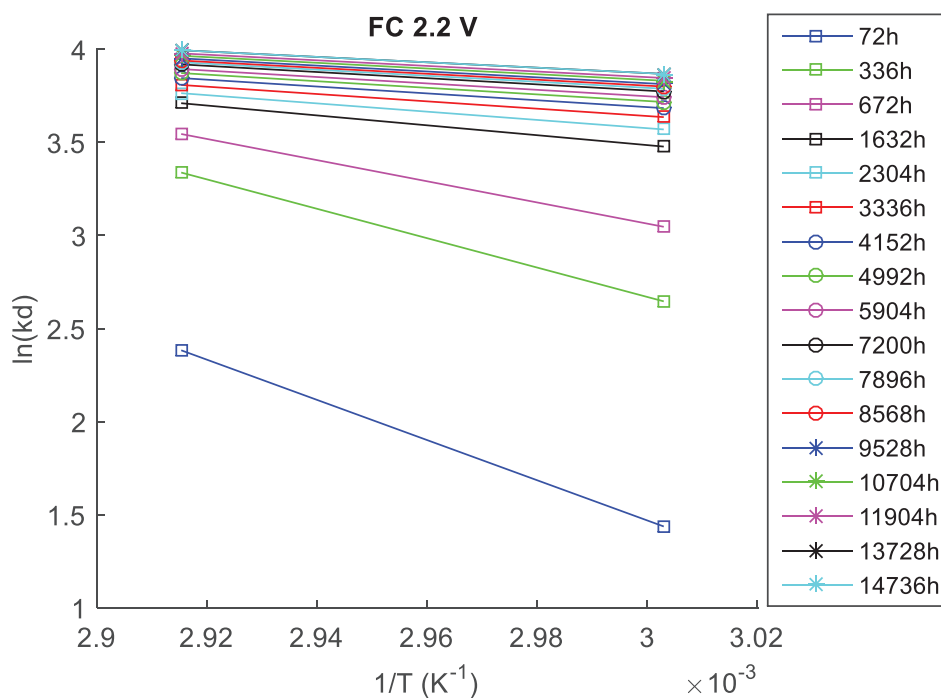


Figure 3.12. Tracé d'Arrhenius durant le vieillissement calendaire en mode FC à 2.2 V.

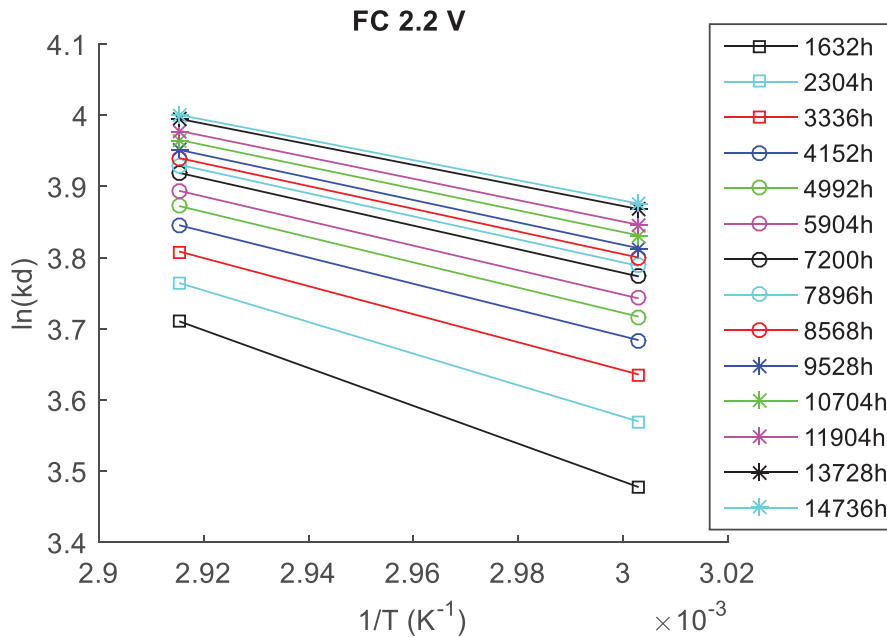


Figure 3.13. Tracé d'Arrhenius après la stabilisation du vieillissement calendaire en mode FC à 2.2 V.

Ce phénomène est donc reflété par l'évolution des valeurs d'énergie d'activation avec le temps de vieillissement calendaire comme le montre la figure 3.14. Après la période transitoire, E_a atteint une valeur approximativement constante égale à 0.15 eV. Une valeur similaire de E_a est trouvée pour les cellules vieillissant en mode CO à 2.2 V.

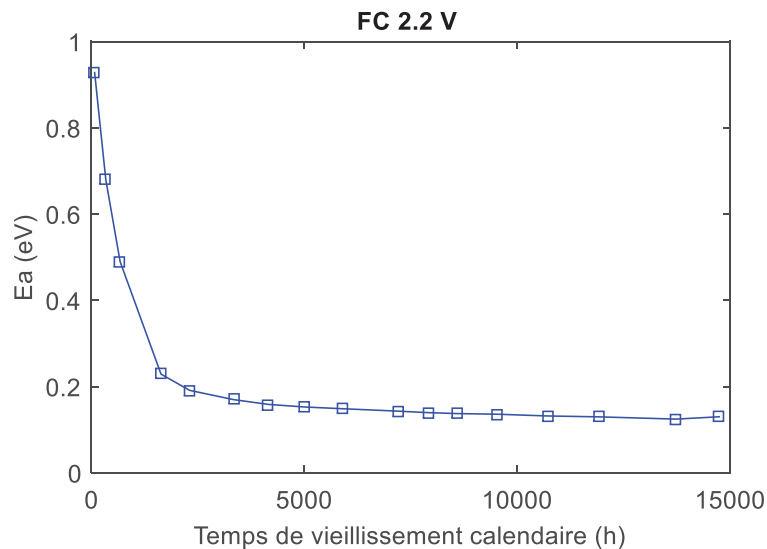


Figure 3.14. Variation de l'énergie d'activation avec le temps de vieillissement calendaire en mode FC à 2.2 V.

Les cellules vieillissant à 3 V possèdent un taux de dégradation très négligeable. Par ailleurs, à cette tension, durant les 10 premiers mois de vieillissement certaines cellules ont maintenu une capacité supérieure à leur capacité initiale (voir les figures 3.5 et 3.6). L'application de la loi d'Arrhenius est alors appliquée après 7200 heures de vieillissement, équivalentes à une période de 10 mois. Les tracés de la variation de $\ln(k_d)$ en fonction de l'inverse de la température sont représentés sur la figure 3.15 pour le vieillissement à 3V en

mode FC. La valeur moyenne de l'énergie d'activation correspondante est de 0.95 eV . En mode CO, l'énergie d'activation varie entre 0.7 et 1 eV tout au long du vieillissement.

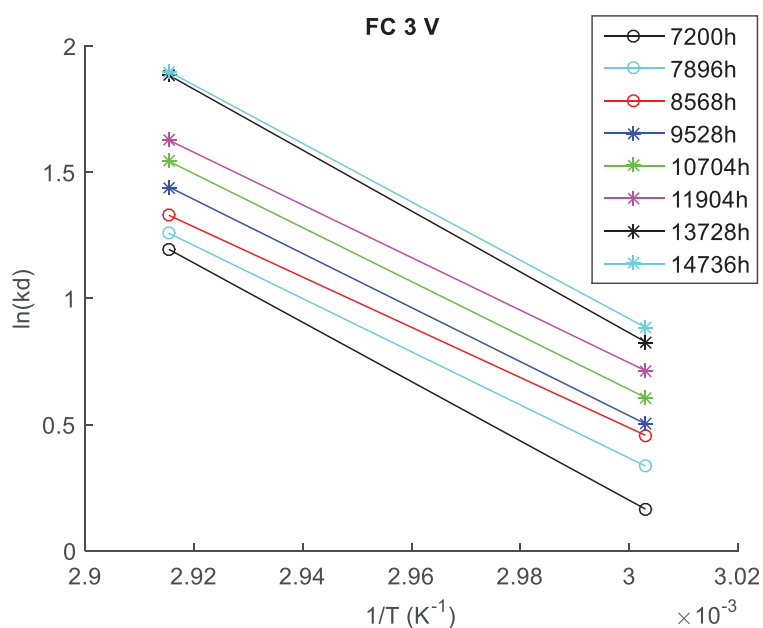


Figure 3.15. Tracés d'Arrhenius à partir de 10 mois de vieillissement calendaire en mode FC à 3 V.

Les tracés d'Arrhenius des cellules vieillissant à 3.8 V en mode FC pendant 17 mois se trouvent sur la figure 3.16. Nous pouvons en déduire que la loi d'Arrhenius est difficilement applicable (avec une énergie d'activation constante) à ces cellules. L'énergie d'activation reste variable presque tout au long du vieillissement. Seulement durant les trois derniers mois, une stabilisation de l'énergie d'activation à 0.95 eV peut être considérée. En mode CO, l'énergie d'activation converge vers une valeur beaucoup plus petite, de l'ordre de 0.2 eV . La tension de vieillissement de 3.8 V est la seule à avoir des impacts aussi différents en mode FC et CO. Le mode CO engendre une moindre dégradation des performances.

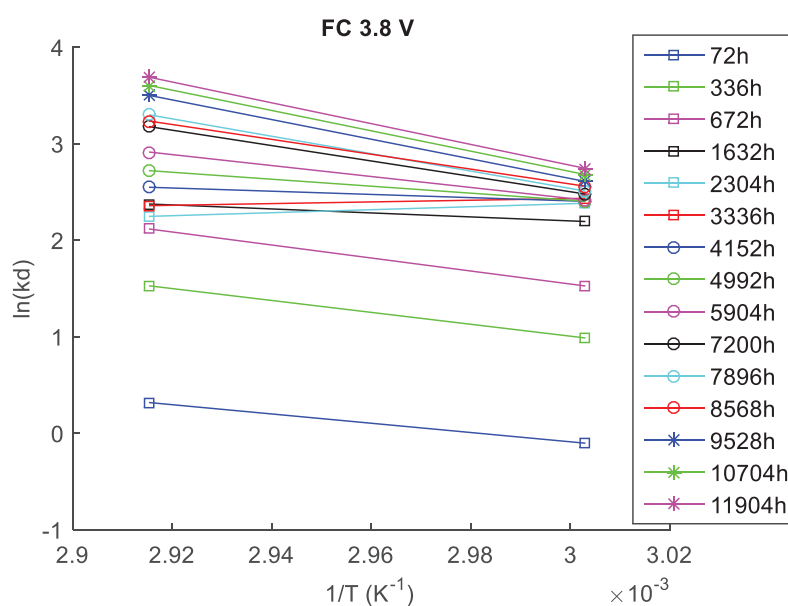


Figure 3.16. Tracé d'Arrhenius durant le vieillissement calendaire en mode FC à 3.8 V .

Grâce à l'énergie d'activation, le facteur d'accélération du vieillissement α , pour une élévation de température de 10°C, peut être calculé en utilisant l'équation suivante [115], [137] :

$$\alpha = \frac{T-T_{ref}}{10} \sqrt{e^{\frac{E_a}{K}(\frac{1}{T_{ref}}-\frac{1}{T})}} \quad (3.7)$$

où, T_{ref} est une température de référence. Un facteur d'accélération de 2 est couramment appliqué aux supercondensateurs et aux batteries lithium-ion. Cette valeur n'est pas précise puisqu'il faut se baser sur des essais de vieillissement pour choisir la valeur propre au composant étudié. Celle-ci dépend fortement de la technologie des composants utilisée et des conditions de fonctionnement. Par exemple, d'après nos essais de vieillissement calendaire, nous avons trouvé que $\alpha = 1.16$ pour un vieillissement à 2.2 V en modes FC et CO et $\alpha = 2.6$ pour un vieillissement à 3 V en mode FC après 10 mois.

Les comportements des cellules varient considérablement d'une tension de vieillissement à l'autre. Ceci montre que les mécanismes de vieillissement ne sont pas les mêmes à chaque tension. Afin de confirmer cela, un deuxième modèle qui a été utilisé initialement pour les supercondensateurs conventionnels [19] est analysé dans le paragraphe suivant.

3.3.2 Approche par isotherme de Langmuir

Les réactions chimiques parasites qui se produisent durant les essais de vieillissement calendaire peuvent générer des gaz qui sont irréversiblement adsorbés à la surface des électrodes. En admettant que la double couche à l'électrode positive ne soit plus formée là où les sites d'adsorption sont saturés avec ces produits, la zone de stockage diminue avec leur accumulation au cours du vieillissement [4], [19]. L'isotherme de Langmuir définit la zone perdue, ΔS , en utilisant la concentration de gaz, $[C]$, et le coefficient d'adsorption de Langmuir, a , comme suit :

$$\Delta S = \frac{a \times [C]}{1 + a \times [C]} \quad (3.8)$$

La diminution de la zone de stockage entraîne une diminution de la capacité de l'électrode. Par conséquent, en considérant la quantité de gaz produite proportionnelle au temps de vieillissement, la perte de capacité en farad, ΔC , peut être déduite de l'équation ci-dessous [4], [19] :

$$\Delta C = \frac{a_c \times t}{1 + b_c \times t} \quad (3.9)$$

où, a_c et b_c sont des paramètres constants qui dépendent du coefficient d'adsorption de Langmuir. L'adsorption irréversible de gaz ou d'ions à la surface de l'électrode de charbon actif peut bloquer les pores du matériau. Par conséquent, l'augmentation de la résistance en ohm, ΔR , qui dépend du temps de vieillissement peut également être modélisée par l'isotherme de Langmuir ainsi :

$$\Delta R = \frac{a_R \times t}{1 + b_R \times t} \quad (3.10)$$

Les modèles normalisés de la capacité et de la résistance à un temps de vieillissement t , C (%) (t) et R (%) (t), peuvent respectivement être exprimés par les équations suivantes :

$$C(\%)(t) = \frac{C(0) - \frac{a_c \times t}{1 + b_c \times t}}{C(0)} \times 100 \quad (3.11)$$

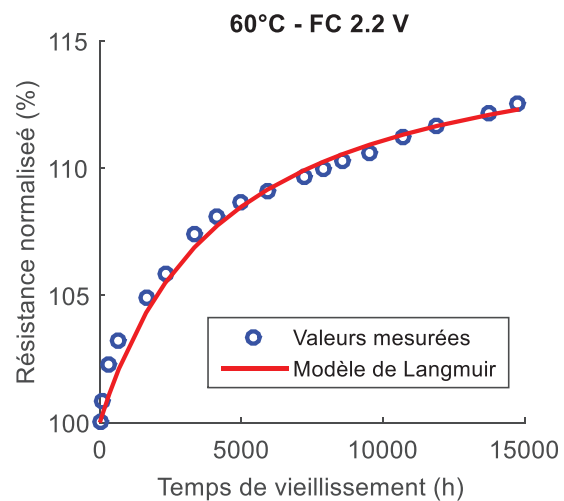
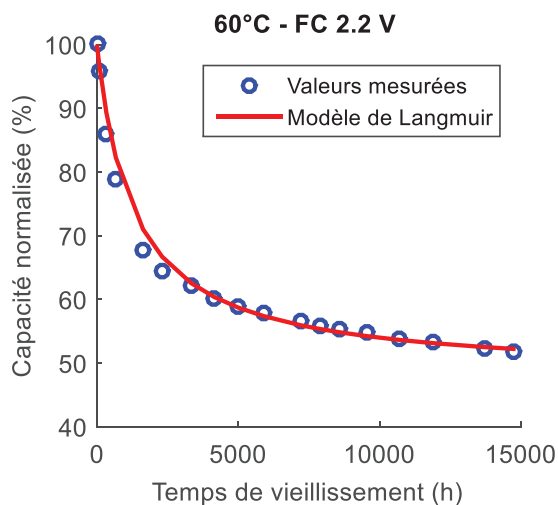
$$R(\%)(t) = \frac{R(0) - \frac{a_R \times t}{1 + b_R \times t}}{R(0)} \times 100 \quad (3.12)$$

où, $C(0)$ et $R(0)$ sont les valeurs initiales de la capacité et de la résistance avant vieillissement. Les valeurs de $C(\%)(t)$ et $R(\%)(t)$ déduites des mesures d'impédance à 100 mHz aux différents temps de vieillissement ont été utilisées pour identifier les paramètres des équations (3.9) et (3.10). Les moyennes de la perte de capacité et de l'augmentation de résistance des échantillons testés ont été considérées pour toutes les conditions de vieillissement à 60°C et 70°C. Les coefficients de détermination entre les grandeurs prédites et mesurées ont été évalués (R_C^2 et R_R^2 pour respectivement la capacité et la résistance).

L'applicabilité du modèle a été testée tout d'abord sur les cellules vieillissant à 2.2 V qui possèdent la plus forte diminution de capacité. Le tableau 3.5 présente les paramètres identifiés dans les différentes conditions. Quant aux figures 3.17 et 3.18, elles comparent les valeurs simulées par le modèle de Langmuir et les valeurs mesurées à respectivement 60°C et 70°C.

Tableau 3.5. Identification des paramètres du modèle de Langmuir pour les cellules vieillissant à 2.2 V.

Condition de tension	Température (°C)	$a_c (F \cdot h^{-1})$	$b_c (h^{-1})$	R_C^2	$a_R (m\Omega \cdot h^{-1})$	$b_R (h^{-1})$	R_R^2
FC 2.2 V	60	1.02	7.7×10^{-4}	0.98	2.9×10^{-5}	2.2×10^{-4}	0.98
	70	1.56	11×10^{-4}	0.91	3.3×10^{-5}	2.3×10^{-4}	0.95
CO 2.2 V	60	0.85	6.2×10^{-4}	0.99	2.8×10^{-5}	2.1×10^{-4}	0.99
	70	1.37	9.2×10^{-4}	0.99	3.1×10^{-5}	2.1×10^{-4}	0.99



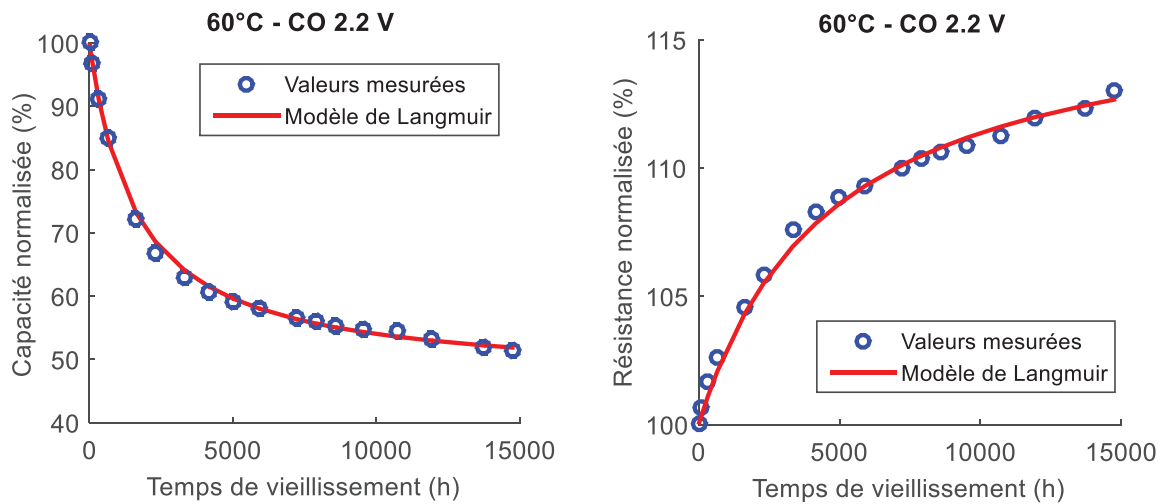


Figure 3.17. Comparaison entre les valeurs mesurées et prédites des capacités et résistances normalisées des cellules vieillissant en modes FC et CO à 2.2 V et à 60°C.

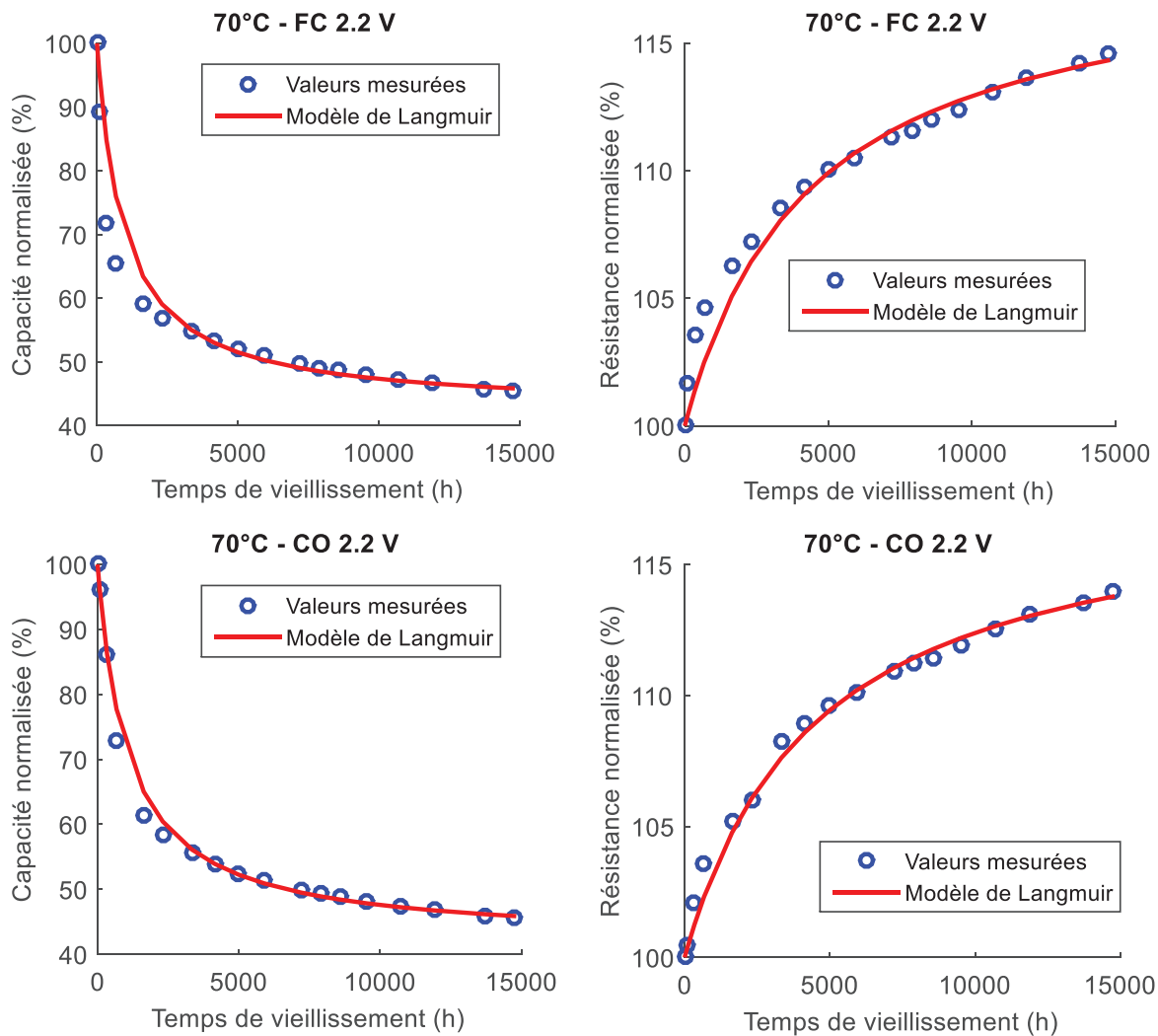


Figure 3.18. Comparaison entre les valeurs mesurées et prédites des capacités et résistances normalisées des cellules vieillissant en modes FC et CO à 2.2 V et à 70°C.

Comme on peut le voir sur ces figures, le modèle de Langmuir est capable de prédire de manière relativement précise l'évolution de la capacité et de la résistance avec le temps de vieillissement calendaire des cellules qui vieillissent à 2.2 V. Par conséquent, cela peut permettre d'estimer leur durée de vie en considérant des critères de fin de vie. Habituellement, l'atteinte d'une valeur de capacité normalisée de 80% ou d'une résistance normalisée de 200% est un indicateur suffisant pour indiquer que le système de stockage de l'énergie électrique a atteint sa fin de vie.

En se basant sur le principe de fonctionnement d'un LiC neuf, à 2.2 V les ions lithium sont attirés à l'électrode positive pour former la double couche à sa surface (voir § 1.2.1). Puisque l'accumulation de Li^+ sur la surface du charbon actif est un phénomène spécifique au LiC, peu de recherches ont été menées sur ces effets. Dans [138], un supercondensateur composé de deux électrodes de charbon actif et d'un électrolyte similaire à celui utilisé dans un LiC a été étudié. Une dérive du potentiel des électrodes de charbon actif est constatée après plusieurs cycles. Une des raisons possibles avancée de cette perte de performance est l'adsorption irréversible des cations Li^+ par les groupes parasites présents à la surface du charbon actif. Cependant, ce phénomène est encore mal expliqué dans la littérature [139], [140]. La forte diminution de la capacité des cellules vieillissant à 2.2 V pourrait alors être liée aux interactions entre les cations Li^+ déjà accumulés à la surface du charbon actif et les groupes fonctionnels présents. Les produits de ces réactions pourraient ainsi bloquer les pores du charbon actif et diminuer la surface active. De plus, ce phénomène d'adsorption irréversible peut provoquer une désintercalation supplémentaire d'ions lithium de l'électrode négative afin de compenser la perte d'ions lithium qui intervient suite à leur adsorption à l'électrode positive. Par conséquent, deux effets prennent naissance à l'électrode négative dus à la perte d'ions lithium pré-intercalés : l'augmentation du potentiel de l'électrode et la diminution de sa capacité. D'après les équations (1.8) et (1.9), la capacité élevée de l'électrode négative permet de bénéficier de la capacité totale de l'électrode positive. Si la capacité de l'électrode en carbone lithié diminue, la capacité de l'électrode positive ne sera pas complètement exploitée. Ceci peut aussi expliquer la diminution importante de la capacité à 2.2 V. Enfin, pour améliorer leur durée de vie, les LiC ne doivent donc pas être déchargés à la tension minimale lorsqu'ils sont stockés.

D'après les figures 3.4 et 3.5, nous pouvons conclure que les capacités et les résistances des cellules vieillissant à 3 V et 3.8 V ont des évolutions non-monotones durant le vieillissement. Les capacités des cellules chargées à 3 V sont presque égales à leurs capacités initiales pendant les 10 premiers mois avant de commencer à diminuer légèrement. Les cellules vieillissant à 3.8 V ont des capacités qui ne diminuent pas d'une façon monotone. En effet, après des arrêts de vieillissement liés à des coupures de courant intempestives, nous pouvons remarquer une légère augmentation de la capacité. Par conséquent, les mécanismes de vieillissement à cette tension sont faiblement réversibles. Ces évolutions des paramètres ne peuvent donc pas être modélisées par le modèle qui se base sur l'isotherme de Langmuir.

Les impacts du vieillissement calendaire dépendent fortement de la tension appliquée durant le vieillissement. Les mécanismes diffèrent d'un état de charge à l'autre. C'est pour cette raison qu'une seule loi de vieillissement ne peut pas décrire le comportement du LiC à n'importe quelle tension durant sa vie calendaire. Ce phénomène résulte de la composition hybride du LiC et de son principe de fonctionnement avec ses trois tensions caractéristiques.

Le vieillissement calendaire peut être aussi suivi grâce aux paramètres des modèles électriques développés dans le paragraphe 2.4. Le modèle SP avec CPE en série avec un circuit $R||CPE$ et le modèle CPE en série avec un circuit $R||CPE$ ont été étudiés au vu de leur bonne précision de modélisation de l'impédance des LiC à l'état neuf. Par contre, le modèle SP avec

CPE en série avec un circuit $R||CPE$ repose sur l'hypothèse d'une pente unitaire du diagramme de Nyquist en haute fréquence. Cette hypothèse n'est plus valable au cours du vieillissement, surtout pour les cellules qui vieillissent à 2.2 V. Pour cette raison, nous avons décidé d'utiliser, pour suivre le vieillissement calendaire, le modèle CPE en série avec un circuit $R||CPE$ uniquement.

3.4 Suivi du vieillissement à l'aide du modèle CPE en série avec un circuit $R||CPE$

La méthode d'identification des paramètres (voir la figure 3.19) du modèle CPE en série avec un circuit $R||CPE$ est expliquée dans le paragraphe 2.4.4.

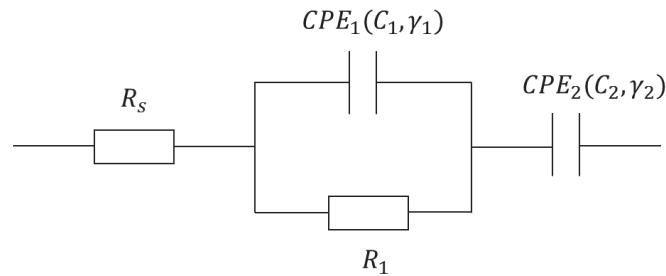


Figure 3.19. Les paramètres du modèle électrique CPE en série avec un circuit $R||CPE$.

Puisque les vieillissements calendaires en mode CO possèdent des dégradations assez similaires au mode FC mais avec un taux moins accentué, nous présentons les résultats des évolutions des paramètres pour les vieillissements en mode FC seulement. Les valeurs des six paramètres du modèle sont normalisées par rapport aux valeurs initiales et moyennées pour les cellules vieillissant dans les mêmes conditions. Les figures 3.20 à 3.22 montrent les évolutions de ces paramètres pour les cellules vieillissant à 70°C en mode FC à 2.2, 3 et 3.8 V. Les évolutions des paramètres des LiC vieillissant à 60°C se trouvent dans les annexes 2 à 4.

Un temps de brûlage de 2000 heures est visible pour les cellules vieillissant à 2.2 V (voir la figure 3.20). Ce temps représente la période pour laquelle les dégradations sont rapides avant d'atteindre une phase de vieillissement moins intense [4]. Il peut être extrait par exemple de l'évolution de la résistance R_s . En effet, celle-ci augmente de 5% après 2000 heures, puis continue à augmenter mais avec un taux moins accentué pour atteindre 11% après environ 15000 heures. Comme les causes du vieillissement sont surtout attribuées aux réactions parasites qui se passent au sein de la cellule à haute température et à un état de charge donné, on peut constater que l'occurrence de ces réactions parasites est plus importante en début de vieillissement [4]. Pour les cellules vieillissant à 3 et 3.8 V, ce temps de brûlage n'est pas distinctement visible.

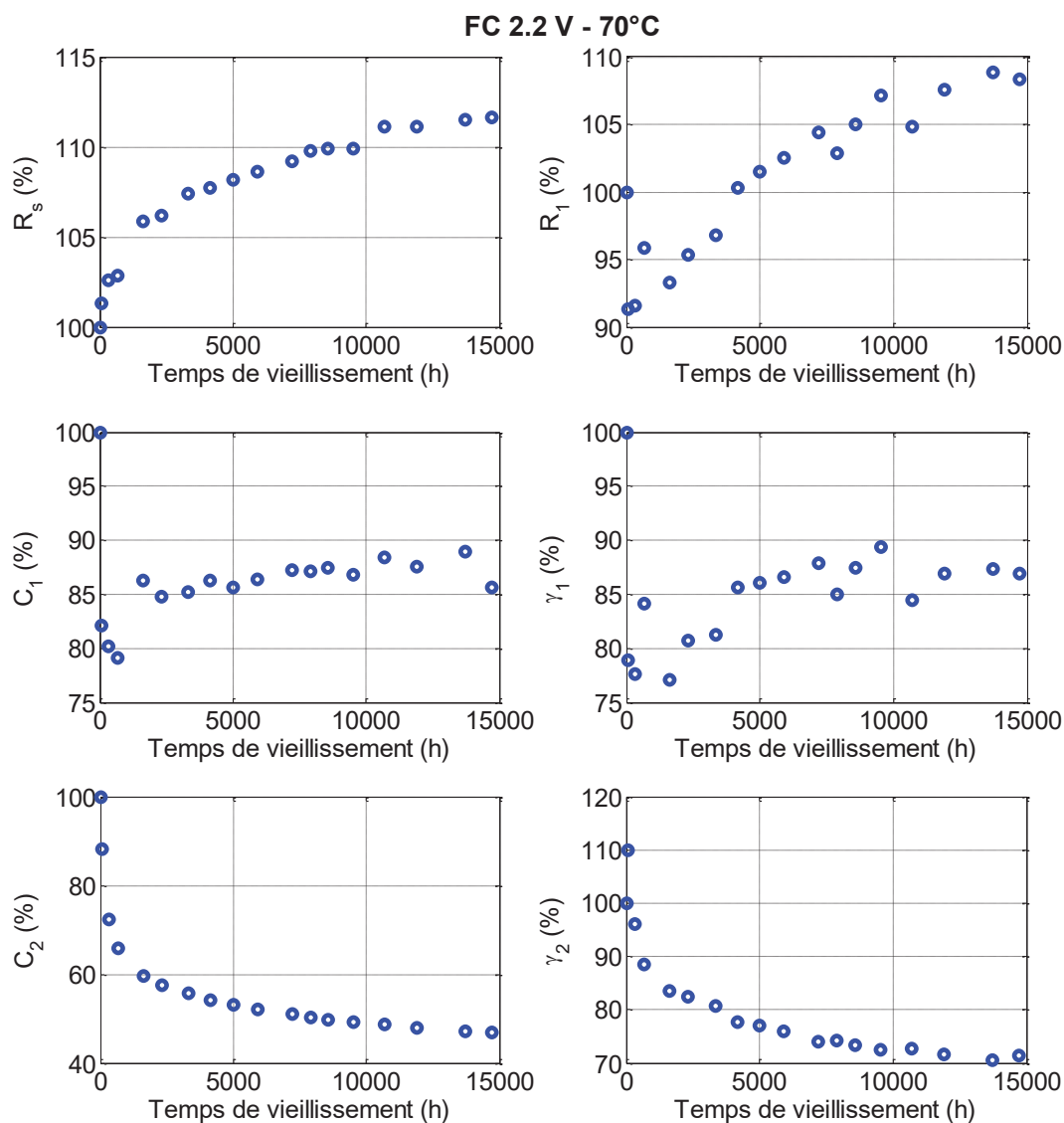


Figure 3.20. Évolutions des paramètres du modèle CPE en série avec un circuit $R||CPE$ au cours du vieillissement à 70°C, 2.2 V en mode FC.

Les impédances des cellules aux différentes fréquences reflètent les phénomènes électrochimiques mis en jeu durant le stockage de l'énergie. Par conséquent, les variations des paramètres du modèle CPE en série avec un circuit $R||CPE$ avec le temps de vieillissement sont des indicateurs des mécanismes de vieillissement calendaire. La résistance série R_s représente le comportement ohmique lié aux caractéristiques des contacts entre les collecteurs et les électrodes, du séparateur et de l'électrolyte. Cette résistance augmente le plus pour les cellules vieillissant à 3.8 V (60% après 12000 heures d'après la figure 3.22). Durant ces tests de vieillissement calendaire, les boîtiers des cellules ont gonflé (voir la figure 3.3). Ce gonflement montre qu'un dégagement gazeux s'est produit dans les LiC. Les réactions d'oxydoréduction entre les groupes fonctionnels qui résident à la surface de l'électrode positive en charbon actif et les composants de l'électrolyte semblent être à l'origine de ces gaz (voir § 1.3.3). En outre, le liant qui permet de coller le charbon sur les collecteurs en aluminium peut se décomposer aussi et générer des produits gazeux [4], [109]. En conséquence, la pression interne dans les LiC peut augmenter causant le gonflement des boîtiers et l'apparition de microfissures dans les électrodes.

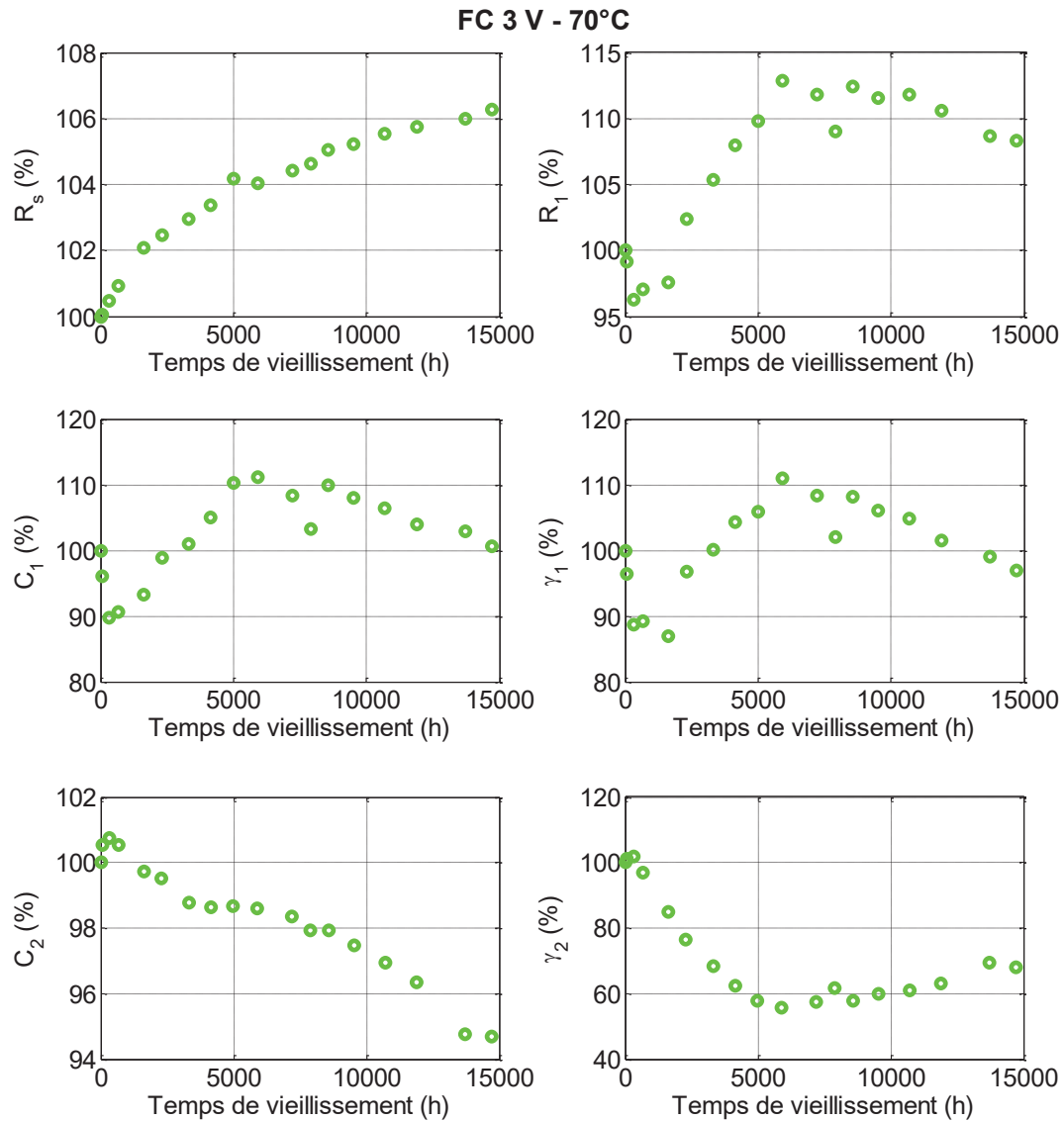


Figure 3.21. Évolutions des paramètres du modèle CPE en série avec un circuit $R||CPE$ au cours du vieillissement à 70°C, 3 V en mode FC.

La résistance de transfert de charge R_1 diminue de quelques pourcent au début du vieillissement pour toutes les tensions. Quand les effets du vieillissement apparaissent, cette résistance augmente et reflète la croissance de la couche SEI à l'électrode négative. L'augmentation au cours du vieillissement de R_1 à 3 V est légèrement plus grande qu'à 2.2 V. À 3.8 V, elle augmente fortement, d'environ 70% après 12000 heures. D'après [106], pendant le vieillissement calendaire d'une batterie lithium-ion, plus l'état de charge de l'électrode négative est élevée, plus sa dégradation augmente à cause de la croissance de la SEI. Pour un LiC, l'état de charge de l'électrode négative augmente avec l'augmentation de la tension totale de la cellule grâce à l'intercalation des ions lithium dans les couches de carbone (voir la figure 1.9). Ceci explique l'augmentation de la résistance R_1 avec l'augmentation de la tension de 2.2 à 3.8 V.

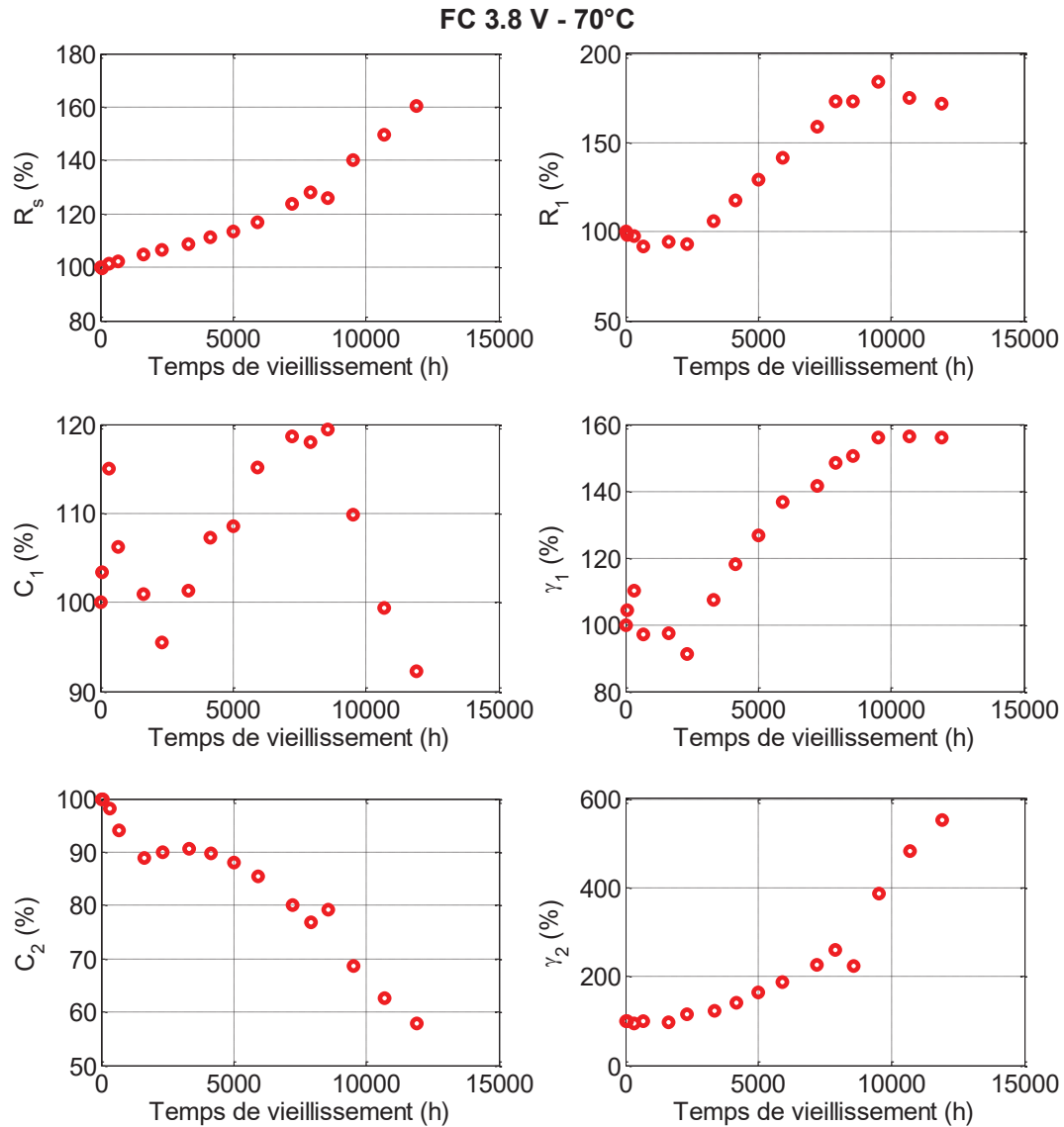


Figure 3.22. Évolutions des paramètres du modèle CPE en série avec un circuit $R||CPE$ au cours du vieillissement à 70°C, 3.8 V en mode FC.

C_1 est lié à la capacité de double couche électrique en moyenne fréquence formée par la séparation des charges à l'interface électrode/électrolyte. Comme mentionné précédemment, la capacité d'un LiC neuf est surtout influencée par son électrode positive (voir l'équation 1.9). Par contre, si l'électrode négative perd une quantité d'ions lithium pré-intercalés et/ou l'électrode positive perd une partie de sa surface active, la capacité totale de la cellule diminue. Par conséquent, les variations de C_1 peuvent correspondre à des changements dans les deux électrodes. Quant à l'électrode positive, vu que ces modifications influencent la capacité en moyenne fréquence, les mécanismes physicochimiques responsables sont « rapides ». Le stockage de l'énergie à l'électrode positive est alors attribué à une pénétration des ions dans des pores de tailles pas trop réduites (mésopores et macropores) [141]. La diminution de la capacité C_1 à 2.2 V (voir la figure 3.20) peut montrer que la surface active de l'électrode positive a diminué. Des produits de réactions parasites peuvent avoir bloqué les pores concernés causant la diminution de la capacité. La réduction de γ_1 indique que la dispersion des tailles de pores diminue au cours du vieillissement à 2.2 V [4]. Un blocage des mésopores peut éventuellement être à l'origine de la variation de ce paramètre. À 3 et 3.8 V, les évolutions de C_1 et γ_1 ne sont pas stables et donc plus difficilement interprétables.

C_2 qui représente les phénomènes de diffusion en basse fréquence est influencée entre autres par la pénétration des ions dans les micropores de l'électrode positive mais aussi par l'état de lithiation de l'électrode négative qui impacte sa capacité. À 2.2 V, C_2 diminue énormément à cause du vieillissement calendaire. Le facteur de dispersion correspondant γ_2 diminue aussi montrant un bouchage des micropores. À 3.8 V, C_2 diminue avec un taux moins accentué, par contre γ_2 augmente. Dans [4], l'augmentation de la dispersion de la taille de pores est attribuée à un bouchage partiel possible des mésopores conduisant à l'apparition de pores de tailles plus réduites, notamment des micropores.

3.5 Comparaison de l'évolution de la capacité en fonction de la tension

La capacité du LiC est très dépendante de sa tension comme nous avons pu le prouver dans le paragraphe 2.2. Durant la charge de 2.2 V au potentiel neutre, soit 3 V pour une cellule neuve, la capacité diminue. Par contre, durant la charge du potentiel neutre à 3.8 V, la capacité augmente. Le potentiel neutre de 3 V d'une cellule neuve, qui correspond à sa capacité minimale, repose sur un potentiel très bas de l'électrode négative, notamment de l'ordre de 0.1 V vs. Li/Li^+ . Toutefois, ce potentiel peut augmenter à cause de la perte d'ions lithium pré-intercalés dans l'électrode négative. Dans ce cas, le potentiel neutre diminue suivant l'équation (1.13). Ce phénomène a été trouvé durant un cyclage continu d'un LiC ayant des électrodes similaires [28]. Les effets du vieillissement calendaire sur le potentiel neutre ne sont pas encore étudiés dans la littérature. Pour cette raison, nous nous intéressons dans ce paragraphe aux effets du vieillissement calendaire sur la variation de la capacité avec la tension. Au cours du vieillissement calendaire, les capacités des cellules ont été déterminées à la tension de vieillissement afin de ne pas perturber les essais de vieillissement. Pour cette raison, il n'est pas possible de suivre l'évolution de la capacité en fonction de la tension tout au long des essais. Il est néanmoins possible de comparer les caractérisations initiales et finales qui ont été réalisées à 25°C et aux cinq tensions : 2.2, 2.6, 3, 3.4 et 3.8 V (voir la figure 2.4). Les résultats pour les trois cellules qui ont vieilli en mode FC à 70°C sont détaillés dans la suite. Les valeurs de leurs capacités sont extraites de leurs impédances à 100 mHz.

Un LiC qui a vieilli à 2.2 V et 70°C en mode FC durant 20 mois a perdu 55% de sa capacité initiale mesurée aux conditions de vieillissement (2.2 V et 70°C). Ceci est confirmé par les caractérisations finales qui ont donné une diminution de 60% de la capacité mesurée à 2.2 V et 25°C par rapport aux caractérisations initiales effectuées avant vieillissement. La figure 3.23 compare ces résultats sur les capacités mesurées avant et après vieillissement.

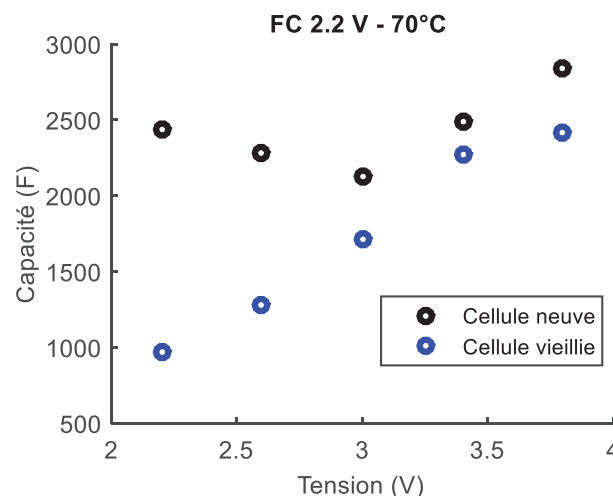


Figure 3.23. Comparaison entre les capacités mesurées à 25°C avant et après vieillissement pour un LiC vieilli à 2.2 V et 70°C pendant 20 mois.

Avant vieillissement, l'allure de la courbe de variation de la capacité en fonction de la tension possède une forme en 'V' asymétrique avec un minimum à 3 V. Par contre, après vieillissement, la capacité augmente d'une façon monotone sur la fenêtre de potentiel allant de 2.2 à 3.8 V. La tension qui correspond alors à la capacité minimale dérive de 3 V à moins de 2.2 V. Comme la cellule ne peut être déchargée en dessous de la tension minimale de 2.2 V, la remontée éventuelle de la capacité pour des tensions inférieures à 2.2 V ne peut être détectée. Le potentiel de l'électrode négative a alors augmenté avec le vieillissement. La perte d'ions lithium est couramment attribuée à la croissance de la couche SEI à la surface de l'électrode négative. Par ailleurs, suivant les analyses établies précédemment, les groupes fonctionnels présents à la surface de l'électrode positive des cellules vieillissant à 2.2 V adsorbent également d'une façon irréversible les ions Li^+ . Ceci provoque une dérive du potentiel de l'électrode positive vers des potentiels plus élevés [138]. Par conséquent, pour pouvoir maintenir une tension de 2.2 V, des ions Li^+ supplémentaires doivent être désintercalés de l'électrode négative pour s'accumuler à la surface de l'électrode positive. Dans ce cas, la cause principale de la perte de lithium de l'électrode négative peut être affectée aux mécanismes de vieillissement qui se passent à l'électrode positive.

Compte tenu la nouvelle variation de la capacité en fonction de la tension, le stockage de l'énergie pendant une charge de 2.2 à 3.8 V semble correspondre uniquement à l'accumulation des anions PF_6^- à l'électrode positive et à l'intercalation des cations Li^+ dans l'électrode négative. L'accumulation des cations Li^+ à la surface de l'électrode positive qui a lieu dans une cellule neuve pendant la charge de 2.2 à 3 V n'a plus lieu en raison de la dérive de potentiel. Afin de confirmer cette nouvelle évolution de la capacité par rapport à la tension du LiC, des mesures supplémentaires ont été effectuées pour 17 potentiels allant de 2.2 à 3.8 V avec un pas de 0.1 V. Chaque mesure a été précédée par une phase CV de 30 minutes suivant les protocoles habituels. La nouvelle évolution de la capacité en fonction de la tension se trouve sur la figure 3.24. Le modèle de la capacité différentielle (équation (3.13)) développé dans le paragraphe 2.2.4 peut être appliqué à ces données en admettant que E_{pzc} est égal à 2.2 V.

$$\frac{1}{C_{at_diff_m}} = \frac{1}{a_H} + \frac{1}{a_1 \frac{(e^{a_2(E-E_{pzc})} + e^{-a_3(E-E_{pzc})})}{2}} \quad (3.13)$$

Le tableau 3.6 compare les valeurs des paramètres avant et après vieillissement. La capacité a_1 liée à la couche diffuse diminue beaucoup plus que la capacité a_H liée à la couche compacte d'Helmholtz.

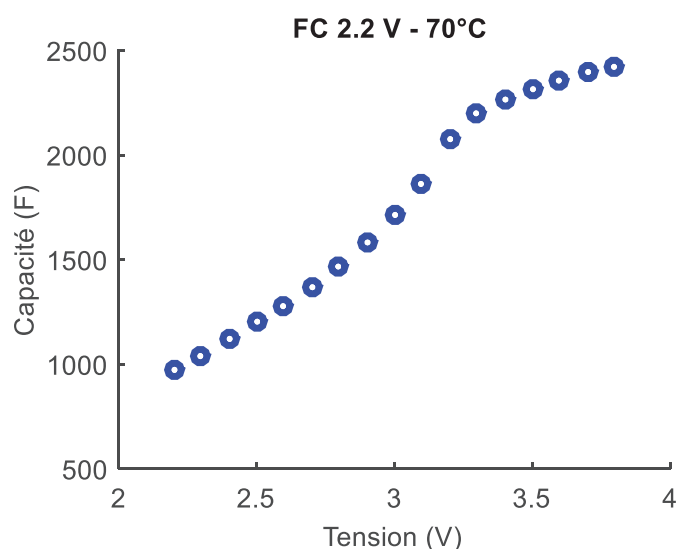


Figure 3.24. Variation de la capacité en fonction de la tension pour un LiC vieilli à 2.2 V et 70°C pendant 20 mois.

Tableau 3.6. Comparaison des paramètres identifiés du modèle de la variation de la capacité en fonction de la tension avant et après vieillissement à 2.2 V et 70°C.

Paramètres du modèle basé sur le modèle de Stern	E_{pzc} (V)	a_H (F)	a_1 (F)	a_2 (V^{-1})	a_3 (V^{-1})
Cellule neuve	3	3089	7264	2.7	1.5
Cellule vieillie à 2.2 V et 70°C en mode FC	≤ 2.2	2682	1570	2.3	1.5

Un deuxième LiC qui a vieilli en mode FC à 3 V et à 70°C durant 20 mois a perdu 7% de sa capacité initiale mesurée dans les conditions de vieillissement (3 V et 70°C). Le même pourcentage de diminution de la capacité est trouvé par les caractérisations finales à une température de 25°C. La figure 3.25 illustre une comparaison entre les capacités extraites des caractérisations initiales et finales effectuées à 25°C et à cinq tensions distinctes.

La forme usuelle de l'évolution de la courbe représentant la capacité en fonction de la tension n'est plus présente après ce vieillissement accéléré à 3 V. Les dégradations majeures des valeurs de capacité ont lieu dans la première fenêtre de potentiel, de 2.2 à 3 V. Afin d'avoir plus de détails sur les mécanismes mis en jeu aux différents potentiels, des mesures d'impédance ont été réalisées pour 17 potentiels comme décrit précédemment. Les capacités résultantes sont présentées par la figure 3.26.

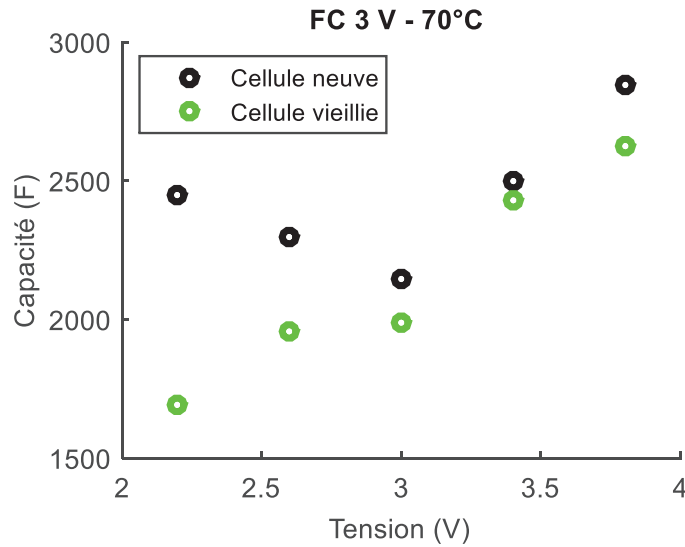


Figure 3.25. Comparaison entre les capacités mesurées à 25°C avant et après vieillissement pour un LiC vieilli à 3 V et 70°C pendant 20 mois.

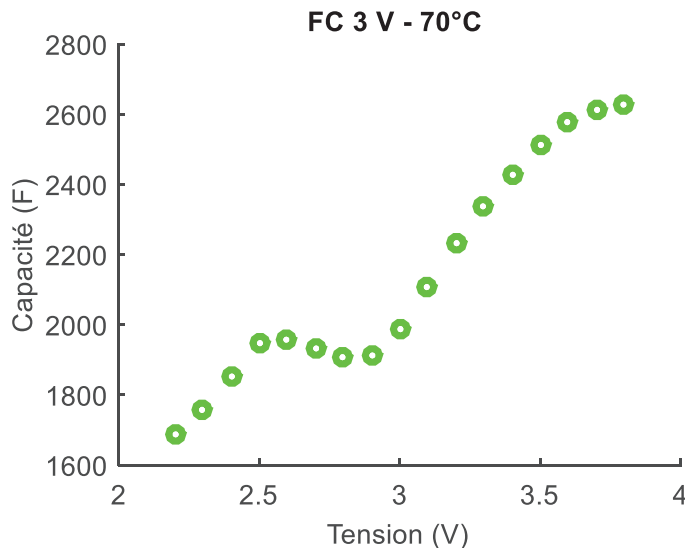


Figure 3.26. Variation de la capacité en fonction de la tension pour un LiC vieilli à 3 V et 70°C pendant 20 mois.

La capacité n'augmente pas d'une façon monotone avec la tension. En effet, de 2.2 à 2.6 V, la capacité croît avec l'augmentation de la tension, diminue ensuite jusqu'à 2.8 V puis augmente de nouveau de 2.8 à 3.8 V. L'allure de la courbe ressemble à celle interprétée dans le paragraphe 2.2.2. Nous retrouvons le phénomène de saturation à une tension seuil de 2.6 V malgré les phases CV qui précèdent chaque mesure. L'électrode positive pourrait donc souffrir d'un bouchage de ses pores puisqu'ils ne semblent plus accepter le même nombre d'ions qu'avant vieillissement. Même avec les phases CV, la redistribution des ions n'engendre pas une augmentation de la capacité. De plus, la tension de 3V qui correspondait à la valeur minimale de la capacité a dérivé à 2.8 V. Ceci est certainement dû à une croissance de la couche SEI à l'électrode négative et à une légère dérive de son potentiel. Contrairement aux cellules vieillissant à 2.2 V, l'électrode positive des cellules vieillissant à 3 V est proche de l'état neutre. Cela élimine donc la possibilité de relier la perte des ions lithium de l'électrode négative aux mécanismes de vieillissement de l'électrode positive.

Le principe de fonctionnement du LiC est alors modifié. De 2.2 à 2.8 V, les cations Li^+ se détachent de la surface de l'électrode positive et s'intercalent dans les couches de carbone de l'électrode négative. De 2.8 à 3.8 V, les anions PF_6^- de l'électrolyte s'accumulent à la surface de l'électrode positive tandis que les cations Li^+ de l'électrolyte s'intercalent dans l'électrode négative. Vu que le modèle de la capacité qui se base sur le modèle de Stern ne prend pas en considération le phénomène de saturation, il ne peut plus être appliqué aux cellules qui ont vieilli à cette tension de 3 V.

Un troisième LiC vieilli à 3.8 V et 70°C en mode FC durant 17 mois a perdu 36% de sa capacité initiale mesurée aux conditions de vieillissement (3.8 V et 70°C). D'après les caractérisations finales à 25°C, la diminution de la capacité à 3.8 V est de 30% par rapport à sa valeur initiale. La figure 3.27 présente une comparaison entre les capacités mesurées à 25°C avant et après vieillissement. Nous pouvons conclure que les dégradations affectent les valeurs de capacité sur toute la fenêtre de potentiel. La forme en 'V' asymétrique de la courbe n'est également plus visible.

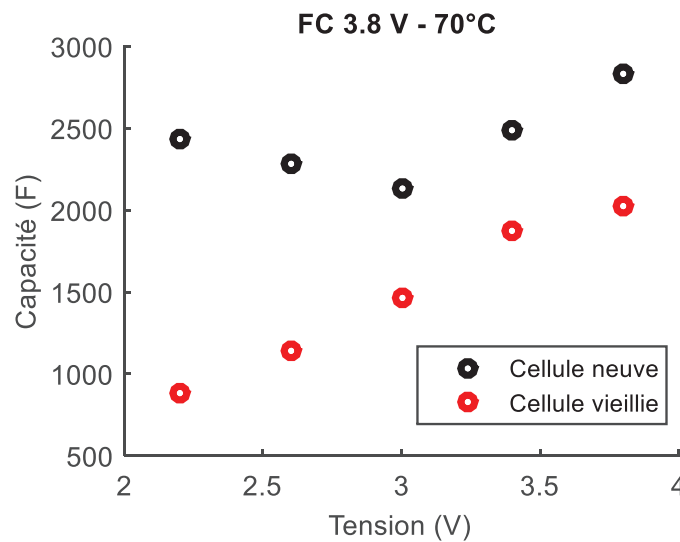


Figure 3.27. Comparaison entre les capacités mesurées à 25°C avant et après vieillissement pour un LiC vieilli à 3.8 V et 70°C pendant 17 mois.

L'évolution complète de la capacité en fonction de la tension extraite de mesures d'impédance aux 17 potentiels est représentée sur la figure 3.28.

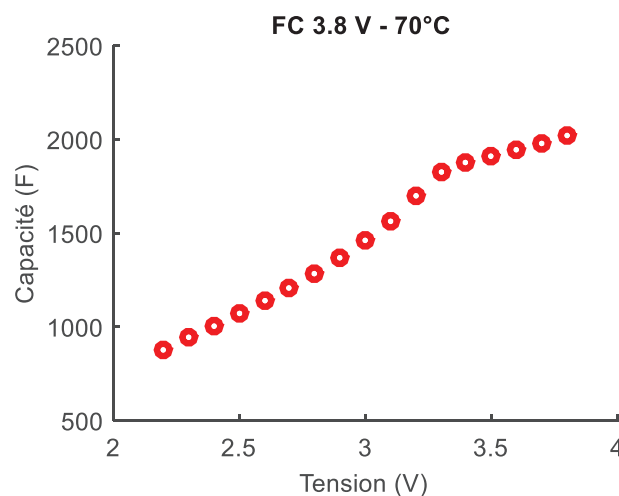


Figure 3.28. Variation de la capacité en fonction de la tension pour un LiC vieilli à 3.8 V et 70°C pendant 17 mois.

Comme pour la cellule qui a vieilli à 2.2 V, la capacité minimale est à inférieure à 2.2 V. Par conséquent, nous considérerons que E_{pzc} est égal à 2.2 V vu que la cellule ne peut être déchargée en dessous de 2.2 V. Le potentiel de l'électrode négative a clairement dérivé vers des potentiels plus élevés. Cela engendre un fonctionnement à l'électrode positive lié à l'accumulation des anions PF_6^- à sa surface et conduisant ainsi à une augmentation monotone de la capacité pendant la charge de 2.2 à 3.8 V. Une croissance importante de la couche SEI à l'électrode négative peut provoquer cette dérive de potentiel causée par une perte des ions lithium pré-intercalés dans les couches de carbone. Cette augmentation de la SEI est conforme à l'augmentation de la résistance de transfert de charge évoquée pour ces cellules dans le paragraphe précédent. Les paramètres, avant et après vieillissement, du modèle de la capacité s'appuyant sur le modèle de Stern sont indiqués dans le tableau 3.7. Les capacités liées aux couches compactes et diffuses diminuent fortement (respectivement de 29% et 80%) lors du vieillissement à 3.8 V.

Tableau 3.7. Comparaison des paramètres identifiés du modèle de la variation de la capacité en fonction de la tension avant et après vieillissement à 3.8 V et 70°C.

Paramètres du modèle basé sur le modèle de Stern	E_{pzc} (V)	a_H (F)	a_1 (F)	a_2 (V^{-1})	a_3 (V^{-1})
Cellule neuve	3	3113	7257	2.6	1.4
Cellule vieillie à 3.8 V et 70°C en mode FC	≤ 2.2	2228	1502	2.2	1.1

Afin de valider les hypothèses établies sur les mécanismes de vieillissement, des analyses post-mortem ont été effectuées sur ces trois cellules de LiC.

3.6 Analyses post-mortem

Rappelons que les deux premières cellules ont vieilli à 70°C, 2.2 et 3 V pendant 20 mois. La troisième a vieilli à 70°C et 3.8 V pendant 17 mois seulement à cause du gonflement de son boîtier. Un LiC qui a juste subi les caractérisations initiales a été aussi démonté pour avoir un échantillon de référence. Les analyses ont été réalisées au Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Energies Nouvelles et les nanomatériaux (LITEN), au CEA à Grenoble. La tension de la cellule neuve avant son démontage était de 3 V tandis que celle des cellules vieilles était de 2.2 V.

3.6.1 Procédure de démontage des cellules

Comme les LiC contiennent du lithium qui est très réactif avec l'eau et donc l'humidité, le démontage des cellules doit être effectué dans un milieu anhydre. Les manipulations ont été effectuées dans une boîte à gants en surpression par rapport à l'environnement extérieur (100 à 300 Pa) avec de l'argon comme gaz neutre de protection. Les teneurs en humidité et en oxygène étaient très faibles (≤ 1 ppm). Le démontage commence par l'enfoncement de l'évent (soupape de sécurité), qui est présent sur la partie supérieure du boîtier, pour vérifier s'il y a un dégagement gazeux. Cela a permis aussi de récupérer l'électrolyte libre pour toutes les cellules. Aucun dégagement gazeux ne s'est produit même pour la cellule vieillie à 3.8 V qui présentait un gonflement important (voir la figure 3.3). Ensuite, la partie supérieure du boîtier, qui comporte les bornes connectées aux collecteurs de courant, est séparée de sa partie inférieure. La figure 3.29 montre la photo du bobineau à l'intérieur du boîtier du LiC.



Figure 3.29. Photo de la partie interne du LiC.

Ensuite, les bornes supérieures sont détachées des collecteurs de courant positif (en aluminium) et négatif (en cuivre et nickel). Le déroulement du bobineau permet de mettre en évidence une grille en cuivre sur laquelle le métal de lithium était déposé avant la lithiation de l'électrode négative. C'est cette électrode de sacrifice qui a permis de pré-lithier l'électrode négative en graphite en utilisant la méthode de court-circuit externe (voir § 1.2.3). Pour cette raison, le séparateur utilisé possède deux couches : la première sépare l'électrode négative de l'électrode de sacrifice et la deuxième sépare l'électrode négative de l'électrode positive. L'électrode négative est surdimensionnée en longueur et en largeur par rapport à l'électrode positive conformément au principe d'hybridation des LiC (voir § 1.1.4). La figure 3.30 montre bien qu'une zone de l'électrode est inactive compte tenu de l'absence de coloration indiquant le degré de lithiation du carbone.

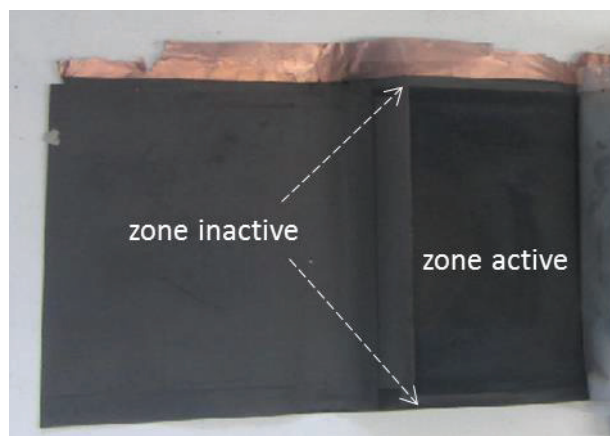


Figure 3.30. Photo de l'électrode négative montrant son surdimensionnement par rapport à l'électrode positive.

Les composants des cellules ont été analysés et comparés. Des méthodes physicochimiques ont été sélectionnées en fonction des mécanismes de vieillissement impliqués. La figure 3.31 présente le processus d'échantillonnage et les techniques physicochimiques post-mortem appliquées à chaque élément d'un LiC. Des analyses électrochimiques qui permettent d'interpréter les caractéristiques de chaque électrode séparément ont aussi été menées. Elles sont basées sur la fabrication de cellules de type pile bouton symétriques qui contiennent deux pastilles d'une même électrode, séparées par une quantité d'électrolyte et des séparateurs adéquats. Les évolutions des impédances des électrodes avec les vieillissements calendaires ont ainsi pu être comparées.

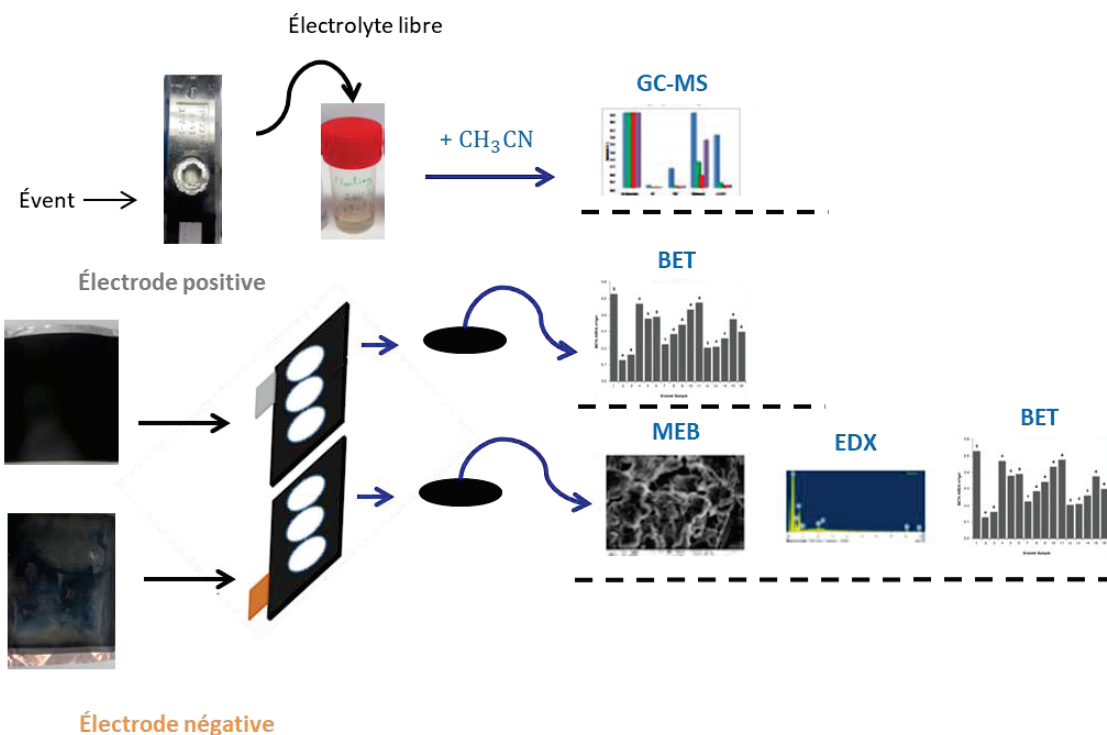


Figure 3.31. Vue d'ensemble des constituants à l'intérieur d'un LiC, des prélèvements des échantillons et des analyses physicochimiques post-mortem utilisées.

Les électrolytes ont été analysés avec la technique GC-MS ('Gas Chromatography - Mass Spectrometry'). Cette méthode permet de séparer les composants plus ou moins volatiles d'un échantillon, de les identifier et les quantifier. Les surfaces spécifiques des électrodes positives et négatives ont été mesurées par la méthode BET (selon le modèle de Brunauer, Emmett et Teller). La Microscopie Électronique à Balayage (MEB) associée à la microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX) ont été appliquées aux échantillons des électrodes négatives. Elles permettent de révéler la structure des petits objets avec une résolution plus élevée que les microscopes optiques et de déterminer la composition chimique de la zone analysée [142]. Les résultats de ces analyses sont interprétés dans les paragraphes suivants ainsi que ceux des analyses électrochimiques.

3.6.2 Les électrolytes

La quantité d'électrolyte récupérée est à peu près la même pour toutes les cellules. Néanmoins, la couleur diffère énormément d'un vieillissement à un autre. L'électrolyte de la cellule neuve est transparent. Par contre, la couleur devient de plus en plus foncée en fonction de l'élévation de la tension de vieillissement comme nous pouvons le voir sur la figure 3.32.

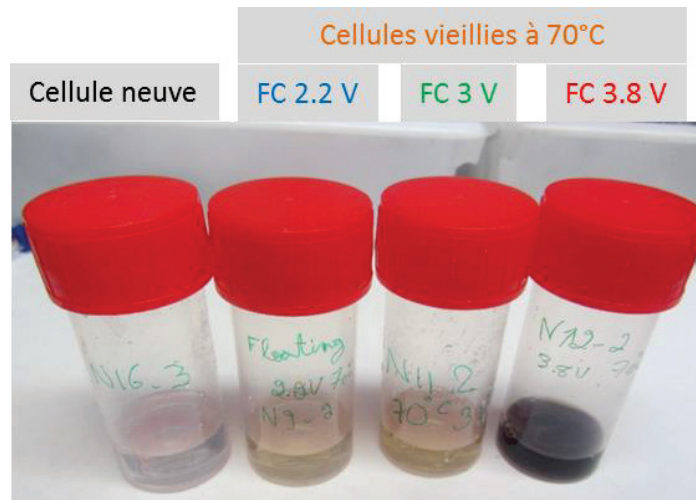


Figure 3.32. Dégradation de la couleur de l'électrolyte en fonction de la tension de vieillissement calendaire.

Les compositions des électrolytes sont identifiées par la technique GC-MS. En chromatographie gazeuse, l'échantillon qui contient une ou plusieurs espèces est injecté dans une colonne stationnaire et porté par un gaz mobile (l'hélium dans notre cas). Les différents constituants du mélange se déplacent alors à des vitesses différentes, ce qui les oblige à se séparer. La séparation est basée sur leur affinité avec la phase stationnaire [143]. En sortant de la colonne, les composants sont détectés par le spectromètre de masse. L'appareil de GC-MS (Agilent 5975C Series GC/MSD utilisant le logiciel GC/MSD ChemStation) avec une colonne capillaire de 30 cm, un diamètre interne de 0.25 mm et un film de 0.25 μm est utilisé. La température de l'injecteur est de 280°C. Initialement, l'échantillon injecté est maintenu à une température initiale de 40 °C pendant 4 minutes puis la température augmente à une vitesse de 10°C/min jusqu'à 250°C où elle est maintenue pendant 2 minutes. Préalablement aux analyses, les échantillons sont dilués cinq fois dans l'acétonitrile (ACN) qui est le solvant porteur souvent utilisé pour l'analyse de l'électrolyte des batteries lithium-ion. Les résultats sont présentés dans le chromatogramme de la figure 3.32 qui illustre le nombre total d'ions ("Total Ion Count, TIC ") en fonction du temps de rétention. Ce dernier correspond à la durée nécessaire pour la détection du soluté après l'injection de l'échantillon.

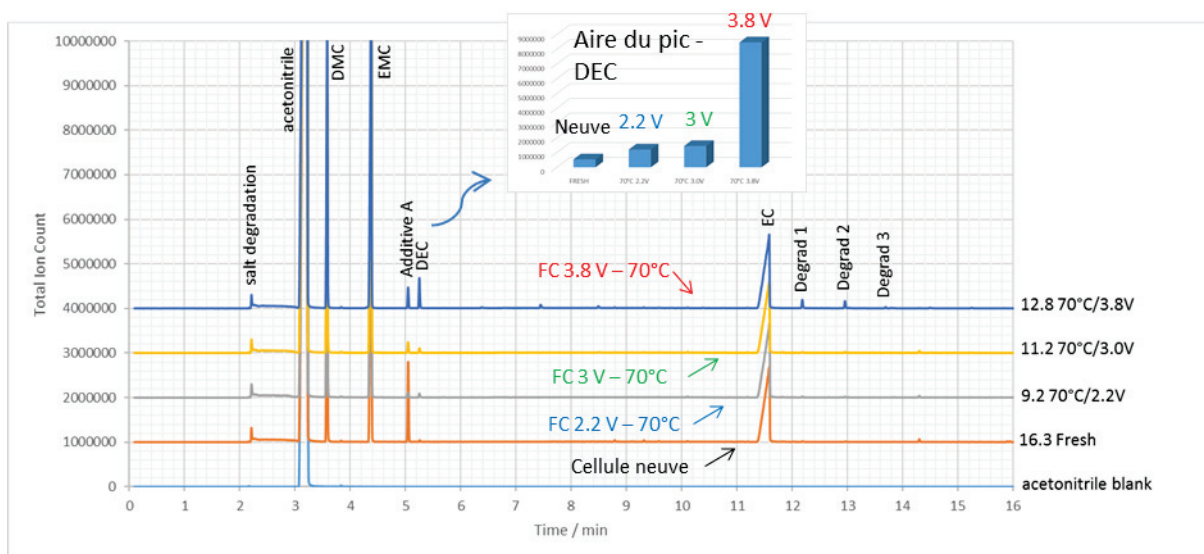


Figure 3.33. Chromatogrammes obtenus après les analyses GC-MS sur les quatre échantillons d'électrolytes.

Les composants de l'électrolyte neuf sont identifiés comme suit : EC/DMC/EMC (éthylène carbonate / diméthyle carbonate / carbonate d'éthyle et de méthyle) avec un rapport de volume de 25:27:48. Suite au vieillissement calendaire, la dégradation de la teneur en solvant et l'apparition de nombreux produits de dégradation des électrolytes sont clairement constatées, surtout à 3.8 V. En effet, un nouveau pic correspondant à la formation de DEC (carbonate de diéthyle) apparaît. Ceci est en accord avec la littérature, où DEC et DMC ont déjà été observés par transestérification de l'EMC [144]–[146]. Trois petits pics liés aux produits de dégradation des carbonates sont également détectés entre 12 et 14 minutes, particulièrement à 3.8 V. Plusieurs réactions de décomposition des solvants sont possibles. Par exemple, la figure 3.34 présente une réaction de réduction de DEC et EMC (réaction 'i') conduisant à la formation d'un alcoxyde qui peut contribuer à la formation d'un carbonate de dialkyle (réactions 'ii' et 'iii') [146].

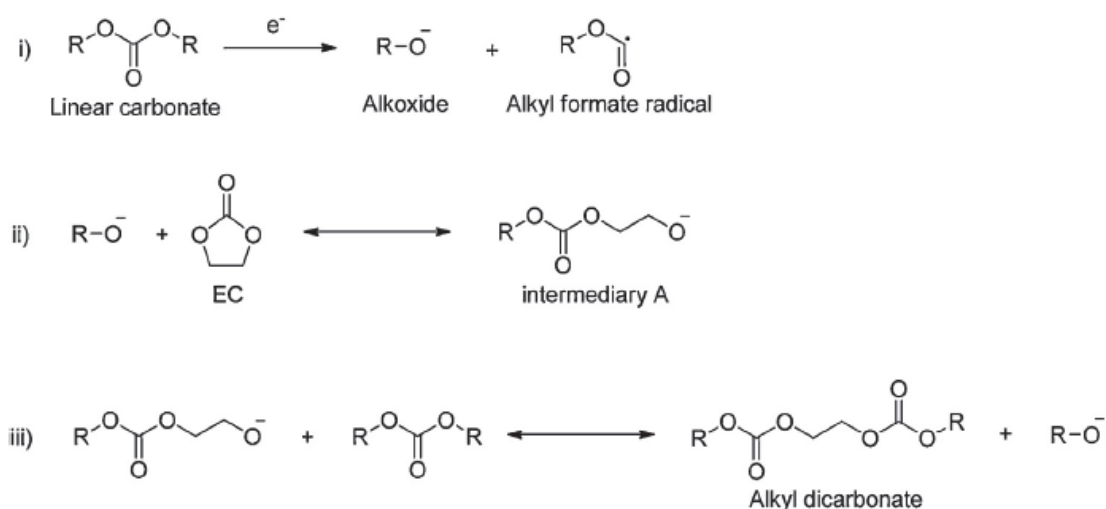


Figure 3.34. Étapes élémentaires pour la production de produits de dégradation de carbonate de dialkyle dans un électrolyte à base d'un mélange de carbonate linéaire (comme DEC et EMC) avec EC [146].

La quantité de l'additif A qui apparaît à 5.05 minutes varie avec le vieillissement. Ce composant pourrait aussi être une impureté. En effet, il est consommé durant les tests de vieillissement calendaire, surtout à 2.2 V. Par contre, il n'a pas été identifié. En agrandissant le spectre de la figure 3.33, des produits de dégradation supplémentaires sont observés. Le logiciel d'Agilent qui possède un degré de certitude élevé a pu identifier le fluorophosphate de diéthyle qui pourrait être un produit de dégradation du sel LiPF_6 .

Les conductivités des échantillons ont été mesurées à 22°C et se trouvent dans le tableau 3.8. La conductivité n'a pas ou peu changé après vieillissement pour la cellule qui a vieilli en mode FC 3 V. La quantité du sel présente dans l'électrolyte n'a pas été consommée. Par contre, les anions et cations qui résultent des dégradations peuvent contribuer à l'amélioration de la conductivité. Pour cette raison, le vieillissement peut améliorer la conductivité de l'électrolyte comme on peut le voir pour les cellules vieillissant à 2.2 et 3.8 V.

Tableau 3.8. Comparaison des conductivités des électrolytes de la cellule neuve et des cellules vieilles.

Conductivité (mS.cm ^l)	Cellule neuve	Cellules vieilles à 70°C		
		FC 2.2 V	FC 3 V	FC 3.8 V
	9.5	11	9.6	11


3.6.3 Les électrodes négatives

Le mécanisme de vieillissement le plus répandu d'une électrode négative en graphite est la croissance de la couche SEI à sa surface (voir § 1.3.2). Les inspections visuelles des électrodes négatives de la cellule neuve et des cellules vieilles sont données dans le tableau 3.9. La coloration de l'électrode négative dépend de son degré de lithiation (bleu pour LiC_{18} , rouge pour LiC_{12} et jaune pour LiC_6 [147]). La tension de vieillissement a clairement un impact très important sur la dégradation de l'électrode négative. Plus la tension augmente, plus la matière active est décollée du collecteur de courant au point de rendre visible le cuivre sur certaines zones. En effet, quand la couche SEI croît à la surface de l'électrode négative, des interactions peuvent avoir lieu entre le séparateur et l'électrode provoquant le décollement de l'électrode du collecteur lors de l'ouverture de la cellule et la séparation du séparateur de l'électrode. La couleur des surfaces des électrodes change. Bien que les changements chimiques dans la couche SEI ne soient pas toujours visibles, des changements de couleur peuvent indiquer des modifications de l'épaisseur ou de la chimie du matériau [148].

Le dépôt de lithium qui apparaît légèrement pour les cellules vieillissant à 3 V et plus fréquemment pour les cellules vieillissant à 3.8 V n'était pas prévu. En effet, pour les batteries lithium-ion, ce mécanisme à l'électrode négative est surtout rencontré durant leur cyclage ou quand elles fonctionnent à basses températures [97]. Dans [142], des cellules commerciales Graphite/NMC de 16 Ah qui ont subi des essais de vieillissement calendaire à 45°C et 60°C ont présenté un dépôt blanc à l'électrode négative révélé lors des analyses post-mortem. Il s'est avéré que ce dépôt avait pour cause les caractérisations périodiques (le même phénomène n'ayant pas été constaté pour les essais sans interruption périodique). Par conséquent, dans notre cas, il est possible que la perte de lithium produite durant les caractérisations périodiques ou finales contribue à la formation du métal de lithium visible à la surface de l'électrode négative.

Afin d'analyser la croissance de la couche SEI à la surface des électrodes négatives vieilles, leur masse a été mesurée et comparée à celle de l'électrode négative neuve. Pour cela, six pastilles par électrode ont été lavées avec du DMC, séchées et pesées avec une balance (Mettler Toledo) de précision de +/- 0.1 mg. La mesure de masse a été réalisée dans la boîte à gant pour éviter que les électrodes prennent de la masse à cause de l'humidité. Les pourcentages d'augmentation de la masse (m(%)) mesurée à l'interface (au début du déroulement de l'électrode négative), au milieu (à la moitié du déroulement complet de l'ensemble) et au centre (à la fin du déroulement de l'ensemble) du bobineau se trouvent dans le tableau 3.10. La masse de l'électrode négative augmente avec l'élévation de la tension de vieillissement. Ceci est un indicateur de la croissance de la couche SEI avec la tension conformément aux inspections visuelles.

Tableau 3.9. Inspections visuelles des électrodes négatives des LiC après essais de vieillissement calendaire à 70°C pendant 20 mois à 2.2 et 3 V, et 17 mois à 3.8 V.

	Graphite	Commentaires
Cellule neuve		<ul style="list-style-type: none">Électrode lithiée dont la surface possède des colorations qui varient de marron à gris.

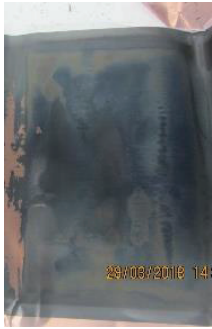


Cellules vieilles à 70°C	FC 2.2 V		<ul style="list-style-type: none"> • Électrode lithiée dont la surface possède des colorations inhomogènes qui varient entre les couleurs bleue et rouge indiquant des états de lithiation différents des particules en surface. • Délamination de l'électrode du collecteur de courant surtout dans les zones de pliure.
	FC 3 V		<ul style="list-style-type: none"> • Électrode lithiée dont la surface possède des colorations inhomogènes qui varient entre les couleurs bleue et marron indiquant des états de lithiation différents des particules en surface. • Délamination de l'électrode du collecteur de courant surtout dans les zones de pliure. • Présence de quelques zones avec dépôts blancs visibles à l'œil nu
	FC 3.8 V		<ul style="list-style-type: none"> • Électrode lithiée dont la surface possède des colorations plus homogènes qui varient entre le bleu et le marron. • Délamination plus fréquente de l'électrode du collecteur de courant surtout dans les zones de pliure. • Présence de plusieurs zones étendues avec dépôts blancs visibles à l'œil nu.

Tableau 3.10. Pourcentages d'augmentation des masses des électrodes mesurées à trois endroits différents.

Condition de vieillissement calendaire à 70°C	m(%)		
	Interface	Milieu	Centre
FC 2.2 V	0	0.2	0.3
FC 3 V	0.9	1.5	0.7
FC 3.8 V	1.2	3.1	1.4

Les électrodes ont été observées par le MEB qui permet de visualiser la morphologie de la surface des matériaux. Le MEB est souvent combinée avec l'analyse EDX afin de déterminer la composition chimique de la zone étudiée [143]. La figure 3.35 montre des images prises par le MEB des électrodes négatives de graphite récupérées sur la cellule neuve de référence et sur les cellules vieilles aux différentes conditions.

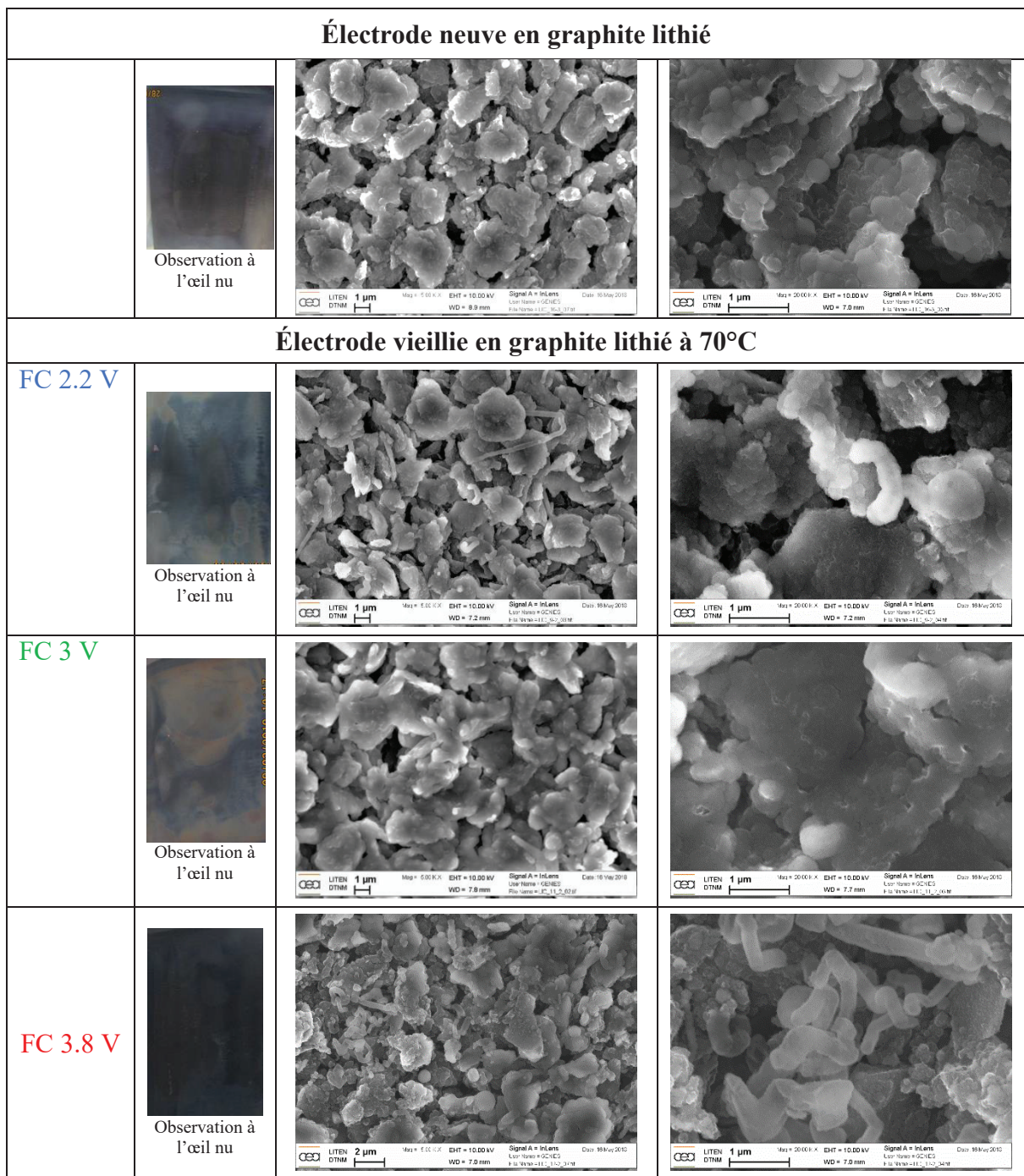


Figure 3.35. Comparaison entre les images réalisées par le MEB de l'électrode neuve et des électrodes vieilles à 70°C.

L'électrode en graphite provenant de la cellule qui a vieilli à 2.2 V possède une surface assez similaire à l'électrode neuve. Néanmoins, quelques filaments très dispersés sont visibles. Sur l'image correspondant à la cellule qui a vieilli à 3 V, les particules semblent recouvertes par une couche de surface. Il existe des zones avec un dépôt blanc en forme de filaments. Pour la cellule vieillie à 3.8 V, la surface de son électrode négative présente aussi des dépôts de filaments qui sont non couvrants et non visibles à l'œil nu. Des zones avec des particules présentant un effet irisé sont aussi observées. Le tableau 3.11 présente pour toutes les cellules le pourcentage de chaque élément détecté par l'EDX. Le lithium n'est pas détecté par l'EDX car il s'agit d'un élément léger.

Tableau 3.11. Pourcentage de chaque élément détecté par le MEB/EDX sur des échantillons des électrodes de graphite récupérées à partir d'une cellule neuve et des cellules vieilles.

Élément		C	F	O	P	S	Al	
%	Cellule neuve	84.2	10.28	4.9	0.48	0.15	X	
at.	Cellules vieilles à 70°C	FC 2.2 V	91.45	3.44	4.36	0.53	0.22	X
		FC 3 V	75.38	15.67	8.06	0.69	0.2	X
		FC 3.8 V	71.22	17.22	10.09	0.85	0.26	0.37

À 3 et 3.8 V, le taux de fluor augmente montrant ainsi une formation possible de LiF. Les zones avec un dépôt blanc possèdent un pourcentage de fluor important. L'aluminium apparaît dans les zones irisées qu'on peut observer sur la surface de l'électrode négative provenant de la cellule qui a vieilli à 3.8 V. Ceci montre la décomposition du collecteur de courant positif du LiC et la migration de particules vers l'électrode négative.

Les mesures de surface BET ont été appliquées aux électrodes négatives. Les résultats se trouvent dans le tableau 3.12.

Tableau 3.12. Comparaison des surfaces spécifiques des électrodes négatives.

	Cellule neuve	Cellules vieilles à 70°C		
		FC 2.2 V	FC 3 V	FC 3.8 V
Surface BET (m ² /g)	4.55	6.06	3.94	7.84

Les surfaces des électrodes ayant vieilli à 2.2 et 3.8 V augmentent montrant une diminution de la taille des particules de carbone durant le vieillissement. Pour les électrodes négatives en carbone utilisées dans les batteries lithium-ion, la perte de charge irréversible peut être révélée grâce à l'augmentation de la surface spécifique BET due aux particules de taille réduite ne pouvant alors plus intercaler les ions lithium solvatés [149]. Une perte de lithium irréversible de l'électrode négative induit alors la diminution de la capacité du LiC qui est observée pour les cellules vieillissant à 2.2 et 3.8 V.

3.6.4 Les électrodes positives

Suivant la littérature, le mécanisme de vieillissement principal de l'électrode positive est le bouchage des pores du charbon actif compte tenu de réactions parasites entre les groupes fonctionnels présents sur sa surface et les composants de l'électrolyte (voir § 1.3.3). Ce phénomène n'est pas visible à l'œil nu en raison des porosités de dimension nanométrique. De fait, les inspections visuelles ne montrent pas de différences entre les surfaces de l'électrode neuve et des électrodes vieilles. Néanmoins, il a été constaté lors du démontage que l'électrode positive de la cellule vieillie à 3.8 V est très fragile. Une délamination importante de la matière active du collecteur de courant a été découverte comme on peut le voir sur la figure 3.36. De plus, le séparateur en face de cette électrode a une couleur brunâtre et ses feuilles sont très adhérentes. Ceci pourrait être dû à la dégradation thermique et électrochimique du LiPF₆. En effet, dans [150], les stabilités thermiques de deux électrolytes contenant le même solvant mais des sels différents, LiPF₆ et LiN(SO₂C₂F₅)₂ ont été comparées. Les inspections visuelles ont montré que seulement la couleur de l'électrolyte contenant du LiPF₆ a changé à haute température. Elle est devenue de plus en plus foncée à des hautes températures, comme par exemple à 60°C. Ces observations permettent de justifier la forte augmentation de la résistance série des cellules vieilles à 3.8 V



Figure 3.36. Photo de l'électrode positive provenant de la cellule vieillie à 3.8 V et 70°C pendant 17 mois.

Les mesures de surface BET ont été appliquées aux électrodes positives préalablement lavées au Soxhlet pendant 48 heures avec de l'ACN et grattées. Les résultats se trouvent dans le tableau 3.13.

Tableau 3.13. Comparaison des surfaces spécifiques des électrodes positives.

	Cellule neuve	Cellules vieilles à 70°C		
		FC 2.2 V	FC 3 V	FC 3.8 V
Surface BET (m ² /g)	1341	1199	1375	1156

Les surfaces actives des électrodes positives des cellules vieilles à 2.2 et 3.8 V ont diminué montrant un potentiel bouchage des pores produisant une perte de capacité. Les capacités des électrodes positives respectives ont alors diminué. Comme vu précédemment les capacités des électrodes négatives ont aussi diminué à cause de la perte d'ions lithium cyclables. Ces analyses post-mortem sont donc conformes avec les pertes de capacité constatées de ces cellules.

Afin d'analyser les caractéristiques électrochimiques des électrodes, des cellules de type pile bouton symétriques ont été fabriquées suivant le protocole expliqué dans le paragraphe suivant.

3.6.5 Analyses électrochimiques

Les mesures électrochimiques réalisées permettent d'isoler les deux électrodes afin de déterminer leurs impédances séparément. Elles sont intégrées dans des cellules de type pile bouton symétriques qui comportent une pastille d'une électrode donnée en face d'une autre pastille constituée de la même électrode.

Les électrodes des LiC étudiées sont bifaces. Afin de garantir un fonctionnement optimal des piles bouton et avoir un bon contact entre les différents composants, il faut donc gratter l'une des deux faces. L'électrode biface est découpée sous forme d'un carré (5 cm environ de côté) et collée avec un ruban adhésif sur une plaque de verre. La matière active supérieure est ensuite retirée par essuyage avec un papier doux imbibé de NMP (N-Méthyl-2-pyrrolidone). Comme l'électrode négative a été enduite sur une grille de cuivre, la quantité de NMP a été minimisée pour ne pas dégrader la face en contact avec la plaque de verre qui est analysée par la suite. Après un dernier essuyage avec du DMC permettant d'éliminer les traces de NMP, l'électrode alors monoface est découpée en plusieurs disques de 14 mm de diamètre. Ces opérations ont été réalisées dans une boîte à gants. Les électrodes sont ensuite appariées

dans une pile bouton et séparées par deux membranes de séparateur (Viledon en polypropylène et Celgard 2400 en polyéthylène) suivant le montage de la figure 3.37. Les cellules pile bouton ont été dupliquées pour chaque montage étudié afin de vérifier la reproductibilité des résultats.

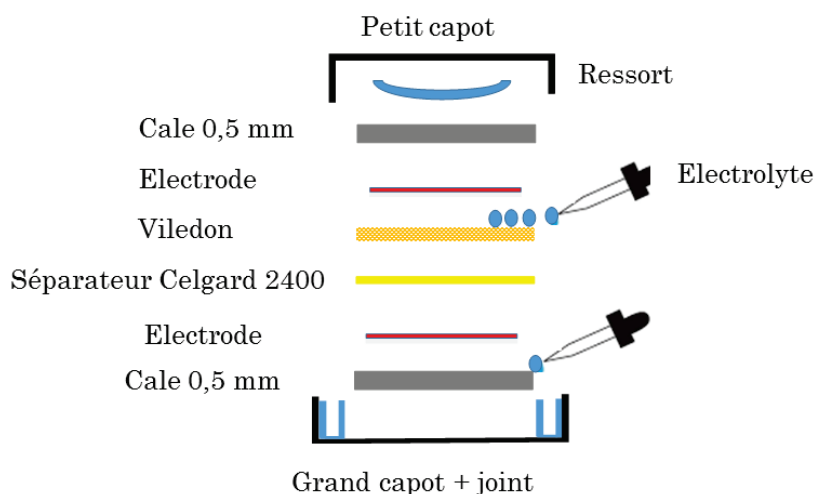


Figure 3.37. Schéma du montage d'une cellule pile bouton.

Les impédances des cellules pile bouton fabriquées ont été mesurées en utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique sur une bande de fréquence allant de 100 mHz à 100 kHz avec une excitation en tension d'amplitude 5mV. Les diagrammes de Nyquist de quatre cellules pile bouton formées par des électrodes positives provenant de quatre LiC démontés se trouvent sur la figure 3.38.

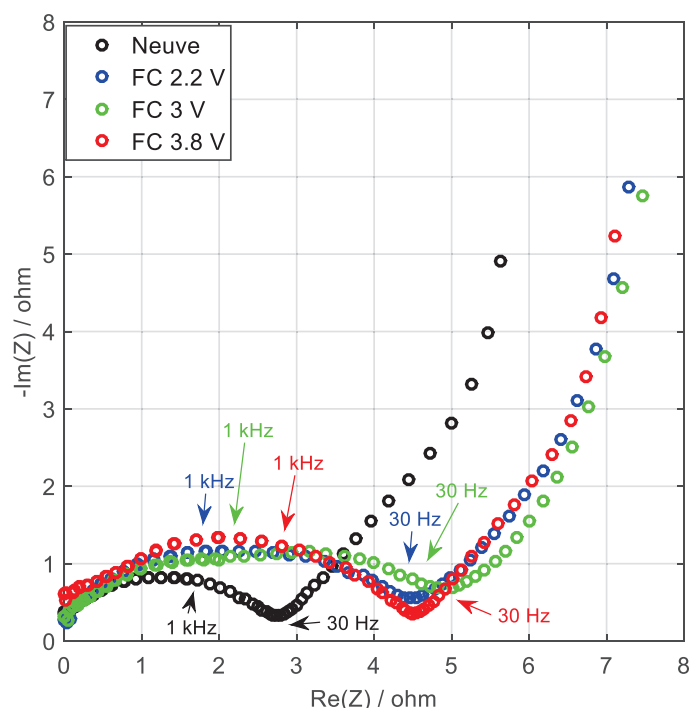


Figure 3.38. Comparaison des diagrammes de Nyquist des cellules pile bouton symétriques, chacune formée par des pastilles provenant d'une électrode positive d'un LiC démonté.

Les diagrammes de Nyquist des électrodes vieilles ne montrent pas une différence majeure entre elles. Par contre, par rapport au diagramme de Nyquist de l'électrode positive

neuve, on peut conclure que la résistance des électrodes a augmenté comme les valeurs des parties réelles de l'impédance sont plus élevées après vieillissement. La figure 3.39 montre les diagrammes de Nyquist de quatre cellules pile bouton formées par des électrodes négatives provenant des quatre LiC démontés.

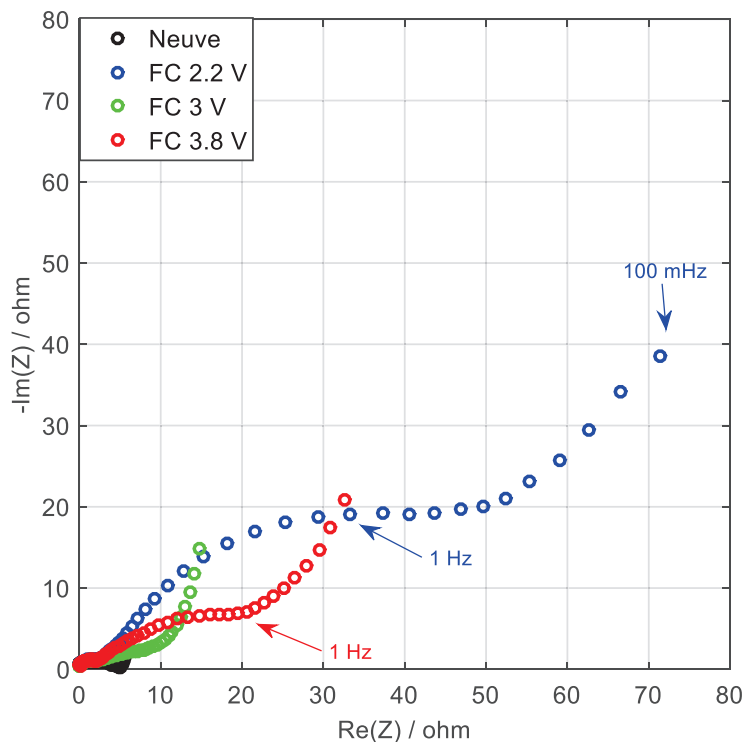


Figure 3.38. Comparaison des diagrammes de Nyquist des cellules pile bouton symétriques, chacune formée par des pastilles provenant d'une électrode négative d'un LiC démonté.

Les diagrammes de Nyquist des trois cellules vieilles diffèrent clairement du diagramme de Nyquist de la cellule neuve. La plus grande différence est observée pour l'électrode de la cellule vieillie à 2.2 V. En revanche, les analyses post-mortem précédentes n'avaient pas montré des dégradations majeures à la surface de cette électrode. Afin de mieux comprendre les changements éventuels qui affectent l'électrode négative aux différentes tensions, la figure 3.39 présente deux agrandissements des diagrammes de Nyquist aux moyenne et haute fréquences. Le diagramme de Nyquist de l'électrode neuve correspond au diagramme d'une électrode en graphite complètement lithié. En effet, la figure 3.40 montre l'évolution du diagramme de Nyquist d'une demi-pile Graphite/Lithium durant sa décharge [151]. La décharge de la pile induit l'intercalation des ions lithium dans les couches de graphite, ce qui diminue le potentiel de l'électrode de graphite. Deux demi-cercles apparaissent dans ce diagramme : le premier en haute fréquence est lié à la SEI et le deuxième en basse fréquence (en dessous de 1 Hz) est lié à l'intercalation des ions lithium dans le graphite. La taille de ces demi-cercles est réduite à la fin de la lithiation, ce qui reflète le comportement de l'électrode de graphite issue d'un LiC neuf (voir la figure 3.39).

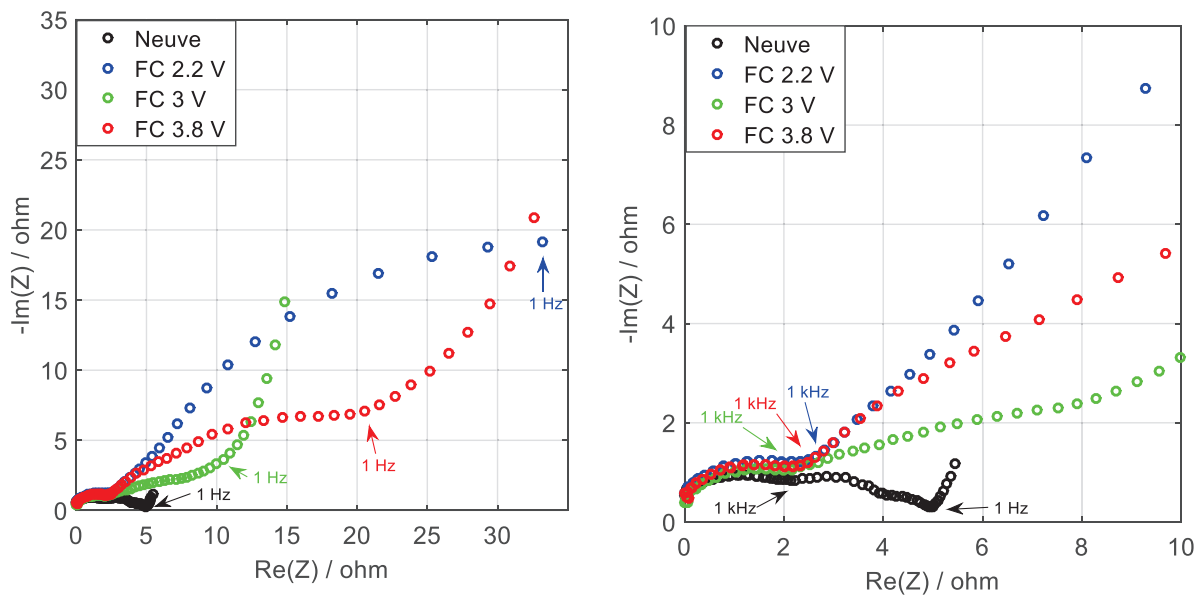


Figure 3.39. Agrandissements des diagrammes de Nyquist des cellules pile bouton symétriques, chacune formée par des pastilles provenant d'une électrode négative d'un LiC démonté.

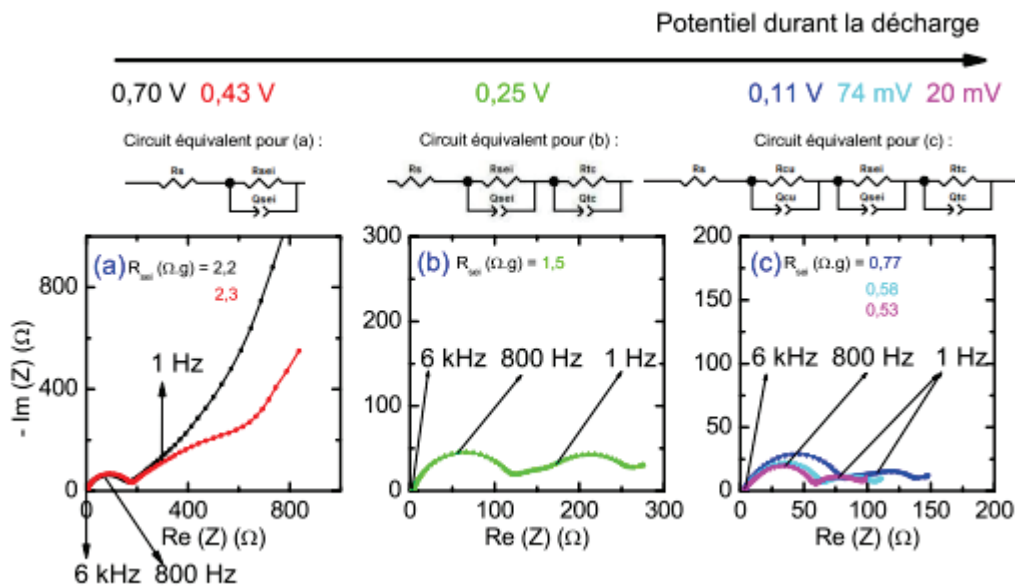


Figure 3.40. Evolution des diagrammes de Nyquist de l'impédance d'une demi-pile Graphite/Lithium durant la décharge (lithiation du graphite) [151].

Les diagrammes de Nyquist des électrodes vieilles possèdent des demi-cercles de plus grandes tailles qui indiquent une dérive de potentiel de l'électrode négative. Dans le paragraphe 3.5, nous avons montré d'après l'évolution de la capacité du LiC en fonction de sa tension après vieillissement que l'électrode négative n'a plus le même état de charge. Pour la cellule qui a vieilli à 3 V, le potentiel neutre a dérivé peu, de 3 à 2.8 V. Cela est confirmé sur la figure 3.38 où nous pouvons remarquer que l'électrode négative de ce LiC a le moins vieilli. Pour les cellules qui ont vieilli à 2.2 et 3.8 V, nous avons trouvé que le potentiel neutre a dérivé à une valeur plus petite ou égale à 2.2 V. D'après la figure 3.38, l'électrode négative du LiC vieilli à 2.2 V a perdu des ions lithium cyclables plus que l'électrode négative du LiC qui vieilli à 3.8

V. Par conséquent, le potentiel neutre du LiC vieilli à 2.2 V est plus faible que celui correspondant au LiC vieilli à 3.8 V. La croissance de la couche SEI a été surtout constatée sur les électrodes négatives des cellules vieilles à 3 et 3.8 V (voir § 3.6.3). Ce phénomène peut être la cause principale de l'augmentation du potentiel de leurs électrodes engendrant de telles évolutions de leur diagramme de Nyquist. Quant au LiC vieilli à 2.2 V, une modification de la couche SEI n'avait pas été prouvée ni sur la morphologie de la surface de son électrode négative, ni sur sa composition chimique. Nous pouvons donc attribuer cette dérive de potentiel consécutive de l'électrode négative à l'adsorption irréversible des ions lithium par les groupes fonctionnels présents à la surface de l'électrode positive, comme explicité dans le paragraphe 3.5.

D'après ces analyses post-mortem, nous avons pu valider nos hypothèses sur les mécanismes de vieillissement engendrant une diminution de la capacité des LiC. La très forte augmentation de la résistance des cellules vieilles à 3.8 V ne semble pas liée au vieillissement des deux électrodes. Ce mécanisme spécifique à cette tension de vieillissement peut être causé par la dégradation de l'électrolyte liée à la tension élevée et à la dégradation du collecteur de courant positif qui dégrade les contacts (voir la figure 3.36).

3.7 Synthèse sur les mécanismes de vieillissement mis en jeu

Vu la composition hybride d'un LiC, les mécanismes de vieillissement dépendent fortement de leur état de charge (reflété par leur tension à leurs bornes). La courbe de variation de la capacité en fonction de la tension permet d'interpréter les dégradations engendrées. D'après les essais de vieillissement accéléré appliqués, nous avons pu distinguer deux principaux mécanismes dont les origines diffèrent d'une tension à l'autre, à savoir :

- la perte des ions lithium pré-intercalés dans l'électrode négative,
- le bouchage des pores de l'électrode positive.

Les graphes de la figure 3.41 résument, sur la capacité du LiC, les effets du bouchage des pores de l'électrode positive ainsi que la perte des ions lithium pré-intercalés dans l'électrode négative. Le bouchage des pores de l'électrode positive engendre une diminution de la valeur de la capacité, comme montré sur le premier graphe de la figure 3.41. À 2.2 V, les produits des réactions entre les ions lithium et les groupes fonctionnels présents sur la surface de l'électrode positive bouchent ses pores. À 3.8 V, les produits des réactions entre les composants de l'électrolyte qui se décomposent à haute température et les groupes fonctionnels provoquent aussi le bouchage des pores.

La perte des ions lithium cyclable de l'électrode négative provoque la dérive de son potentiel. Le potentiel E_{pzc} , qui correspond à la capacité minimale de la courbe de la capacité en fonction de la tension, dérive alors progressivement avec le vieillissement de 3 à moins de 2.2 V. De plus, la capacité totale du LiC diminue aussi à cause de la décroissance de la capacité de l'électrode négative provoquant une limitation de l'utilisation de la capacité totale de l'électrode positive (voir l'équation 1.8). Si les LiC sont stockés à 2.2 V, cette perte de capacité est causée par la dérive de potentiel de l'électrode positive qui adsorbe d'une façon irréversible les ions lithium. Ceci exige une désintercalation supplémentaire d'ions lithium de l'électrode négative. Par contre, si les LiC sont stockés à 3.8V, la croissance de la couche SEI à la surface de l'électrode négative est l'origine de la perte de capacité.

Dans un LiC, ces deux mécanismes sont complémentaires. Par conséquent, leurs effets respectifs accélèrent la dégradation des deux électrodes. Le deuxième graphe de la figure 3.41 montrent les effets de ces deux mécanismes combinés sur la courbe de variation de la capacité en fonction de la tension. La tension correspondante à la capacité minimale diminue ainsi que

les valeurs des capacités. Ces résultats sont bien visibles pour les cellules vieillissant à 2.2 et à 3.8 V. À 3 V, les effets de ces deux mécanismes sont moins accentués puisque nous avons trouvé une moindre dérive de la tension et une moindre diminution de la capacité. D'autres dégradations ont aussi été remarquées comme la décomposition de l'électrolyte et la dégradation du collecteur positif du courant. Le graphe de la figure 3.42 résume les mécanismes de vieillissement en fonction de la tension du LiC.

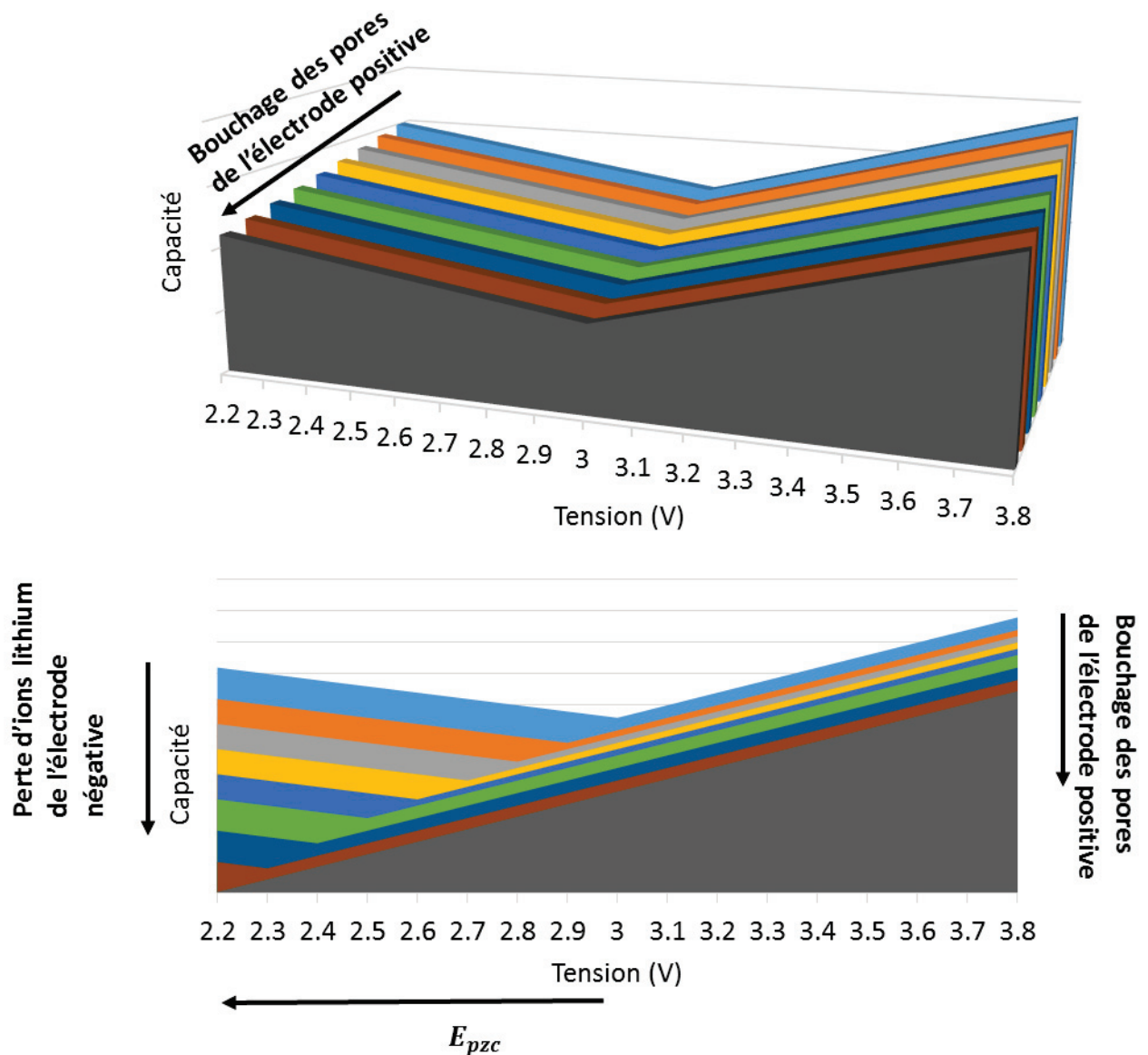


Figure 3.41. Effets des mécanismes de vieillissement sur la courbe de variation de la capacité en fonction de la tension liés à : (1) l'électrode positive, (2) les deux électrodes.

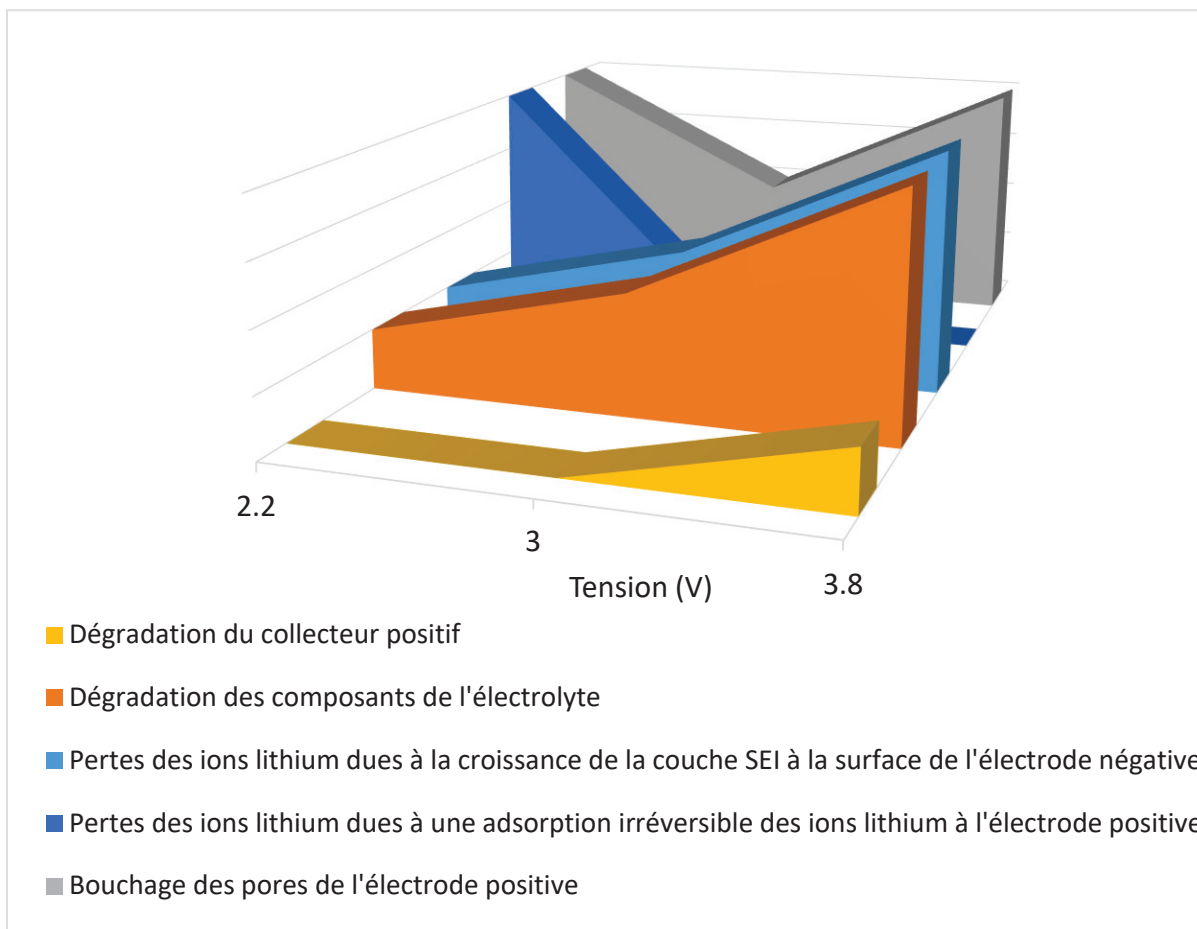


Figure 3.42. Résumé des mécanismes de vieillissement en fonction de la tension de stockage du LiC.

3.8 Conclusion sur les conditions optimales pour le stockage des LiC

En raison de la constitution hybride des LiC, les effets du vieillissement calendaire sur leur durée de vie dépendent fortement du niveau de la tension appliquée. Suite aux résultats présentés dans ce chapitre, la meilleure condition de stockage des LiC peut être déduite. Les LiC doivent toujours être stockés à un état de charge intermédiaire correspondant à une tension de 3V pour les cellules testées. A défaut, leur durée de vie est amoindrie, surtout en cas de stockage à un état complètement chargé ou déchargé. Comme la majorité des LiC commerciaux ont une composition chimique assez similaire, cette conclusion est certainement généralisable aux cellules produites par d'autres fabricants. Décharger ou charger les LiC à mi-charge avant un repos peut donc réduire le coût du système global en améliorant sa durée de vie (diminution du coût global de possession).

Il est aussi intéressant de comparer la durée de vie des supercondensateurs et celle des LiC dans des conditions similaires. Comme mentionné dans le paragraphe 1.3.3 et sur la figure 1.20, 3100 heures était la durée supportée par un supercondensateur commercial durant le vieillissement calendaire à 60°C et 2.8 V avant la diminution de sa capacité de 20% [111]. Dans notre cas d'étude, nous avons constaté que les LiC vieillissant à 3 V et 60°C ont perdu environ 2.5% de leur capacité après plus de 14000 heures. En outre, l'augmentation de leur résistance est faible. Cela confirme qu'à un niveau de tension similaire, la durée de vie des LiC, s'ils sont stockés dans des conditions optimales, peut être beaucoup plus longue que celle des supercondensateurs.

Chapitre 4

Effets du vieillissement par cyclage sur les LiC

4.1 Introduction sur le vieillissement par cyclage des LiC

La durée de vie d'un système de stockage de l'énergie électrique dépend considérablement de l'application dans laquelle il est mis en œuvre. Par conséquent, l'étude de l'impact du courant sur le cycle de vie du système est primordiale. Des profils de courant décrivant l'utilisation des supercondensateurs et des batteries lithium-ion ont déjà été utilisés afin d'accélérer leur vieillissement. Par exemple, dans [19], le profil qui représente le cycle de conduite d'un véhicule hybride a été employé pour étudier la durée de vie des supercondensateurs dans ce type d'usage. Par ailleurs, des essais permettant de définir des lois de vieillissement avec prise en compte du courant efficace ont été effectués [152]. Pour les batteries lithium-ion, des études modélisant l'impact de l'augmentation de la température sur leur vieillissement avec des profils de courant spécifiques comme par exemple ceux propres aux véhicules électriques ont été effectuées [14]. Des essais visant à alterner l'état de charge des batteries pour analyser les effets de la combinaison des deux vieillissements calendaire et par cyclage ont été aussi effectués [9].

Vu que l'émergence des LiC commerciaux dans le monde des systèmes de stockage est récente, un seul travail de recherche connu a déjà interprété leurs dégradations durant des essais de vieillissement accéléré par cyclage [115]. Les cellules de LiC étudiées ont été cyclées avec des profils de courant émulant le cycle typique d'un vaisseau spatial en orbite basse. Ils comportent des phases à tension constante (CV), à courant constant (CC) et des phases à puissance constante. Ces essais ont montré que la durée de vie des LiC est largement supérieure à celle des batteries lithium-ion, même si ces dernières sont cyclées avec une décharge peu profonde (20 %) [115]. En général, moins la décharge est profonde, plus le cycle de vie de la batterie lithium-ion peut être long. Suivant cette étude, les LiC sont comparables aux supercondensateurs avec un nombre maximal de cycles prévu moins dépendant de la température. D'après Uno [115], dans la gamme de température inférieure à environ 40°C, les LiC offrent une durée de vie plus longue que celle des supercondensateurs, suggérant ainsi que les LiC peuvent être une source de stockage d'énergie plus légère avec une durée de vie plus longue que les supercondensateurs.

Le processus de stockage de l'énergie utilisé dans les LiC combine les phénomènes électrochimiques qui existent dans les batteries lithium-ion et les supercondensateurs. De ce fait, leurs mécanismes de vieillissement respectifs pourraient également être combinés dans les LiC. Puisque les travaux effectués dans cette thèse ne concernent pas une application spécifique, nous avons choisi d'effectuer des essais de vieillissement pouvant nous apporter des conclusions sur les mécanismes de dégradation pouvant apparaître dans la structure hybride de ces nouveaux composants. Pour cette raison, nous avons choisi trois profils de cyclage pour potentiellement distinguer les différents phénomènes qui se passent dans ces composants. Rappelons que son principe de fonctionnement qui est expliqué en détails dans le paragraphe 1.2.1 est divisé suivant deux fenêtres de potentiel. Pendant la décharge du LiC sur la première fenêtre de potentiel, du potentiel neutre (3 V) à 2.2 V, un échange d'ions entre les deux électrodes régit son fonctionnement. En effet, les cations Li^+ , qui sont pré-intercalés dans l'électrode négative, se désintercalent et migrent à travers l'électrolyte vers l'électrode positive où ils s'accumulent. Sur la deuxième fenêtre de potentiel, durant la charge, du potentiel neutre (3 V) à 3.8 V, un échange d'ions entre l'électrolyte et les électrodes se passe. En effet, les cations Li^+ qui proviennent du sel de l'électrolyte s'intercalent dans l'électrode négative tandis que les anions s'accumulent à la surface de l'électrode positive. Par conséquent, nous avons

choisi de cycliser les LiC sur ces deux fenêtres de potentiel de 2.2 à 3 V (F_1 : 2.2-3 V), de 3 à 3.8 V (F_2 : 3-3.8 V) et sur la fenêtre de potentiel complète du LiC de 2.2 à 3.8 V (F_3 : 2.2-3.8 V).

Chaque mode de fonctionnement a des effets distincts sur les caractéristiques d'un LiC. Par exemple, l'adsorption des anions à l'électrode positive sur la fenêtre F_2 génère une capacité plus élevée que l'adsorption des cations sur la fenêtre F_1 . En effet, la taille des anions, qui ne sont généralement pas solvatés par les molécules de l'électrolyte, facilite leur pénétration dans les pores de l'électrode positive [55].

Par ailleurs, la résistance série mesurée pendant la charge sur la première fenêtre de potentiel F_1 est supérieure à celle mesurée sur la deuxième fenêtre F_2 , ce qui influence les conditions de cyclage. Ainsi, afin d'assurer les mêmes conditions de vieillissement accéléré sur chaque fenêtre de potentiel, nous avons choisi de cycliser les LiC avec une quantité de charge constante Q en Ah. Le paragraphe suivant présente les étapes suivies pour le lancement des essais de cyclage.

4.2 Présentation des conditions de vieillissement

4.2.1 Présentation de la méthode suivie pour le choix des profils de courant

Comme pour les essais de vieillissement calendaire, les comportements de plusieurs échantillons doivent être analysés dans les mêmes conditions de vieillissement afin de vérifier si les résultats sont comparables. Pour cette raison, nous avons choisi de connecter plusieurs cellules de LiC en série afin qu'elle soit parcourue par le même profil de courant. Le but des essais de cyclage est de comparer ses effets sur les différentes fenêtres de potentiel : 2.2-3 V (F_1), 3-3.8 V (F_2) et 2.2-3.8 V (F_3). Lors d'une connexion en série, le contrôle des seuils de tension de chaque cellule est difficile. Pour cette raison, le cyclage à quantité de charge constante Q est le plus adapté à nos tests. Les seuils de tension ne sont alors pas fixés pour la phase de cyclage. Cette charge constante doit assurer le cyclage des cellules sur leurs fenêtres de potentiel correspondantes. De plus, afin d'accélérer le processus de vieillissement, les essais sont effectués avec un fort courant de 100 A à une température de 40°C.

Afin de trouver les quantités de charge correspondantes au cyclage sur chaque fenêtre de potentiel, nous avons effectué des essais de cyclage avec une cellule neuve de LiC sur chaque fenêtre de potentiel. La cellule a été placée dans une enceinte climatique à 40°C pendant 4 heures. Sa tension a été déchargée à la tension minimale de la fenêtre de potentiel visée. Des cycles de charge/décharge à courant constant de 100 A, respectant les seuils de tension de la fenêtre de potentiel en question, ont été ensuite lancés. La figure 4.1 montre la tension du LiC pendant le cyclage sur F_2 . La différence ΔV entre la tension maximale et la tension minimale est de 0.8 V. À partir du saut de tension $\Delta V_{R_{neuf}}$, au début de la décharge, et du courant I , la résistance série de la cellule neuve, R_{neuf} , durant le cyclage peut être calculée :

$$R_{neuf} = \frac{\Delta V_{R_{neuf}}}{I} \quad (4.1)$$

La différence de tension $\Delta V_{C_{neuf}}$, qui élimine le saut de tension causé par la résistance, permet avec le temps de décharge correspondant Δt_{neuf} de trouver une capacité équivalente durant le cyclage dénommée C_{neuf} :

$$C_{neuf} = I \times \frac{\Delta t_{neuf}}{\Delta V_{C_{neuf}}} \quad (4.2)$$

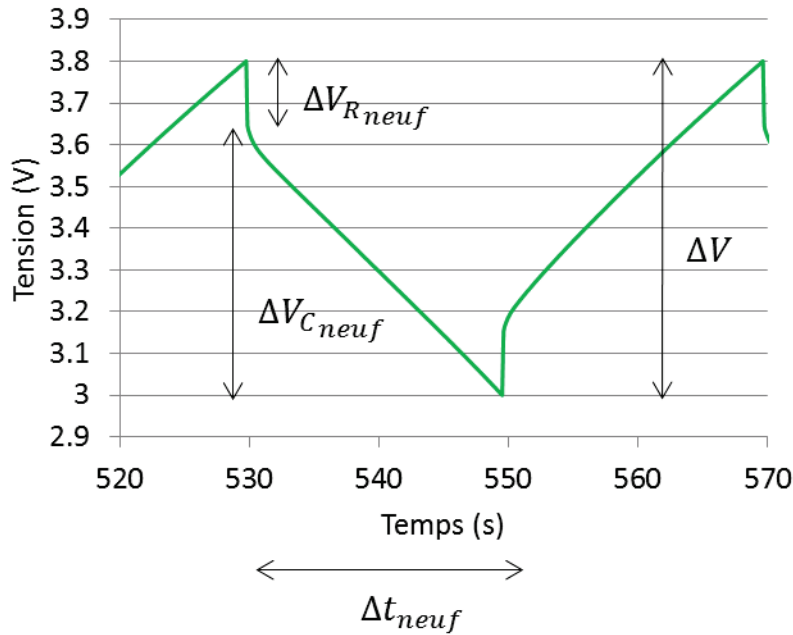


Figure 4.1. Exemple de réponse en tension d'un LiC neuf cyclé à 40°C et 100 A entre deux tensions fixes : 3-3.8 V.

La charge équivalente au cyclage entre les tensions fixées en Ah est donnée par l'équation suivante :

$$Q_{neuf} = I \times \Delta t_{neuf} \quad (4.3)$$

Comme signalé précédemment, le vieillissement affecte la capacité et la résistance de la cellule. Par conséquent, la charge équivalente à ce cyclage avant vieillissement ne restera pas constante durant le cycle de vie du LiC. En considérant la même valeur du courant, une diminution éventuelle de la capacité et une augmentation de la résistance provoqueront une diminution du temps de décharge. Par conséquent, si pour cycliser les LiC les seuils de tension ne sont pas fixés et la même charge Q_{neuf} est utilisée, les tensions maximales et minimales seront dépassées. En considérant les critères de fin de vie qui sont une diminution de la capacité de 20 % et une augmentation de la résistance de 100 %, la nouvelle différence de tension après vieillissement $\Delta V_{vieilli}$ est donnée par :

$$\Delta V_{vieilli} = \Delta V - R_{vieilli} \times I = \Delta V - 2 \times R_{neuf} \times I \quad (4.4)$$

Par conséquent, le nouveau temps de décharge dans ce cas extrême peut être estimé par :

$$\Delta t_{vieilli} = \frac{0.8 \times C_{neuf} \times (\Delta V - 2 \times R_{neuf} \times I)}{I} \quad (4.5)$$

Les calculs ont montré que $\Delta t_{vieilli}$ de la fenêtre F₂ est un peu plus grand que $\Delta t_{vieilli}$ de la fenêtre F₁ en raison de la capacité plus grande du LiC sur la fenêtre F₂. Par contre, pour pouvoir comparer les effets du cyclage sur ces deux fenêtres de potentiel, il est préférable d'utiliser la même quantité de charge pour les LiC concernés. De ce fait, en cyclant les LiC sur la fenêtre de potentiel complète F₃ de 2.2 à 3.8 V, la quantité de charge nécessaire ne représente pas le double de celle choisie pour les fenêtres de F₁ et F₂. La plus grande capacité des LiC sur la fenêtre F₂ nécessitera une quantité de charge plus grande que le double de la précédente afin d'atteindre les seuils de tension correspondants. En considérant les charges équivalentes à l'état vieilli, le tableau 4.1 résume les conditions choisies pour les vieillissements accélérés par

cyclage à 40°C. La figure 4.2 montre le profil de courant utilisé pour cycliser les cellules sur les fenêtres F_1 et F_2 et les réponses en tension respectives. La figure 4.3 présente le profil de courant appliqué sur les LiC cyclés sur la fenêtre F_3 et la réponse en tension d'un échantillon testé.

Tableau 4.1. Conditions du vieillissement par cyclage à 40°C.

Fenêtre de potentiel	Quantité de charge cyclée Q (Ah)	Amplitude du courant (A)	Nombre de cellules
F_1 : 2.2-3 V	0.27	100	3
F_2 : 3-3.8 V	0.27	100	3
F_3 : 2.2-3.8 V	0.83	100	2

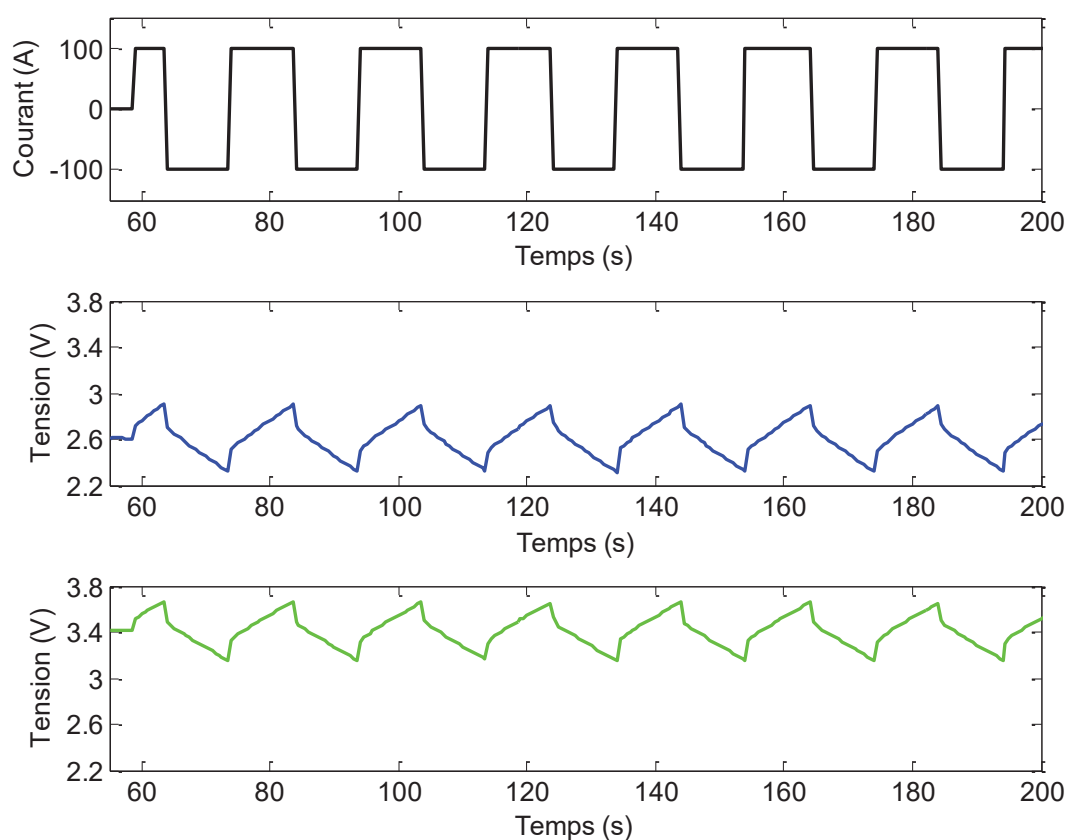


Figure 4.2. Profil de courant pour le cyclage et réponses en tension sur les fenêtres F_1 et F_2 .

4.2.2 Banc d'essai

Les cellules cyclées sur les fenêtres F_1 et F_2 sont traversées par le même courant tout au long des essais, elles ont donc été montées en série et connectées à un banc de cyclage de la société Arbin capable de fournir un courant maximal de 500 A sous 30 V. La connexion en série a été assurée par des plaques en cuivre qui possèdent une résistance série pouvant être négligée. Afin que les effets de la température de 40°C soient homogènes sur les deux fenêtres de vieillissement, la répartition des LiC dans le pack constitué repose sur la condition de ne pas avoir deux LiC cyclés sur la même fenêtre de potentiel connectés directement. Un schéma d'implantation des éléments dans le pack se trouve sur la figure 4.4.

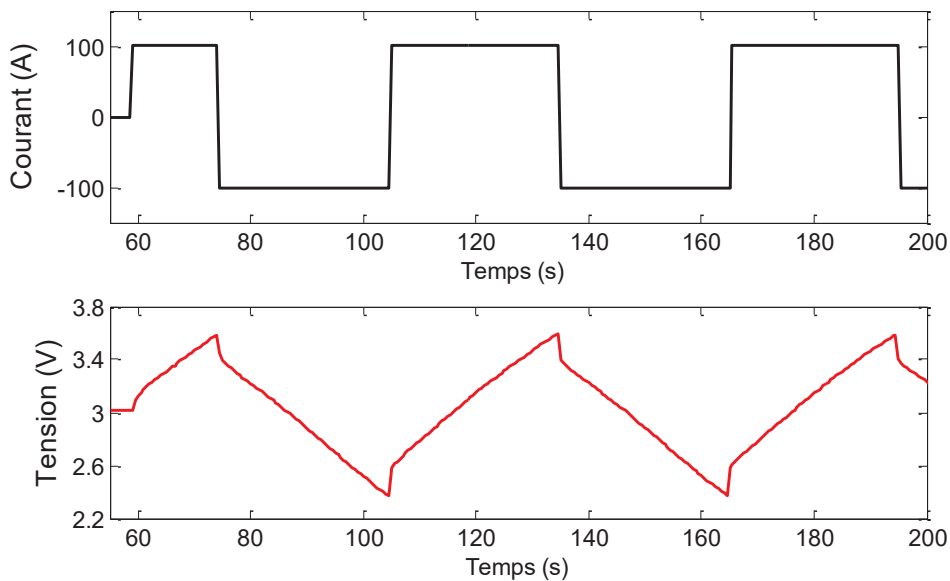


Figure 4.3. Profil de courant pour le cyclage et réponse en tension sur la fenêtre F_3 .

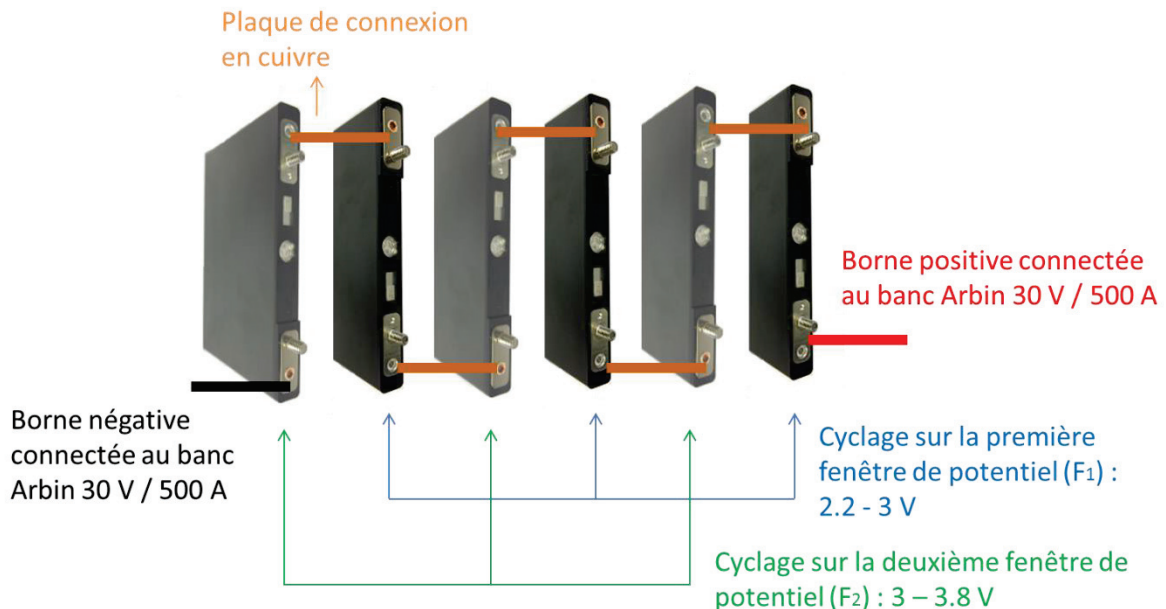


Figure 4.4. Schéma de connexion du pack des LiC cyclés sur F_1 et F_2 .

Un deuxième pack comportant les deux cellules subissant le vieillissement sur la fenêtre de potentiel complète F_3 a été connecté à un deuxième banc de cyclage Arbin pouvant délivrer un courant maximal de 200 A sous 10 V. La contrainte de la tension maximale de 10 V supportée par le banc est la raison derrière le choix de ne tester seulement que deux échantillons sur la fenêtre F_3 . En effet, au-delà de deux cellules en série dans le pack, une charge complète à 3.8 V de chaque LiC n'est plus possible.

Le banc de cyclage mesure la tension totale aux bornes du pack. Pour pouvoir surveiller la tension de chaque cellule, un système d'acquisition complémentaire a été implémenté. Il permet aussi de vérifier les températures des cellules. En effet, trois thermocouples sont fixés sur chaque LiC : à l'électrode positive, à l'électrode négative et au milieu du boîtier. Par ailleurs, pour avoir accès aux bornes des cellules sans démonter aucune connectique, chaque

LiC a été connecté à 4 bornes externes : deux pour la puissance et deux pour la mesure. La figure 4.5 présente des photos du banc d'essai ainsi constitué.

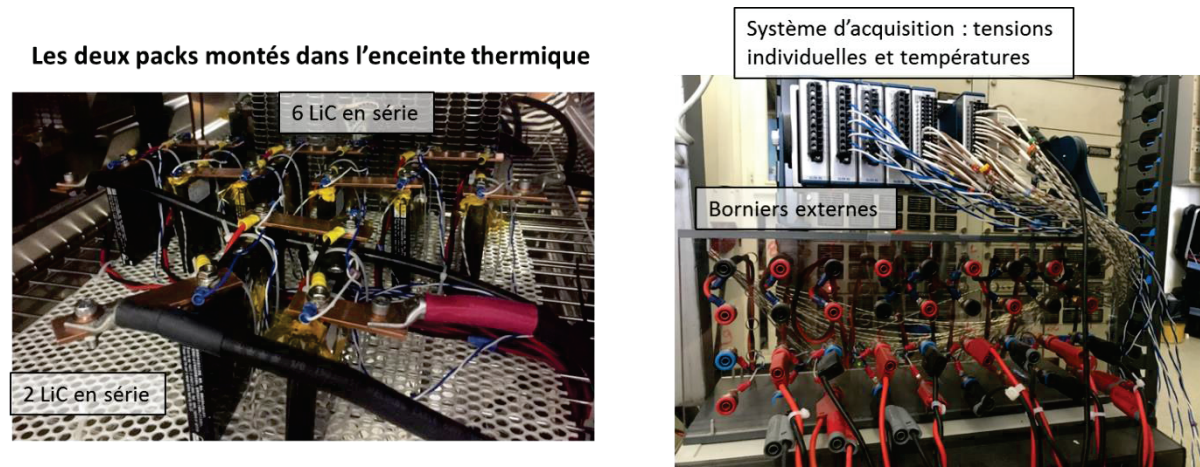


Figure 4.5. Le banc d'essai de cyclage.

Comme pour les essais de vieillissement calendaire, un protocole expérimental rigoureux a été mis en place pour les essais de vieillissement par cyclage et le suivi des propriétés des cellules.

4.2.3 Présentation du protocole de suivi du vieillissement par cyclage

Huit cellules de LiC ont été caractérisées en utilisant les méthodes de caractérisation initiales décrites (caractérisations métrique, massique, fréquentielle et temporelle, voir § 2.1.2, 2.1.3, 2.1.4). Deux cycles de charge/décharge précèdent les caractérisations fréquentielle et temporelle afin de garantir les mêmes conditions de mesure pour toutes les cellules. Les deux packs ont ensuite été formés et installés dans une chambre climatique. Chaque LiC a été connecté aux bornes extérieures de puissance et de mesure. Les étapes suivantes ont été suivies pour le lancement des tests :

- Toutes les cellules sont chargées à 3 V. À cette tension, le LiC possède un taux d'autodécharge très faible et une dégradation due au vieillissement calendaire négligeable d'après nos essais précédents. Pour cette raison, quand les cellules ne sont ni en cyclage, ni en phase de mesure, elles sont chargées à 3 V afin d'éviter des dégradations liées à des contraintes calendaires.
- La température de l'enceinte climatique est réglée à 40°C.
- Après trois heures, des caractérisations fréquentielles sont effectuées aux trois tensions caractéristiques : 2.2, 3 et 3.8 V. Ces mesures durent trois jours pour les huit échantillons.
- Les cellules sont ensuite chargées à la tension moyenne de leur fenêtre de potentiel correspondante (2.6 V pour F_1 , 3.4 V pour F_2 et 3 V pour F_3).
- Le cyclage à quantité de charge constante (0.27 Ah pour les fenêtres F_1 et F_2 et 0.83 Ah pour la fenêtre F_3) est lancé avec une première charge d'un quart de période (soit 5 secondes pour F_1 et F_2 et 15 secondes pour F_3).

Les évolutions des impédances des cellules sont suivies tout au long des essais de vieillissement par des caractérisations fréquentielles périodiques (CP) aux trois tensions caractéristiques. Le cyclage est arrêté 48 heures avant le début des mesures pour que les LiC retournent dans un état stable avant les mesures. Il est ensuite relancé directement après les CP. Pour un même LiC, deux caractérisations consécutives sont séparées par un intervalle de temps

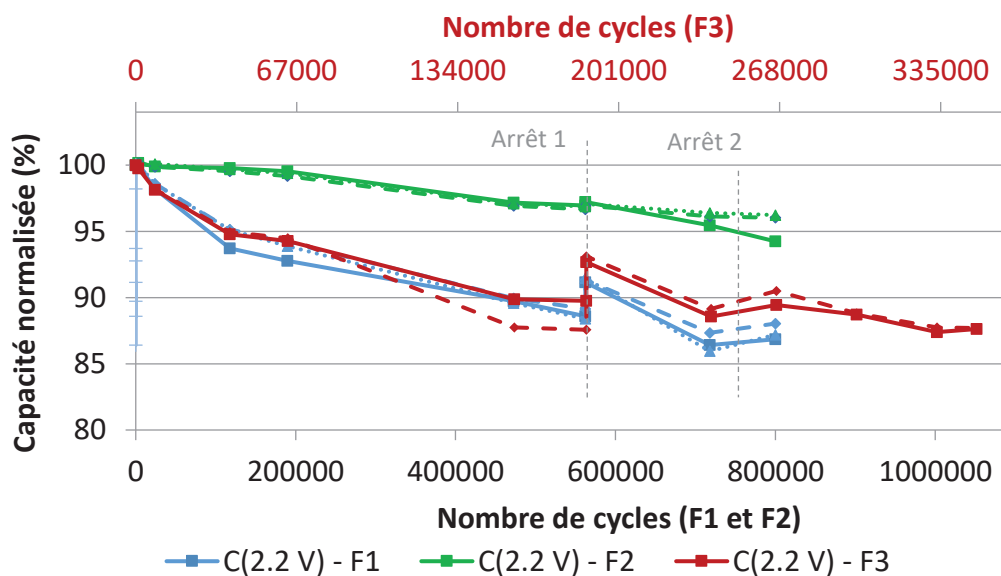
ΔT qui varie suivant l'évolution du vieillissement. L'organigramme des CP durant le vieillissement par cyclage est donné dans l'annexe 5.

Les essais de vieillissement par cyclage sur les fenêtres F_1 et F_2 ont été arrêtés involontairement après 800000 cycles, équivalents à 260000 cycles sur la fenêtre F_3 . En effet, suite à une coupure de courant, un bug s'est produit au sein de l'unité de pilotage du banc de cyclage qui est connecté aux six cellules en série. Par conséquent, les seuils de tension de sécurité n'ont pas été respectés et les cellules ont été surdéchargées. Malheureusement, les cellules n'étant plus utilisables, nous avons arrêté les essais de cyclage sur les fenêtres F_1 et F_2 . L'essai effectué sur la fenêtre F_3 a lui été prolongé jusqu'à 350000 cycles.

4.3 Interprétation des caractérisations périodiques fréquentielles

4.3.1 Évolutions des capacités et des résistances mesurées à 100 mHz

Tout au long des essais de cyclage, les capacités et les résistances des LiC ont été régulièrement extraites des mesures d'impédance à 100 mHz et 40°C pour les trois tensions caractéristiques : 2.2, 3 et 3.8 V (voir les équations (2.4) et (2.5)) [153]. Les variations des capacités et des résistances des cellules cyclées sur les fenêtres F_1 et F_2 , en fonction du nombre de cycles, peuvent être directement comparées puisque leur vieillissement a été accéléré par le même profil de courant. La quantité de charge utilisée pour le vieillissement des cellules sur la fenêtre F_3 est quant à elle approximativement le triple de celle appliquée sur les fenêtres F_1 et F_2 . Par conséquent, afin d'illustrer et de comparer l'évolution des paramètres de toutes les cellules testées, les cycles de vieillissement des cellules sur les fenêtres F_1 et F_2 sont considérés comme trois fois moins impactant que ceux appliqués aux cellules sur la fenêtre F_3 . Les capacités et les résistances ont été normalisées par rapport à leurs valeurs initiales identifiées avant le vieillissement pour chaque valeur de tension. La figure 4.6 montre ainsi les évolutions des capacités et résistances normalisées à 2.2 V de tous les échantillons.



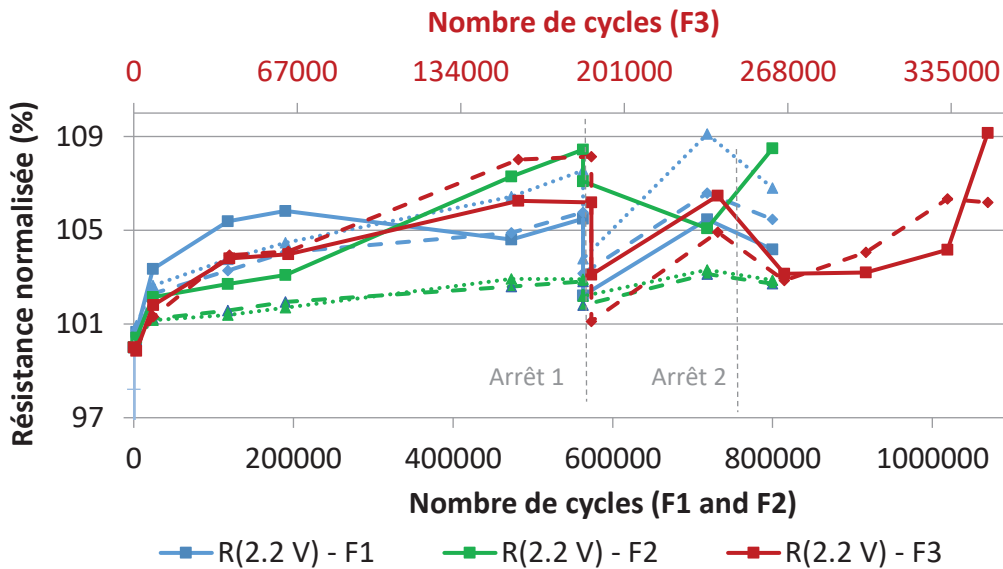


Figure 4.6. Evolutions des capacités et des résistances mesurées à 2.2 V en fonction du nombre de cycles. Chaque marqueur correspond à un LiC testé.

Les essais de vieillissement par cyclage ont été interrompus deux fois (représentés par les traits pointillés verticaux dénommés « Arrêt 1 » et « Arrêt 2 » sur la figure 4.6). Pour cette raison, les dégradations ne sont pas continues tout au long de la période des tests. Des phénomènes de régénérations, suite aux arrêts des essais, ont provoqué une augmentation de la capacité et une diminution de la résistance. Les capacités des cellules cyclées sur les fenêtres F₁ et F₃ diminuent fortement. Si les valeurs des échantillons vieillissant dans la même condition de vieillissement sont moyennées, une diminution de 13 % peut être observée après environ 800000 cycles pour les cellules vieillissant sur la fenêtre F₁ et 10 % après environ 260000 cycles pour les cellules vieillissant sur la fenêtre F₃. La suite des essais des cellules vieillissant sur la fenêtre F₃ ont abouti à une diminution de capacité de 13 % après 350000 cycles. Les échantillons vieillissant sur la fenêtre F₂ présentent une diminution moins importante de la capacité puisqu'elle est de 4 % après 800000 cycles.

L'augmentation de la résistance la plus importante est également observée pour les cellules vieillissant sur les fenêtres F₁ et F₃. Notons également que les augmentations des valeurs de résistance restent très limitées (<10%). Par contre, nous pouvons remarquer que les mécanismes causant l'élévation de la résistance sont très réversibles puisqu'après chaque période d'arrêt, une diminution importante des résistances est remarquée. Les cellules vieillissant sur la fenêtre F₂ gagnent seulement 2 % de résistance excepté une cellule dont la résistance augmente de manière significative (8%) par rapport aux autres (courbe en trait plein vert sur la figure 4.6). Nous avons constaté que l'augmentation de cette dernière résistance était causée par l'oxydation de la plaque de connexion en cuivre. Pour cette raison, son évolution n'est pas prise en considération dans la suite.

Les résultats des paramètres mesurés à 3 V sont donnés sur la figure 4.7. Le changement des capacités des cellules vieillissant sur les fenêtres F₂ et F₃ est négligeable. Une petite diminution peut être détectée pour les cellules vieillissant sur la fenêtre F₁, d'environ 5 %. L'augmentation de la résistance est moindre par rapport à celle trouvée à 2.2 V pour toutes les cellules. À 3.8 V, comme on peut le voir sur la figure 4.8, les caractéristiques varient de façon similaire à celles établies à 2.2 V. En effet, les capacités des cellules vieillissant sur les fenêtres F₁ et F₃ sont les plus affectées par le cyclage mais avec un taux inférieur à celui trouvé à 2.2 V. Les cellules vieillissant sur la fenêtre F₁ perdent 9 % après 800000 cycles et les cellules

vieillissant sur la fenêtre F₃ perdent 8.5 % après un nombre équivalent correspondant à 260000 cycles. Pour les essais sur la fenêtre F₃, seulement 1% de diminution de capacité supplémentaire apparaît après les 84000 cycles suivant. Les cellules vieillissant sur la fenêtre F₂ perdent environ 5 % de leur capacité initiale à 3.8 V. La réversibilité de l'augmentation de la résistance est aussi observée à 3.8 V après chaque arrêt des essais.

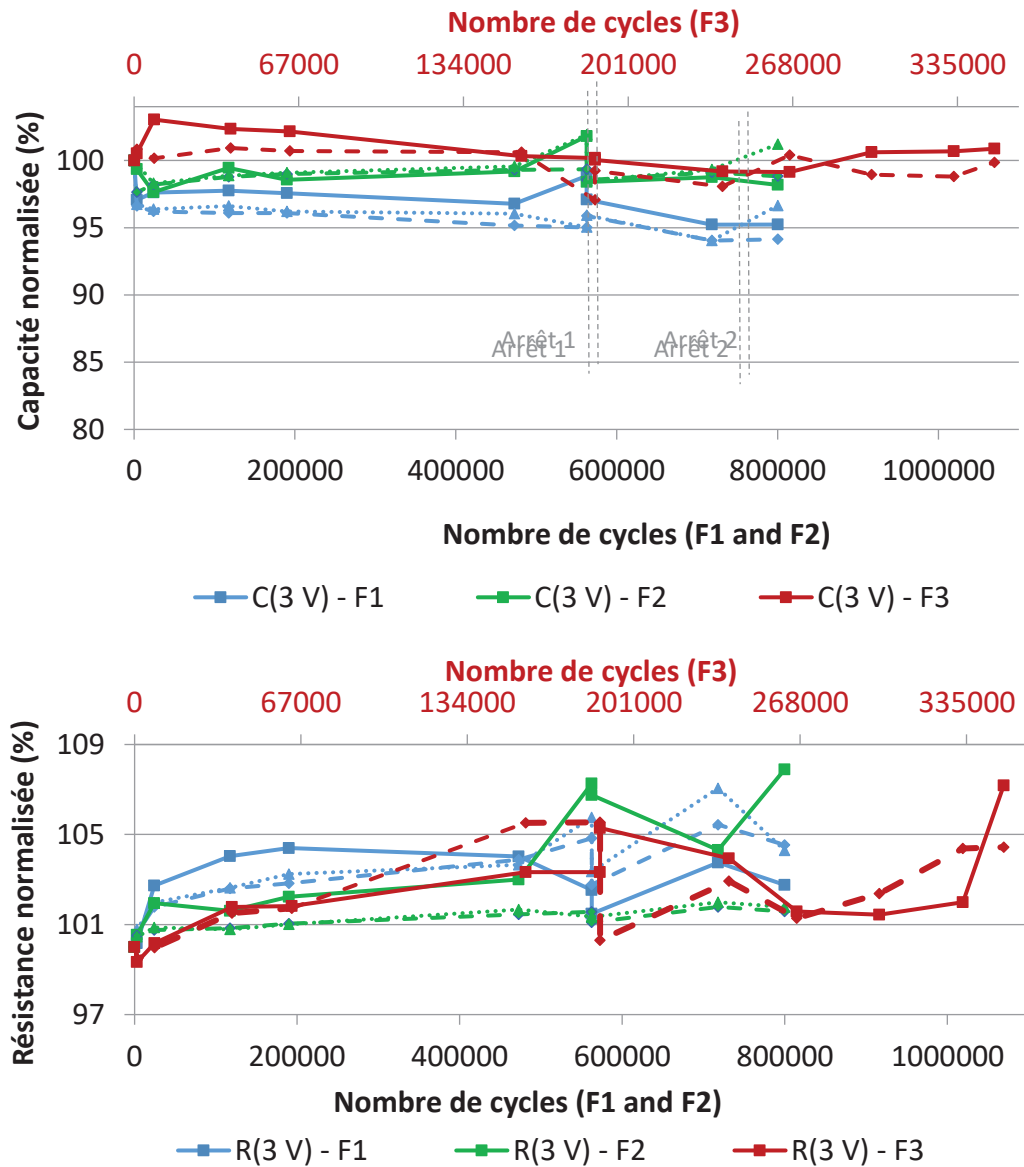


Figure 4.7. Evolutions des capacités et des résistances mesurées à 3 V en fonction du nombre de cycles. Chaque marqueur correspond à un LiC testé.

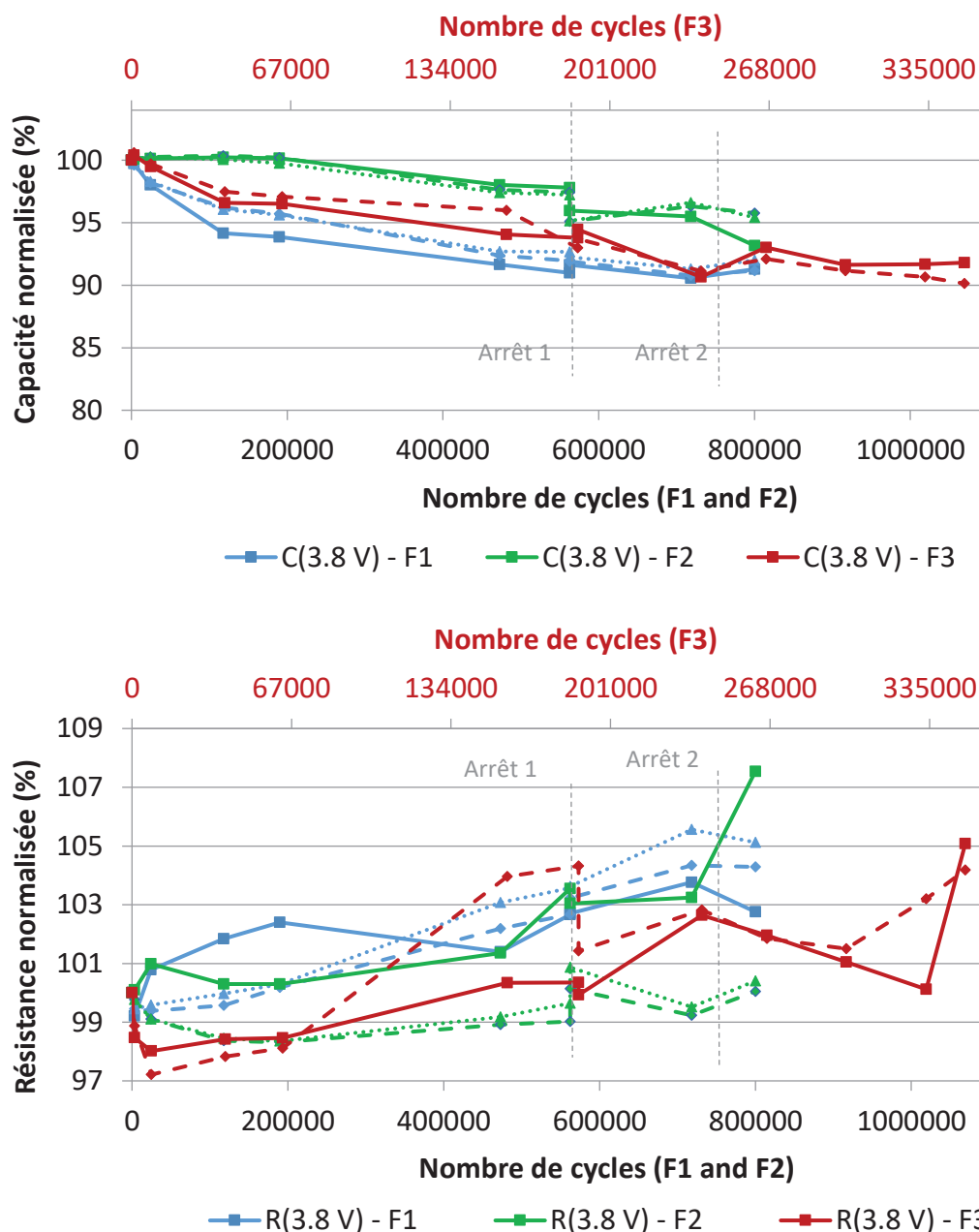


Figure 4.8. Evolutions des capacités et des résistances mesurées à 3.8 V en fonction du nombre de cycles. Chaque marqueur correspond à un LiC testé.

Le constat est que le cyclage sur la plage 2.2-3 V est le test le plus dommageable pour les LiC. L'échange des ions lithium entre les deux électrodes semble être le phénomène le plus sollicitant lors d'un cyclage continu. Le vieillissement sur la plage 3-3.8 V ne produit pas une telle dégradation de performance. En effet, la diminution de la capacité et l'augmentation de la résistance, mesurées aux trois valeurs de tension, ne sont pas très importantes dans ce cas même après plus de 800000 cycles. Le stockage et la génération d'électricité dans cette fenêtre de tension sont basés sur l'échange des ions entre chaque électrode et l'électrolyte. Lorsque les deux modes ont été combinés sur la fenêtre de tension totale 2.2-3.8 V, les dégradations sont significatives. L'influence majeure sur le vieillissement vient donc des phénomènes qui se passent sur la fenêtre de potentiel allant de 2.2 à 3 V.

Durant le cyclage à quantité de charge constante, les tensions en fin de charge et décharge varient avec le vieillissement à cause de la diminution de la capacité et l'augmentation de la résistance. Néanmoins, comme durant ces essais les critères de fin de vie n'ont pas été atteints, les tensions seuils n'ont pas été dépassées. L'annexe 6 montre une comparaison des réponses en tension des cellules à plusieurs stades de vieillissement.

Afin d'extraire plus d'informations sur les changements qui se passent au sein des cellules, nous avons analysé les évolutions des spectres d'impédance. Les variations de quelques paramètres avec le nombre de cycles du modèle CPE en série avec un circuit $R||CPE$ sont présentées dans le paragraphe suivant.

4.3.2 *Suivi à l'aide du modèle CPE en série avec un circuit $R||CPE$*

Le modèle considéré dans ce travail de thèse est détaillé dans le paragraphe 2.4.4. Nous allons comparer les évolutions des résistances R_s et R_1 mesurées aux trois tensions caractéristiques pour chaque condition de vieillissement en fonction du nombre de cycles (figure 4.9). Les valeurs des paramètres des échantillons vieillissant dans la même condition sont moyennées. La résistance série R_s représente la résistance des éléments de la cellule de LiC due aux contacts, aux collecteurs et à l'électrolyte. Cette résistance varie d'une façon assez similaire aux trois tensions. La fenêtre de potentiel sur laquelle le LiC est cyclé n'a pas d'influence sur les composants que représente R_s . Les cellules subissant le cyclage sur 2.2-3 V affichent la plus grande augmentation de la résistance, de l'ordre de 5 % après 800000 cycles qui sont équivalents à 260000 cycles sur 2.2-3.8 V. L'augmentation de la résistance des cellules vieillissant sur 2.2-3.8 V arrive à 7 % après 350000 cycles. D'après les analyses post-mortem effectuées sur les cellules ayant subi les essais de vieillissement calendaire, la légère augmentation de la résistance série peut être liée à une perte d'adhésion entre le collecteur et la matière active à l'électrode négative et à la croissance de la couche SEI qui engendre une augmentation de l'adhérence entre la surface de l'électrode négative et le séparateur. La dégradation du collecteur de courant et la perte de matière active à l'électrode positive qui contribuent à une forte augmentation de la résistance série, comme constatées pour les cellules qui ont vieilli en mode FC à 3.8 V (§ 3.2.3 et 3.6.4), ne se produisent pas lors de ces essais de cyclage. Par contre, les dégradations des cellules sont partiellement réversibles surtout pour les cellules vieillissant sur la fenêtre F_3 . En effet, une diminution importante de la résistance série est remarquée après chaque arrêt des tests. Pour cela, nous allons comparer ultérieurement les caractérisations initiales et finales effectuées à 25°C de ces cellules afin de quantifier les dégradations irréversibles.

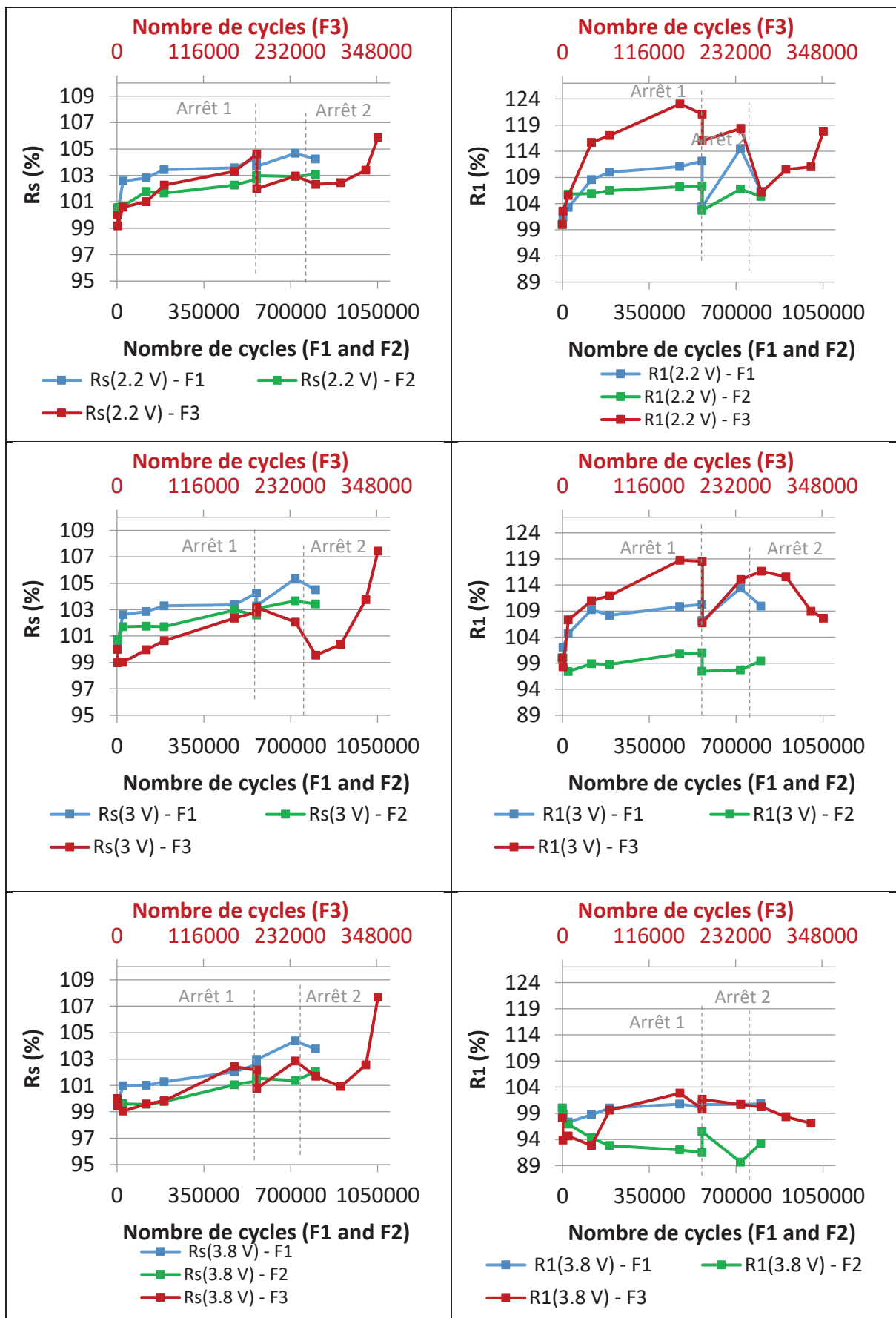


Figure 4.9. Evolutions de R_s et R_1 mesurées à 2.2, 3 et 3.8 V pour les trois essais de cyclage.

La résistance de transfert de charge R_1 augmente le plus lorsqu'elle est mesurée à 2.2 V et pour les cellules vieillissant sur 2.2-3.8 V (21 %). Pour les cellules vieillissant sur les fenêtres F_1 et F_2 , les augmentations de la résistance sont respectivement de 12 % et 8 %. À 2.2 V, l'état de charge de l'électrode négative est le moins élevé puisqu'un certain nombre de cations Li^+ se sont désintercalés des couches de carbone et ont été attirés par l'électrode positive. L'augmentation de la résistance peut révéler un changement de l'état de charge de l'électrode négative à 2.2 V. En effet, dans [151], il a été démontré, que plus l'état de charge d'une électrode en graphite lithié diminue, plus sa résistance de transfert de charge augmente. De plus, dans [139], les groupes fonctionnels qui existent à la surface du charbon actif ont été suspectés d'être à l'origine de l'adsorption irréversible d'ions lithium contribuant au bouchage des pores de cette électrode empêchant alors les ions lithium cyclables, qui ont une taille importante par rapport aux anions, d'entrer dans les micropores. Dans [154], les produits des réactions parasites au cours du vieillissement issus d'un cyclage continu sont suspectés d'être placés à l'entrée des pores de l'électrode en charbon actif d'un supercondensateur. Par conséquent, si les tests sont arrêtés, les produits qui bouchent l'entrée des pores peuvent se libérer facilement. Cela peut expliquer les phénomènes de régénération qu'on trouve dans les LiC.

La résistance de transfert de charge R_1 mesurée à 3 V n'augmente pas pour les cellules vieillissant sur la fenêtre F_2 . À 3 V, l'électrode positive est presque à l'état neutre pour un LiC neuf. Quand la cellule vieillit, l'état de l'électrode positive peut changer à cause de la dérive de potentiel de l'électrode négative. Il semble donc que les cellules qui soient cyclées sur la fenêtre F_2 conservent cet état neutre de l'électrode positive puisque leur résistance ne varie pas à cette tension. Cela élimine donc la dérive de potentiel éventuelle à l'électrode négative pour ces cellules. Les résistances R_1 des autres cellules vieillissant sur les fenêtres F_1 et F_3 augmentent fortement à 3 V montrant ainsi une dérive possible de potentiel de l'électrode négative.

Pour un LiC neuf chargé à 3.8 V, les anions PF_6^- s'accumulent à la surface de l'électrode positive. L'avantage de ces ions est leur petite taille qui améliore leur pénétration dans les pores de taille réduite. Par conséquent, même si les produits de vieillissement bouchent en partie des pores de l'électrode positive, il est possible qu'ils puissent continuer à pouvoir rentrer. La résistance des cellules vieillissant sur les fenêtres F_1 et F_3 ne varie presque pas à 3.8 V. Celle des cellules vieillissant sur la fenêtre F_2 diminue au cours des tests de cyclage.

Les évolutions de ces deux résistances prouvent encore une fois que le cyclage des LiC sur la fenêtre de potentiel allant de 3 à 3.8 V provoque qu'une détérioration très légère des cellules. Grâce aux caractérisations périodiques réalisées aux trois tensions caractéristiques, une interprétation des évolutions des capacités en fonction de la tension au cours du vieillissement par cyclage est présentée dans la suite.

4.3.3 *Suivi de l'évolution de la capacité en fonction de la tension*

La variation non linéaire de la capacité en fonction de la tension d'un LiC permet de caractériser le comportement des deux électrodes comme nous avons pu le constater après les essais de vieillissement calendaire (voir § 3.7). Les diminutions des capacités aux différentes tensions peuvent indiquer un bouchage des pores de l'électrode positive. La dérive du potentiel qui correspond à la capacité minimale indique quant à elle une dérive de potentiel de l'électrode négative à cause de la perte d'ions lithium pré-intercalés dans les couches de carbone. Cette perte de cations qui cause l'augmentation du potentiel de l'électrode négative affecte aussi la capacité de la cellule. L'évolution du potentiel neutre ne peut être extraite du suivi au cours des

tests puisque les mesures d'impédance sont réalisées seulement aux trois tensions caractéristiques.

La figure 4.10 illustre les évolutions des courbes de capacité en fonction de la tension au cours des différents essais de vieillissement par cyclage. Nous avons choisi des stades de vieillissement loin des arrêts 1 et 2 pour éviter une influence trop importante des phénomènes de régénération. Le cyclage continu entre 2.2-3 V provoque une diminution de la capacité pour les trois tensions mais surtout à 2.2 V dont la capacité s'approche de plus en plus de la capacité mesurée à 3 V. D'après le principe de fonctionnement d'un LiC, ces tests induisent la désintercalation des ions lithium de l'électrode négative et leur accumulation à la surface de l'électrode positive durant la décharge de 3 à 2.2 V. Durant la charge, les phénomènes inverses ont lieu. Ce principe de fonctionnement confirme que des interactions entre les ions lithium et les groupes fonctionnels présents à la surface du charbon actif peuvent nuire à la performance des LiC. Ces réactions parasites peuvent engendrer l'augmentation du potentiel de l'électrode positive durant le cyclage et la perte d'ions lithium de l'électrode négative. Ce résultat ressemble à celui trouvé lors des essais de vieillissement calendaire en mode FC à 2.2 V. Par contre, les détériorations dues au cyclage sont moindres par rapport au vieillissement calendaire car les ions lithium ne sont pas rattachés à l'électrode positive d'une manière continue.

La courbe de la variation de la capacité en fonction de la tension des cellules vieillissant sur 3-3.8 V ne varie pas de manière très importante durant le vieillissement. Les capacités influencées par ces essais correspondent à celles des mesures à 2.2 et 3.8 V uniquement. Durant ces tests, l'accumulation des ions PF_6^- à la surface de l'électrode positive ainsi que l'intercalation des ions Li^+ dans l'électrode négative se passent durant la charge de 3 à 3.8 V. Les ions lithium pré-intercalés dans l'électrode négative n'interviennent pas dans le stockage de l'énergie sur cette plage de tension. Ceci diminue le risque de perte des ions lithium cyclables à l'électrode négative et la dérive de potentiel qui l'accompagne [28].

Les effets des essais de vieillissement par cyclage sur la fenêtre de potentiel complète allant de 2.2 à 3.8 V sont liés clairement aux mécanismes de vieillissement qui se passent entre 2.2 et 3 V. La courbe de la variation de la capacité en fonction de la tension des cellules vieillissant sur la fenêtre F_3 varie de la même façon que pour les tests effectués sur la fenêtre F_1 . Un bouchage des pores de l'électrode positive et une perte des ions lithium cyclables de l'électrode négative sont potentiellement à l'origine de la diminution des capacités. Comme signalé précédemment, ces dégradations peuvent être partiellement réversibles. Pour cette raison, nous interprétons ci-dessous les caractérisations initiales et finales effectuées à 25°C pour identifier les potentielles détériorations irréversibles des cellules vieillissant sur la fenêtre F_3 .

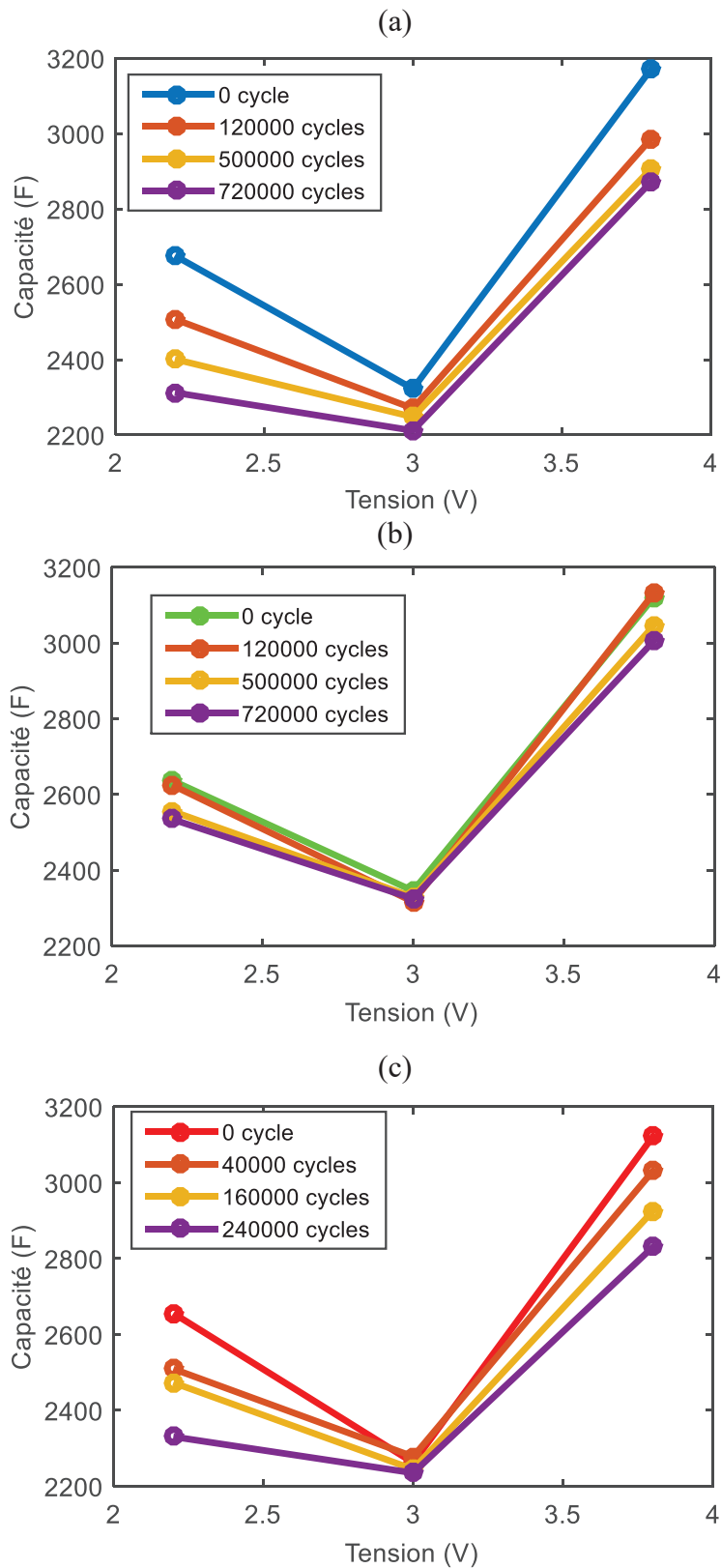


Figure 4.10. Evolutions des courbes de la variation de la capacité en fonction de la tension durant les vieillissements par cyclage sur : (a) F_1 , (b) F_2 , (c) F_3 .

4.4 Interprétation des caractérisations fréquentielles finales

4.4.1 Comparaison de l'évolution des diagrammes de Nyquist

Les caractérisations fréquentielles sont effectuées à 25°C suivant les protocoles décrits dans le chapitre 2. Les résultats des impédances d'une cellule qui a subi 350000 cycles sur la fenêtre de potentiel 2.2-3.8 V sont présentées dans ce paragraphe. Il faut noter qu'aucun changement de dimensions des boîtiers des cellules n'a été remarqué après les tests de cyclage. Par conséquent, les mécanismes de vieillissement ne semblent pas accompagnés d'un dégagement gazeux. La figure 4.11 compare les diagrammes de Nyquist de ce LiC avant et après vieillissement aux trois tensions caractéristiques. L'augmentation de la résistance, correspondant à l'intersection du diagramme de l'impédance avec l'axe des réels sur le diagramme de Nyquist, est très légère pour les trois tensions. Par conséquent, ces essais de cyclage n'endommagent pas les contacts et les collecteurs des cellules. D'autre part pour toutes les tensions, les diagrammes de Nyquist, montrent une augmentation de la résistance en moyenne fréquence décrivant le transfert de charge. En effet, les valeurs de la partie réelle de l'impédance augmentent fortement. Par contre, les effets de la couche SEI qui croit à l'électrode négative lors du vieillissement ne semblent pas détectés. Ceux-ci engendrent usuellement l'apparition d'un demi-cercle en moyenne fréquence sur le diagramme de Nyquist (voir la figure 2.6). Les tests de cyclage appliqués à ces LiC ne semblent donc pas avoir engendré des réactions dommageables à l'électrode négative. L'opposé de la partie imaginaire du LiC a augmenté à 2.2 et 3.8 V ce qui indique que sa capacité à stocker de l'énergie a diminué. Cela peut être relié aux bouchages des pores à l'électrode positive qui provoque la diminution de la capacité du LiC. Afin d'avoir une idée plus claire sur les mécanismes de vieillissement, nous avons étudié l'évolution de la capacité en fonction de la tension avant et après les essais.

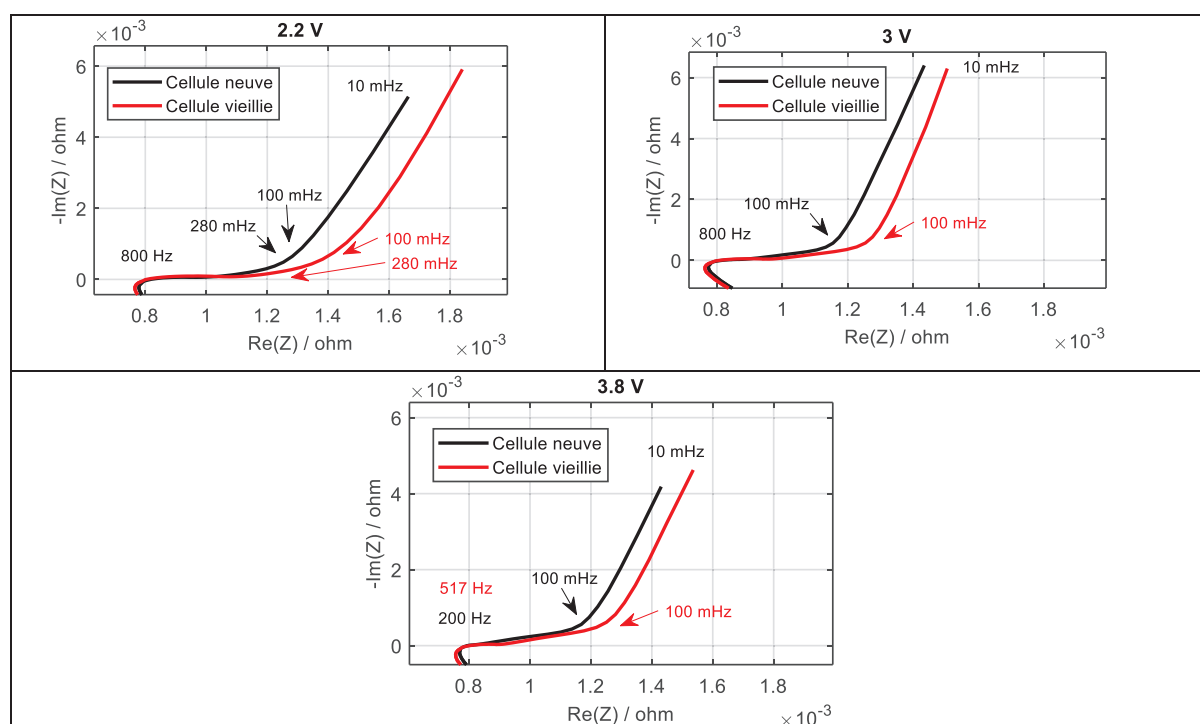


Figure 4.11. Comparaison entre les diagrammes de Nyquist avant et après un vieillissement par cyclage de 350000 cycles à 40°C entre 2.2 et 3.8 V. Mesures effectuées à 25°C.

4.4.2 Comparaison de l'évolution de la capacité en fonction de la tension

Les caractérisations initiales et finales ont été réalisées à 25°C et aux cinq tensions de 2.2, 2.6, 3, 3.4 et 3.8 V (voir la figure 2.4). Leurs capacités sont extraites de leurs impédances à 100 mHz en utilisant l'équation (2.5). La figure 4.12 compare les capacités mesurées avant et après vieillissement à 40°C entre 2.2 et 3.8 V après 350000 cycles.

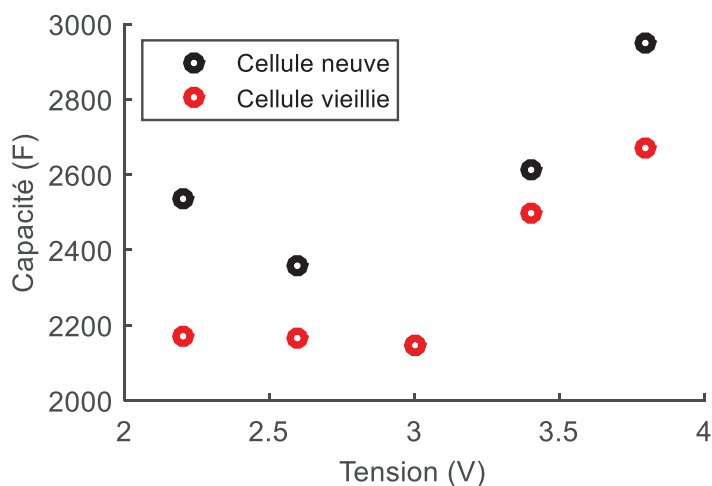


Figure 4.12. Comparaison entre les capacités mesurées à 25°C avant et après vieillissement pour un LiC qui a vieilli par cyclage à 40°C entre 2.2 et 3.8 V pendant 350000 cycles.

La courbe de la variation de la capacité en fonction de la tension semble conserver sa valeur minimale à une tension de 3 V. Par contre, les capacités aux autres tensions diminuent considérablement surtout à 2.2 V dont la capacité correspondante s'approche de la valeur de la capacité minimale. Cette figure semble confirmer qu'un bouchage irréversible des pores de l'électrode positive s'est produit. Ce bouchage influence plus la capacité liée à la fenêtre de potentiel allant de 2.2 à 3 V puisque sur celle-ci les ions Li^+ s'accumulent à la surface du charbon actif en décharge. Ces ions qui ont une plus grande taille que les ions PF_6^- n'auraient alors plus accès aux profondeurs des pores. Afin de vérifier s'il y a une dérive de potentiel de l'électrode négative, des mesures supplémentaires ont été réalisées pour 17 potentiels allant de 2.2 à 3.8 V avec un pas de 0.1 V. Chaque mesure a été précédée par une phase CV de 30 minutes pour garantir les mêmes conditions de mesure. La nouvelle évolution de la capacité en fonction de la tension est donnée par la figure 4.13.

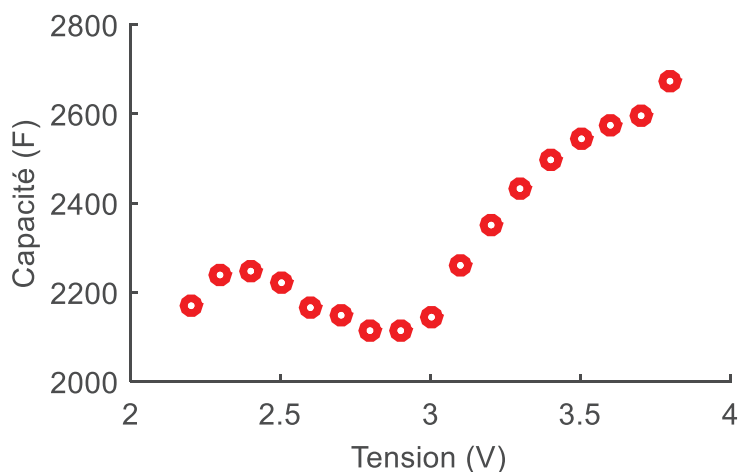


Figure 4.13. Variation détaillée de la capacité en fonction de la tension pour un LiC qui a vieilli par cyclage à 40°C entre 2.2 et 3.8 V pendant 350000 cycles.

L'allure de la courbe n'a plus la forme en 'V' asymétrique par rapport à la tension E_{pzc} qui correspond à la capacité minimale. E_{pzc} dérive de 3 à 2.8 V après vieillissement. Ceci montre une dérive de potentiel de l'électrode négative à cause de la perte des ions lithium cyclables pré-intercalés dans les couches de carbone. D'après nos analyses précédentes, cette perte provient soit de la croissance de la couche SEI à la surface de l'électrode négative, soit de l'adsorption irréversible des ions lithium à l'électrode positive. Les diagrammes de Nyquist établies par les caractérisations fréquentielles finales ne semblent pas indiquer les effets de la croissance de la couche SEI. La perte de capacité, surtout sur la fenêtre de potentiel allant de 2.2 à 3 V, indique un bouchage des pores de l'électrode positive. Sur cette plage de tension, les ions Li^+ sont fournis par l'électrode négative pré-dopée et ceci semble accélérer la perte d'ions lithium cyclables de l'électrode de carbone pendant le cyclage [28]. Ainsi, pendant les cycles de charge/décharge, l'électrode en graphite utilise le lithium pré-dopé afin de contrebalancer la charge de l'électrode positive dont le potentiel augmente au fur et à mesure du cyclage à cause des réactions parasites entre les ions lithium et les groupes fonctionnels présents sur la surface du charbon actif [143].

Le bouchage des pores de l'électrode positive engendre le phénomène de saturation (voir la figure 2.12) à une tension seuil de 2.4 V malgré les phases CV qui précèdent chaque mesure. Ces phases permettent la redistribution des ions à la surface du charbon actif comme expliqué dans le paragraphe 2.2.3. Par contre, le vieillissement de l'électrode positive empêche l'augmentation de la capacité liée à cette redistribution d'ions après une tension seuil de saturation. En effet, durant la décharge de 2.8 à 2.4 V, les ions lithium sont attirés par l'électrode positive ce qui provoque l'augmentation de la capacité. De 2.4 à 2.2 V, la capacité diminue durant l'accumulation continue des ions lithium cyclables à cause du phénomène de saturation. En outre, de 2.8 à 3.8 V, le stockage de l'énergie dans ce LiC se base sur l'accumulation des ions PF_6^- à la surface de l'électrode positive et l'intercalation des ions Li^+ cyclables provenant du sel de l'électrolyte dans l'électrode négative.

Les effets de l'accumulation des ions Li^+ à la surface de l'électrode positive s'avèrent accélérer le vieillissement de cette dernière. Ceci a été confirmé durant le vieillissement calendaire à 2.2 V et par cyclage sur les fenêtres 2.2-3 V et 2.2-3.8 V. Par contre, les effets durant le vieillissement calendaire sont parfaitement irréversibles. Durant le vieillissement par cyclage, ils sont partiellement réversibles. Afin d'établir une loi de vieillissement par cyclage, nous allons tester dans le paragraphe suivant la loi se basant sur l'approche par isotherme de Langmuir qui décrit avec une grande précision les dégradations durant le vieillissement calendaire à 2.2 V (voir le paragraphe 3.3.2).

4.5 Loi de vieillissement par cyclage

L'approche par isotherme de Langmuir admet que la double couche électrique à la surface de l'électrode positive ne se forme plus où que les sites d'adsorption sont saturés par des produits des réactions chimiques parasites [4], [19]. Ce processus considère ces phénomènes irréversibles. Afin de tester l'applicabilité de ce modèle exposé en détails dans le paragraphe 3.3.2, nous avons au préalable éliminé les mesures de capacité qui présentent des phénomènes de régénération après les phases d'arrêt. La prédiction de la diminution de capacité est appliquée aux deux LiC qui ont vieilli entre 2.2 et 3.8 V (F_3) et aux trois LiC qui ont vieilli entre 2.2 et 3 V (F_1) puisque les mécanismes de vieillissement sur ces deux fenêtres de potentiel semblent identiques. La moyenne des capacités normalisées mesurées à 2.2 V de la figure 4.6 sont utilisées pour l'identification des paramètres de l'équation suivante similaire à l'équation (3.11) :

$$C(\%)(n) = \frac{C(0) - \frac{a_c \times n}{1 + b_c \times n}}{C(0)} \times 100 \quad (4.1)$$

où, $C(0)$ est la valeur initiale de la capacité mesurée à 2.2 V et 40°C avant vieillissement et n le nombre de cycles effectués. Le tableau 4.2 comporte les paramètres identifiés ainsi que le coefficient de détermination correspondant au modèle de la capacité. Le modèle est capable de prédire l'évolution de la capacité avec le nombre de cycles d'après les figures 4.14 et 4.15 qui comparent les valeurs simulées par le modèle de Langmuir et les valeurs mesurées de la capacité des cellules vieillissant respectivement sur les fenêtres F_1 et F_3 .

Tableau 4.2. Identification des paramètres du modèle de Langmuir pour les cellules vieillissant par cyclage à 40°C sur les fenêtres F_1 et F_3 .

Fenêtre de potentiel	Température (°C)	$a_c(F.n^{-1})$	$b_c(n^{-1})$	R_c^2
$F_1 : 2.2 - 3 \text{ V}$	40	0.0012	1.9×10^{-6}	0.98
$F_3 : 2.2 - 3.8 \text{ V}$	40	0.004	8.5×10^{-6}	0.97

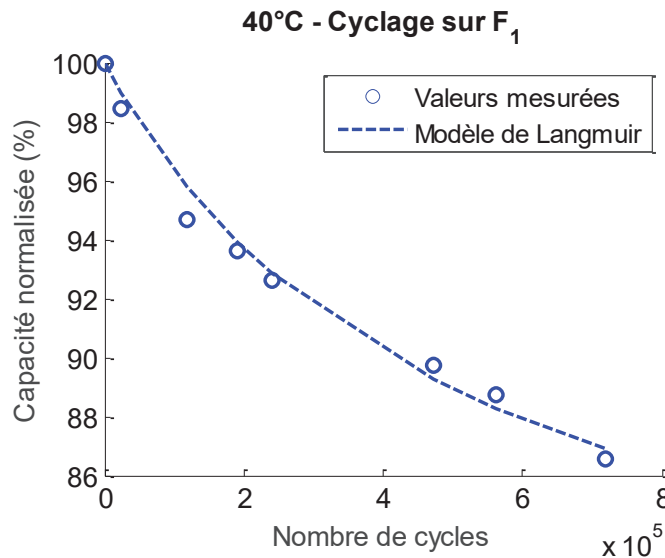


Figure 4.14. Comparaison entre les valeurs mesurées et prédites de la capacité normalisée des cellules vieillissant par cyclage à 40°C sur la fenêtre F_1 .

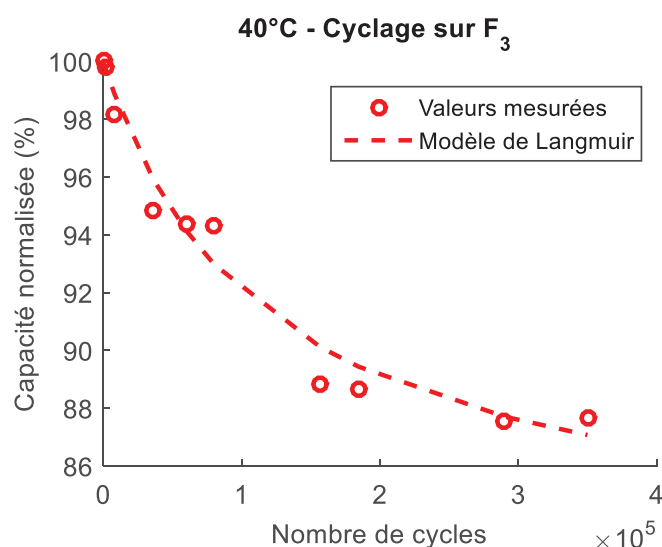


Figure 4.15. Comparaison entre les valeurs mesurées et prédites de la capacité normalisée des cellules vieillissant par cyclage à 40°C sur la fenêtre F₃.

4.6 Conclusion sur le vieillissement des LiC par cyclage

Les essais de vieillissement accéléré par cyclage ont révélé que les LiC qui fonctionnent sur la fenêtre de potentiel allant de 3 à 3.8 V vieillissent peu. Sur cette plage de tension, un échange d'ions entre chaque électrode et l'électrolyte régit le mécanisme de stockage. Par contre, quand le stockage de l'énergie consomme les ions lithium pré-intercalés dans son électrode négative, soit entre 2.2 et 3 V, les performances des cellules diminuent fortement. Les groupes fonctionnels qui se trouvent à la surface de l'électrode positive en charbon actif peuvent adsorber d'une façon irréversible les ions lithium cyclables qui se désintercalent de l'électrode négative. Par conséquent, le potentiel de l'électrode positive augmente progressivement durant le cyclage causant une perte supplémentaire d'ions lithium cyclables de l'électrode négative. Ceci affecte considérablement le fonctionnement des LiC.

Compte tenu des résultats présentés précédemment, la fenêtre de tension optimale d'utilisation des LiC en prenant en compte leur durée de vie peut être estimée. Pour les applications nécessitant une densité d'énergie réduite, les LiC peuvent présenter une durée de vie très longue s'ils fonctionnent entre le potentiel neutre et la tension maximale (3-3.8 V). Pour les applications sollicitant une densité d'énergie plus grande, leur durée de vie dépendra de la profondeur de décharge qui va influencer la consommation des ions lithium pré-intercalés dans l'électrode négative. Pour les applications comportant des périodes d'alimentation diverses, un système de gestion peut être intégré afin d'alterner le fonctionnement des LiC sur les fenêtres de potentiel optimales suivant la tâche à accomplir. Enfin, rappelons que d'après les essais de vieillissement calendaire, lorsque les LiC sont au repos, ils doivent être maintenus proche de leur mi-charge.

Conclusion Générale

Le développement continu de nouvelles technologies de système de stockage de l'énergie électrique vise à satisfaire les différentes demandes en énergie et puissance. Chaque nouvelle technologie possède ses propres règles d'utilisation qui peuvent améliorer sa durée de vie. Les travaux de cette thèse concernent la nouvelle technologie de supercondensateurs hybrides, c'est-à-dire les « Lithium-ion Capacitors » (LiC), qui s'avèrent être prometteurs. Plusieurs types d'essais ont été menés dans le cadre de nos travaux afin d'établir des méthodes rigoureuses de caractérisation pour ces composants, de développer des modèles électriques dont les paramètres ont une corrélation avec les phénomènes physicochimiques et de prédire leur durée de vie tout en révélant les conditions optimales d'utilisation. Les interprétations des mécanismes de vieillissement élaborées durant cette thèse se fondent sur des analyses d'évolution lors d'essais de vieillissement accéléré et sont corroborées par des analyses post-mortem. Un des objectifs de ces études et interprétations est de contribuer au diagnostic de ce composant. Les résultats présentés appartiennent au cadre de recherche qui vise à prédire le comportement des systèmes de stockage de l'énergie électrique et à optimiser leurs usages.

La première partie de ce travail a été consacrée à une étude bibliographique sur les systèmes de stockage de l'énergie électrique. D'abord, nous nous sommes intéressés particulièrement aux batteries lithium-ion et aux supercondensateurs. Ensuite, nous avons présenté le principe des nouvelles technologies de supercondensateur hybride qui se base sur le remplacement d'une électrode des supercondensateurs par une électrode habituellement employée dans les batteries. Ceci permet d'augmenter la densité d'énergie des supercondensateurs conventionnels. Notre intérêt s'est porté sur les LiC qui comportent une électrode positive en charbon actif de type « supercondensateur » et une électrode négative en carbone pré-lithié de type « batterie lithium-ion ». Les différentes méthodes de pré-lithiation de l'électrode négative sont récapitulées dans le chapitre 1. Durant la charge d'un tel composant, des phénomènes non-faradiques liés à la double couche électrique se passent à l'électrode positive, tandis que l'intercalation des ions lithium dans les couches de carbone grâce à des réactions chimiques (phénomènes faradiques) se passe à l'électrode négative. Nous avons pu distinguer trois tensions caractéristiques pour cette technologie qui se différencie surtout suivant l'état de son électrode positive. Les mécanismes de vieillissement trouvés dans les batteries lithium-ion et les supercondensateurs ont été rappelés. La croissance de la couche de passivation SEI (Solid Electrolyte Interphase) à la surface de l'électrode négative d'une batterie lithium-ion est le phénomène physique principal qui la dégrade. Pour un supercondensateur, les groupes fonctionnels qui résident à la surface du charbon actif réagissent et produisent des éléments qui peuvent boucher les pores de ses électrodes provoquant ainsi leur dégradation. Ces deux mécanismes peuvent contribuer également au vieillissement des LiC compte tenu de leur structure hybride.

La première contribution de nos travaux concerne le développement de nouveaux protocoles pour la caractérisation des LiC. Les techniques de mesure conventionnelles n'ont pas pu décrire avec précision l'évolution de la capacité d'un LiC en fonction de la tension. Les protocoles conçus incluent des phases de maintien de tension avant chaque mesure ce qui influence considérablement la capacité du LiC. La deuxième contribution a été de modéliser la variation non linéaire très particulière de la capacité d'un LiC en fonction de sa tension. Ce modèle se base sur celui de la capacité différentielle d'une double couche électrique de Gouy-Chapman et Stern. Il permet de décrire avec une grande précision l'allure de la courbe d'évolution de la capacité en fonction de la tension qui a une forme en 'V' asymétrique par rapport au potentiel neutre qui correspond à la capacité minimale.

La troisième contribution est le développement de modèles électriques équivalents de l'impédance des LiC. En premier lieu, nous avons modifié un modèle usuel appliqué aux supercondensateurs en ajoutant des éléments qui permettent d'inclure les effets de l'électrode négative en carbone pré-lithié sur l'impédance d'un LiC. Nous avons proposé une méthode graphique, simple et précise, pour l'identification des paramètres de ce modèle. En deuxième lieu, nous avons étudié un modèle couramment appliqué aux batteries lithium-ion. Ce modèle permet de modéliser l'impédance du LiC sur une large bande de fréquence allant de la plus petite fréquence de mesure à celle de résonance. De plus, il est capable de suivre l'évolution de l'impédance tout au long du vieillissement. Les évolutions des paramètres de ces modèles en fonction des tensions caractéristiques du LiC sont liées aux phénomènes physicochimiques qui se passent au sein de la cellule.

La quatrième contribution se rapporte à la mise en évidence de la tension ou de l'état de charge optimal qui permet de réduire les dégradations des LiC au repos. Pour ce faire, nous avons comparé les résultats des essais de vieillissement calendaire à hautes températures et aux trois tensions caractéristiques. Le choix de ces niveaux de tension pour accélérer le vieillissement nous a apporté des résultats très intéressants. Le stockage des LiC chargés à la tension maximale (3.8 V) ou déchargés à la tension minimale (2.2 V) amoindrit leur durée de vie. Afin de prolonger celle-ci, il faut les stocker à une tension avoisinant 3 V. Par exemple, nos essais de vieillissement ont démontré que les LiC stockés à 3 V et 60°C perdent seulement environ 2.5% de leur capacité après plus de 14000 heures. Les caractérisations périodiques durant ces essais nous ont permis d'établir des lois de vieillissement pour les cellules vieillissant à 2.2 V et de suivre les évolutions des paramètres du modèle électrique équivalent de l'impédance, que nous avons proposé, tout au long du vieillissement aux différentes conditions.

La cinquième contribution concerne la révélation des mécanismes de vieillissement dans un LiC qui diffèrent suivant la tension appliquée durant le vieillissement calendaire. Ces dégradations ont été déduites des évolutions des paramètres électriques puis validées par des études post-mortem. Nous avons montré les changements de l'allure de la courbe de la capacité en fonction de la tension suite aux différents vieillissements calendaires. La diminution des valeurs des capacités montre un bouchage des pores de l'électrode positive et/ou une dérive de potentiel de l'électrode négative qui est confirmée par la variation du potentiel neutre correspondant à la capacité minimale. Ce dernier mécanisme est causé par la perte des ions lithium cyclables pré-intercalés dans l'électrode négative.

La sixième contribution est liée à la mise en place des essais de vieillissement par cyclage et au suivi de l'évolution des paramètres des cellules. Nous avons comparé les performances des LiC cyclant sur trois fenêtres de potentiel distinctes : 2.2-3 V, 3-3.8 V et 2.2-3.8 V. La fenêtre de tension qui garantit le moins de dégradations au LiC est celle entre 3 et 3.8 V. En effet, les ions lithium pré-intercalés dans l'électrode négative ne sont pas consommés sur cette plage de potentiel, conduisant donc à un vieillissement moindre. Les dégradations des cellules vieillissant entre 2.2 et 3.8 V sont surtout dues aux phénomènes électrochimiques qui ont lieu sur plage de tension de 2.2 à 3 V.

Les résultats de ces travaux de recherche pourraient être approfondis sur plusieurs points :

- Effectuer une analyse électrochimique du phénomène d'adsorption irréversible des ions lithium par les groupes fonctionnels qui résident sur la surface du charbon actif. Ce phénomène qui n'est pas étudié en détails dans la littérature est responsable d'une dégradation majeure des LiC. Une solution potentielle

pour éviter ce mécanisme de vieillissement permettrait d'améliorer le fonctionnement de cette nouvelle technologie.

- Prolonger des essais de vieillissement par cyclage afin de vérifier si les mécanismes de vieillissement découverts durant le vieillissement calendaire apparaissent à des stades plus évolués du cyclage.
- Etablir des essais de vieillissement de différentes profondeurs de décharge. Ces tests permettraient de quantifier la contribution d'ions lithium, qui sont pré-intercalés dans les couches de l'électrode négative et qui interviennent durant la décharge des LiC lors de leur vieillissement. Des lois de vieillissement dépendant de la profondeur de décharge pourraient être ainsi proposées.
- Prédire la durée de vie des LiC dans des applications bien déterminées, tout en considérant la conclusion établie durant cette thèse qui consiste à les maintenir à mi-charge quand ils sont au repos.

Enfin les travaux menés pourraient être élargis à l'étude de l'intérêt d'utiliser un composant hybride (LiC) à la place de deux composants discrets (supercondensateur associé à une batterie lithium-ion) dans différentes applications. Des essais de vieillissement pourraient être développés pour comparer l'utilisation d'un composant hybride ou de deux composants discrets en termes de durée de vie et de rentabilité technico-économique. Cette étude pourrait permettre alors aux futurs concepteurs de dispositifs électriques intégrant des systèmes de stockage de choisir le ou les composants les plus adéquats.

Références

- [1] M. A. Hannan, M. M. Hoque, A. Mohamed, and A. Ayob, "Review of energy storage systems for electric vehicle applications: Issues and challenges," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 69, pp. 771–789, Mar. 2017.
- [2] M. Aneke and M. Wang, "Energy storage technologies and real life applications – A state of the art review," *Appl. Energy*, vol. 179, pp. 350–377, Oct. 2016.
- [3] S. Vazquez, S. M. Lukic, E. Galvan, L. G. Franquelo, and J. M. Carrasco, "Energy Storage Systems for Transport and Grid Applications," *IEEE Trans. Ind. Electron.*, vol. 57, no. 12, pp. 3881–3895, Dec. 2010.
- [4] R. German, "Étude du vieillissement calendaire des supercondensateurs et impact des ondulations de courant haute fréquence," Phd thesis, Université Claude Bernard - Lyon I, 2013.
- [5] A. González, E. Goikolea, J. A. Barrena, and R. Mysyk, "Review on supercapacitors: Technologies and materials," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 58, pp. 1189–1206, mai 2016.
- [6] S. S. Zhang, "Eliminating pre-lithiation step for making high energy density hybrid Li-ion capacitor," *J. Power Sources*, vol. 343, pp. 322–328, Mar. 2017.
- [7] S. F. Tie and C. W. Tan, "A review of energy sources and energy management system in electric vehicles," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 20, pp. 82–102, Apr. 2013.
- [8] A. I. Stan, M. Świerczyński, D. I. Stroe, R. Teodorescu, and S. J. Andreasen, "Lithium ion battery chemistries from renewable energy storage to automotive and back-up power applications; An overview," in *2014 International Conference on Optimization of Electrical and Electronic Equipment (OPTIM)*, 2014, pp. 713–720.
- [9] E. Redondo Iglesias, "Étude du vieillissement des batteries lithium-ion dans les applications "véhicule électrique": combinaison des effets de vieillissement calendaire et de cyclage," Phd thesis, Université Claude Bernard - Lyon I, 2017.
- [10] A. Lièvre, "Développement d'un système de gestion de batterie lithium-ion à destination de véhicules "mild hybrid": détermination des indicateurs d'état (SoC, SoH et SoF)," Phd thesis, Université Claude Bernard - Lyon I, 2015.
- [11] S. Grolleau, "Vieillessement calendaire des accumulateurs Lithium-Ion : modélisation et analyse," Phd thesis, Université de Caen, 2013.
- [12] A. Devie, "Caractérisation de l'usage des batteries Lithium-ion dans les véhicules électriques et hybrides : application à l'étude du vieillissement et de la fiabilité," Phd thesis, Université Claude Bernard - Lyon I, 2012.
- [13] X. Luo, J. Wang, M. Dooner, and J. Clarke, "Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation," *Appl. Energy*, vol. 137, pp. 511–536, Jan. 2015.
- [14] A. Eddahech, "Modélisation du vieillissement et détermination de l'état de santé de batteries lithium-ion pour application véhicule électrique et hybride," Phd thesis, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2013.
- [15] G. Mulder, N. Omar, S. Pauwels, M. Meeus, F. Leemans, B. Verbrugge, W. De Nijs, P. Van den Bossche, D. Six, and J. Van Mierlo, "Comparison of commercial battery cells in relation to material properties," *Electrochimica Acta*, vol. 87, pp. 473–488, Jan. 2013.
- [16] F. Chrétien, "Etude de l'effet des sels de lithium de la couche de passivation sur la cyclabilité d'un accumulateur lithium-ion," Phd thesis, Université de Tours, 2015.
- [17] W. Cao, "Novel High Energy Density Li-Ion Capacitors," Phd thesis, Florida State University, 2013.

- [18] M. Ayadi, “Étude et modélisation du vieillissement des supercondensateurs en mode combiné cyclage/calendaire pour applications transport,” Phd thesis, Université de Bordeaux, 2015.
- [19] R. Chaari, “Evaluation et modélisation du vieillissement des supercondensateurs pour des applications véhicules hybrides,” Phd thesis, Université de Bordeaux 1, 2013.
- [20] A. Hammar, P. Venet, R. Lallemand, G. Coquery, and G. Rojat, “Study of Accelerated Aging of Supercapacitors for Transport Applications,” *IEEE Trans. Ind. Electron.*, vol. 57, no. 12, pp. 3972–3979, Dec. 2010.
- [21] A. I. Belyakov and D. A. Sojref, “High power supercapacitor’s solutions for reliable power supply,” in *2009 International Conference on Power Engineering, Energy and Electrical Drives*, 2009, pp. 348–352.
- [22] P. Simon and Y. Gogotsi, “Materials for electrochemical capacitors,” *Nat. Mater.*, vol. 7, no. 11, pp. 845–854, Nov. 2008.
- [23] A. G. Pandolfo and A. F. Hollenkamp, “Carbon properties and their role in supercapacitors,” *J. Power Sources*, vol. 1, no. 157, pp. 11–27, 2006.
- [24] H. S. Choi and C. R. Park, “Theoretical guidelines to designing high performance energy storage device based on hybridization of lithium-ion battery and supercapacitor,” *J. Power Sources*, vol. 259, pp. 1–14, Aug. 2014.
- [25] V. Khomenko, E. Raymundo-Piñero, and F. Béguin, “High-energy density graphite/AC capacitor in organic electrolyte,” *J. Power Sources*, vol. 177, no. 2, pp. 643–651, Mar. 2008.
- [26] W. Zuo, R. Li, C. Zhou, Y. Li, J. Xia, and J. Liu, “Battery-Supercapacitor Hybrid Devices: Recent Progress and Future Prospects,” *Adv. Sci.*, vol. 4, no. 7, p. n/a-n/a, Jul. 2017.
- [27] S. Dsoke, B. Fuchs, E. Gucciardi, and M. Wohlfahrt-Mehrens, “The importance of the electrode mass ratio in a Li-ion capacitor based on activated carbon and Li₄Ti₅O₁₂,” *J. Power Sources*, vol. 282, pp. 385–393, May 2015.
- [28] S. R. Sivakkumar and A. G. Pandolfo, “Evaluation of lithium-ion capacitors assembled with pre-lithiated graphite anode and activated carbon cathode,” *Electrochimica Acta*, vol. 65, pp. 280–287, Mar. 2012.
- [29] A. Yu, V. Chabot and J. Zhang, “Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery: fundamentals and applications,” *CRC press*, 2017.
- [30] G. G. Amatucci, F. Badway, A. D. Pasquier, and T. Zheng, “An Asymmetric Hybrid Nonaqueous Energy Storage Cell,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, no. 8, pp. A930–A939, Aug. 2001.
- [31] G. G. Amatucci, U.S. Patent No. 6,252,762, Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office, 2001.
- [32] R. Satish, V. Aravindan, W. C. Ling, and S. Madhavi, “Carbon-coated Li₃V₂(PO₄)₃ as insertion type electrode for lithium-ion hybrid electrochemical capacitors: An evaluation of anode and cathodic performance,” *J. Power Sources*, vol. 281, pp. 310–317, May 2015.
- [33] X. Hu, Z. Deng, J. Suo, and Z. Pan, “A high rate, high capacity and long life (LiMn₂O₄+AC)/Li₄Ti₅O₁₂ hybrid battery–supercapacitor,” *J. Power Sources*, vol. 187, no. 2, pp. 635–639, Feb. 2009.
- [34] H. Kim, M.-Y. Cho, M.-H. Kim, K.-Y. Park, H. Gwon, Y. Lee, K. C. Roh, and K. Kang, “A Novel High-Energy Hybrid Supercapacitor with an Anatase TiO₂–Reduced Graphene Oxide Anode and an Activated Carbon Cathode,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 3, no. 11, pp. 1500–1506, Nov. 2013.
- [35] Q. Fan, M. Yang, Q. Meng, B. Cao, and Y. Yu, “Activated-Nitrogen-Doped Graphene-Based Aerogel Composites as Cathode Materials for High Energy Density Lithium-Ion Supercapacitor,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, no. 8, pp. A1736–A1742, Jan. 2016.

- [36] W. Zuo, C. Wang, Y. Li, and J. Liu, "Directly Grown Nanostructured Electrodes for High Volumetric Energy Density Binder-Free Hybrid Supercapacitors: A Case Study of CNTs//Li₄Ti₅O₁₂," *Sci. Rep.*, vol. 5, p. 7780, Jan. 2015.
- [37] T. Rauhala, J. Leis, T. Kallio, and K. Vuorilehto, "Lithium-ion capacitors using carbide-derived carbon as the positive electrode – A comparison of cells with graphite and Li₄Ti₅O₁₂ as the negative electrode," *J. Power Sources*, vol. 331, pp. 156–166, Nov. 2016.
- [38] X. Liu, H.-G. Jung, S.-O. Kim, H.-S. Choi, S. Lee, J. H. Moon, and J. K. Lee, "Silicon/copper dome-patterned electrodes for high-performance hybrid supercapacitors," *Sci. Rep.*, vol. 3, p. 3183, Dec. 2013.
- [39] F. Zhang, T. Zhang, X. Yang, L. Zhang, K. Leng, Y. Huang, and Y. Chen, "A high-performance supercapacitor-battery hybrid energy storage device based on graphene-enhanced electrode materials with ultrahigh energy density," *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 5, pp. 1623–1632, Apr. 2013.
- [40] E. Lim et al., "Advanced Hybrid Supercapacitor Based on a Mesoporous Niobium Pentoxide/Carbon as High-Performance Anode," *ACS nano*, 8(9), pp. 8968-8978, 2014.
- [41] H. Wang, Z. Xu, Z. Li, K. Cui, J. Ding, A. Kohandehghan, X. Tan, B. Zahiri, B. C. Olsen, C. M. B. Holt, and D. Mitlin, "Hybrid device employing three-dimensional arrays of MnO in carbon nanosheets bridges battery-supercapacitor divide," *Nano Lett.*, vol. 14, no. 4, pp. 1987–1994, 2014.
- [42] J. Zhang, Z. Shi, J. Wang, and J. Shi, "Composite of mesocarbon microbeads/hard carbon as anode material for lithium ion capacitor with high electrochemical performance," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 747, pp. 20–28, juin 2015.
- [43] W. J. Cao, J. Shih, J. P. Zheng, and T. Doung, "Development and characterization of Li-ion capacitor pouch cells," *J. Power Sources*, vol. 257, pp. 388–393, juillet 2014.
- [44] K. Karthikeyan, V. Aravindan, S. B. Lee, I. C. Jang, H. H. Lim, G. J. Park, M. Yoshio, and Y. S. Lee, "Electrochemical performance of carbon-coated lithium manganese silicate for asymmetric hybrid supercapacitors," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 11, pp. 3761–3764, juin 2010.
- [45] J. Ronsmans and B. Lalande, "Combining energy with power: Lithium-ion capacitors," in *2015 International Conference on Electrical Systems for Aircraft, Railway, Ship Propulsion and Road Vehicles (ESARS)*, 2015, pp. 1–4.
- [46] TAIYO YUDEN Navigator, "The Use of PAS Capacitors/Lithium Capacitors for Adapting to Diversification of Energy Supply," vol. 4, Special Topics 1, pp. 1-9, 2015.
- [47] W. Cao, J. Luo, J. Yan, and X. Chen, "High Performance Li-Ion Capacitor Laminate Cells," *Meet. Abstr.*, vol. MA2017-01, no. 1, pp. 10–10, Apr. 2017.
- [48] W. J. Cao, J. F. Luo, J. Yan, X. J. Chen, W. Brandt, M. Warfield, D. Lewis, S. R. Yturriaga, D. G. Moye, and J. P. Zheng, "High Performance Li-Ion Capacitor Laminate Cells Based on Hard Carbon/Lithium Stripes Negative Electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 2, pp. A93–A98, Jan. 2017.
- [49] W. Cao and H. Chen, "High performance lithium-ion capacitor laminate cells," US20160126023 A1, 05-May-2016.
- [59] X. Chen, "Development of Electrolytes for Li-Ion Capacitors," Phd thesis, Florida State University, 2011.
- [51] M. Bolloli, "Nouvelles membrane polymères et électrolytes liquides pour batteries Li-ion.," Phd thesis, Université de Grenoble, 2014.
- [52] E. Nanini-Maury, "Formulation d'électrolytes haut potentiel pour la caractérisation d'électrodes positives innovantes : batteries lithium-ion pour le véhicule électrique," Phd thesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014.
- [53] S. R. Sivakkumar, V. Ruiz, and A. G. Pandolfo, "Assembly and testing of lithium-ion capacitors," 2010.

- [54] S. R. Sivakkumar, J. Y. Nerkar, and A. G. Pandolfo, "Rate capability of graphite materials as negative electrodes in lithium-ion capacitors," *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 9, pp. 3330–3335, Mar. 2010.
- [55] A. Shellikeri, I. Hung, Z. Gan, and J. Zheng, "In Situ NMR Tracks Real-Time Li Ion Movement in Hybrid Supercapacitor–Battery Device," *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 12, pp. 6314–6323, Mar. 2016.
- [56] M. Yang and H. Xia, "Exploration and progress of high-energy supercapacitors and related electrode materials," *Sci. China Technol. Sci.*, vol. 58, no. 11, pp. 1851–1863, Nov. 2015.
- [57] H. Gu, Y.-E. Zhu, J. Yang, J. Wei, and Z. Zhou, "Nanomaterials and Technologies for Lithium-Ion Hybrid Supercapacitors," *ChemNanoMat*, vol. 2, no. 7, pp. 578–587, Jul. 2016.
- [58] N. Bertrand, "Caractérisation électrique, mise en évidence des phénomènes physico-chimiques et modélisation fractionnaire des supercondensateurs à électrodes à base de carbone activé," Université Bordeaux 1, 2011.
- [59] H. Helmholtz, "Studien über elektrische Grenzschichten," *Ann. Phys.*, vol. 243, no. 7, pp. 337–382, Jan. 1879.
- [60] M. Gouy, "Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte," *J. Phys. Théorique Appliquée*, vol. 9, no. 1, pp. 457–468, 1910.
- [61] D. L. Chapman, "LI. A contribution to the theory of electrocapillarity," *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, vol. 25, no. 148, pp. 475–481, Apr. 1913.
- [62] O. Stern, "ZUR THEORIE DER ELEKTROLYTISCHEN DOPPELSCHICHT," *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.*, vol. 30, no. 21-22, pp. 508–516, Nov. 1924.
- [63] Y. Hou, "Controlling Variables of Electric Double-Layer Capacitance," Phd thesis, University of Fukui, 2014.
- [64] M. M. Dubinin, "The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces," *Chem. Rev.*, vol. 60, no. 2, pp. 235–241, Apr. 1960.
- [65] T. Aida, I. Murayama, K. Yamada, and M. Morita, "Analyses of Capacity Loss and Improvement of Cycle Performance for a High-Voltage Hybrid Electrochemical Capacitor," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, no. 8, pp. A798–A804, Aug. 2007.
- [66] M. Yuan, W. Liu, Y. Zhu, and Y. Xu, "Electrochemical performance of lithium ion capacitors with different types of negative electrodes," *Russ. J. Electrochem.*, vol. 50, no. 6, pp. 594–598, Jun. 2014.
- [67] V. Khomenko, E. Raymundo-Piñero, and F. Béguin, "High-energy density graphite/AC capacitor in organic electrolyte," *J. Power Sources*, vol. 177, no. 2, pp. 643–651, Mar. 2008.
- [68] F. Béguin and E. Frackowiak, *Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems*, CRC Press, 2009.
- [69] M. Yang, Y. Zhong, J. Ren, X. Zhou, J. Wei, and Z. Zhou, "Electrochemical Capacitors: Fabrication of High-Power Li-Ion Hybrid Supercapacitors by Enhancing the Exterior Surface Charge Storage (Adv. Energy Mater. 17/2015)," *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, no. 17, p. n/a-n/a, Sep. 2015.
- [70] M. Kim, F. Xu, J. H. Lee, C. Jung, S. M. Hong, Q. M. Zhang, and C. M. Koo, "A fast and efficient pre-doping approach to high energy density lithium-ion hybrid capacitors," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 26, pp. 10029–10033, Jun. 2014.
- [71] J. Zhang, H. Wu, J. Wang, J. Shi, and Z. Shi, "Pre-lithiation design and lithium ion intercalation plateaus utilization of mesocarbon microbeads anode for lithium-ion capacitors," *Electrochimica Acta*, vol. 182, pp. 156–164, Nov. 2015.

- [72] Y. Firouz, N. Omar, J.-M. Timmermans, P. Van den Bossche, and J. Van Mierlo, "Lithium-ion capacitor – Characterization and development of new electrical model," *Energy*, vol. 83, pp. 597–613, avril 2015.
- [73] Taguchi, M., U.S. Patent Application No. 29/398,113, 2012.
- [74] B. Cao, J. Yan, and J. P. Zheng, "High Performance Li-Ion Capacitors," presented at the International Battery Seminar, 23-Mar-2017.
- [75] W. Cao, J. Zheng, D. Adams, T. Doung, and J. P. Zheng, "Comparative Study of the Power and Cycling Performance for Advanced Lithium-Ion Capacitors with Various Carbon Anodes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, no. 14, pp. A2087–A2092, Jan. 2014.
- [76] A. Shellikeri, V. Watson, D. Adams, E. E. Kalu, J. A. Read, T. R. Jow, J. S. Zheng, and J. P. Zheng, "Investigation of Pre-lithiation in Graphite and Hard-Carbon Anodes Using Different Lithium Source Structures," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 14, pp. A3914–A3924, Jan. 2017.
- [77] K. Xu, "Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 10, pp. 4303–4418, Oct. 2004.
- [78] P. Ganesh, D. Jiang, and P. R. C. Kent, "Accurate Static and Dynamic Properties of Liquid Electrolytes for Li-Ion Batteries from ab initio Molecular Dynamics," *J. Phys. Chem. B*, vol. 115, no. 12, pp. 3085–3090, Mar. 2011.
- [79] S. A. Krachkovskiy, J. D. Bazak, S. Fraser, I. C. Halalay, and G. R. Goward, "Determination of Mass Transfer Parameters and Ionic Association of LiPF₆: Organic Carbonates Solutions," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 4, pp. A912–A916, Jan. 2017.
- [80] A. von Wald Cresce, M. Gobet, O. Borodin, J. Peng, S. M. Russell, E. Wikner, A. Fu, L. Hu, H.-S. Lee, Z. Zhang, X.-Q. Yang, S. Greenbaum, K. Amine, and K. Xu, "Anion Solvation in Carbonate-Based Electrolytes," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 49, pp. 27255–27264, Dec. 2015.
- [81] X. Bogle, R. Vazquez, S. Greenbaum, A. von W. Cresce, and K. Xu, "Understanding Li⁺-Solvent Interaction in Nonaqueous Carbonate Electrolytes with 17O NMR," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, no. 10, pp. 1664–1668, May 2013.
- [82] C. J. Orendorff, "The Role of Separators in Lithium-Ion Cell Safety," *The electrochemical Society Interface*, Summer-2012.
- [83] J. Ronsmans and B. Lalande, "Combining energy with power: Lithium-ion capacitors," in *2015 International Conference on Electrical Systems for Aircraft, Railway, Ship Propulsion and Road Vehicles (ESARS)*, 2015, pp. 1–4.
- [84] N. Omar, M. Daowd, O. Hegazy, M. Al Sakka, T. Coosemans, P. Van den Bossche, and J. Van Mierlo, "Assessment of lithium-ion capacitor for using in battery electric vehicle and hybrid electric vehicle applications," *Electrochimica Acta*, vol. 86, pp. 305–315, Dec. 2012.
- [85] F. Ciccarelli, A. D. Pizzo, and D. Iannuzzi, "Improvement of Energy Efficiency in Light Railway Vehicles Based on Power Management Control of Wayside Lithium-Ion Capacitor Storage," *IEEE Trans. Power Electron.*, vol. 29, no. 1, pp. 275–286, Jan. 2014.
- [86] F. Ciccarelli, D. Iannuzzi, K. Kondo, and L. Fratelli, "Line-Voltage Control Based on Wayside Energy Storage Systems for Tramway Networks," *IEEE Trans. Power Electron.*, vol. 31, no. 1, pp. 884–899, Jan. 2016.
- [87] K. Fleurbaey, N. Omar, J. Ronsmans, P. Van den Bossche and J. Van Mierlo, "Lithium Ion Capacitor–Review of Applications and Advantages. " in *5th European Symposium on SuperCapacitors and Hybrid Solutions*, 2015. p. 1-6.
- [88] A. Esmaili, B. Novakovic, A. Nasiri, and O. Abdel-Baqi, "A Hybrid System of Li-Ion Capacitors and Flow Battery for Dynamic Wind Energy Support," *IEEE Trans. Ind. Appl.*, vol. 49, no. 4, pp. 1649–1657, Jul. 2013.

- [89] T. Nakayama, W. Tachihara, M. Toda, M. Ishida, H. Hasegawa, K. Hiraoka, and N. Kakizaki, "Improvement of converter efficiency in partial load using temporary storage with lithium-ion capacitor," in *2014 49th International Universities Power Engineering Conference (UPEC)*, 2014, pp. 1–6.
- [90] G. Mandic, A. Nasiri, E. Ghotbi, and E. Muljadi, "Lithium-Ion Capacitor Energy Storage Integrated With Variable Speed Wind Turbines for Power Smoothing," *IEEE J. Emerg. Sel. Top. Power Electron.*, vol. 1, no. 4, pp. 287–295, Dec. 2013.
- [91] M. Uno and K. Tanaka, "Spacecraft Electrical Power System using Lithium-Ion Capacitors," *IEEE Trans. Aerosp. Electron. Syst.*, vol. 49, no. 1, pp. 175–188, Jan. 2013.
- [92] J. A. M. Jeevarajan, "Performance and Safety of Lithium-ion Capacitors," *presented at the Power Sources Conference*, 9-12 Jun. 2014, United States, 2014.
- [93] O. Bolufawi, A. Shellikeri, and J. P. Zheng, "Lithium Ion Capacitor Safety Testing," *Meet. Abstr.*, vol. MA2017-01, no. 4, pp. 279–279, Apr. 2017.
- [94] A. Hammar, "Modélisation du superconducteur et étude de son vieillissement : utilisation dans les applications de transport ferroviaire," Phd thesis, Université Claude Bernard - Lyon I, 2006.
- [95] J. Vetter, P. Novák, 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," *J. Power Sources*, vol. 147, no. 1, pp. 269–281, Sep. 2005.
- [96] A. Barré, B. Deguilhem, S. Grolleau, M. Gérard, F. Suard, and D. Riu, "A review on lithium-ion battery ageing mechanisms and estimations for automotive applications," *J. Power Sources*, vol. 241, pp. 680–689, Nov. 2013.
- [97] C. Lin, A. Tang, H. Mu, W. Wang, and C. Wang, "Aging Mechanisms of Electrode Materials in Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles," *Journal of Chemistry*, 2015.
- [98] I. Baghdadi, "Aging modes taking into account in the modeling of lithium-ion batteries performance for lifetime assessment in automotive usage," Phd thesis, Université de Bordeaux, 2017.
- [99] M. Bettge, Y. Li, K. Gallagher, Y. Zhu, Q. Wu, W. Lu, I. Bloom, and D. P. Abraham, "Voltage Fade of Layered Oxides: Its Measurement and Impact on Energy Density," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 11, pp. A2046–A2055, Jan. 2013.
- [100] H. Li and H. Zhou, "Enhancing the performances of Li-ion batteries by carbon-coating: present and future," *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 9, pp. 1201–1217, Jan. 2012.
- [101] P. Verma, P. Maire, and P. Novák, "A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries," *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 22, pp. 6332–6341, Sep. 2010.
- [102] H. Bryngelsson, M. Stjern Dahl, T. Gustafsson, and K. Edström, "How dynamic is the SEI?," *J. Power Sources*, vol. 174, no. 2, pp. 970–975, Dec. 2007.
- [103] E. Peled, D. Golodnitsky, and G. Ardel, "Advanced Model for Solid Electrolyte Interphase Electrodes in Liquid and Polymer Electrolytes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 8, pp. L208–L210, Aug. 1997.
- [104] M. N. Richard and J. R. Dahn, "Accelerating Rate Calorimetry Study on the Thermal Stability of Lithium Intercalated Graphite in Electrolyte. I. Experimental," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, no. 6, pp. 2068–2077, Jun. 1999.
- [105] R. Yazami, and Y. F. Reynier, "Mechanism of self-discharge in graphite–lithium anode," *Electrochimica Acta*, vol. 47, no. 8, pp. 1217–1223, 2002.
- [106] P. Keil, S. F. Schuster, J. Wilhelm, J. Travi, A. Hauser, R. C. Karl, and A. Jossen, "Calendar Aging of Lithium-Ion Batteries I. Impact of the Graphite Anode on Capacity Fade," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, no. 9, pp. A1872–A1880, Jan. 2016.
- [107] V. Winkler, T. Hanemann, and M. Bruns, "Comparative surface analysis study of the solid electrolyte interphase formation on graphite anodes in lithium-ion batteries depending

- on the electrolyte composition,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 49, no. 5, pp. 361–369, May 2017.
- [108] M. Jahandar Lashaki, J. D. Atkinson, Z. Hashisho, J. H. Phillips, J. E. Anderson, and M. Nichols, “The role of beaded activated carbon’s surface oxygen groups on irreversible adsorption of organic vapors,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 317, pp. 284–294, Nov. 2016.
- [109] P. Azaïs, L. Duclaux, P. Florian, D. Massiot, M.-A. Lillo-Rodenas, A. Linares-Solano, J.-P. Peres, C. Jehoulet, and F. Béguin, “Causes of supercapacitors ageing in organic electrolyte,” *J. Power Sources*, vol. 171, no. 2, pp. 1046–1053, Sep. 2007.
- [110] N. N. Mohammad Naim, “Modelling the ageing behaviour of supercapacitors using electrochemical impedance spectroscopy for dynamic applications,” Phd thesis, University of Nottingham, 2015.
- [111] 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, Jul. 2014.
- [112] W. Lajnef, “Modélisation des supercondensateurs et évaluation de leur vieillissement en cyclage actif à forts niveaux de courant pour des applications véhicules électriques et hybrides,” Université Bordeaux 1, 2006.
- [113] X. Sun, X. Zhang, W. Liu, K. Wang, C. Li, Z. Li, and Y. Ma, “Electrochemical performances and capacity fading behaviors of activated carbon/hard carbon lithium ion capacitor,” *Electrochimica Acta*, vol. 235, pp. 158–166, May 2017.
- [114] M. Schroeder, M. Winter, S. Passerini, and A. Balducci, “On the cycling stability of lithium-ion capacitors containing soft carbon as anodic material,” *J. Power Sources*, vol. 238, pp. 388–394, Sep. 2013.
- [115] M. Uno and A. Kukita, “Cycle Life Evaluation Based on Accelerated Aging Testing for Lithium-Ion Capacitors as Alternative to Rechargeable Batteries,” *IEEE Trans. Ind. Electron.*, vol. 63, no. 3, pp. 1607–1617, Mar. 2016.
- [116] E. H. E. Brouji, O. Briat, J. M. Vinassa, N. Bertrand, and E. Woïrgard, “Impact of Calendar Life and Cycling Ageing on Supercapacitor Performance,” *IEEE Trans. Veh. Technol.*, vol. 58, no. 8, pp. 3917–3929, Oct. 2009.
- [117] IEC Standard 62391-1. “Fixed electric double layer capacitors for use in electronic equipment, Part I: Generic specification,” 2003.
- [118] Y. Diab, “Étude et modélisation des supercondensateurs : applications aux systèmes de puissance”, Phd thesis, Université Lyon 1, 2009.
- [119] S. Barcellona, F. Ciccarelli, D. Iannuzzi, and L. Piegari, “Overview of Lithium-ion Capacitor Applications Based on Experimental Performances,” *Electr. Power Compon. Syst.*, vol. 44, no. 11, pp. 1248–1260, Jul. 2016.
- [120] P. Venet, “Amélioration de la sûreté de fonctionnement des dispositifs de stockage d’énergie,” HDR thesis, Université Claude Bernard - Lyon I, 2007.
- [121] N. E. Ghossein, A. Sari, and P. Venet, “Interpretation of the Particularities of Lithium-Ion Capacitors and Development of a Simple Circuit Model,” in *2016 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*, 2016, pp. 1–5.
- [122] A. Shellikeri, I. Hung, Z. Gan, and J. Zheng, “In Situ NMR Tracks Real-Time Li Ion Movement in Hybrid Supercapacitor–Battery Device,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 12, pp. 6314–6323, Mar. 2016.
- [123] M. Z. Bazant, M. S. Kilic, B. D. Storey, and A. Ajdari, “Towards an understanding of induced-charge electrokinetics at large applied voltages in concentrated solutions,” *ArXiv09034790 Phys.*, Mar. 2009.
- [124] N. E. Ghossein, A. Sari, and P. Venet, “Nonlinear Capacitance Evolution of Lithium-Ion Capacitors Based on Frequency- and Time-Domain Measurements,” *IEEE Trans. Power Electron.*, vol. 33, no. 7, pp. 5909–5916, Jul. 2018.

- [125] H. Yang and Y. Zhang, “Self-discharge analysis and characterization of supercapacitors for environmentally powered wireless sensor network applications,” *J. Power Sources*, vol. 196, no. 20, pp. 8866–8873, Oct. 2011.
- [126] S. Barcellona, F. Ciccarelli, D. Iannuzzi, and L. Piegari, “Modeling and Parameter Identification of Lithium-Ion Capacitor Modules,” *IEEE Trans. Sustain. Energy*, vol. 5, no. 3, pp. 785–794, Jul. 2014.
- [127] H. El Brouji, O. Briat, J.-M. Vinassa, N. Bertrand, and E. Woïrgard, “Comparison between changes of ultracapacitors model parameters during calendar life and power cycling ageing tests,” *Microelectron. Reliab.*, vol. 48, no. 8, pp. 1473–1478, Aug. 2008.
- [128] H.-K. Song, H.-Y. Hwang, K.-H. Lee, and L. H. Dao, “The effect of pore size distribution on the frequency dispersion of porous electrodes,” *Electrochimica Acta*, vol. 45, no. 14, pp. 2241–2257, Mar. 2000.
- [129] R. Kötz and M. Carlen, “Principles and applications of electrochemical capacitors,” *Electrochimica Acta*, vol. 45, no. 15, pp. 2483–2498, May 2000.
- [130] N. E. Ghossein, A. Sari, and P. Venet, “A Lithium-Ion Capacitor electrical model considering pore size dispersion,” in *2018 IEEE International Conference on Industrial Technology (ICIT)*, 2018, pp. 1738–1742.
- [131] M. Montaru and S. Pelissier, “Frequency and Temporal Identification of a Li-ion Polymer Battery Model Using Fractional Impedance,” *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. L’Institut Fr. Pétrole*, vol. 65, no. 1, pp. 67–78.
- [132] M. E. Suss, T. F. Baumann, M. A. Worsley, K. A. Rose, T. F. Jaramillo, M. Stadermann, and J. G. Santiago, “Impedance-based study of capacitive porous carbon electrodes with hierarchical and bimodal porosity,” *J. Power Sources*, vol. 241, pp. 266–273, Nov. 2013.
- [133] S. S. Zhang, K. Xu, and T. R. Jow, “EIS study on the formation of solid electrolyte interface in Li-ion battery,” *Electrochimica Acta*, vol. 51, no. 8, pp. 1636–1640, Jan. 2006.
- [134] N. E. Ghossein, A. Sari, and P. Venet, “Effets du Vieillissement Calendaire sur les Supercondensateurs Lithium-Ion”, in *Symposium de Genie Electrique SGE*, Jul. 2018.
- [135] N. E. Ghossein, A. Sari, and P. Venet, “Effects of the Hybrid Composition of Commercial Lithium-Ion Capacitors on their Floating Aging,” *IEEE Trans. Power Electron.*, pp. 1–1, 2018.
- [136] N. E. Ghossein, A. Sari, and P. Venet, “Degradation behavior of Lithium-Ion capacitors during calendar aging,” in *2017 IEEE 6th International Conference on Renewable Energy Research and Applications (ICRERA)*, 2017, pp. 142–146.
- [137] M. Uno and K. Tanaka, “Accelerated Charge–Discharge Cycling Test and Cycle Life Prediction Model for Supercapacitors in Alternative Battery Applications,” *IEEE Trans. Ind. Electron.*, vol. 59, no. 12, pp. 4704–4712, Dec. 2012.
- [138] T. Zhang, B. Fuchs, M. Secchiaroli, M. Wohlfahrt-Mehrens, and S. Dsoke, “Electrochemical behavior and stability of a commercial activated carbon in various organic electrolyte combinations containing Li-salts,” *Electrochimica Acta*, vol. 218, pp. 163–173, Nov. 2016.
- [139] P. W. Ruch, D. Cericola, M. Hahn, R. Kötz, and A. Wokaun, “On the use of activated carbon as a quasi-reference electrode in non-aqueous electrolyte solutions,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 636, no. 1, pp. 128–131, Nov. 2009.
- [140] M. Widmaier, B. Krüner, N. Jäckel, M. Aslan, S. Fleischmann, C. Engel, and V. Presser, “Carbon as Quasi-Reference Electrode in Unconventional Lithium-Salt Containing Electrolytes for Hybrid Battery/Supercapacitor Devices,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, no. 14, pp. A2956–A2964, Jan. 2016.
- [141] L. Zubieta and R. Bonert, “Characterization of double-layer capacitors (DLCs) for power electronics applications,” in *Conference Record of 1998 IEEE Industry Applications*

- Conference. Thirty-Third IAS Annual Meeting (Cat. No.98CH36242)*, 1998, vol. 2, pp. 1149–1154 vol.2.
- [142] B. Pilipili Matadi, “Etude des mécanismes de vieillissement des batteries Li-ion en cyclage à basse température et en stockage à haute température : compréhension des origines et modélisation du vieillissement,” Phd thesis, Université Grenoble Alpes, 2017.
- [143] T. Waldmann, A. Iturrondobeitia, M. Kasper, N. Ghanbari, F. Aguesse, E. Bekaert, L. Daniel, S. Genies, I. J. Gordon, M. W. Löble, E. D. Vito, and M. Wohlfahrt-Mehrens, “Review—Post-Mortem Analysis of Aged Lithium-Ion Batteries: Disassembly Methodology and Physico-Chemical Analysis Techniques,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, no. 10, pp. A2149–A2164, Jan. 2016.
- [144] H. Yoshida, T. Fukunaga, T. Hazama, M. Terasaki, M. Mizutani, and M. Yamachi, “Degradation mechanism of alkyl carbonate solvents used in lithium-ion cells during initial charging,” *J. Power Sources*, vol. 68, no. 2, pp. 311–315, Oct. 1997.
- [145] G. Gachot, S. Grugeon, M. Armand, S. Pilard, P. Guenet, J.-M. Tarascon, and S. Laruelle, “Deciphering the multi-step degradation mechanisms of carbonate-based electrolyte in Li batteries,” *J. Power Sources*, vol. 178, no. 1, pp. 409–421, Mar. 2008.
- [146] H. Kim, S. Grugeon, G. Gachot, M. Armand, L. Sannier, and S. Laruelle, “Ethylene bis-carbonates as telltales of SEI and electrolyte health, role of carbonate type and new additives,” *Electrochimica Acta*, vol. 136, pp. 157–165, Aug. 2014.
- [147] Y. Qi and S. J. Harris, “In Situ Observation of Strains during Lithiation of a Graphite Electrode,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 6, pp. A741–A747, Jun. 2010.
- [148] L. Somerville, “Post-mortem analysis of lithium-ion cells after accelerated lifetime testing,” Phd thesis, University of Warwick, 2017.
- [149] M. Winter, P. Novák, and A. Monnier, “Graphites for Lithium-Ion Cells: The Correlation of the First-Cycle Charge Loss with the Brunauer-Emmett-Teller Surface Area,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, no. 2, pp. 428–436, Feb. 1998.
- [150] G. Nagasubramanian, “Comparison of the thermal and electrochemical properties of LiPF₆ and LiN(SO₂C₂F₅)₂ salts in organic electrolytes,” *J. Power Sources*, vol. 119–121, pp. 811–814, Jun. 2003.
- [151] S. Chhor, “Etude et modélisation de l’interface graphite/électrolyte dans les batteries lithium-ion,” Phd thesis, Université de Grenoble, 2014.
- [152] P. Kreczanik, “Étude de la fiabilité et du vieillissement d’un système de stockage par supercondensateurs pour l’alimentation partielle et ponctuelle d’un trolleybus grâce à la récupération de l’énergie de freinage : approche du composant au système de stockage,” Phd thesis, Université Claude Bernard - Lyon I, 2011.
- [153] N. E. Ghossein, A. Sari, and P. Venet, “Accelerated Cycle Aging Tests Applied to Lithium-Ion Capacitors,” in *2017 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*, 2017, pp. 1–5.
- [154] J. Kowal, E. Avaroglu, F. Chamekh, A. Šenfělds, T. Thien, D. Wijaya, and D. U. Sauer, “Detailed analysis of the self-discharge of supercapacitors,” *J. Power Sources*, vol. 196, no. 1, pp. 573–579, Jan. 2011.

Liste des illustrations

Figure 1.1 Principe de fonctionnement d'une batterie lithium-ion durant la charge et la décharge [9].	11
Figure 1.2 Principe de fonctionnement d'un supercondensateur durant la charge.	12
Figure 1.3 Variations des potentiels des électrodes positive (courbe rouge) et négative (courbe bleue) et de la cellule complète (courbe verte) d'un supercondensateur conventionnel pendant la charge et la décharge [6].	14
Figure 1.4 Variations des potentiels des électrodes positive (courbe rouge) et négative (courbe bleue) et de la cellule complète (courbe verte) d'un supercondensateur hybride pendant la charge et la décharge [6].	15
Figure 1.5. Différents types de cellules de LiC présents sur le marché.	16
Figure 1.6. Diagramme de Ragone des différents systèmes de stockage de l'énergie électrique.	17
Figure 1.7. Composition chimique d'un LiC (figure en bas) dérivée de celle d'une batterie lithium-ion (figure à gauche) et d'un supercondensateur (figure à droite).	18
Figure 1.8. Mécanismes se produisant dans les LiC et variation de potentiels pendant les cycles de charge/décharge. I, II, III et IV correspondent aux limites d'étape qui représentent le mouvement des ions pendant les phases de charge et de décharge à différents potentiels [55].	20
Figure 1.9. Compositions physicochimiques d'un LiC aux trois tensions caractéristiques de 2.2 V (figure à gauche), 3 V (figure à droite) et 3.8 V (figure en bas).	20
Figure 1.10. Comparaison entre les différents modèles historiques de la capacité de double couche [63].	22
Figure 1.11. Structure physique des cellules prismatiques Ultimo [72].	23
Figure 1.12. Les trois techniques de pré-lithiation utilisant une électrode de sacrifice de lithium métal [70].	24
Figure 1.13. Méthode de pré-lithiation par court-circuit interne entre une électrode en carbone et des bandes de lithium [48].	24
Figure 1.14. Les composants de la SEI à la surface d'une électrode négative en graphite [103].	28
Figure 1.15. Les mécanismes de vieillissement de l'électrode négative en graphite d'une batterie lithium-ion [95].	29
Figure 1.16. (a-c) Potentiel de l'anode en fonction du SoC à partir de mesures en demi-cellules; (d-f) Capacité normalisée en fonction du SoC pour différentes conditions de stockage et de température [106].	30
Figure 1.17. Evolution des composants de la SEI à la surface d'une électrode en graphite suite à un cyclage continue à 45°C pour deux additifs de l'électrolyte différents [107].	30
Figure 1.18. Mécanismes de vieillissement dans un supercondensateur conventionnel soumis à des contraintes de tension et de température [4].	31

Figure 1.19. Résultats de l'analyse MEBFEG avec agrandissement de 10 000x : électrode positive (a) neuve, (b) vieillie à 2.7 V 85°C [110].	32
Figure 1.20. Evolution de la capacité et de la résistance équivalente série de supercondensateurs durant un vieillissement calendaire à 2.8 V et 60°C [111].	33
Figure 1.21. Régénération de la capacité durant le vieillissement par cyclage d'un supercondensateur [112].	33
Figure 1.22. Évolution des potentiels des électrodes positive (cathode) et négative (anode) lors du cyclage [113].	34
Figure 1.23. Évolution des capacités spécifiques des électrodes négatives en carbone par rapport aux différents potentiels maximaux des électrodes positives (CE) [65].	35
Figure 1.24. Diagramme probable de production de LiF dans un LiC ayant une électrode positive hautement polarisée [65].	35
Figure 2.1. Mesures des dimensions d'un LiC neuf.	38
Figure 2.2. Protocole de mesure de la capacité suite à une caractérisation temporelle.	39
Figure 2.3. Protocole de mesure de la résistance série suite à une caractérisation temporelle.	39
Figure 2.4. Protocole de mesure pour la caractérisation fréquentielle.	40
Figure 2.5. Diagrammes de Nyquist pour cinq valeurs de tension du LiC.	41
Figure 2.6. Diagrammes de Nyquist : a) d'une batterie lithium-ion [14] et b) d'un supercondensateur [118].	41
Figure 2.7. Comparaison des diagrammes de Nyquist d'un LiC pour 17 valeurs de tension pour des caractérisations aux basses fréquences.	42
Figure 2.8. Simple modèle RC de l'impédance d'un LiC.	42
Figure 2.9. Évolution de la capacité du LiC calculée à 3.8 V en fonction de la fréquence.	43
Figure 2.10. Évolution de la capacité calculée à 10 mHz en fonction de la tension du LiC.	43
Figure 2.11. Évolution de la capacité d'un supercondensateur conventionnel en fonction de la tension [120].	44
Figure 2.12. Évolution de la capacité calculée pendant la charge du LiC en fonction de sa tension.	45
Figure 2.13. Évolution de la capacité calculée pendant la décharge du LiC en fonction de sa tension.	46
Figure 2.14. Schéma de l'évolution de la double couche électrique en tenant en compte de la saturation de la couche diffuse [123].	47
Figure 2.15. Nouveau protocole de caractérisation temporelle incluant des phases CV, de 30 minutes, durant la charge.	48
Figure 2.16. Évolution de la capacité pendant la charge en fonction de la tension de la cellule, déduite des caractérisations temporelles incluant des phases CV.	48

Figure 2.17. Nouveau protocole de caractérisation temporelle incluant des phases CV durant la décharge.	49
Figure 2.18. Évolution de la capacité pendant la décharge en fonction de la tension de la cellule, déduite des caractérisations temporelles incluant des phases CV.	49
Figure 2.19. Comparaison entre les données expérimentales et les valeurs estimées en se basant sur le modèle de Stern.	51
Figure 2.20. Comparaison des capacités mesurées à 10 mHz à trois températures différentes.	52
Figure 2.21. Évolution de la tension en circuit-ouvert à hautes températures.	52
Figure 2.22. Circuit électrique du modèle simple pore (SP).	53
Figure 2.23. Méthode graphique de l'identification des paramètres du modèle SP à partir des asymptotes en haute fréquence (droite en vert) et basse fréquence (droite en bleu).	54
Figure 2.24. Comparaison entre les valeurs expérimentales de l'impédance à 3.8 V et les valeurs simulées par le modèle SP avec $R_0 = 0.78 \text{ m}\Omega$, $R_{el} = 1.2 \text{ m}\Omega$ et $C_{dl} = 2950 \text{ F}$	55
Figure 2.25. Comparaison des impédances expérimentales du LiC et des résultats de simulation par le modèle SP avec CPE aux trois tensions caractéristiques.	57
Figure 2.26. Comparaison entre la capacité et la résistance mesurées et estimées par le modèle SP avec CPE aux trois tensions caractéristiques.	58
Figure 2.27. Circuit électrique du modèle SP avec CPE en série avec un circuit R CPE.	59
Figure 2.28. Les 5 étapes à suivre pour l'identification graphique des paramètres du modèle SP avec CPE en série avec un circuit R CPE.	60
Figure 2.29. Comparaison des impédances expérimentale du LiC et simulée à l'aide du modèle SP avec CPE en série avec un circuit R CPE aux trois tensions caractéristiques.	61
Figure 2.30. Comparaison entre les impédances estimées à 3.8 V par les deux modèles, SP avec CPE et SP avec CPE en série avec un circuit R CPE, avec un agrandissement sur la partie de 100 mHz à 1 Hz.	62
Figure 2.31. Le circuit électrique du modèle CPE en série avec un circuit R CPE.	63
Figure 2.32. Méthode graphique d'identification des paramètres du modèle CPE en série avec un circuit R CPE.	64
Figure 2.33. Impédances expérimentales du LiC et impédances simulées par le modèle CPE en série avec un circuit R CPE aux trois tensions caractéristiques.	65
Figure 2.34. Comparaison entre les capacités et les résistances mesurées et estimées par le modèle CPE en série avec un circuit R CPE aux trois tensions caractéristiques.	66
Figure 2.35. Variation des paramètres du modèle CPE en série avec un circuit R CPE en fonction de la tension du LiC.	67
Figure 3.1. Organigramme de la méthode de répartition des échantillons pour le vieillissement en FC.	69
Figure 3.2. LiC installés dans une enceinte climatique.	70

Figure 3.3. LiC gonflé suite à un vieillissement calendaire de 17 mois à 70°C et 3.8 V en mode FC.....	71
Figure 3.4. Évolutions des diagrammes de Nyquist au cours des différents tests de vieillissement calendaire à 70°C.....	72
Figure 3.5. Évolutions de la capacité et de la résistance après 20 mois de vieillissement à 60°C. Chaque courbe correspond à un LiC testé (14 pour cette figure).	74
Figure 3.6. Évolutions de la capacité et de la résistance après 20 mois de vieillissement à 70°C. Chaque courbe correspond à un LiC testé (14 pour cette figure).	75
Figure 3.7. Évolutions de la capacité des cellules vieillissant à 60°C après 109 jours de vieillissement calendaire. Les résultats sont obtenus à partir de mesures dans le domaine temporel à 25°C.	77
Figure 3.8. Évolutions de la capacité des cellules vieillissant à 70°C après 109 jours de vieillissement calendaire. Les résultats sont obtenus à partir de mesures dans le domaine temporel à 25°C.	77
Figure 3.9. Évolutions de la capacité des cellules vieillissant à 60°C après 109 jours de vieillissement calendaire. Les résultats sont obtenus à partir de mesures dans le domaine fréquentiel à 25°C.	78
Figure 3.10. Évolutions de la capacité des cellules vieillissant à 70°C après 109 jours de vieillissement calendaire. Les résultats sont obtenus à partir de mesures dans le domaine fréquentiel à 25°C.	78
Figure 3.11. Effets du vieillissement à 3.8 V et 60°C après 109 jours sur l'évolution de la capacité en fonction de la tension, déduite d'une caractérisation temporelle à 25°C.....	78
Figure 3.12. Tracé d'Arrhenius durant le vieillissement calendaire en mode FC à 2.2 V.....	80
Figure 3.13. Tracé d'Arrhenius après la stabilisation du vieillissement calendaire en mode FC à 2.2 V.....	81
Figure 3.14. Variation de l'énergie d'activation avec le temps de vieillissement calendaire en mode FC à 2.2 V.	81
Figure 3.15. Tracés d'Arrhenius à partir de 10 mois de vieillissement calendaire en mode FC à 3 V.....	82
Figure 3.16. Tracé d'Arrhenius durant le vieillissement calendaire en mode FC à 3.8 V.....	82
Figure 3.17. Comparaison entre les valeurs mesurées et prédites des capacités et résistances normalisées des cellules vieillissant en modes FC et CO à 2.2 V et à 60°C.	85
Figure 3.18. Comparaison entre les valeurs mesurées et prédites des capacités et résistances normalisées des cellules vieillissant en modes FC et CO à 2.2 V et à 70°C.	85
Figure 3.19. Les paramètres du modèle électrique CPE en série avec un circuit R CPE.	87
Figure 3.20. Évolutions des paramètres du modèle CPE en série avec un circuit R CPE au cours du vieillissement à 70°C, 2.2 V en mode FC.....	88
Figure 3.21. Évolutions des paramètres du modèle CPE en série avec un circuit R CPE au cours du vieillissement à 70°C, 3 V en mode FC.....	89

Figure 3.22. Évolutions des paramètres du modèle CPE en série avec un circuit R CPE au cours du vieillissement à 70°C, 3.8 V en mode FC.....	90
Figure 3.23. Comparaison entre les capacités mesurées à 25°C avant et après vieillissement pour un LiC vieilli à 2.2 V et 70°C pendant 20 mois.	91
Figure 3.24. Variation de la capacité en fonction de la tension pour un LiC vieilli à 2.2 V et 70°C pendant 20 mois.....	93
Figure 3.25. Comparaison entre les capacités mesurées à 25°C avant et après vieillissement pour un LiC vieilli à 3 V et 70°C pendant 20 mois.	94
Figure 3.26. Variation de la capacité en fonction de la tension pour un LiC vieilli à 3 V et 70°C pendant 20 mois.	94
Figure 3.27. Comparaison entre les capacités mesurées à 25°C avant et après vieillissement pour un LiC vieilli à 3.8 V et 70°C pendant 17 mois.	95
Figure 3.28. Variation de la capacité en fonction de la tension pour un LiC vieilli à 3.8 V et 70°C pendant 17 mois.....	95
Figure 3.29. Photo de la partie interne du LiC.....	97
Figure 3.30. Photo de l'électrode négative montrant son surdimensionnement par rapport à l'électrode positive.....	97
Figure 3.31. Vue d'ensemble des constituants à l'intérieur d'un LiC, des prélèvements des échantillons et des analyses physicochimiques post-mortem utilisées.....	98
Figure 3.32. Dégradation de la couleur de l'électrolyte en fonction de la tension de vieillissement calendaire.....	99
Figure 3.33. Chromatogrammes obtenus après les analyses GC-MS sur les quatre échantillons d'électrolytes.....	99
Figure 3.34. Étapes élémentaires pour la production de produits de dégradation de carbonate de dialkyle dans un électrolyte à base d'un mélange de carbonate linéaire (comme DEC et EMC) avec EC [149].	100
Figure 3.35. Comparaison entre les images réalisées par le MEB de l'électrode neuve et des électrodes vieilles à 70°C.....	103
Figure 3.36. Photo de l'électrode positive provenant de la cellule vieillie à 3.8 V et 70°C pendant 17 mois.	105
Figure 3.37. Schéma du montage d'une cellule pile bouton.....	106
Figure 3.38. Comparaison des diagrammes de Nyquist des cellules pile bouton symétriques, chacune formée par des pastilles provenant d'une électrode positive d'un LiC démonté.....	106
Figure 3.38. Comparaison des diagrammes de Nyquist des cellules pile bouton symétriques, chacune formée par des pastilles provenant d'une électrode négative d'un LiC démonté....	107
Figure 3.39. Agrandissements des diagrammes de Nyquist des cellules pile bouton symétriques, chacune formée par des pastilles provenant d'une électrode négative d'un LiC démonté.....	108

Figure 3.40. Evolution des diagrammes de Nyquist de l'impédance d'une demi-pile Graphite/Lithium durant la décharge (lithiation du graphite) [155].	108
Figure 3.41. Effets des mécanismes de vieillissement sur la courbe de variation de la capacité en fonction de la tension liés à : (1) l'électrode positive, (2) les deux électrodes.	110
Figure 3.42. Résumé des mécanismes de vieillissement en fonction de la tension de stockage du LiC.	111
Figure 4.1. Exemple de réponse en tension d'un LiC neuf cyclé à 40°C et 100 A entre deux tensions fixes :3-3.8 V.	114
Figure 4.2. Profil de courant pour le cyclage et réponses en tension sur les fenêtres F ₁ et F ₂ .	115
Figure 4.3. Profil de courant pour le cyclage et réponse en tension sur la fenêtre F ₃ .	116
Figure 4.4. Schéma de connexion du pack des LiC cyclés sur F ₁ et F ₂ .	116
Figure 4.5. Le banc d'essai de cyclage.	117
Figure 4.6. Evolutions des capacités et des résistances mesurées à 2.2 V en fonction du nombre de cycles. Chaque marqueur correspond à un LiC testé.	119
Figure 4.7. Evolutions des capacités et des résistances mesurées à 3 V en fonction du nombre de cycles. Chaque marqueur correspond à un LiC testé.	120
Figure 4.8. Evolutions des capacités et des résistances mesurées à 3.8 V en fonction du nombre de cycles. Chaque marqueur correspond à un LiC testé.	121
Figure 4.9. Evolutions de <i>R_s</i> et <i>R₁</i> mesurées à 2.2, 3 et 3.8 V pour les trois essais de cyclage.	123
Figure 4.10. Evolutions des courbes de la variation de la capacité en fonction de la tension durant les vieillissements par cyclage sur : (a) F ₁ , (b) F ₂ , (c) F ₃ .	126
Figure 4.11. Comparaison entre les diagrammes de Nyquist avant et après un vieillissement par cyclage de 350000 cycles à 40°C entre 2.2 et 3.8 V. Mesures effectuées à 25°C.	127
Figure 4.12. Comparaison entre les capacités mesurées à 25°C avant et après vieillissement pour un LiC qui a vieilli par cyclage à 40°C entre 2.2 et 3.8 V pendant 350000 cycles.	128
Figure 4.13. Variation détaillée de la capacité en fonction de la tension pour un LiC qui a vieilli par cyclage à 40°C entre 2.2 et 3.8 V pendant 350000 cycles.	128
Figure 4.14. Comparaison entre les valeurs mesurées et prédites de la capacité normalisée des cellules vieillissant par cyclage à 40°C sur la fenêtre F ₁ .	130
Figure 4.15. Comparaison entre les valeurs mesurées et prédites de la capacité normalisée des cellules vieillissant par cyclage à 40°C sur la fenêtre F ₃ .	131

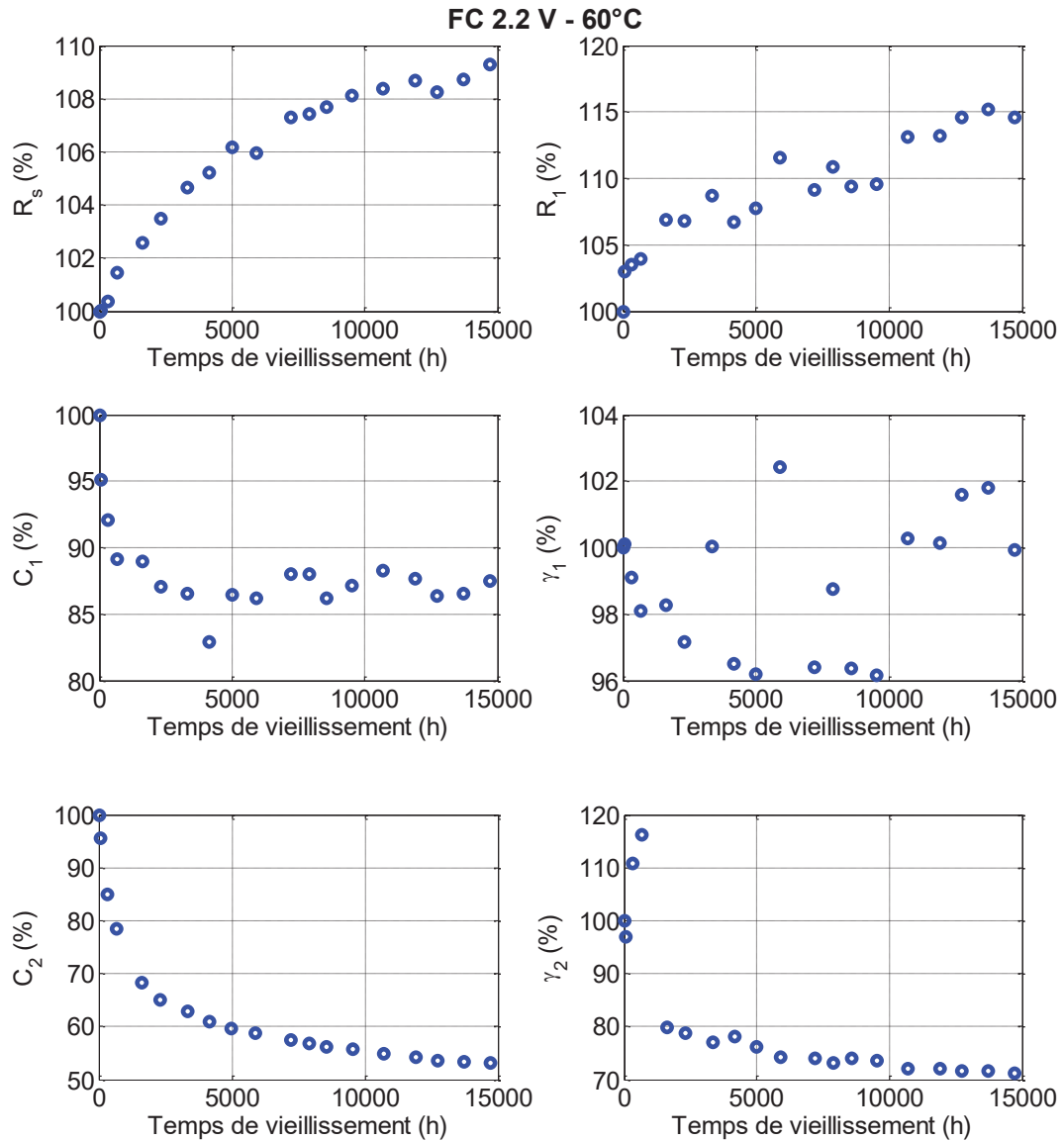
Liste des tableaux

Tableau 2.1. Les caractéristiques « constructeur » des LiC testés.....	37
Tableau 2.2. Masse et dimensions moyennes d'un LiC neuf.	38
Tableau 2.3. Capacité et résistance série de LiC qui proviennent de trois lots différents.	39
Tableau 2.3. Paramètres identifiés du modèle de la variation de la capacité en fonction de la tension, basé sur le modèle de Stern.	50
Tableau 2.4. Paramètres identifiés du modèle SP avec CPE aux trois tensions caractéristiques.	56
Tableau 2.5. Coefficients de détermination du modèle SP avec CPE.	59
Tableau 2.6. Paramètres du modèle SP avec CPE en série avec un circuit R CPE.....	62
Tableau 3.1. Nombre d'échantillons testés pour chaque condition de vieillissement calendaire.	68
Tableau 3.2. Variables associées à chaque capacité d'un échantillon donné.	69
Tableau 3.3. Critère de répartition sur la condition de vieillissement FC.	70
Tableau 3.4. Effets des vieillissements calendaires sur le gonflement des LiC.	72
Tableau 3.5. Identification des paramètres du modèle de Langmuir pour les cellules vieillissant à 2.2 V.....	84
Tableau 3.6. Comparaison des paramètres identifiés du modèle de la variation de la capacité en fonction de la tension avant et après vieillissement à 2.2 V et 70°C.	93
Tableau 3.7. Comparaison des paramètres identifiés du modèle de la variation de la capacité en fonction de la tension avant et après vieillissement à 3.8 V et 70°C.	96
Tableau 3.8. Comparaison des conductivités des électrolytes de la cellule neuve et des cellules vieilles.....	100
Tableau 3.9. Inspections visuelles des électrodes négatives des LiC après essais de vieillissement calendaire à 70°C pendant 20 mois à 2.2 et 3 V, et 17 mois à 3.8 V.....	101
Tableau 3.10. Pourcentages d'augmentation des masses des électrodes mesurées à trois endroits différents.	102
Tableau 3.11. Pourcentage de chaque élément détecté par le MEB/EDX sur des échantillons des électrodes de graphite récupérées à partir d'une cellule neuve et des cellules vieilles...	104
Tableau 3.12. Comparaison des surfaces spécifiques des électrodes négatives.	104
Tableau 3.13. Comparaison des surfaces spécifiques des électrodes positives.	105
Tableau 4.1. Conditions du vieillissement par cyclage à 40°C.	115
Tableau 4.2. Identification des paramètres du modèle de Langmuir pour les cellules vieillissant par cyclage à 40°C sur les fenêtres F ₁ et F ₃	130

Annexe 1 Répartition des échantillons provenant de deux lots différents sur les conditions de vieillissement en FC et CO. Les capacités sont mesurées à la tension de vieillissement et à 10 mHz.

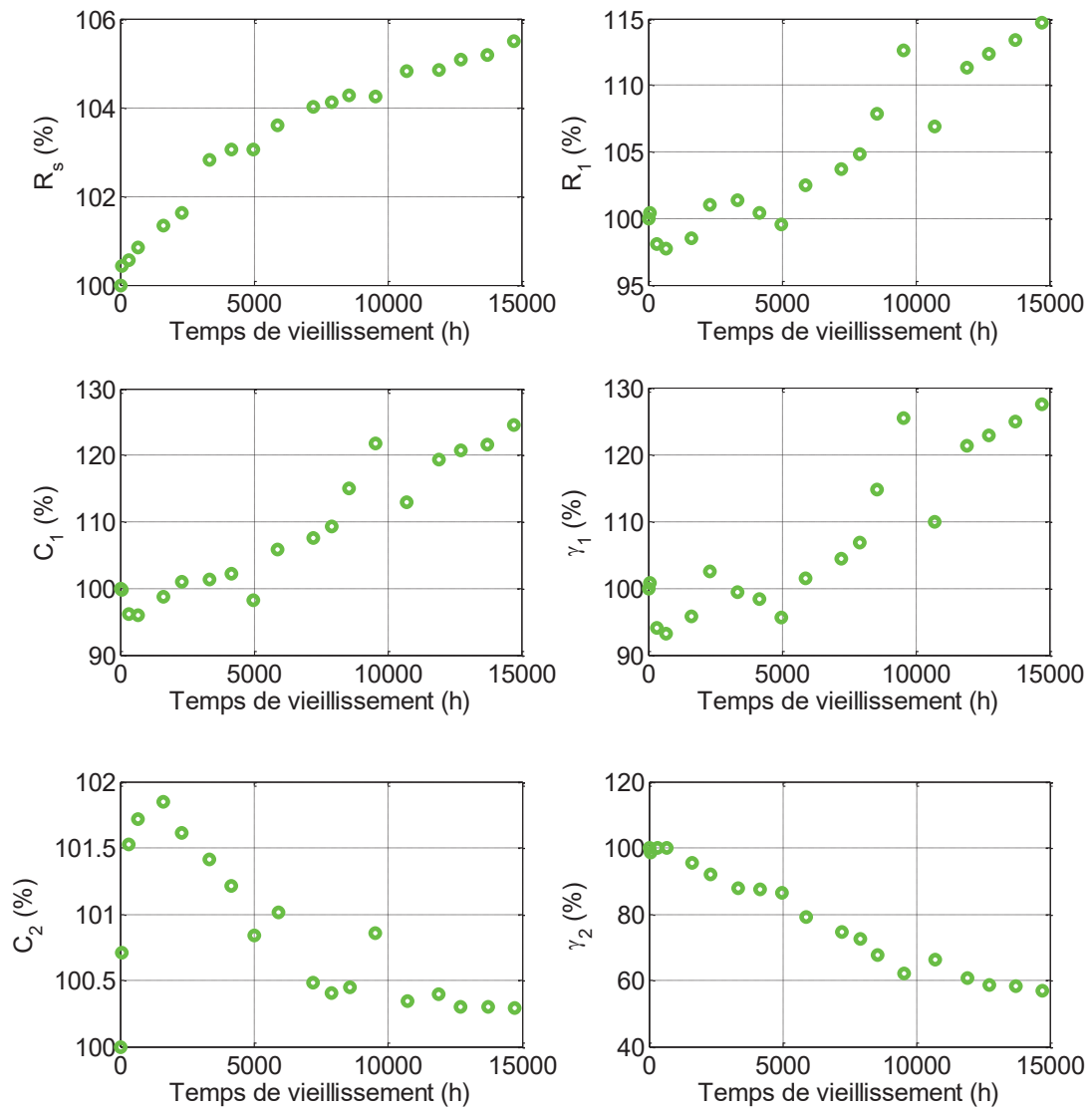
Température (°C)	Tension (V)	Vieillessement FC						Vieillessement CO					
		Echantillon 1 du Lot 1		Echantillon 1 du Lot 2		Echantillon 2 du Lot 2		Echantillon 1 du Lot 2		Echantillon 2 du Lot 2		Echantillon 1 du Lot 1	
		Numéro	$C_{U_{vieilli}}^U$ (F)	Numéro	$C_{U_{vieilli}}^U$ (F)	Numéro	$C_{U_{vieilli}}^U$ (F)	Numéro	$C_{U_{vieilli}}^U$ (F)	Numéro	$C_{U_{vieilli}}^U$ (F)	Numéro	$C_{U_{vieilli}}^U$ (F)
60	2.2	N4-1	3040	N7	3047	N13	2956	N4	3007	X	X	X	X
	3	N9-1	2562	N16	2449	N14	2503	N6	2469	X	X	N1-1	2579
	3.8	N6-1	3723	N12	3698	N19	3776	N2	3744	X	X	N5-1	3707
70	2.2	N8-1	3024	N9	2972	N17	3009	N3	2999	X	X	X	X
	3	N7-1	2563	N11	2501	N18	2461	N5	2464	N8	2480	X	X
	3.8	N3-1	3719	N10	3695	N20	3781	N15	3728	X	X	N10-1	3575
Total		18						10					

Annexe 2 Évolutions des paramètres du modèle CPE en série avec un circuit R||CPE au cours du vieillissement à 60°C et 2.2 V en mode FC



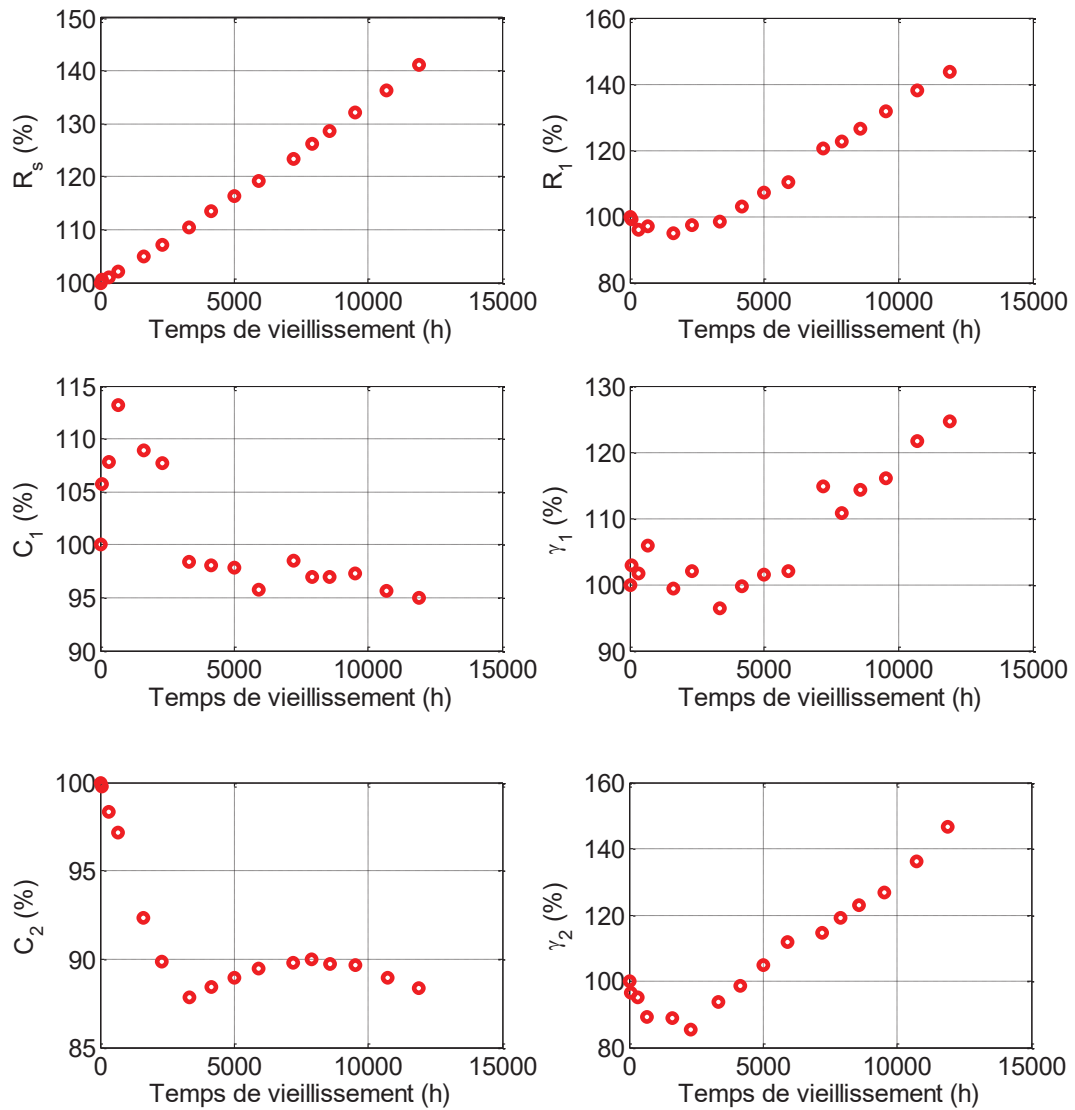
Annexe 3 Évolutions des paramètres du modèle CPE en série avec un circuit R||CPE au cours du vieillissement à 60°C et 3 V en mode FC

FC 3 V - 60°C



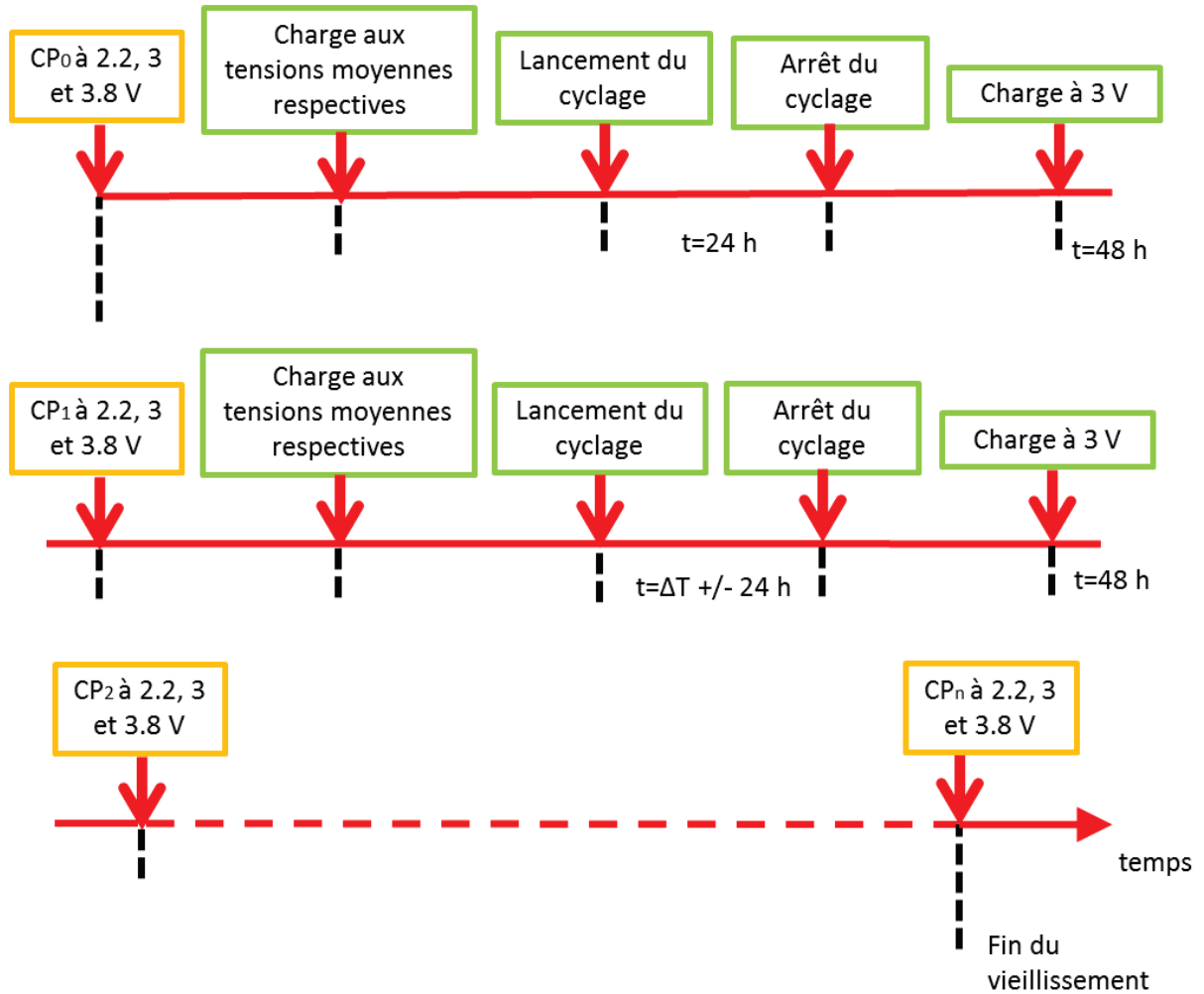
Annexe 4 Évolutions des paramètres du modèle CPE en série avec un circuit R||CPE au cours du vieillissement à 60°C et 3.8 V en mode FC

FC 3.8 V - 60°C

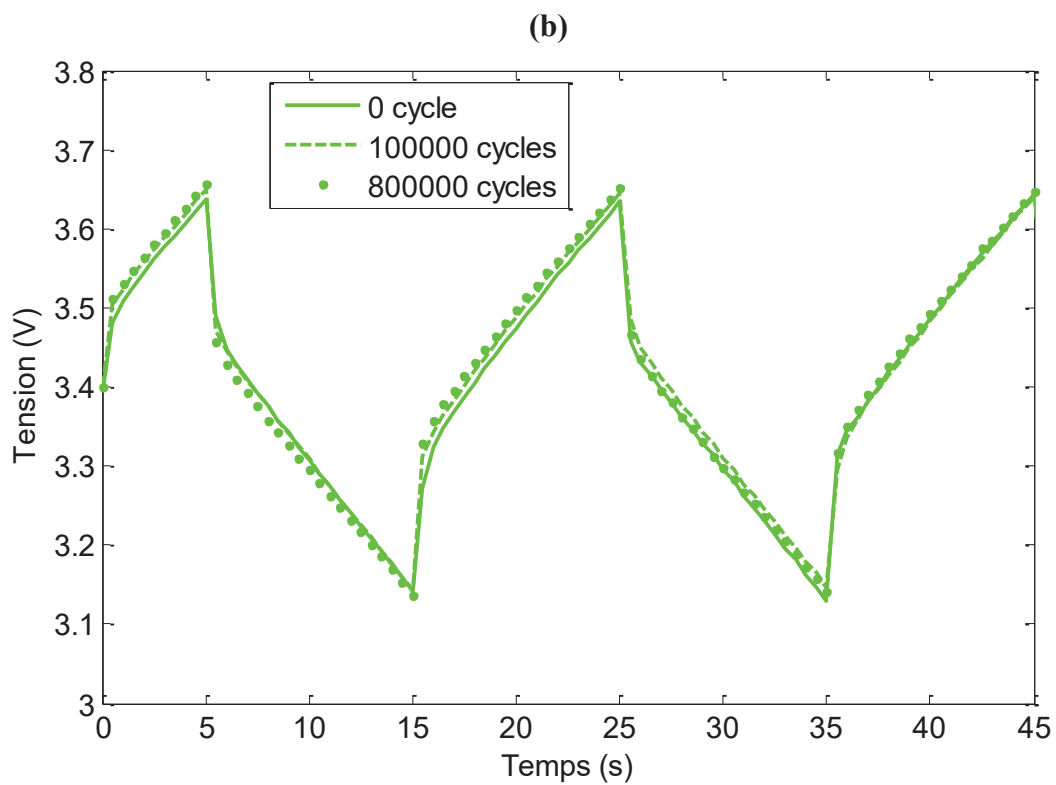
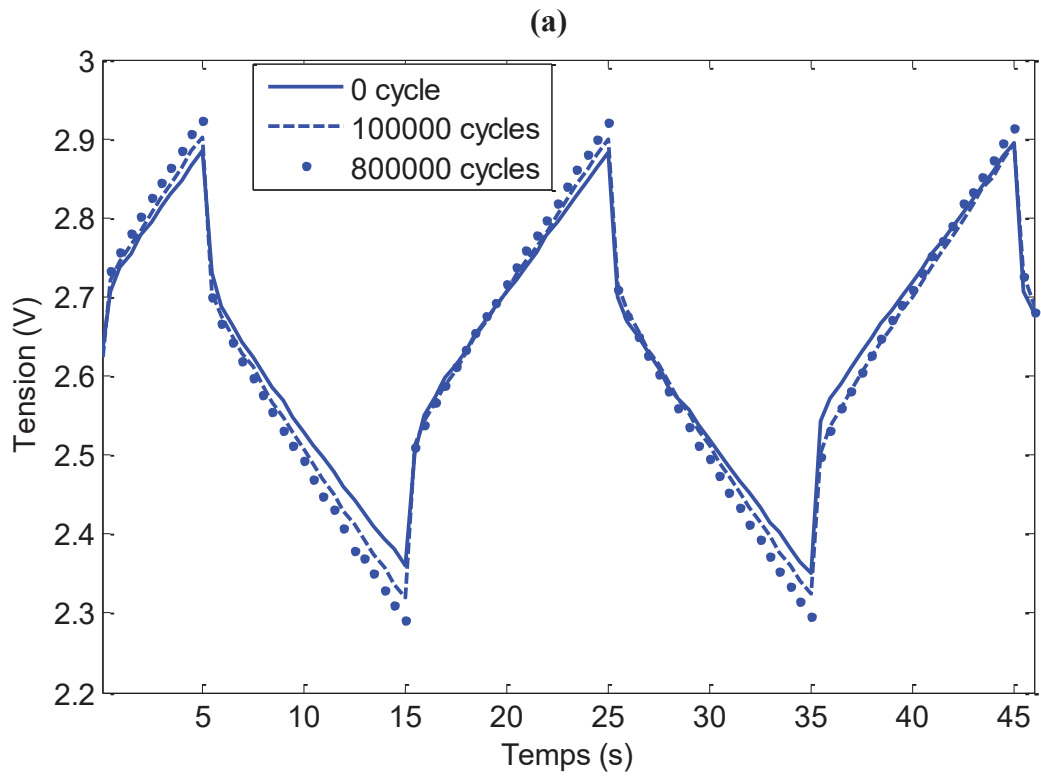


Annexe 5 Organigramme des caractérisations fréquentielles périodiques durant le vieillissement par cyclage.

Début du vieillissement



Annexe 6 Évolutions des tensions durant le cyclage à plusieurs stades de vieillissement sur : (a) F₁, (b) F₂, (c) F₃



(c)

